

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Geochemie stopových prvků a izotopová geochemie Re-Os pyroxenitů svrchního pláště, Český masiv

Diplomová práce

Bc. Eva Haluzová



Vedoucí diplomové práce: Mgr. Lukáš Ackerman, PhD.

Praha, 2014

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 6.8. 2014

Podpis:

Abstrakt

Plášťové pyroxenity představují velmi důležitou součást plášťových hornin, protože umožňují bližší pohled na celkové složení a heterogenitu svrchního pláště. Studované pyroxenity z lokalit Bečváry (Kutnohorské krystalinikum), Níhov, Nové Dvory, Níhov, Mohelno, Horní Kounice, Karlstetten a Meidling (Gföhlská jednotka Moldanubika) tvoří žíly a/nebo polohy uvnitř spinelových a granátických peridotitů Českého masivu.

Obsahy vzácných zemin (REE) a dalších stopových prvků jsou ve studovaných pyroxenitech silně variabilní. Tyto rozdíly jsou pravděpodobně dány několika skutečnostmi: 1) variabilním podílem granátu/klinopyroxenu, 2) různým stupněm vývoje a frakcionace výchozích tavenin, 3) různými koncentracemi stopových prvků ve zdrojovém materiálu. Pyroxenity z lokality Mohelno (LREE ochuzené), pravděpodobně vznikaly přímou derivací z ochuzeného nebo velmi mírně obohaceného, suboceánského svrchního pláště. Naopak pyroxenity z lokalit Karlstetten, Meidling, Horní Kounice a Nové Dvory (LREE obohacené), vznikly krystalizací z plášťových tavenin derivovaných z obohaceného pláště s možným přispěním recyklované oceánské kůry.

Studované pyroxenity jsou charakteristické extrémně variabilními poměry izotopického poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Zatímco pyroxenity z lokalit Mohelno a Bečváry mají pouze slabě suprachondritické hodnoty γ Os, pyroxenity z lokalit Horní Kounice a Karlstetten naopak vykazují hodnotu γ Os extrémně vysokou. Tato variabilita potvrzuje fakt, že pyroxenity vznikly z různorodých tavenin derivovaných buď z velmi lehce obohaceného suboceánského pláště a/nebo oceánské kůry (kladné, ale nízké γ Os), nebo ze zdrojů s vysokým, ale variabilním podílem recyklované kůry (vysoké γ Os). Chemické složení pyroxenitů také velmi pravděpodobně odráží interakci pyroxenitické taveniny s hostitelskými peridotity. Tato interakce se projevuje zvýšenými koncentracemi Ni v pyroxenitech. Tuto interakci mezi hostitelskými peridotity a pyroxenitickými taveninami velmi dobře charakterizuje variabilita poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Pyroxenity, které vykazují nejnižší hodnoty poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ jsou charakteristické nejvyššími koncentracemi Os (hlavně pyroxenity z lokality Mohelno). Tato skutečnost naznačuje, že obsahy Os v pyroxenitech mohou být silně ovlivněny příměsí Os z hostitelského peridotitu.

Za účelem zpřesnění analytických dat byly této práci zkoumány metody vysokotlakého rozkladu v přístroji HPA (High Pressure Asher), a metody rozkladu ve skleněných ampulích (Carius Tube) na dvou referenčních horninových materiálech. Tyto metody rozkladu se navíc kombinovaly s metodou desilifikace, která může v některých případech výrazně zvýšit výtěžky Re. V případě referenčního materiálu BIR-1a (bazalt) se ukázalo, že desilifikace nemá vliv na výsledné koncentrace Re. Nicméně v případě materiálu TDB-1 (diabas) metoda desilifikace silně zvýšila výtěžky Re. Na základě těchto výsledků je tedy zřejmé, že použití desilifikace při rozkladu bazaltických hornin je velmi důležité pro správné stanovení výsledného poměru $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$.

Summary

Mantle pyroxenites are important components of mantle rocks, because they provide important insights into bulk composition and heterogeneity of the Earth's upper mantle and therefore, direct evidence of mantle evolution throughout the Earth history. Studied pyroxenites from localities Bečváry (the Kutná Hora Complex), Níhov, Nové Dvory, Mohelno, Horní Kounice, Karlstteten and Meidling (the Gföhl Unit of the Moldanubian Zone) occur as dykes and/or layers within spinel and garnet peridotites from the Bohemian massif.

Whole-rock concentrations of rare earth (REE) and other trace elements in studied pyroxenites yield extreme variability, which most likely reflect: 1) variable garnet/clinopyroxene ratios in bulk rocks, 2) different degree of fractionation of parental melts and 3) different concentrations trace elements in the source host material. Pyroxenites from locality Mohelno (LREE-depleted) may be derived from depleted or only slightly enriched suboceanic mantle. In contrast, pyroxenites from Karlstteten, Meidling, Horní Kounice and Nové Dvory (LREE-enriched) crystallized from the melts derived from enriched mantle source with possibly significant contribution of recycled crust.

Studied pyroxenites are characterized by extremely variable $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios. While the pyroxenites from Mohelno and Bečváry display only slightly suprachondritic γ Os values, the pyroxenites from Horní Kounice and Karlstteten yield extremely high γ Os. This variability suggest that pyroxenites crystallized from different, non-cogenetic melts and the former were derived from primitive and/or slightly enriched suboceanic mantle (or oceanic crust), while the latter were formed from the melts with high, but variable contribution of recycled crust. Chemical composition of the studied pyroxenites may indicate interaction between parental pyroxenite melts and host peridotites. This interaction is characterized by increased concentrations of Ni in pyroxenites and variability of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios. Pyroxenites, which display low $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ have the highest concentrations of Os (this trend is typical for pyroxenites from locality Mohelno). This may indicate that Os contents in pyroxenites can be strongly influenced by melt-rock reactions.

For the purpose of improvement of Re-Os analytical protocol, two international reference materials (BIR-1a, TDB-1) were analyzed using different digestion procedures – Carius Tube and High Pressure Asher. These methods of sample decomposition were combined with desilicification procedure using HF acid, which may improve Re yields from the basaltic materials. In the case of BIR-1a (basalt), no effect with regard to different digestion technique and/or using desilicification was observed on analyzed Re concentrations. On contrary, in case of TDB-1 (diabase), significantly higher Re yields were obtained using desilicification method. Therefore, using of desilicification method can have strong impact on correct determination of $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ ratio.

OBSAH

1. Úvod	1
2. Petrologie a geochemie hornin svrchního pláště	2
2.1. Peridotity	3
2.2. Pyroxenity	6
2.2.1. Obecná charakteristika plášťových pyroxenitů	6
2.2.2. Vznik a klasifikace pyroxenitů	11
2.2.3. Základní rozdíly mezi eklogity a pyroxenity.....	14
3. Geochemie Re-Os hornin svrchního pláště	16
3.1. Izotopický systém Re-Os	16
3.1.1. Obecná charakteristika izotopického systému Re-Os	16
3.1.2. Průměrné chondritické složení a základní terminologie.....	16
3.2. Chování Re-Os při parciálním tavení a krystalizaci	19
3.3. Geochemie Re-Os a silně siderofilních prvků (HSE) plášťových pyroxenitů	21
4. Metodika	29
4.1. Odběr a příprava vzorků plášťových pyroxenitů	29
4.2. Rozklad vzorků celkových hornin pro následné stanovení koncentrací stopových prvků	29
4.3. Rozklad vzorků, separace Re-Os, určení koncentrace Re-Os a stanovení izotopického složení Os	29
4.3.1. Rozklad vzorků metodou zatavených ampulí – Carius Tubes	30
4.3.2. Rozklad vzorků pomocí vysokotlakého rozkladného zařízení za použití křemenných ampulí – HPA-S	31
4.3.3. Separace Re-Os	32
4.3.4. Stanovení koncentrací Re a Os metodou izotopického ředění a stanovení izotopických poměrů Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$)	34

5. Studované lokality a základní charakteristika vybraných vzorků	37
5.1. Geologie studovaných lokalit	37
5.2. Petrologie a geochemie vybraných vzorků pyroxenitů	40
6. Výsledky	44
6.1. Geochemie vedlejších a stopových prvků ve vzorcích celkových hornin	44
6.2. Koncentrace Re-Os a izotopová geochemie Re-Os	48
7. Diskuze	51
7.1. Metodika rozkladů hornin bazaltického složení pro stanovení koncentrací Re-Os	51
7.2. Vznik a vývoj pyroxenitů Českého Masivu	52
7.2.1. Vedlejší a stopové prvky	53
7.2.2. Izotopová geochemie Re-Os	54
8. Závěr	56
9. Literatura	57

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Klasifikační diagram IUGS pro nejběžnější ultramafické horniny, složené hlavně z pyroxenů a olivínů- peridotity a pyroxenity (Streckeisen, 1973).

Obr. 2. Detailní ternární diagram, podle kterého se vyčleňují peridotity (Streckeisen, 1973): 1 - dunit, 2 - harzburgit, 3 - lherzolit, 4 - wehrlit a pyroxenity: 5 - olivínický pyroxenit, 6 - olivínický websterit, 7 - olivínický klinopyroxenit, 8 - ortopyroxenit, 9 - websterit, 10 - klinopyroxenit

Obr. 3. Obsahy hlavních prvků (hmot. %) a poměrů $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vs MgO pyroxenitů v peridotitových masivech. Data jsou z peridotitových masivů z Alp (Bodinier, 1988), Pyrenejí (Bodinier et al., 1987), Ronda (Schubert, 1977), Beni Bousera (Pearson et al., 1993) a Cabo Ortegal (Gravestock, 1992).

Obr. 4. Graf SiO_2/MgO versus Al_2O_3 reprezentativních pyroxenitů z peridotitových masivů v souvislosti s typem pyroxenitů (Bodinier a Godard, 2014)

Obr. 5. Obsahy REE normalizované na chondrit v pyroxenitech z masivů Beni Bousera, Ronda a z masivu z Pyrenejí (Bodinier et al., 1987; Bodinier, 1989; Pearson et al., 1993; Garrido, 1995)

Obr. 6. Výskyt pyroxenitických vrstev v masivu Beni Bousera, příklad deformovaných pyroxenitů (Allegre a Turcotte, 1986).

Obr. 7. Grafické znázornění T_{MA} a T_{RD} . Plná čára zobrazuje plášťový vývoj v porovnání s průměrným chondritickým složením, mezi meteoritem typu IIIA s iniciálními poměry $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0,09531 v době před 4,558 Ma (A) a průměrným chondritem s poměrem $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0,1270 dnes (B). Dále jsou v grafu vyznačeny tři scénáře modelového stáří Os. V případě **1** – zde se jedná o horninu s vysokým poměrem $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, například o bazalt nebo eklogit, jejichž T_{MA} je 2,4 Ga (T_{MA1}). Případ **2** ilustruje ochuzený peridotit, jehož vulkanická erupce byla stanovena na 0,3 Ga, a kdy se Re přidalo z hostícího magmatu. Případ **3** ukazuje příklad ochuzeného peridotitu, který nemá téměř žádné Re z hostícího magmatu (Shirey a Walker, 1998).

Obr. 8. Obsahy Re a Os v ppb ve vulkanických horninách (Roy- Barman a Allegre, 1996) v porovnání s modelem plášťového tavení (tzv. „melting model“) a obsahy Re a Os v xenolitech (Morgan, 1986). Vzorky z hornin oceánských bazaltů jsou zobrazeny ve světlých polích, bazalty a komatiity jsou v šedých polích, kratonické pikrity jsou v proužkovaných polích. OIB TH jsou tholeiity bazaltů ostrovních oblouků, OIB AB jsou alkalické bazalty ostrovních oblouků, MORB jsou bazalty středoocéánských hřbetů, GT jsou tholeiity z oblasti Gorgona, Kolumbie, CS jsou bazaltické komatiity z lokality Cape Smith, MT jsou komatiity z lokality Munro Township, GK jsou komatiity z lokality Gorgona, N jsou pikrity z oblasti Norilsk, KE pak Keweenavanské pikrity a KA jsou pikrity z oblasti Karoo (Hertogen et al., 1980; Morgan 1986; Walker et al., 1988; Martin, 1991; Roy- Barman a Allegre, 1994; Shirey a Walker, 1995; Horan et al., 1995; Widom a Shirey, 1996).

Obr. 9. Variace v $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ a obsahu Os v ppt pro OIB bazalty a pyroxenity v orogenních peridotitech (Reisberg et al., 1991, Roy-Barman et al., 1996, Kumar et al., 1996). Bílá kolečka představují symboly pro alkalické bazalty, černá tholeiity; důležité je si uvědomit nízké koncentrace Os pro bazalty a pyroxenity. Pro pyroxenity je tento trend zřejmý díky radioaktivní přeměně ^{187}Re , stáří, a inverzní korelaci Re/Os s Os (van Acken et al., 2010, Roy-Barman, 1996, Kumar et al., 1996).

Obr. 10. Typické obsahy HSE pro horniny středoocéánských hřbetů (přerušovaná čára, Pearson et al., 2004), pro ochuzený peridotit (plná čára, Lugué et al., 2007), a MORB složení (šedá část, Schiano, 1997; Dale et al., 2007; Gannoun et al., 2007), přičemž ochuzený peridotit obsahuje 4,5 ppb Os, 4,5 ppb Ir, 8 ppb Ru, 4 ppb Pt, 1 ppb Pd a 0,05 ppb Re. Složení HSE u bazaltů typu MORB zahrnuje

průměrně 0,008 ppb Os, 0,01 ppb Ir, 0,04 ppb Ru, 0,3 ppb Pt, 0,5 ppb Pd, 1 ppb Re. Obrázek **b**) znázorňuje složení reziduí podle míry parciálního tavení (1-50%) subdukovaného MORB bazaltu. Obrázek **c**) zobrazuje korespondující taveniny, přičemž data jsou převzata ze studie Shawa (1970). Tenká plná čára znázorňuje v b) a c) složení primitivního pláště (Becker et al., 2006). Světle šedá pole v b) a c) znázorňují složení websteritů z lokality Totalp a tmavě šedá pole pak klinopyroxenity z lokality Totalp (van Acken et al., 2010).

Obr. 11. Graf znázorňující obsahy Re, Pt a Pd (vše v ppb), kdy bílé čtverečky představují websterity a černé klinopyroxenity (van Acken, 2010)

Obr. 12. Graf závislosti obsahů Al_2O_3 (klinopyroxenity vs. websterity) a hodnoty γ Os. Klinopyroxenity znázorňují černé čtverečky, bílé websterity (van Acken et al., 2010).

Obr. 13. Koncentrace Re vs. Os (neradiogenní) v pyroxenitech z lokality Beni Bousera (Pearson a Nowell, 2004) a Ronda (Reisberg et al., 1991).

Obr. 14. Graf znázorňující spektrum izotopického složení Os, vyjádřené v γ Os v pyroxenitech lokality Beni Bousera v porovnání s jejich hostičními peridotity a pyroxenity z peridotitického masivu Ronda (Reisberg et al., 1991) a nekontaminovanými OIBy (Pearson a Nowell, 2004).

Obr. 15. Model mísení pyroxenitického a peridotitového magmatu. Graf zobrazuje variace v prvkovém zastoupení Sr, Os, Nd, Hf a Pb v mixu typického pyroxenitu intrudovaného do peridotitu (Pearson a Nowell, 2004).

Obr. 16. Variace v izotopickém složení Os peridotitické a pyroxenitické složky. Šedé svíslé políčko reprezentuje pyroxenity z lokality Beni Bousera a světlé OIB bazalty (Widom et al., 1999; Pearson a Nowell, 2004).

Obr. 17. Rozklad vzorků metodou zatavených ampulí - Carius Tube. Studovaný vzorek pyroxenitu je zde rozložen v inverzní lučavce královské, na dně ampule se shromažďuje nerozložený silikátový materiál.

Obr. 18. Konstrukce stroje HPA- přístroj se sestává z výfukové trubice, ochranného poklopu, kloubového ventilu, ručního držadla na víko, samotného víka, programového displeje, větracího otvoru, nosného držadla na samotný přístroj, odvodového ventilu. Uvnitř tlakové nádoby je možné umístit různé typy zásobníků pro ampule vyrobené z křemenného skla nebo pro ampule, které jsou vyrobené z grafitových sloučenin.

Obr. 19. Centrifugační zkumavka (50ml) s $CHCl_3$ obsahující již nyní Os a lučavkou královskou, která obsahuje Re a další rozložený materiál.

Obr. 20. Separace Re pomocí iontové chromatografie.

Obr. 21. Sektorový hmotový spektrometr ICP-MS s magnetickým polem (Element 2, Thermo Scientific, Německo), v popředí pak desolvační zmlžovač Aridus II (Cetac).

Obr. 22. Celková mapa Českého masivu, přičemž růžová pole znázorňují variské granitoidy (o stáří ~340-280 Ma), žlutá část pak monotónní jednotku se středně teplotními až vysokotlakými horninami (400-370 Ma), hnědá pole znázorňují nízkostupňové jednotky Saxothuringika a Sudet, které zahrnují LT-HP horniny, šedá pole pak znázorňují střednětlaké jednotky Sudet a Moravosilesika, žlutě tečkovaná pole znázorňují proterozoické až karbonské sedimentární horniny (Wilner et al., 2002).

Obr. 23. Geologická mapa s popiskem, znázorňující část Moldanubika. Obrázek **25a** znázorňuje Kutnohorské Krystalinikum, obrázky **25b** a **25c** potom část Gföhlské jednotky, kde se nachází zkoumané vzorky. V rámečku vlevo nahoře je zmenšený náhled na Moldanubickou zón (upraveno ze Svojtka et al., 2014).

Obr. 24. Vrstvičky pyroxenitu (granátický pyroxenit) v peridotitu (granátický peridotit) z lokality Bečváry, Kutnohorské krystalinikum

Obr. 25. Grafické znázornění lokalit studovaných vzorků ve schematické mapě. Na **Obr. A** (KKH) je znázorněna lokalita **1** -Bečváry (vzorky 11BE2, 11BE3,CZ6C), na **Obr. B** (Gföhlská jednotka) pak lokality **3**-Drahonín (vzorek 11DR1),**4**- Níhov (vzorek NIH1), **5**-Mohelno (vzorky CZ3E a 11MO5C), **6**-Nové Dvory (vzorky LAND1, LAND3,Cs-ND-3B) a **7**-Horní Kounice (vzorky HKOU1, 11HK1,11HK4) a na **Obr. C** jsou lokality **8**-Karlsetten (11KLS2,11KLS3) a **9**-Meidling im Taal (vzorky 11MD1, 11MD2 a 11MD3) (upraveno ze Svojtka et al., 2014)

Obr. 26. Obsahy vzácných zemin (REE) ve zkoumaných pyroxenitech normalizované hodnotami primitivního pláště (McDonough a Sun, 1995), převzato ze Svojtka et al., 2014.

Obr. 27. Obsahy stopových prvků ve studovaných pyroxenitech normalizované hodnotami primitivního pláště (McDonough a Sun, 1995), převzato ze Svojtka et al., 2014.

Obr. 28. Graf znázorňující poměr $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ a γ Os (330Ma) a barvami označené studované lokality ve Gföhlské jednotce a Kutnohorském krystaliniku v Českém masivu.

Obr. 29. Graf znázorňující variabilitu poměrů $^{187}\text{Re}/^{188}\text{O}$ a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ pro studované vzorky.

Obr. 30. Graf znázorňující vývoj poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ a koncentrace Os (v koncentracích ppb).

Obr. 31. Graf znázorňující koncentrace Ni (v ppm) a koncentrace Os (ppb)

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Koncentrace Re, Os a poměr $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ v pozemských a kosmických materiálech a minerálech (Shirey a Walker, 1998).

Tab. 2. Tabulka koncentrací Re (ppb), Os (ppb) a poměrů $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ referenčních materiálů BIR-1a a TDB-1. Standardy TDB-1^a byly analyzovány bez metody desilifikace (HPA-S), standardy TDB-1^b metodou desilifikace metodou zatavených skleněných ampulí.

Tab. 3. Výsledná tabulka koncentrací stopových prvků (v ppm) ve studovaných pyroxenitech (11MD3* - granátický klinopyroxenit, 11MD3# - granátický ortopyroxenit; převzato ze Svojtka et al., 2014).

Tab. 4. Seznam lokalit studovaných pyroxenitů a jejich koncentrací Re-Os, poměru $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ včetně chyby 2sm, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{inic}}$ vypočtené pro stáří 330 Ma, γ Os a T_{MA} (Ga). dupl – duplikátní analýza.

PODĚKOVÁNÍ

Především a hlavně bych chtěla velice ráda poděkovat mému školiteli Mgr. Lukáši Ackermanovi, PhD. za odborné vedení mé diplomové práce, za pomoc při vyhodnocování výsledků a revizi textu, ale také zejména za důvěru, trpělivost, podporu, za příjemnou pracovní atmosféru a za čas, který mi věnoval. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Martinu Svojkovi, PhD., za odborné rady a připomínky a za pomoc při revizi a kompletaci textu. Také bych chtěla poděkovat celému kolektivu Geologického ústavu AV ČR a to za příjemné a přátelské pracovní prostředí. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své matce za podporu během celého studia. Na závěr bych chtěla poděkovat svému příteli Matějovi Němcovi za pečlivou korekci textu a kamarádce Editě Bauerové za revizi textu a za podporu během celé doby mého studia.

Tato práce byla financována z projektu zahraniční spolupráce mezi japonskou (Kyoto University) a českou (Geologický ústav AV ČR, v.v.i.) stranou (projekt č. M100131203 Akademie Věd ČR) a vědeckým záměrem Geologického ústavu AV ČR, v.v.i. (RVO67985831).

Prohlášení

Prohlašuji, že v této práci byla použita data (koncentrace stopových prvků v celkových horninách), která jsou součástí předloženého článku Svojtka et al. (2014) za účelem jejich interpretace. Jejich další použití a případné převzetí tedy podléhá všem autorských právům k článku Svojtka et al. (2014).

V Praze, 6.8. 2014

Podpis:

1. ÚVOD

Plášťové pyroxenity jsou důležitou součástí plášťových hornin, přestože se vyskytují v relativně malých objemech uvnitř nebo v asociaci s peridotity. Výskyt pyroxenitů bývá nejčastěji vázán na velká peridotitová tělesa (například na orogenní peridotity nebo ofiolity), kde se vyskytují ve tvaru žilek, žil a/nebo kapes, nicméně vyskytují se také ve formě plášťových xenolitů uzavřených v bazaltických nebo kimberlitických lávách. Navíc se pyroxenity nacházejí i ve zvrstvených intruzích (např. Bushveldský komplex), kde tvoří kumuláty.

Pyroxenity, které se vyskytují v peridotitových masivech, se vyznačují extrémní variabilitou celkového složení, ať už z hlediska hlavních/stopových prvků tak zejména izotopů Sr-Nd-Hf-Os-O. Díky tomu je vznik pyroxenitů stále předmětem velkých diskusí. Přestože je známo několik hypotéz ohledně vzniku pyroxenitů, nejčastěji jsou přijímány dvě základní hypotézy (Bodinier a Godard, 2014): (i) pyroxenity představují vysokotlaké kumuláty, které vznikají z magmat migrujících svrchním pláštěm (např. Irving, 1980), přičemž pro tuto hypotézu hovoří výskyt pyroxenitů ve formě xenolitů nebo ve formě žil a žilek, (ii) pyroxenity vznikají rekrystalizací staré subdukované oceánické kůry v konvektivním plášti (Allegre a Turcotte, 1986). Argumenty hovořící ve prospěch této hypotézy jsou založeny na stáří pyroxenitů v peridotitech, kde zjištěné stáří pyroxenitů je pravděpodobně stejné jako stáří procesů, při kterých probíhala recyklace staré oceánské kůry, například v masivech Beni Bousera a Ronda (Kornprobst et al., 1990).

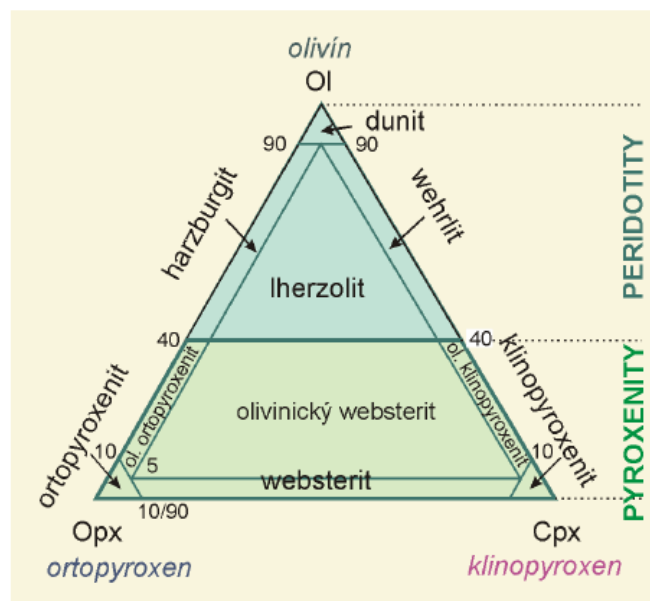
Studované pyroxenity se v rámci této práce vyskytují ve formě žil, žilek a budin jako součást plášťových peridotitů, které jsou hojně přítomné v několika stratigrafických jednotkách Českého masivu. Zde tvoří tělesa různých velikostí (desítky metrů až několik kilometrů) v pozdně paleozoickém variském terénu Moldanubika a Kutnohorského krystalinika. Hlavně Gföhlská jednotka Moldanubika obsahuje několik samostatných těles spinelových a granátických peridotitů orogenního původu, stejně tak jako Kutnohorské krystalinikum, kde se v obou jednotkách studované pyroxenity nacházejí.

Hlavním záměrem této práce je geochemické studium spinelových a granátických pyroxenitů odebraných na lokalitách v České republice a Rakousku. Jedná se lokality Nové Dvory, Níhov, Mohelno, Drahotín, Horní Kounice, Karlstetten a Meidling, které jsou součástí Gföhlské jednotky a na lokalitě Bečváry, která je součástí Kutnohorského krystalinika. Cílem diplomové práce je zjistit bližší informace o původu a vzniku pyroxenitů na základě zjištěných geochemických dat, hlavně izotopického složení Re-Os a pomocí těchto informací dále diskutovat vznik a vývoj pyroxenitů, podíl recyklované kůry v taveninách ze kterých vznikaly, a jejich vztah k hostitelským peridotitům. Na základě těchto dat tedy přispět k lepší rekonstrukci rané geodynamické historie mafických a ultramafických hornin ve variském orogenním pásu.

2. PETROLOGIE A GEOCHEMIE HORNIN SVRCHNÍHO PLÁŠTĚ

Svrchní plášť představuje nejvýznamnější část Země, protože jsou v něm generovány všechny typy plášťových magmat. Z hlediska celkové diferenciaci Země proto zaujímá nejvýznamnější polohu, nicméně jeho celkový rozsah a složení je předmětem velkých diskusí. Z geofyzikálního hlediska je svrchní plášť od zemské kůry i jádra oddělen diskontinuitami, kde dochází ke změně rychlosti šíření zemětřesných vln. Mezi pláštěm a jádrem Země je přechodná zóna jen o malé mocnosti (Guttenbergova diskontinuita), mezi spodním a svrchním pláštěm je na základě seismických diskontinuit charakterizovaná tranzitní zóna (v hloubce 410-620 km). Z geochemického hlediska je dělení na svrchní plášť a spodní plášť a zejména jejich hranice výrazně složitější, a to hlavně vzhledem k nemožnosti přímého studia hornin spodního pláště. Nicméně z převážné většiny geochemických modelů se zdá, že zemský plášť je silně heterogenní v **celém svém rozsahu** co se týká stopového a izotopického složení, a není tak možné používat dělení na spodní a svrchní plášť (tzv. „marble cake“ model). Tato heterogenita je dána zejména subdukčními procesy, které silně ovlivňují složení do velkých hloubek, a dále přítomností plášťových chocholů a konvekci.

Hlavními horninami, které tvoří svrchní plášť, jsou zejména peridotity, v menší míře pak pyroxenity a eklogity (podrobnější rozdělení podle dílčích minerálů viz Obr. 1). Důkazem toho je například to, že v některých vulkanických horninách byly nalezeny xenolity peridotitového složení, o kterých se předpokládá, že pocházejí právě ze svrchního pláště. Podobně ze svrchního pláště pocházejí uzavřené bloky peridotitů, nebo tektonicky zvrásněných peridotitů nacházejících se jako větší tělesa zabudovaná v kontinentální kůře (tzv. orogenní peridotity). Obecně se má za to, že hlavní složení svrchního pláště odpovídá tzv. pyrolitovému složení, kdy toto složení zahrnuje olivín, dva pyroxeny a granát (Ringwood, 1975). Dále v plášti probíhají různorodé významné procesy, které vedou ke změně chemického složení výchozího horninového materiálu (jako je například parciální tavení a metasomatóza). V plášti rovněž probíhá recyklace horninového materiálu díky konvekčnímu proudění a pohybu litosférických desek – hlavně při jejich kolizi a subdukci. Zkoumání hornin svrchního pláště a jejich petrogenetických a geochemických pochodů tedy poskytuje zásadní informace k pochopení plášťových procesů, které hrají důležitou roli při vzniku a dalším vývoji hornin jak plášťového, tak i jiného původu.



Obr. 1. Klasifikační diagram IUGS pro nejběžnější ultramafické horniny, složené hlavně z pyroxenů a olivínů-peridotity a pyroxenity (Streckeisen, 1973).

2.1. Peridotity

Tektonicky přemístěné (orogenní) a abysální (oceánické) plášťové horniny umožňují bližší náhled na složení a procesy probíhající ve svrchním plášti. V porovnání s drobnými xenolity svrchního pláště (do 20 cm), které se vyskytují ve vulkanických horninách povětšinou bazaltového složení, a které zde nebudou blíže popisovány, poskytují tyto velké peridotitové masívy (až několik desítek km) lepší možnost zkoumat celkové složení pláště, jeho geochemický vývoj a případné texturní a strukturní znaky. Na druhou stranu, nevýhodou některých tektonicky přemístěných plášťových hornin je, že jejich původní geodynamické vlastnosti nejsou přesně známé, a tím pádem jsou některé interpretace předmětem diskuzí a spekulací (více v Bodinier a Godard, 2014). Například původ orogenních lherzolitových masivů (subkontinentální litosféra versus vzednutí astenosféry) není jednoznačný (Menzies a Dupuy, 1991), stejně i původní postavení ofiolitů (středoocéánské hřbety versus subdukční postavení, Nicolas, 1989). Nicméně velké množství peridotitových masivů je stále docela dobře zachováno, a tak je na základě jejich studia možné stanovit míru heterogenity a relativní časovou posloupnost plášťových procesů, jako je například interakce taveniny s horninou, vznik magmatických žil nebo různé deformace (Bodinier a Godard, 2003).

Podrobné studie orogenních peridotitů a ofiolitů poskytují možnost sledovat mechanismy pohybu a distribuce tavenin ve svrchním plášti, což zahrnuje: 1) pohyb toku taveniny v litosférických žilových systémech 2) interakci jednotlivých horninových typů nebo 3) extrakci tavenin pomocí kanálových toků (Lenoir, 2001).

Obecně lze peridotity rozdělit do tří hlavních skupin: ofiolitové komplexy, abysální (oceánické) peridotity a orogenní peridotitové masívy.

1) Ofiolitové komplexy – reprezentují úlomky staré oceánické litosféry, která je zabudovaná do kontinentální nebo oceánické kůry při tektonických procesech. Tyto komplexy jsou přítomné v každém větším orogenním pásu, což zahrnuje například Pan-Africký pás, Apalačko-Caledonsko-Uralský pás, Alpínsko-Himalájský pás a Circum Pacifik orogenní pás, a poskytují tak možnost zkoumat strukturu oceánické kůry a svrchního pláště různého stáří. Díky těmto důvodům byly a jsou ofiolitové komplexy předmětem řady studií posledních třiceti let. Co se týká složení, tak v kompletně rozvinutém ofiolitovém komplexu se jednotlivé horninové části nacházejí (odspoda nahoru) v následujícím pořadí: ultramafický komplex (složený hlavně z peridotitů, převážně harzburgitů), následuje gabrové těleso (často páskované), dále pak komplex mafických žil (tzv. *mafic sheeted dyke complex*), a mafický vulkanický komplex bazaltů (tvořený na povrchu polštářovými lávami a sedimenty, Bodinier a Godard, 2014). Významnými ofiolitickými tělesy jsou například těleso Internal Ligurdies (severní Itálie), těleso Semail (Oman a SAE) nebo ofiolitový komplex na Kypru.

2) Oceánické (abysální) peridotity – oceánické, neboli tzv. abysální peridotity byly poprvé zkoumány během raného rozvoje podmořské geologie od 60. let 20. století a poprvé poskytly přímé informace o nejsvrchnější části pláště (např. Fischer a Engel, 1969). Jejich výskyt je nejčastější v tektonicky narušených oblastech, jako jsou oceánské hřbety, zlomové zóny, průkopy, serpentínové zóny a pasivní kontinentální okraje. Protože jsou abysální peridotity vázány na tyto tektonicky narušené oblasti, je občas předmětem spekulací, jaká je míra, která reprezentuje složení „normálního“ oceánického pláště (Nicolas a Bodinier, 2003). Hlavní výskyt oceánických peridotitů se váže na pásma pomalu se rozšiřujících středoocéánských hřbetů (rychlost posunu cca 3 cm/rok), jako je například Středoatlantský hřbet nebo podobné systémy v Indickém oceánu. Oceánské peridotity vázané na rychle se rozšiřující hřbety (rychlost cca 10 cm /rok) jsou spíše vzácné (např. Hess Deep). Oceánické peridotity bývají silně alterované a ve velkém rozsahu serpentinizované (Snow a Dick, 1995). Tyto serpentinizované formy jsou tvořeny hlavně harzburgity, méně lherzolyty. Oceánické peridotity jsou horniny s hrubozrnnou porfyroklastickou texturou a neobsahují plagioklas (Michael a Bonati, 1985).

Jejich složení jasně určuje, že se jedná o velmi ochuzený typ pláště a představují tak rezidua po vysokém stupni parciálního tavení, při kterém vzniká oceánická kůra (bazalty středoocéánských hřbetů).

3) Orogenní peridotitové masivy – orogenní peridotity jsou charakterizované především lherzolity, které ekvilibrují v granátové, spinelové a plagioklasové faciích. Orogeenní peridotity se liší v rozměrech – od malých bloků (1-10 m), které leží v metamorfovaných sedimentech, až po rozsáhlá ultramafická tělesa, která tvoří hlavní část deformovaných tektonických jednotek. To je například masiv Ronda v jižním Španělsku (Tubia a Cuevas, 1986). Naprostá většina lherzolitových masivů leží mezi těmito dvěma velikostmi. Hlavní rozdíl orogenních peridotitových masivů od ofiolitových komplexů je v tom, že nemají žádnou přímou spojitost s oceánickými horninami. Naopak jsou spojovány hlavně s kontinentálními horninami, které vykazují extrémní podmínky metamorfózy – od vysokých teplot při středním až nízkém tlaku až po vysoké/ultravysoké tlaky, které jsou doprovázené různými teplotami (Bodinier a Godard, 2014). Jejich složení tedy poskytuje velmi cenné informace o složení subkontinentálního pláště. Orogeenní peridotity jsou často postižené serpentinizací po nebo i při jejich exhumaci.

Na základě petrologických faciích a P-T podmínkách vzniku se orogenní peridotitové masivy dělí do tří následujících skupin:

1) *vysoko- až ultravysokotlaké HP/UHP peridotity* – tyto masivy vznikly za vysokých až ultravysokých tlaků (v hloubkách pod 80 km) ve stabilní fázi granátických peridotitů. Tyto horniny se staly předmětem zvýšeného zájmu a to jako potenciální zdroj informací o plášťových procesech probíhajících v relativně velkých hloubkách (např. Brueckner a Medaris, 2000; Green et al., 1997; Liou, 1999). Nicméně jejich vznik je stále diskutován: podle některých autorů pochází tyto peridotity ze subdukovaného materiálu, další zase předpokládají vznik ze staré litosféry vázané na štítové oblasti a někteří zase usuzují původ z hluboko položených astenosférických diapirů (Bodinier a Godard, 2014). Tento typ peridotitových masivů se na základě různých heterogenit dělí na dva podtypy: a) korové peridotity – ty reprezentují ultramafické horniny, které se během subdukce dostaly do kontaktu s kontinentálními horninami, došlo k míšení tavenin a nabohatily se o granát, b) plášťové peridotity – ty reprezentují plášťové horniny vyvržené na povrch podél aktivních kontinentálních okrajů (Brueckner a Medaris, 2000). Takové peridotity lze dále dělit podle geneze a petrologické diferenciacce do dalších podtypů na prográdní, reliktní a vysokoteplotní orogenní granátické peridotity. Podrobná studie těchto hornin ovšem není hlavním předmětem této studie.

2) *Intermediální (IP) středotlaké orogenní peridotity* – tyto spinelové peridotity vznikaly za menších tlaků a jsou reprezentovány spinelovou facií (v hloubce 40-80 km). Obecně se lépe zkoumají, neboť jejich vznik není tak diskutabilní jako je tomu u vysokotlakých peridotitů.

3) *Nízkotlaké (LP) orogenní peridotity* – tyto peridotity vznikaly za nízkých tlaků v malých hloubkách zhruba kolem 20-40 km. Mohou obsahovat plagioklas, reprezentují je ochuzené lherzolity a nejčastěji se nacházejí na dně oceánů podél pasivních kontinentálních okrajů.

Hlavní plášťové procesy – svrchní plášť a tavenina

V plášti probíhají různé procesy, které vedou ke změně chemického složení horninového materiálu. Dále zde probíhá recyklace horninového materiálu díky konvekčnímu proudění a pohybu litosférických desek – hlavně při jejich kolizi a subdukci. Všechny tyto mechanismy jsou doprovázeny dvěma hlavními procesy: parciálním tavením a metasomatózou. Tyto procesy nejenže ovlivňují

výsledný chemismus tavenin, ale jsou také důležitými geochemickými ukazateli nejen složení svrchního pláště, ale také derivovaných magmat.

Parciální tavení - hlavní proces ochuzení pláště o nekompatibilní prvky jako např. prvky vzácných zemin, prvky s velkým iontovým poloměrem apod. Tento proces je naprosto základní pro vznik a vývoj kontinentální kůry. Typ a stupeň parciálního tavení ovlivňuje výsledný chemismus taveniny. Existují dva typy parciálního tavení:

1) *dávkové (batch) parciální tavení*, kdy je tavenina neustále v rovnováze a v kontaktu s reziduem, a jde zde o vratný proces.

2) *frakční tavení*, kdy tedy tavenina není v rovnováze s reziduem, ale je od něj okamžitě oddělena a proces je nevratný.

Dalšími faktory, které ovlivňují chemismus tavenin, je *tlak* (při vyšším tlaku - méně SiO_2 a více Na_2O , vznikají tak více alkalická magmata), *obsah CO_2* (má stejný vliv jako tlak), *obsah vody*, *kompatibilita/nekompatibilita* (např. Ni, Mg, HREE / např. Na, K, HREE, LILE) jednotlivých prvků, a *stupeň parciálního tavení F* - kdy při vyšším stupni parciálního tavení stoupá obsah Mg (kompatibilní prvek) a klesá obsah alkálií (Na, K jsou nekompatibilní).

Metasomatóza - jedná se o souhrn změn ve složení plášťových hornin působením fluid nebo nízkoprocenčních tavenin. Dochází k obohacení svrchního pláště o nekompatibilní prvky a díky tomuto procesu se také určuje výsledný chemismus derivovaných magmat. Metasomatóza se obecně dělí do dvou typů:

a) *modální* - zjevná; při modální metasomatóze vznikají nové minerální fáze (např. amfibol, flogopit, apatit a klinopyroxen) a je charakterizovaná vysokým podílem tavenina/hornina, často vyvolává kompletní rekrystalizaci peridotitového tělesa.

b) *kryptická* - skrytá; modifikuje se zde složení a případné proporce minerálů, ale nevznikají nové minerální fáze, je charakterizovaná nízkým poměrem tavenina/hornina a způsobuje prosakování tavenin spojené s chromatografickou frakcionací.

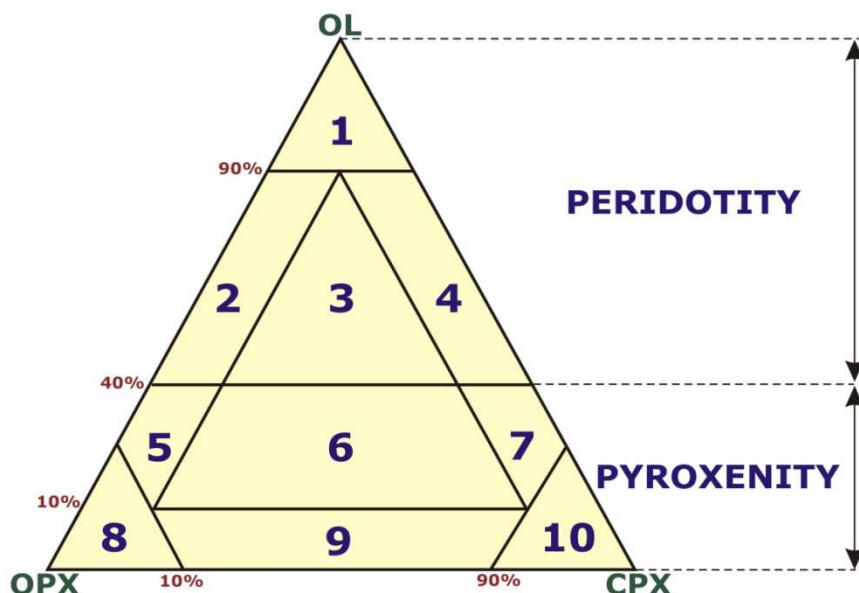
Podle přenášejícího média se plášťová metasomatóza dále dělí na metasomatózu přenášenou fluidy nebo taveninami. Metasomatóza fluidy je vázaná hlavně na subdukční oblasti, často je zde spojována s modální metasomatózou, a obsahuje mnoho volatilních komponent. Pokud je přenášejícím médiem tavenina, dělí se podle složení na *karbonatitovou* nebo *silikátovou*. Karbonatitová tavenina je v prostředí pláště extrémně mobilní - má velmi nízkou viskozitu a proto je schopna dobře migrovat po hranicích zrn minerálů. Patrně může přenášet inkompatibilní prvky bez výrazné změny na složení minerálů peridotitů. Díky viskozitě je zjevný velký rozsah tohoto typu metasomatózy. Hlavní volatilní komponentou karbonatitové taveniny je CO_2 . Silikátová tavenina se podle složení dělí na 3 typy: bohatou SiO_2 , alkalickou a kimberlitickou. Při nízkém stupni parciálního tavení vznikají taveniny alkalické, silně nenasycené, bohaté alkáliemi a stopovými prvky. Při omezeném množství taveniny se může stát, že tavenina (nenasycené magma) utuhne ještě v plášti ve formě žilek pronikající peridotity v různém stupni předchozího ochuzení. Jako celek má tato partie pláště obohacený charakter. Co se týče obohacení prostřednictvím SiO_2 bohaté taveniny, tyto taveniny vznikají za nízké teploty. Za přispění této taveniny i díky tomu, že jsou bohaté vodou a jsou schopny přenášet alkálie, vznikají minerály jako amfibol nebo flogopit, a to v závislosti na množství přineseného K a dalších okolnostech. Mezi nejvýznamnější přenášené prvky patří Si, Al, alkálie (hlavně K), Rb, Cs, U a Th. Kimberlitická silikátová tavenina je spíše vzácnější a její hlavní volatilní komponentou je CO_2 .

2.2. Pyroxenity

2.2.1. Obecná charakteristika plášťových pyroxenitů

Pyroxenity svrchního pláště jsou mafické horniny obsahující převážně ortopyroxeny a klinopyroxeny. Vedle pyroxenů bývá v pyroxenitech nejčastěji přítomen olivín, v podstatném množství dále amfibol, granát nebo flogopit. V nepodstatném množství může být přítomen i plagioklas a dále se v pyroxenitech mohou jako akcesorie vyskytovat rutil, ilmenit, magnetit, chromit a titanit. Pyroxenity se podle dominujícího typu pyroxenu dělí na klinopyroxenity, ortopyroxenity a websterity (obsahující klinopyroxen a ortopyroxen).

Podle detailního ternárního diagramu (viz Obr. 2) se ve skupině pyroxenitů vyčleňují *ortopyroxenit* (obsahuje víc než 90% ortopyroxenu ze sumy tmavých minerálů), *olivínový ortopyroxenit* (vedle ortopyroxenu obsahuje 10-40% olivínu), *websterit* (obsahuje jak klinopyroxen tak ortopyroxen a méně než 5% olivínu), *olivínický websterit* (má složení jako websterit, ale obsahuje 5-40% olivínu), *klinopyroxenit* (obsahuje víc jak 90% z celkové sumy tmavých minerálů) a *olivínický klinopyroxenit* (obsahuje vedle ortopyroxenu 10-40% olivínu).



Obr. 2. Detailní ternární diagram, podle kterého se vyčleňují peridotity (Streckeisen, 1973): 1 - dunit, 2 - harzburgit, 3 - lherzolit, 4 - wehrlit a pyroxenity: 5 - olivínický pyroxenit, 6 - olivínický websterit, 7 - olivínický klinopyroxenit, 8 - ortopyroxenit, 9 - websterit, 10 - klinopyroxenit

Barva pyroxenitů je obvykle černá, tmavě zelená, zelenošedá, případně hnědá. Struktura bývá hypautomorfně zrnitá. Struktura z hlediska relativní velikosti minerálů bývá obvykle stejnoměrně zrnitá (afyrická). Absolutní velikost zrn (zrnitost) je nejčastěji hrubozrná. Textura bývá nejčastěji masivní až všesměrně zrnitá.

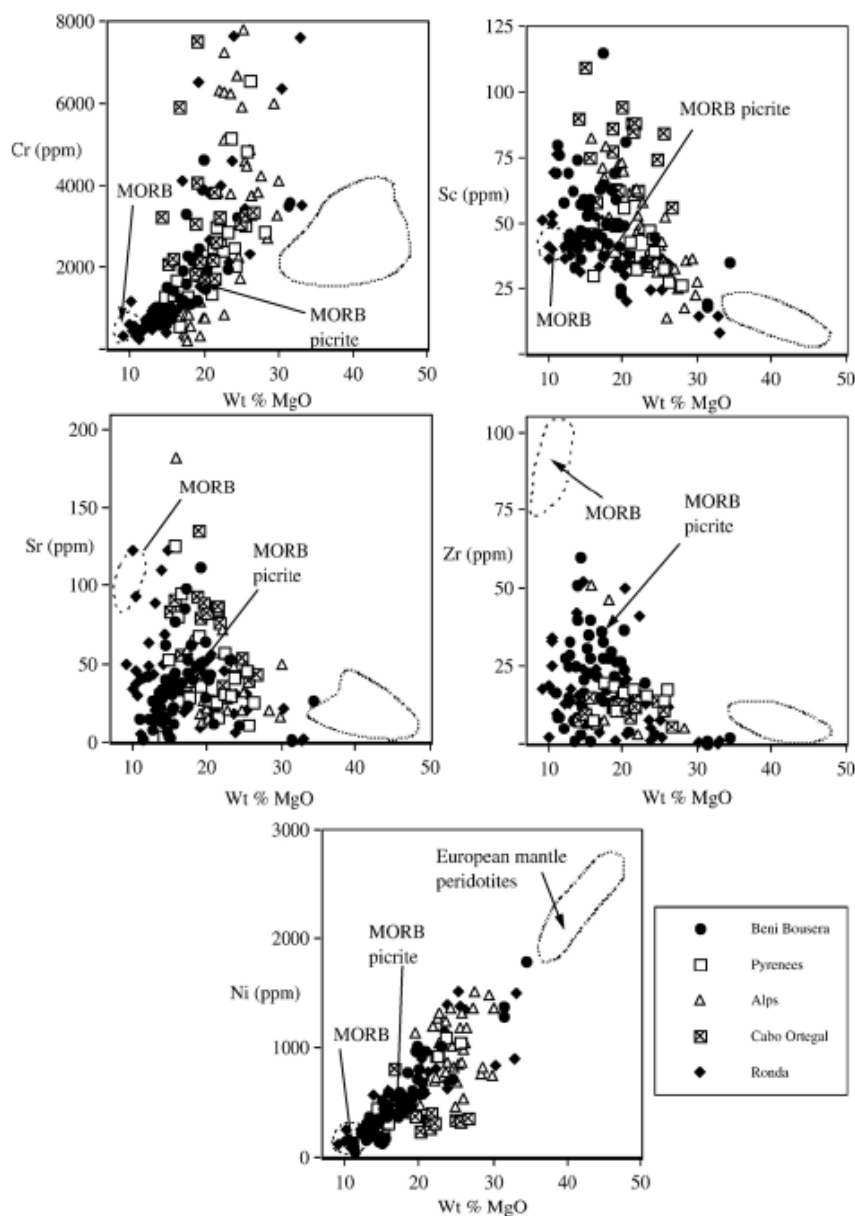
Pyroxenity se nachází v peridotitových masivech orogenních peridotitů a plášťových xenolitech ve formě žil, drobných žilek a čoček a v případě masivů tvoří přibližně 1-5 % celkového objemu. Významně demonstrují chemickou heterogenitu ve svrchním plášti a jsou klíčem k pochopení modelu

stavby pláště, tzv. „marble cake“ modelu (např. Sobolev, 2007, van Acken et al., 2008). Pyroxenity s největší pravděpodobností představují vysokotlaké kumuláty bazaltových tavenin, které krystalizují v hlubších částech litosféry během chladnutí taveniny (např. Medaris et al., 1995; Becker, 1996). Názorů na vznik těchto mafických hornin je však více a stále tak není zcela jasné, jak pyroxenity vznikají.

Podle petrochemického hlediska se vztahem ke svým hostícím peridotitům se pyroxenity dělí na vysoko až ultravysokotlaké (HP/UHP)(*granátické*) pyroxenity, intermediální (IP) středotlaké (*spinelové*) pyroxenity a nízkotlaké (LP) pyroxenity.

Chemické složení pyroxenitů je značně rozmanité a často bývá pravidlem, že každý konkrétní peridotitový masiv má specifické složení svých pyroxenitů. S ohledem na dvě hlavní teorie ohledně vzniku pyroxenitů se tak teoreticky dají odvodit určitá kompoziční schémata. Pokud jsou pyroxenity deriváty staré recyklované oceánické kůry (Allegre a Turcotte, 1986), tak by mělo jejich chemické složení reprezentovat celkové chemické složení oceánské kůry a některé by měly mít chemické složení podobné MORB bazaltům (Downes, 2007). Na druhou stranu, pokud pyroxenity reprezentují materiál, který krystalizuje z taveniny během segregčních procesů, jejich celkové prvkové složení by mělo reflektovat: a) úplně původní charakteristiku magmatu, ze kterého byly pyroxenity formovány, b) prvkové složení základních minerálů pyroxenitů. Extrémní variabilita složení pyroxenitů tedy poukazuje na jejich komplexní vznik a vývoj a nedává jasnou odpověď na výše zmíněné předpoklady.

Hlavní chemické složení – pro pyroxenity je příznačná poměrně vysoká chemická variabilita, nicméně Bodinier a Godard (2014) rozlišují dvě hlavní skupiny pyroxenitů, a to podle obsahu Al (viz níže). Pyroxenity se dále vyznačují nižšími obsahy MgO (9-33 hm. %) ve srovnání s plášťovými peridotity, dále mají vysoce variabilní obsahy Al_2O_3 a CaO (Downes, 2007). Ve srovnání s obsahy Al_2O_3 - CaO-MgO (viz Obr. 3) lze říci, že jsou pyroxenity charakterizovány dílčími pyroxeny s následujícím složením: ortopyroxeny se vyznačují vysokým obsahem MgO, nízkým obsahem Al_2O_3 a velmi nízkým obsahem CaO, klinopyroxeny pak relativně nižšími obsahy MgO, vysokými obsahy CaO, a variabilním Al_2O_3 , a třetí složkou, která obsahuje nízké obsahy CaO, vysoké Al_2O_3 , a nízké MgO. Tato třetí složka pravděpodobně reprezentuje později zachycenou taveninu, nejčastěji MORB složení. Některé pyroxenity mají podobné obsahy MgO, Al_2O_3 a CaO jako MORB bazalty, jsou tím typické pyroxenity z peridotitových masivů Ronda (východní Španělsko) a Beni Bousera (Maroko). Na druhou stranu, pyroxenity z masivu Cabo Ortegal (Španělsko) vykazují odlišné složení a to hlavně při porovnání s obsahy Al_2O_3 , kdy se vyznačují velmi nízkými obsahy této sloučeniny. Obsahy TiO_2 a Na_2O jsou v plášťových pyroxenitech velmi variabilní, ale jsou nižší než u MORB bazaltů. Na základě distribuce MgO- TiO_2 (viz Obr. 3) je zřejmé, že jsou pyroxenity charakterizovány dílčími pyroxeny s následujícím složením: a) ortopyroxeny s nízkými obsahy Ti a vysokými Mg, b) nízké obsahy Ti a Mg (typické klinopyroxeny pro masiv Cabo Ortegal, Španělsko), a za c) klinopyroxeny s vysokými obsahy Ti a nízkými obsahy Mg (Downes, 2007). Obecně se dá shrnout, že většina plášťových pyroxenitů má ve srovnání s MORB bazalty nižší obsahy TiO_2 , Al_2O_3 a vyšší obsahy CaO. Tento fakt tedy nepodporuje teorii, že pyroxenity vznikají ze staré recyklované oceánské kůry. Nicméně některé vzorky z masivů Beni Bousera a Ronda vykazují koncentrace základní prvkové kompozice blízké koncentracím MORB bazaltů, takže nelze tedy ento názor na vznik stoprocentně vyloučit (Downes, 2007).



Obr. 3. Obsahy hlavních prvků (hmot. %) a poměrů $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vs MgO pyroxenitů v peridotitových masivech. Data jsou z peridotitových masivů z Alp (Bodinier, 1988), Pyrenejí (Bodinier et al., 1987), Ronda (Schubert, 1977), Beni Bousera (Pearson et al., 1993) a Cabo Ortegal (Gravestock, 1992).

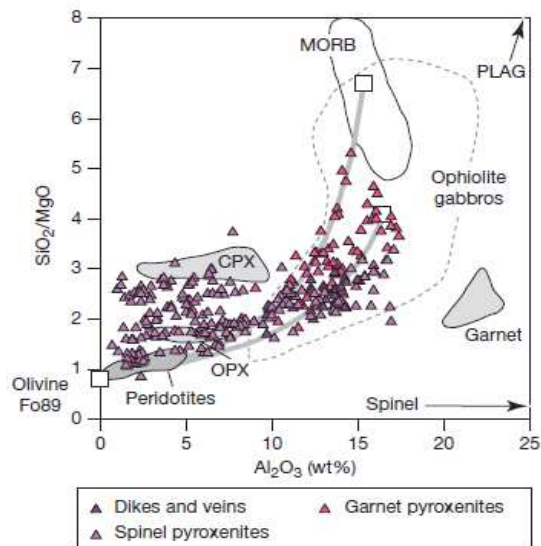
Stopové prvky – stopové prvky se obecně dělí na ty, které se chovají kompatibilně (Ni, Cr) během tavení a frakcionace mafických magmat a na ty, které se chovají inkompatibilně (např. Sr, Zr) – lze tedy podle nich sledovat geochemická historie pyroxenitů. Přestože obsahy Ni v pyroxenitech značně kolísají (50-1500 ppm), jsou téměř vždy nižší než v plášťových peridotitech. Obsahy Cr se běžně pohybují mezi 100 a 7500 ppm. Vyšší množství nejčastěji odráží akumulaci Cr bohaté fáze, pravděpodobně Cr diopsidu nebo Cr spinelu (Downes, 2007) v různém stádiu vývoje pyroxenitové taveniny. Nicméně trend klesajícího obsahu Cr společně s MgO v porovnání s peridotity je příznačný pro většinu pyroxenitů (např. Beni Bousera). Zajímavé jsou obsahy Sc v pyroxenitech, které jsou mnohem vyšší než u plášťových peridotitů. Nejvyšší obsahy Sc vykazuje peridotitový masiv Cabo Ortegal (až 120 ppm) a někteří autoři (např. Allegre a Turcotte, 1986) díky tomu předpokládají, že

jelikož je Sc známé svými vysokými obsahy v mořské vodě, mohou právě pyroxenity s vysokými obsahy Sc reprezentovat starou recyklovanou oceánskou kůru.

Pokud jde o podrobnější složení pyroxenitů, díky různorodému tlaku a různým teplotám/tlakům ekvibrace je jejich mineralogické složení značně rozmanité, a to od složení podobným peridotitům, až po Al bohaté typy blíží se MORBům (Bodinier a Godard, 2014). Podle obsahu Al_2O_3 a poměru Si/MgO se rozeznávají dvě skupiny pyroxenitů (Obr. 4).

1) *Pyroxenity s nízkými obsahy Al_2O_3* (obsah Al_2O_3 je menší než 10 hmot. %) – tyto pyroxenity odpovídají složením Cr-diopsidickým pyroxenitům (Shervais 1979), nebo odpovídají pyroxenitům typu Ib, které definovali Frey a Prinz (1978), a které se nacházejí nejčastěji v plášťových xenolitech. Tato skupina zahrnuje hlavně klinopyroxenity, websterity (obsahující klinopyroxen i ortopyroxen) a ortopyroxenity, které obsahují různá množství olivínu, Cr-spinelu a plagioklasu.

2) *Pyroxenity s vysokými obsahy Al_2O_3* (obsah Al_2O_3 je větší než 10 hmot. %) – tyto pyroxenity zahrnují klinopyroxenity, které mají stejné složení jako Al-augitické pyroxenity (Shervais, 1979), nebo odpovídá pyroxenitům typu II charakterizovaných podle Freye a Prinze (1978). Tato skupina dále zahrnuje různorodé amfibolové a granátické mafické horniny.



Obr. 4. Graf SiO_2/MgO versus Al_2O_3 reprezentativních pyroxenitů z peridotitových masivů v souvislosti s typem pyroxenitů (Bodinier a Godard, 2014)

Chemická diverzita plášťových pyroxenitů se také dá charakterizovat podle obsahů REE (Obr. 5), jejichž zastoupení je v těchto horninách značně variabilní. Pro příklad lze uvést, že pyroxenity v orogenním peridotitovém masivu Ronda ve východním Španělsku vykazují velice variabilní distribuce REE a díky této variabilitě a její souvislosti mezi strukturálními a mineralogickými jevy lze pyroxenity dále rozdělit do dalších čtyř typů (Bodinier a Godard, 2014).

Typy pyroxenitů na základě distribuce vzácných zemin:

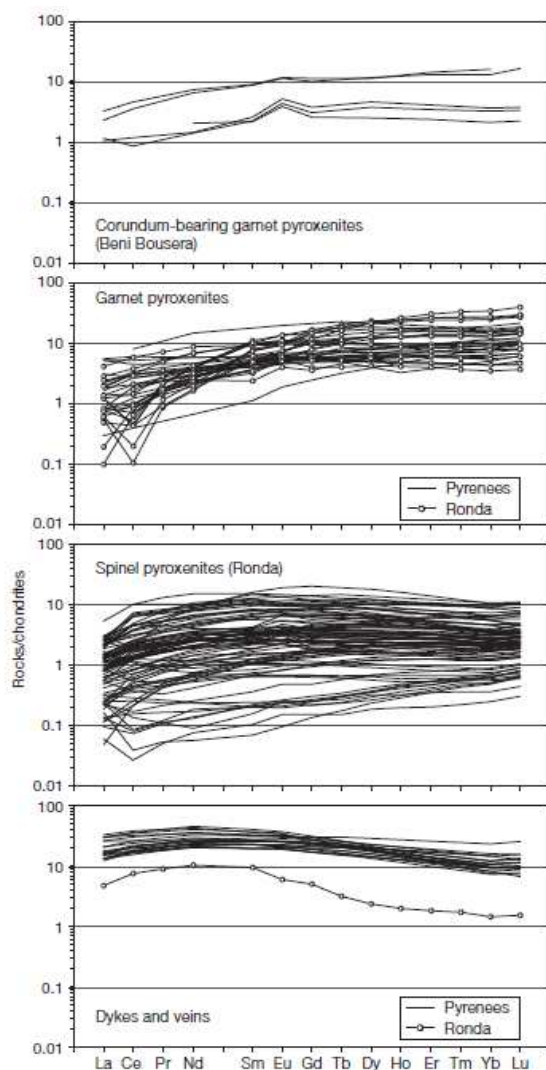
a) **1. typ:** zahrnuje pyroxenity ve formě žil a žilek, které protínají peridotitové těleso napříč vrstevnatostí. Tyto pyroxenity vykazují výrazné celkové obohacení o vzácné zemin (REE), hlavně lehké vzácné zemin (LREE) proti těžkým vzácným zeminám (HREE). Podle této charakteristiky se dají bezpečně poznat amfibolitické pyroxenity a hornblendity (jsou obohaceny REE víc jak 10× ve

srovnání s chondrity). Všechny tyto pyroxenity se díky svému hlavnímu složení řadí skupiny s vysokými obsahy Al_2O_3 . Nicméně websteritové žíly patřící do skupiny *pyroxenitů s nízkými obsahy Al_2O_3* , které se nacházejí také např. v masivu Ronda a jdou také napříč vrstevnatostmi, vykazují silné ochuzení REE (hlavně HREE) a tvoří tak výjimku, která úplně nezapadá do charakteristiky tohoto typu.

b) **2. typ:** sem se řadí pyroxenity, které se vyskytují ve formě žil a žilek a v peridotitovém tělese jdou paralelně s jeho vrstevnatostmi. Patří sem hlavně spinelové pyroxenity, které vykazují širokou škálu koncentrací REE a variabilní poměry LREE/HREE. Pyroxenity tohoto typu, které patří do skupiny *pyroxenitů s vysokými obsahy Al_2O_3* (Al spinelové klinopyroxenity a websterity), jsou relativně obohaceny o HREE (5-10× vzhledem k chondritům) a ochuzeny o LREE. Naopak, *pyroxenity s nízkými obsahy Al_2O_3* (Cr spinel klinopyroxenity, websterity, a ortopyroxenity) tohoto typu jsou celkově ochuzeny o REE.

c) **3. typ:** sem patří hlavně granátické pyroxenity (typickou lokalitou těchto pyroxenitů je peridotitový masiv Ronda, východní Španělsko). Vykazují silnou frakcionaci REE a vykazují také pozitivní Eu anomálii. Jsou ochuzeny LREE a obohaceny HREE. Všechny tyto granátické pyroxenity patří do skupiny *pyroxenitů s vysokými obsahy Al_2O_3* .

d) **4. typ:** granátické pyroxenity obsahující korundovou složku (typická lokalita je peridotitový masiv Beni Bousera v Maroku), které nevykazují téměř žádnou (nebo jen malou) frakcionaci REE. Jsou lehce ochuzeny o LREE a vykazují pozitivní europiovou anomálii. Stejně jako ve 3. typu, všechny tyto pyroxenity se řadí do skupiny *pyroxenitů s vysokými obsahy Al_2O_3* .



Obr. 5. Obsahy REE normalizované na chondrit v pyroxenitech z masivů Beni Bousera, Ronda a z masivu z Pyrenejí (Bodinier et al., 1987; Bodinier, 1989; Pearson et al., 1993; Garrido, 1995)

2.2.2. Vznik a klasifikace pyroxenitů

Problematika vzniku pyroxenitů je velice diskutabilní a doposud nejasnou geologickou záležitostí. Hypotézy ohledně vzniku pyroxenitů se mohou rozdělit do dvou hlavních, někdy i více skupin (Downes, 2007). Detailní studie ohledně původu pyroxenitů jsou tedy velice důležité pro lepší pochopení významných plášťových procesů, zejména procesů znovu obohacení (refertilizace) pláště a roli pyroxenitů ve svrchním plášti při vzniku bazaltových magmat. Studie pyroxenitických poloh a jejich vztah s peridotity může poskytnout informace ohledně stupně, distribuce a míry geochemické heterogenity v konvektivním plášti a také informace ohledně geochemických procesů zahrnující tzv. „marble cake“ charakteristiku pyroxenito-peridotitového plášťového zdroje (Pearson a Nowell, 2004). V následujícím textu jsou nastíněny čtyři nejčastěji přijímané modely.

1. model (např. Bodinier et al., 1987; Garrido a Bodinier, 1999; Sautter a Fabries, 1990; Shervais, 1979; Medaris et al., 1995; Takazawa et al., 1999): První a základní hypotézou je, že pyroxenity vznikají jako vysokotlaké krystalové segregáty z primárních plášťových tavenin. V tomto modelu se předpokládá, že pyroxenity krystalizují jako kumuláty z migrujících mafických magmat uvnitř litosférického pláště. Ve prospěch této hypotézy hovoří často magmatická textura pyroxenitů, velmi

variabilní poměr klinopyroxen/granát, základní prvkové složení těchto hornin, které je srovnatelné s pyroxenitami nalezenými v plášťových xenolitech (Irving, 1980) a strukturních vztahů pyroxenitů vzhledem k jejich hostitelským horninám (viz v kapitole 2.2.1.)

2. model (Allegre a Turcotte, 1986): Druhou hypotézou ohledně vzniku pyroxenitů je, že pyroxenitami jsou výsledkem rekrystalizace staré subdukované oceánské kůry v konvektivní plášti. Tento model vzniku je založen na extrémní variabilitě izotopického složení v pyroxenitech a jejich rozdílných izotopických složení v porovnání s peridotity (Hamelin a Allegre, 1988; Polvé a Allegre, 1980; Roy-Barman et al., 1996). Tato hypotéza ohledně recyklace oceánské kůry byla přijímána hlavně dříve a to kvůli pozitivní europiové anomálii v granátických pyroxenitech Ronda a Beni Bousera (Kornprobst et al., 1990, Pearson et al., 1989). Tato anomálie byla hlavním důvodem pro následnou progradní evoluci pyroxenitů.

Dalším z argumentů hovořících ve prospěch této hypotézy je stáří některých poloh granátických pyroxenitů v peridotitech, např. v masivech Beni Bousera a Lanzo, které je pravděpodobně stejné jako stáří procesu, při kterém dochází k recyklaci staré oceánické kůry. Stáří těchto pyroxenitových vrstev bylo určeno jako cca 1,1–1,4 Ga (Garrido a Bodinier, 1999). U jiných pyroxenitových vrstev však bylo zjištěno stáří mnohem nižší (Ronda), což odpovídá spíše ryze magmatickému původu pyroxenitů. Dále proti tomuto modelu vzniku hovoří celkové chemické složení pyroxenitů, které celkovému složení oceánické kůry příliš neodpovídá.

3. model (Dick a Sinton, 1979): Třetí hypotéza prezentuje pyroxenitami jako metamorfní segregace původních peridotitů. Jedná se o jednu z nejstarších teorií. Podle tohoto modelu pyroxenitami vznikly jako metamorfní polohy, které jsou jakousi reakcí na aktuální tlak probíhající v litosféře. Není ovšem moc jasné, jak by došlo z mineralogického hlediska v procesu jednolitě metamorfní segregace ke vzniku jednotlivých minerálních poloh uvnitř větších pyroxenitových vrstev.

4. model (Santos et al., 2002): Některé pyroxenitami mají velice odlišné složení od obvyklých pyroxenitů. Jsou to například pyroxenitami nacházející se v masivu Cabo Ortegal ve Španělsku (Santos et al., 2002). Mají nízké obsahy Al, Na, Ni a Ti a jsou naopak obohaceny o prvky lehkých vzácných zemin (LREE). Tyto pyroxenitami pravděpodobně vznikaly z tavenin v oblasti subdukujících desek, kde došlo k předchozímu ochuzení díky parciálnímu tavení, což zapříčinilo nízké obsahy Al, Na a Ti. Následná krystalizace z LREE bohatých tavenin vysvětluje vysoké poměry Sr/Nd a nízké poměry Zr/Sm v klinopyroxenech, které se nacházejí v těchto typech pyroxenitů. Tato hypotéza nicméně nevysvětluje vysoké obsahy Nb a Ta v těchto pyroxenitech a je tedy zapotřebí více prozkoumat tento typ vzniku kvůli lepšímu určení původu těchto zajímavých a nezvyklých pyroxenitů.

Všechny uvedené teorie ohledně původu pyroxenitů shrnují fakt, že tyto horniny vznikaly během různých procesů a v různých geotektonických prostředích. Z tohoto důvodu je vždy velmi důležité určit jejich geologický vztah s hostitelskými peridotity (Bodinier a Godard, 2014).

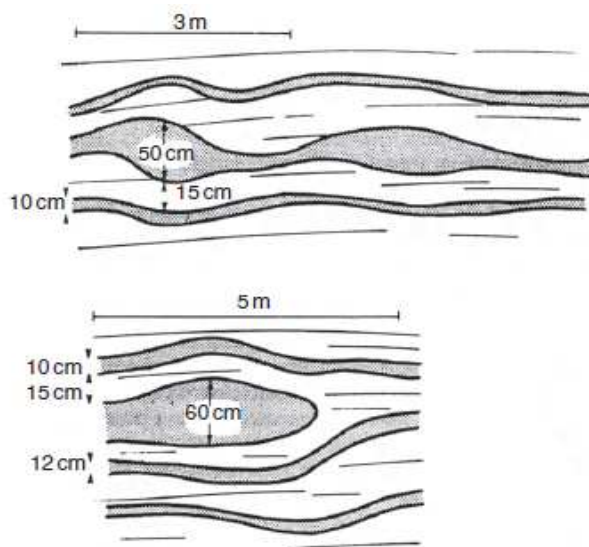
Z hlediska strukturního a texturního se pyroxenitami mohou dělit na tři hlavní skupiny:

1) *žilné pyroxenitami* – tento typ pyroxenitů se nachází uvnitř peridotitových masivů ve tvaru „pravých“ žil a žilek (jdoucích proti vrstevnatosti hostících peridotitů), či „ložních“ žil a žilek (jdoucích souběžně s vrstevnatostí hostících peridotitů) o mocnosti několika centimetrů až desítek metrů (Shervais, 1979; Wilshire et al., 1980). Vykazují velmi pestré mineralogické složení, zahrnující ortopyroxenitami, (spinel) websteritami a spinel/granátické/amfibolové klinopyroxenitami. Jsou často obohaceny o LREE, nicméně byly popsány rovněž LREE ochuzené žilné pyroxenitami (Rivalenti et al., 1995). Na rozdíl od ostatních typů mají relativně homogenní izotopické složení. Vznik těchto pyroxenitů je velice nejasnou a diskutabilní záležitostí, nicméně nejpravděpodobněji vznikají jako krystalické segregáty z migrujících magmat. Bylo zjištěno, že primární magma, ze kterého vznikaly *pyroxenitami s vysokými obsahy Al_2O_3* ,

má původ hluboko v astenosféře a není v žádném vztahu s hostíci peridotity. Typickým příkladem tohoto typu žilných pyroxenitů jsou Al-augitové žíly v masivu Balmuccia (Voshage et al., 1988). Žilné pyroxenity s nízkými obsahy Al_2O_3 jsou typické pro peridotitový masiv Ronda a s největší pravděpodobností krystalizují z HREE ochuzených, Cr obohacených (refraktorních) tavenin (Garrido a Bodinier, 1999). V konkrétním případě masivu Ronda jsou asi tyto žilné pyroxenity derivovány z magmat v subdukčních zónách (Marchesi et al., 2012). Žilné pyroxenity s nízkými obsahy Al_2O_3 jsou také velmi frekventované v některých ofiolitických harzburgitových sekvencích, např. na poloostrově Newfoundland v Kanadě.

2) „*replacive*“ pyroxenity – tyto pyroxenity se nejčastěji vyskytují jako žilné roje nebo protáhlé čočky v harzburgitech a dunitech (Garrido a Bodinier, 1999). Velikostí odpovídají pro tento typ charakteristicky se rozšiřujícím se pyroxenitickým čočkám (větším než 1 cm) až po silné websteritické čočky (do 1 m). Chemicky jsou velmi podobné komplexům popsáných z oblastí tranzitních zón v některých ofiolitických komplexech. S ohledem na další petrografická pozorování vykazují tyto pyroxenity pozdější vývoj svých sekundárních pyroxenů až po vytvoření olivínu, což je argument pro to, že tyto pyroxenity vznikaly jako jakási „druhotná náhrada“ v peridotitech díky reakci s taveninou (Kelemen et al., 1995). Vznik je tedy vysvětlován jako reakce silikátových tavenin probíhající za tlakových a teplotních podmínek blízkých solidu peridotitu (Bodinier et al., 1999). Typickým příkladem je peridotitový masiv Caussou ve východních Pyreneích, kde probíhala reakce mezi alkalickou taveninou a spinelovým peridotitem za vzniku klinopyroxenitů (Bodinier et al., 1988). Většinou bývají ochuzeny o LREE – např. zmíněný masiv Caussou a dále peridotitový masiv Jijal v severním Pákistánu (Garrido et al., 2007).

3) *deformované pyroxenity* (Obr. 6) – deformované pyroxenity jsou různorodě silná žilná tělesa a jsou velmi výrazně deformovány už během svého vývoje v plášti. Na některých místech je pro tyto pyroxenity typická převaha pyroxenitické složky nad peridotitickou (Kornprobst, 1990). Deformované pyroxenity disponují širokým mineralogickým složením zahrnující olivínické websterity a ortopyroxenity s nízkými obsahy Al_2O_3 až po spinel/granátické websterity, granátické klinopyroxenity a mafické granátické granulity s vysokými obsahy Al_2O_3 . Tento typ pyroxenitů pravděpodobně vznikal v plášti jako krystalový segregát z tavenin za vysokých tlaků (Bodinier et al., 1987, Musaka et al., 1991, Pearson et al., 1993, Takazawa et al., 1999). Na rozdíl od žilných pyroxenitů jsou deformované pyroxenity v čilém kontaktu s hostitelským peridotitem po téměř celou dobu jeho vývoje, což dokazují například výskyty peridotitových těles v západních Alpách (Shervais, 1979), které tento jev vykazují. Zde jejich vznik popisují například Sinigoj et al. (1983), Voshage et al. (1988) a dokládají, že tyto pyroxenity vznikaly jako segregáty z tavenin jejich hostících peridotitů. Stejně tak to popisují Bodinier et al. (1986) pro podobnou situaci v peridotitovém masivu Lanzo. Garrido a Bodinier (1999) dále poukazují na to, že některé pyroxenity (například z masivu Ronda) jsou silně postiženy metasomatickými procesy ještě před jejich deformací. Metasomatóza je zodpovědná za odlišnou texturu a kompletní mineralogickou a chemickou transformaci tohoto typu pyroxenitů v tomto masivu. Je ale nutno podotknout, že starší studie (např. Allegre a Turcotte, 1986) prezentují deformované pyroxenity jako jasné pozůstatky staré oceánské litosféry, která se postupně modifikuje parciálním tavením a následnými metamorfickými procesy, přičemž deformace pyroxenitů vzniká až během jejich exhumace na povrch společně s peridotity.



Obr. 6. Výskyt pyroxenitických vrstev v masivu Beni Bousera, příklad deformovaných pyroxenitů (Allegre a Turcotte, 1986).

2.2.3. Základní rozdíly mezi pyroxenity a eklogity

Eklogity a pyroxenity jsou horniny, které se dají označit jako určité „bazaltické“ prekursory. Mají mnoho společných vlastností, nicméně mají i mnoho vlastností rozdílných. Dříve se předpokládalo, že eklogity jsou výsledkem metamorfózy pyroxenitů, nicméně v průběhu dalších výzkumů se ukázalo, že je tato domněnka mylná (Gonzaga et al., 2010). Dnes je již zcela jasné, že eklogity nejsou metamorfované retrográdní pyroxenity. Eklogity se liší od granátnických pyroxenitů mineralogií a zejména chemickým složením, ale také tektonickým prostředím, vznikem a mnoha dalšími vlastnostmi.

Eklogity jsou definovány jako biminerální horniny obsahující Mg granát (pyrop) a omfacitický klinopyroxen (Hauy, 1822). Z akcesorických minerálů je v eklogitech zastoupen rutil, ortopyroxen, kyanit a křemen. Plášťové eklogity byly poprvé nalezeny jako xenolity v kimberlitu Jagersfontein (Jižní Afrika), společně s peridotity a diamantovými megakrysty (Cohen, 1879; Bonney, 1899). Existence diamantů v eklogitech již tehdy indikovala, že tyto horniny vznikaly v zemském plášti. Další studie konkrétně xenolitů prokázaly, že eklogity jsou vysokotlaké horniny, které tvoří méně než 2% kontinentálního litosférického pláště (Schulze, 1989). Přestože je však jejich zastoupení v plášti minoritní, hrají významnou roli při vývoji geodynamických a geochemických modelů v kůře a plášti, zejména těch spjatých se subdukčními procesy. Různými cestami, především terénními pracemi a experimenty v dřívějších dobách (např. Bowen, 1929), se přišlo na to, že eklogity jsou v mnoha ohledech podobné bazaltům, a tak tyto výzkumy položily základ myšlenky procesu parciálního tavení. Tento zásadní objev zase položil základ moderní experimentální petrologii, jejíž výsledky jsou v dnešních geochemických vědách absolutně nepostradatelné (např. Ringwood a Green, 1966). Přestože jsou tedy eklogity známé už po dlouhou dobu jako jedna z nejzákladnějších plášťových horninových komponent, zůstává jejich exaktní petrogenese a zejména jejich podíl v plášti stále předmětem diskuse.

Pyroxenity, které se na rozdíl od eklogitů nejčastěji vyskytují ve formě žilných těles v peridotitových masivech nebo ve formě xenolitů, však představují nejpravděpodobněji vysokotlaké kumuláty vzniklé z mafických magmat a někteří autoři (Bourdon, 1996; Hauri, 1996) předpokládají jejich vznik z

pyroxeniticko/peridotitového zdroje. Pyroxenity jsou spojeny s bazaltickým vulkanismem, s bazalty středoocéánských hřbetů (MORB) a s intradeskovým vulkanismem (Pearson a Nowell, 2004).

Hlavní rozdíly mezi pyroxenitami a eklogitami (Gonzaga et al., 2010)

Tektonické prostředí – pyroxenity jsou produkty tavenin, které vznikaly během extrakčních procesů, což zahrnuje tholeiitické taveniny z intradeskových (oceánských i kontinentálních, pyroxenity jsou spojovány zejména s bazaltickým vulkanismem středoocéánských hřbetů) prostředí a zřídka i z oblastí archaických štítů (například pyroxenity z lokality Bultfontein z Kapvaaldského kratonu, jižní Afrika), přesně jak předpověděl Irving (1980). V porovnání s eklogitami je pro pyroxenity typické to, že se vyskytují spíše tedy v intradeskových prostředích a málokdy v kratonech, zatímco eklogity se vyskytují častěji v kratonech a zejména v kolizních (subdukčních) zónách. V závislosti na tektonickém prostředí se také dá u některých zkoumaných pyroxenitů a eklogitů (např. z lokalit Kapvaaldského kratonu, dále z prostředí mimo kraton jako je Chino Valley, USA, nebo z intradeskových prostředí jak kontinentálních, tak oceánických – což jsou třeba Solomon Islands nebo např. lokalita Kakanui na Novém Zélandě) charakterizovat jejich modelové stáří; pyroxenity bývají většinou mladší (v tomto případě méně než 2,5 Ga) než eklogity (ty jsou zde naopak starší než 2,5 Ga, Gonzaga et al., 2010).

Hlavní pyroxeny, základní prvková kompozice, izotopy O a vznik – pyroxenity mají spíše homogenní minerální složení, v porovnání s eklogitami bývají Mg bohaté a chudé Al. To se projevuje vysokým Mg-číslem ($Mg \# = 100 \times Mg/[Mg+Fe]$), které je většinou vyšší než 80. Pyroxenity mají rovněž poměrně vysoké koncentrace Cr a Ni. Charakteristickým pyroxenem granátických pyroxenitů je augit-diopsid. Mohou být ochuzeny i obohaceny LREE a mají izotopické poměry O podobné plášťovým, nealterovaným peridotitům ($\delta^{18}O = 5,2-5,8$). To může poukazovat na to, že pyroxenity vznikají primárně za vysokých teplot ve velkých hloubkách v plášti (čemuž také v některých případech odpovídá majoritové složení jejich granátů) a což mimo jiné potvrzuje teorii, že pyroxenity vznikají za těchto podmínek ze silikátových tavenin, které migrují přes peridotity svrchního pláště. Naproti tomu eklogity vykazují většinou silně heterogenní minerální složení a v porovnání s pyroxenitami bývají bohaté Al a chudé Mg ($Mg \# < 80$) a jejich další prvkové složení odpovídá spíše krustálnímu složení (např. nízké obsahy Cr, Ni) a případným akrečním procesům. U eklogitů je typickým pyroxenem omfacit-diopsid. Heterogenní izotopické poměry O ($\delta^{18}O = 4,51-8,69$) u eklogitů odpovídají izotopickým poměrům u alterovaných bazaltů (Gonzaga et al., 2010). Někteří autoři se domnívají, že eklogity jsou výsledkem sekundárních procesů, kdy pravděpodobně vznikaly právě přeměnou bazaltů za vysokých teplot a tlaků. Eklogity bývají ochuzeny LREE, jejich granát má pyropové složení a velmi často vykazují výraznou pozitivní Eu a Sr anomálii.

Sr, Nd a Hf izotopy – pyroxenity (například pyroxenity z masivu Beni Bousera, nebo pyroxenity z intradeskových prostředí z lokality Malaita na Havaji) vykazují relativně homogenní složení izotopů Sr-Nd-Hf, které je podobné izotopickému složení plášťových tavenin. Naproti tomu eklogity vykazují velmi variabilní Sr-Nd-Hf složení, které je dost rozdílné od typického izotopického složení plášťových tavenin. To je přičítáno většímu stáří eklogitů, a tím pádem delšímu vývoji a většímu množství událostí, zahrnující hlavně termo-tektonické procesy, které tato izotopická složení ovlivňují (Gonzaga et al., 2010). Nicméně další zkoumání izotopického složení versus studium pyroxenitů a eklogitů je ještě ve fázi dalších pozorování a výzkumů, proto tyto informace nemohou být použity jako hlavní argumenty pro demonstraci rozdílů mezi pyroxenitami a eklogitami.

3. GEOCHEMIE RE-OS SVRCHNÍHO PLÁŠTĚ

3.1. Izotopický systém Re-Os

3.1.1. Obecná charakteristika systému Re-Os

Systém Re-Os je unikátní, poměrně nově používaný systém, který se v současné době aplikuje na řešení širokého okruhu geologických a geochemických otázek (Shirey a Walker, 1998). Systém pomáhá k pochopení a vysvětlení vývoje a složení hornin svrchního pláště, určení stáří parciálního tavení, procesů spjatých s refertilizací svrchního pláště metasomatickými taveninami/fluidy a identifikaci recyklované korové komponenty v plášťových zdrojích (Shirey a Walker, 1998). Izotopický systém Re-Os se rovněž hojně využívá v kombinaci s geochemií silně siderofilních prvků (HSE) – Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd a Au.

Izotopický systém Re-Os je založen na radioaktivní přeměně beta minus: ^{187}Re na stabilní ^{187}Os s poměrně dlouhým poločasem přeměny $4,23 \times 10^{10}$ let, což odpovídá rozpadové konstantě $1,64 \times 10^{-11}$ let. Oba prvky náleží do skupiny přechodných kovů, konkrétně do skupin VII. A a VIII. A periodické soustavy. Důvodem zvýšeného zájmu o Re-Os systém je jejich siderofilní a zároveň chalkofilní charakter. Oba prvky patří do skupiny HSE, což znamená, že přednostně vstupují do sulfidických fází a slitin kovů. Právě proto použití systému Re-Os poskytuje unikátní možnost studovat geochemický vývoj specifických hornin (peridotity, bazalty, meteority, anoxické břidlice apod.) a/nebo minerálů (sulfidy, HSE slitiny) a příp. určovat i jejich stáří, které jiné radiogenní izotopické systémy s podobným poločasem rozpadu (např. Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, Lu-Hf) neumožňují (Shirey a Walker, 1998). Kromě toho, díky rozdílné kompatibilitě Re a Os při procesu parciálního tavení (Re je středně nekompatibilní, zatímco Os je v drtivé většině silně kompatibilní) je možné detailně studovat a datovat procesy ve svrchním plášti.

Rhenium má dva přírodní izotopy: nestabilní ^{187}Re (zastoupení 37,40%) a stabilní ^{185}Re (zastoupení 62,02%), bývá často obsaženo v sulfidech (zejména v molybdenitech) a v minerálech prvků vzácných zemin. Patří do skupiny přechodných kovů. Rhenium má oxidační stavy od -1 do +7, v přírodě převládají stavy +4 a +7 (Shirey a Walker, 1996).

Osmium patří do skupiny platinových kovů (PGE), má siderofilní povahu a často tvoří přírodní slitiny s iridiem a dalšími platinoidy. V přírodě má 7 stabilních izotopů: ^{184}Os (0,0177%), ^{186}Os (1,593%), ^{187}Os (1,513%), ^{188}Os (13,29%), ^{189}Os (16,22%), ^{190}Os (26,38%), a ^{192}Os (40,98%), z nichž izotopy ^{186}Os a ^{187}Os jsou produkty radioaktivní přeměny rozpadu (izotop ^{186}Os jako produkt alfa přeměny izotopu ^{190}Pt). Osmium má oxidační stavy od 0 do +8, v přírodě převládají stavy +3, +4, a 0.

3.1.2. Průměrné chondritické složení a základní terminologie

První studie, které zkoumaly izotopické složení Os v chondritech, vycházely z předpokladu, že právě tyto horniny mají velmi podobné izotopické složení $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ jako zemský svrchní plášť (Allegre a Luck, 1980; Luck et al., 1980; Walker a Morgan, 1989). Tento poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ byl v chondritických meteoritech definován na 0,12700 (Luck a Allegre, 1983; Walker a Morgan, 1989). Pozdější studie však ukázaly, že C1 chondrity jsou v průměru o 1% méně radiogenní, zatímco ty obyčejné a enstatitem bohaté jsou o 2% více radiogenní. Průměrná hodnota poměru $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ v chondritech byla určena na 0,40186 (Shirey a Walker, 1998). Zemský plášť obsahuje pouze cca 0,5% obsahu Re-Os v chondritech, což je důsledek separace Re-Os do zemského jádra díky jejich silně siderofilnímu charakteru. Nicméně zemský plášť obsahuje stále vyšší koncentrace Re-Os než vyplývá na základě jejich distribučních koeficientů. Tento rozdíl je nejčastěji vysvětlován dopadem velkého tělesa

chondritického složení na Zemi již po vytvoření jádra (tzv. „late veneer“ hypotéza). Frakcionace Re a Os ve svrchním pláští je způsobena převážně silně kompatibilním chováním Os a naopak mírně nekompatibilním chováním Re během parciálního tavení. Díky tomu je zemská kůra v porovnání s pláštěm extrémně ochuzena o Os a naopak obohacena o Re. Esser a Turekian (1993) stanovili poměr $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ pro zemskou kůru na ~50. Typické koncentrace Re, Os a $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ v různých pozemských a kosmických materiálech jsou ovšem velmi variabilní (Tab. 1). Navíc vzhledem k výrazné separaci Re a Os během parciálního tavení dochází v kůře k obohacení radiogenním ^{187}Os (vznikající rozpadem Re). Proto jsou obsahy Os a jeho izotopické poměry důležitým petrogenetickým indikátorem. Zvolený způsob, jakým se obsah ^{187}Os stanovoval v minulosti, se postupně vyvíjel. Dřívější studie (např. Herr et al., 1961) uvádí poměr $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ – tzn. normalizaci na ^{186}Os . To bylo z důvodu, že chondrity a průměrné složení svrchního pláště vykazují hodnoty tohoto poměru blízko 1 a tak se stalo používání tohoto poměru konvenčním, a to i navzdory tomu, že na hmotovém spektrometru se měřil poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (^{188}Os má v přírodě mnohem vyšší zastoupení). Následně se naměřené poměry přepočítávaly za předpokladu konstantního poměru $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ (často citované jako 0,1203). Nicméně se vzrůstající přesností a počtem analýz provedených na železných meteoritech, Pt-rudách a některých bazaltech se projevila výrazná variabilita obsahu ^{186}Os v přírodě, což je dáno tím, že ^{186}Os vzniká přeměnou izotopu ^{190}Pt . Proto se v současné době uvádějí poměry $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Shirey a Walker, 1998).

Tab. 1. Koncentrace Re, Os a poměr $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ v pozemských a kosmických materiálech a minerálech (Shirey a Walker, 1998).

	Re (ng/g)	Os (ng/g)	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$
Chondrity			
Allende	63,23	773,9	0,3935
O, C, E	42,3-96,96	417,9-1048	0,3731-0,4779
Železa			
IIAB	0,778-4,816	8,808-65,740	0,3526-0,9396
Zemský plášť			
fertilní	0,25-0,30	2,8-3,4	0,401
ochuzený	0,051-0,135	0,8-9	0,6-1
Komatiit	0,5-1,5	0,5-6	1-6
Bazalty	0,5-2	0,001-0,05	100-5,000
středoocéánských hřbetů (MORB)			
Bazalty oceánských ostrovů (OIB)	0,1-1	0,01-0,5	20-3,000
Kontinentální kůra	< 1	< 0,05	50
Pelagické sedimenty	0,076-1,49		
Černé břidlice	517	2,46	18,780
Minerály			
Chromit	0,22-0,64	13-67	0,02-0,2
Molybdenit	0,7-160 ppm	radiogenic	very high
Sulfid			
<i>E-typ</i>	52-357	4,7-122	5,2-104
<i>P-typ</i>	300-2,551	6,000-10,000	0,24-2,0

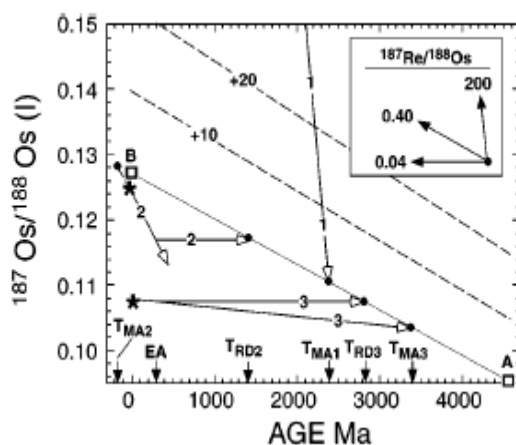
Základní terminologie

$\gamma Os(t)$ – jedná se o procentuální rozdíl mezi izotopickým složením vzorku a průměrným chondritickým složením pro určitý čas. Pokud má vzorek pozitivní hodnotu γOs , jedná se o vzorek obohacený neboli radiogenní a poukazuje to na dlouhodobě zvýšený poměr $^{187}Re/^{188}Os$. Pokud má vzorek negativní hodnotu γOs , znamená to, že je ochuzený neboli neradiogenní, a je charakterizován dlouhodobě sníženým poměrem $^{187}Re/^{188}Os$. Výpočet hodnoty γOs vypadá následovně:

$$\gamma Os(t) = \left(\left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os}_{\text{vzorek}(t)} \right) / \left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os}_{\text{chondrit}(t)} \right) - 1 \right) \times 100$$

T_{MA} modelové stáří – doba oddělení určitého materiálu od pláště, jehož izotopický vývoj se odvíjí z původního chondritického materiálu (trajektorie A-B v Obr. 7). Chondritický vývoj je počítán z materiálů vzniklých v rané době vývoje Sluneční soustavy (např. železa skupiny IIIA s $^{187}Os/^{188}Os = 0,09531$) po průměrné chondritické složení dnešního dne. Po započítání těchto parametrů je průměrný poměr $^{187}Re/^{188}Os$ 0,40186.

T_{RD} modelové stáří (tzv. Rhenium-stáří parciálního tavení) – je to čas, kdy došlo ve svrchním pláští k parciálnímu tavení a v jeho důsledku o ochuzení o Re. Výsledné stáří se ještě navíc opravuje o příp. nabohacení dané horniny o Re v důsledku metasomatózy nebo, v příp. plášťových xenolitů, přínosu Re hostitelským bazaltem/kimberlitem. Tento pojem se tedy používá zejména pro peridotity svrchního pláště, které jsou postiženy různým stupněm parciálního tavení.



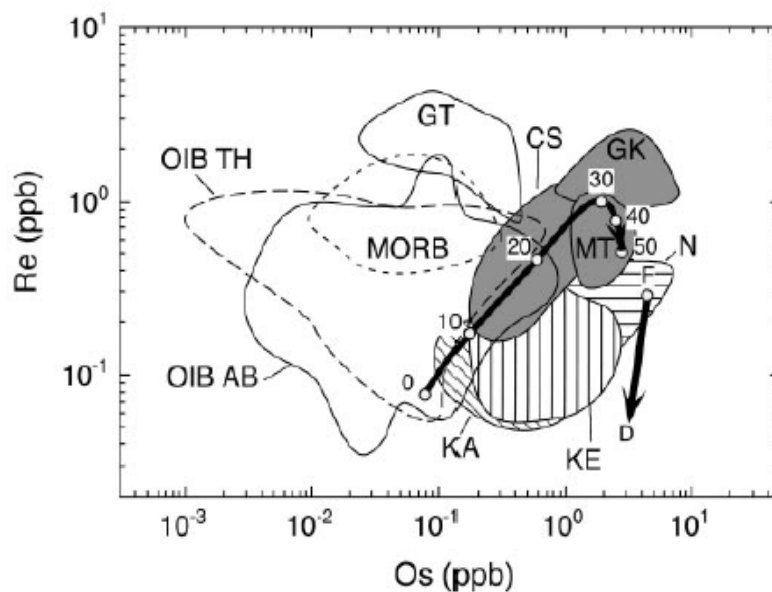
Obr. 7. Grafické znázornění T_{MA} a T_{RD} . Plná čára zobrazuje plášťový vývoj v porovnání s průměrným chondritickým složením, mezi meteoritem typu IIIA s iniciálními poměry $^{187}Os/^{188}Os$ 0,09531 v době před 4,558 Ma (A) a průměrným chondritem s poměrem $^{187}Os/^{188}Os$ 0,1270 dnes (B). Dále jsou v grafu vyznačeny tři scénáře modelového stáří Os. V případě 1 – zde se jedná o horninu s vysokým poměrem $^{187}Re/^{188}Os$, například o bazalt nebo eklogit, jejichž T_{MA} je 2,4 Ga (T_{MA1}). Příklad 2 ilustruje ochuzený peridotit, jehož vulkanická erupce byla stanovena na 0,3 Ga, a kdy se Re přidalo z hostícího magmatu. Příklad 3 ukazuje příklad ochuzeného peridotitu, který nemá téměř žádné Re z hostícího magmatu (Shirey a Walker, 1998).

3.2. Chování Re-Os při parciálním tavení a krystalizaci

Koncentrace Re a Os v plášti, konkrétně ve spinelovém lherzolitu určil Morgan (1986) na $0,260 \pm 0,001$ ppb a $3,1 \pm 0,3$ ppb, kdy tyto obsahy samozřejmě mohou kolísat v xenolitech v závislosti na míře ochuzení. Morgan (1986) experimentálně zkoumal, jakou souvislost má stupeň ochuzení v porovnání s obsahy Mg a poměry Mg/Si, Al/Si, Ca/Si a přišel na to, že obsahy Re v xenolitech jsou nepřímo úměrné obsahům Mg a přímo úměrné obsahům Se, S a Au. Zjistil také, že obsahy Os kolísají v závislosti na stupni ochuzení pláště (od 3,3 až po 3,8 ppb). To indikuje celkově lehce nekompatibilní chování Re a kompatibilní chování Os během parciálního tavení. Další studie bazaltů a komatiitů (Hertogen et al., 1980, Walker et al., 1988) navíc potvrdily, že frakcionace Re-Os při parciálním tavení je plně kontrolována sulfidy a/nebo slitinami HSE-kovů a jejich rozpustností v taveninách. Osmium patří do tzv. Ir-skupiny platinových kovů (I-PGE – Os, Ir, Ru), které se vyznačují podobným geochemickým chováním. Rhenium je naopak tranzitní kov, který se chová podobně jako prvky tzv. Pt-skupiny platinových kovů (P-PGE – Pt, Pd). Studie obsahů PGE kovů v silikátech a petrografie sulfidů v plášťových horninách ukázaly, že hlavní frakce Os v plášti se nachází v intergranulárních sulfidech, které také obsahují 60-80% Au, Pd, a Ir (Keays et al., 1980; Mitchell a Keays, 1981). Přímé analýzy sulfidů v lherzolitech (konkrétně se jedná o sulfidy v lherzolitech z lokality Kilbourne Hole, Nové Mexiko) prokázaly, že koncentrace Os zde kolísají od 3,5 do 11 ppm a mohou představovat až 80-96% celkového obsahu Os v lherzolitech (Morgan a Baedeker, 1983; Hart a Ravizza, 1996). Podobné koncentrace Os byly pozorovány v peridotitických sulfidických inkluzích v diamantech (Pearson et al., 1996). Experimenty bylo dále zjištěno, že přestože olivín představuje nejhojnější minerál v plášti, koncentrace Os je v nich velice nízká a rozhodně tedy nejsou hlavními nositeli Os v plášti (Harvey et al., 2010). Obsahy síry v nealterovaných peridotitech přímo souvisí s obsahy síry v sulfidech, navíc je zřejmý vztah Re a S v peridotitech, který potvrdil Morgan (1986), který předpověděl, že Re je významně koncentrováno v sulfidech svrchního pláště. To bylo potvrzeno in-situ analýzou sulfidů, které ovšem rovněž poukázaly na fakt, že obsahy Re v sulfidech uvnitř diamantů z xenolitů peridotitů v kimberlitech jsou o něco vyšší (0,3-2,5 ppm; Pearson et al., 1997).

Parciální tavení představuje jeden z nejdůležitějších procesů frakcionace HSE. Osmium, stejně jako Ir a Ru (I-PGE), se chovají převážně silně kompatibilně během procesu plášťového tavení (např. Pearson et al., 2004; Puchtel et al., 2004). Naopak P-PGE skupina a spolu s ní i Re se chová nekompatibilně během plášťového tavení a toto nekompatibilní chování se zvyrazňuje zejména při vyšších stupních tavení (např. Lorand et al., 1999; Pearson et al., 2004). Tento fakt demonstruje například to, že ložiska PGE vázaná na mafické až ultramafické lávy mají typicky velmi nízké obsahy I-PGE a Ni v porovnání s obsahy P-PGE a Cu, jejichž obsahy jsou v těchto lávách vyšší (Shirey a Walker, 1998). Rhenium se navíc chová ještě méně kompatibilně než P-PGE a disponuje širokou škálou chování během vývoje mafických/ultramafických magmat, což zahrnuje lehce kompatibilní až silně nekompatibilní chování v závislosti na stupni tavení. Tato závislost je patrná z Obr. 8., kde zatímco různé vulkanické horniny mají nižší obsahy Os než plášťové peridotity, což dokazuje výraznou a jasnou kompatibilitu Os, obsahy Re jsou značně variabilní. To je například vidět u OIB (bazalty oceánských ostrovů) tholeiitů a OIB alkalických bazaltů, které vznikají při různých stupních tavení a kde se obsahy Re značně překrývají (Widom et al., 1997). Klíčovou roli v chování Re tedy hraje právě míra parciálního tavení. Tato situace je patrná a dá se vysvětlit na příkladu komatiitů z lokality Gorgona (Kolumbie) a Munro Township (Ontario, USA), u kterých se předpokládá vysoký stupeň parciálního tavení (přibližně 30-40%) a nejlépe tedy charakterizují zdrojový materiál. Tyto komatiity mají obsahy Re stejně vysoké nebo i mnohem vyšší než většina vulkanických hornin, což poukazuje na jasně silně nekompatibilní chování Re. Podobné je to při porovnání obsahů Re v OIB a MORB bazaltech, kdy obsahy Re v MORB bazaltech jsou vyšší než obsahy Re v OIB bazaltech. Celkově se dá tedy shrnout, že při nižší

míře plášťového tavení se Re chová mírně kompatibilně, zatímco při vyšší míře se Re chová nekompatibilně (Shirey a Walker, 1998). Pro toto chování zcela určitě hraje významnou roli chování různých typů sulfidů, které koncentrují Re, při různém stupni tavení. Rhenium je často koncentrováno v Cu-bohatých sulfidech, které mají nízký bod tavení a snadněji tak dochází k jejich roztavení i při nízkých stupních parciálního tavení. Další důležité faktory, které kontrolují chování a distribuci sulfidů během parciálního tavení, jsou následující: 1) rozpustnost sulfidů v tavenině v závislosti na stupni tavení, 2) původní obsah sulfidů, který reflektuje původní obsah sulfidů v plášti a 3) výskyt sulfidů (inkluze v silikátech vs. intergranulární zrna). První faktor zkoumaly mnohé experimentální studie (např. Naldrett, 1989; Poulson a Ohmoto, 1990) a bylo zjištěno, že rozpustnost sulfidů v závislosti na parciálním tavení je přímo úměrná teplotě a obsahu FeO v tavenině (Wallace a Carmichael, 1992). Další studie sulfidů vulkanických hornin prokázaly, že například komatiity neobsahují sulfidy, zatímco bazalty ano. To je dáno tím, že při velmi vysokých stupních plášť nezanechává žádné sulfidy, zatímco při nižších stupních ano (Keays, 1995). Zbylé dva faktory ještě nejsou příliš prozkoumané a jsou předmětem dalších studií.



Obr. 8. Obsahy Re a Os v ppb ve vulkanických horninách (Roy- Barman a Allegre, 1996) v porovnání s modelem plášťového tavení (tzv. „melting model“) a obsahy Re a Os v xenolitech (Morgan, 1986). Vzorky z hornin oceánských bazaltů jsou zobrazeny ve světlých polích, bazalty a komatiity jsou v šedých polích, kratonické pikrity jsou v proužkovaných polích. OIB TH jsou tholeiity bazaltů ostrovních oblouků, OIB AB jsou alkalické bazalty ostrovních oblouků, MORB jsou bazalty středooceánských hřbetů, GT jsou tholeiity z oblasti Gorgona, Kolumbie, CS jsou bazaltické komatiity z lokality Cape Smith, MT jsou komatiity z lokality Munro Township, GK jsou komatiity z lokality Gorgona, N jsou pikrity z oblasti Norilsk, KE pak Keweenawanské pikrity a KA jsou pikrity z oblasti Karoo (Hertogen et al., 1980; Morgan 1986; Walker et al., 1988; Martin, 1991; Roy- Barman a Allegre, 1994; Shirey a Walker, 1995; Horan et al., 1995; Widom a Shirey, 1996).

Během diferenciac primárních plášťových magmat hrají při redistribuci Re a Os důležitou roli Fe-Ni sulfidy, oxidy (chromity, magnetity) a silikáty. I zde je výrazná kompatibilita/nekompatibilita Os a Re. V momentě, kdy je prvotní sulfidická složka během plášťového tavení oddělena od magmatu, výrazně klesají obsahy Os ve výsledném magmatu, což je samozřejmě dáno jeho kompatibilitou (Roy-Barman et al., 1997). Při studiu tohoto procesu mohou být nápomocné i různé stopové prvky, které kopírují chování Os, případně Re, během plášťových procesů; u Os je to například výše zmíněné Ir. Většina mafických a ultramafických tavenin se tedy vyznačuje výrazně nižšími obsahy Os než je v plášťovém zdroji, ale obsahy Re se mohou navzájem překrývat. Obsahy Re výrazněji závisí na celkovém distribučním koeficientu Re během plášťového tavení, na míře plášťového tavení a na přítomnosti Re bohatých horniny v plášti (např. eklogity, pyroxenity). Během krystalizace se následně obsahy Os

v tavenině také výrazně snižují, což je výsledkem separace chromitu, olivínu a sulfidů. Nicméně chování Re není během krystalizace zdaleka tak předvídatelné. Obsahy Re v tavenině vzrůstají, pokud dochází k frakcionaci olivínu, chromitu nebo pyroxenu z taveniny a naopak klesají (ale ne tak rapidně jako Os) při oddělení sulfidové taveniny nebo krystalizaci sulfidů (Shirey a Walker, 1998).

3.3. Geochemie Re-Os a silně siderofilních prvků (HSE) plášťových pyroxenitů

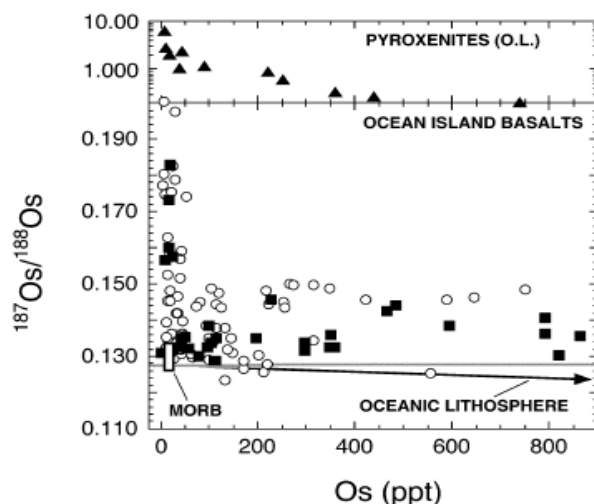
Plášťové pyroxenity demonstrují geochemickou heterogenitu svrchního pláště. Variabilita a heterogenita svrchního pláště je známá už z dávnějších dob, a to od prvního srovnávání izotopických dat Sr a Pb (Sun a Hanson, 1989). Výsledkem bylo společně s geologickým kontextem a výše zmíněným izotopickým složením systematické rozdělení svrchního pláště na čtyři základní geochemické rezervoáry (jedné ochuzené a tří obohacených, Zindler a Hart, 1986):

1) *ochuzená část pláště* – depleted MORB mantle (**DMM**) – se vyznačuje nízkými poměry $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ a nízkými $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a vysokými poměry $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Průměrný poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ je 0,125 a hodnota γ Os je -1,9. Tato část pláště je pravděpodobně zdrojem MORB bazaltů.

2) *obohacená část pláště* – high μ (**HIMU**) – je charakterizována vysokými poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, nízkými poměry $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, a vysokými poměry $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Průměrný poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ je 0,150 a hodnota γ Os je + 18,1. Tato část pláště představuje polohy s recyklovanou oceánickou kůrou.

3) *obohacený plášť I* – enriched mantle I (**EMI**) – se vyznačuje nízkými poměry $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, nízkými $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, a vysokými poměry $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Průměrný poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ je 0,152 a hodnota γ Os je +19,7. Jedná se pravděpodobně o metasomatizovanou část pláště, která je silně spjatá se subdukčními procesy.

4) *obohacený plášť II* – enriched mantle (**EMII**) – je charakterizován vysokými poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, a poměry $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ jsou podobné jako u EMI, přičemž poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ je 0,136 a hodnota γ Os je +7,1. Tato část obohaceného pláště představuje pravděpodobně recyklovanou část svrchní kontinentální kůry (White, 1985, Zindler a Hart, 1986).



Obr. 9. Variace v $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ a obsahu Os v ppt pro OIB bazalty a pyroxenity v orogenních peridotitech (Reisberg et al., 1991, Roy-Barman et al., 1996, Kumar et al., 1996). Bílá kolečka představují symboly pro alkalické bazalty, černá tholeiity; důležité je si uvědomit nízké koncentrace Os pro bazalty a pyroxenity. Pro pyroxenity je tento trend zřejmý díky radioaktivní přeměně ^{187}Re , stáří, a inverzní korelaci Re/Os s Os (van Acken et al., 2010, Roy-Barman, 1996, Kumar et al., 1996).

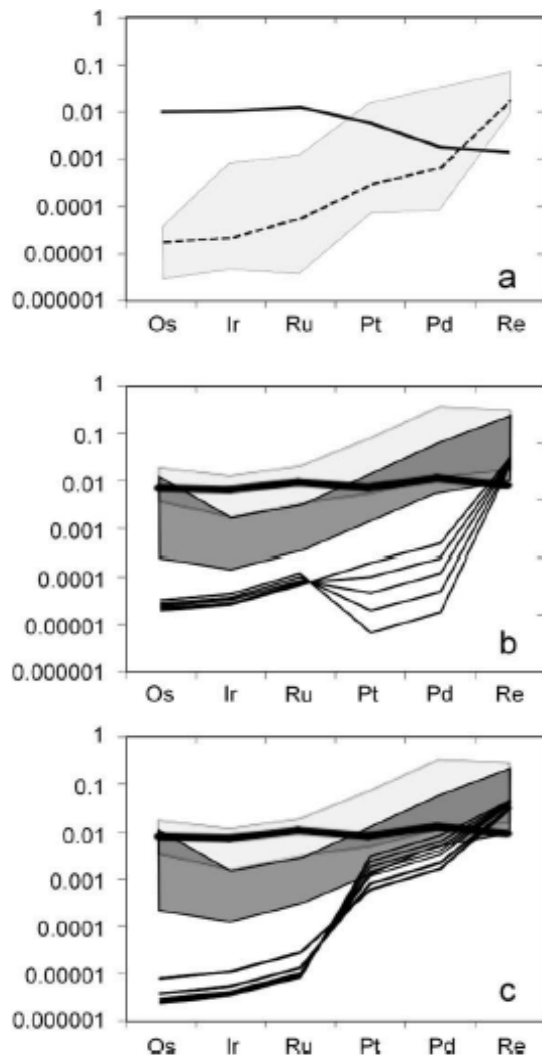
Pyroxenity se vyskytují nejčastěji jako žíly v peridotitových masivech, dále pak v ofiolitových komplexech a také v plášťových xenolitech (viz kapitola 2.2) Pyroxenity a jejich hostitelské peridotity vykazují geochemicky ochuzený charakter, a tím pádem se pro ně předpokládá většinou vznik z *ochuzené části pláště*. Většinou jsou ochuzeny LREE, stejně tak jako HREE (Garrido a Bodinier, 1999). Iniciální poměry $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ u pyroxenitů se překrývají s týmiž poměry u plášťových peridotitů, a navíc je pro ně charakteristická široká škála hodnot těchto poměrů, přičemž nebývá výjimkou, že se i tyto hodnoty překrývají. Z toho plyne, že právě díky těmto velmi rozsáhlým podobnostem poskytují nekompatibilní stopové prvky a tradiční izotopické systémy pouze omezená a nepřesná data o důležitých procesech (hlavně vzniku) pyroxenitů (van Acken et al., 2010). Avšak právě díky systému Re-Os, který je v tomto případě mnohem perspektivnější, a který kombinuje chalkofilní a siderofilní chování HSE prvků a dlouhý poločas rozpadu systému Re-Os, lze přesněji popsat vznik a vývoj pyroxenitů. V podmínkách svrchního pláště vykazují prvky HSE chalkofilní charakter a široké spektrum kompatibility během procesu plášťového tavení. Jak již bylo výše zmíněno, Ir, Os a Ru jsou silně kompatibilní v přítomnosti sulfidů, zatímco Pd a Pt se chovají nekompatibilně a Re je ve většině případů lehce nekompatibilní (Morgan a Lovering, 1967; Morgan et al., 1981). Peridotity představují v drtivé většině případů rezidua po parciálním tavení a tím pádem často vykazují ochuzení o Re, Pd a Pt, zatímco plášťové taveniny (bazalty) jsou často o tyto prvky obohaceny ve srovnání s Os, Ir a Ru (Bezos et al., 2005; Dale et al., 2008). Vzhledem k velkým rozdílům v chování během parciálního tavení mezi Re a Os, vykazují plášťové taveniny vysoký poměr Re/Os a radiogenní $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, zatímco plášťová rezidua mají neradiogenní $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (viz např. Obr. 9). Široká škála rozdílů v izotopickém složení Os a zastoupení prvků HSE mezi taveninou a reziduem tedy pomáhá k vysvětlení vzniku pyroxenitů a také k lepšímu pochopení interakcí mezi horninou a taveninou v zemském plášti (van Acken et al., 2010).

Na příkladu poloh spinelových pyroxenitů (websterity, klinopyroxenity) v lherzolitech **masivu Totalp** (Švýcarské Alpy, východní Švýcarsko), lze vysledovat určité zákonitosti a modely chování prvků HSE (Obr. 10). Pyroxenity se vyznačují silnou frakcionací prvků HSE, a vykazují vysoké koncentrace PPGE a Re a naopak nízké koncentrace I-PGE (van Acken et al., 2010). Vzhledem k tomu připadají v úvahu dvě varianty vzniku pyroxenitů: 1) vznik parciálním tavením, kdy pyroxenity představují rezidua staré oceánické kůry (Dick a Sinton, 1979; Polvé a Allegre, 1980; Allegre a Turcotte, 1986), 2) pyroxenity představují kumuláty, které vznikly jako produkty interakce mezi ochuzeným plášťovým peridotitem a mafickou taveninou (Obata, 1980; Sinigoi, 1983; Takazawa, 1999). Pro první domněnku hovoří obecně vysoký poměr Re/Os, pro tu druhou, která je pravděpodobnější, právě prvkové složení (vysoké obsahy Pd, Pt a Re a nízké obsahy hlavně Os a Ir) a celková frakcionace HSE prvků. Websterity a klinopyroxenity vykazují velmi rozdílné koncentrace HSE (Obr. 11) a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$:

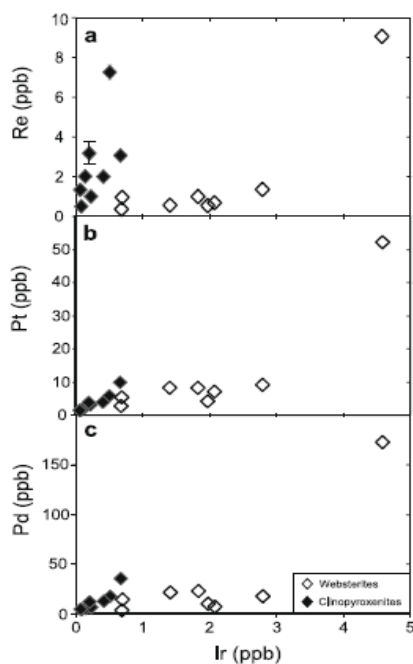
Websterity (*pyroxenity s vysokým obsahem Al_2O_3*) – mají chondritické až suprachondritické hodnoty γ Os (-2 až +27), obsahy I-PGE jsou nižší v porovnání s peridotity, ale jejich poměry Pt/Ir, Ru/Ir jsou s těmi peridotitickými podobné, kdežto poměry Pt/Ir, Pd/Ir a Re/Ir jsou vyšší. Tato fakta poukazují na to, že websterity krystalizovaly o něco dříve a obsahují více reziduální taveniny. Pravděpodobně zde došlo k míchání dvou tavenin: websterity jsou tedy kumuláty vzniklé při reakci mafické taveniny s malým množstvím taveniny peridotitické – což právě demonstruje složení a poměry HSE prvků v sulfidech websteritů (van Acken et al., 2010). U klinopyroxenitů je situace poněkud odlišná.

Klinopyroxenity (*pyroxenity s vysokým obsahem Al_2O_3*) jsou charakterizovány vysoce radiogenními poměry $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, s hodnotami γ Os od +20 do +1700. Variace v γ Os vs. obsahy Al – v klinopyroxenitech a websteritech je zřejmý na Obr. 10. Složení HSE prvků v sulfidech klinopyroxenitů je podobné jako u bazaltů a stejně jako u bazaltů je zde patrné výrazné ochuzení Os, Ir a Ru (podobně jako u websteritů), mají ale vyšší poměry Pt/Ir, Pd/Ir a Re/Ir. Na rozdíl od websteritů

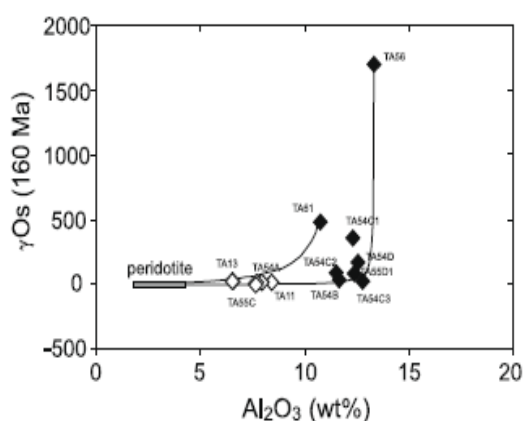
neobsahují žádnou komponentu derivovanou z peridotitů. Navíc v souladu s obsahy HSE je jasné, že tyto klinopyroxenity pravděpodobně vznikly během více epizod pouze z mafických tavenin. Tyto taveniny mají patrně původ v sublitosférickém plášti, pro který jsou charakteristické vysoké poměry Pd/Ir, Pt/Ir a Re/Os a vysoce radiogenní poměry $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. V tomto případě je možné, že tyto původní mafické taveniny vznikaly v astenosféře parciálním tavením subdukované staré oceánické kůry (van Acken et al., 2010).



Obr. 10. a) Typické obsahy HSE pro horniny středoocéánských hřbetů (přerušovaná čára, Pearson et al., 2004), pro ochuzené peridotity (plná čára, Luet et al., 2007), a MORB složení (šedá část, Schiano, 1997; Dale et al., 2007; Gannoun et al., 2007), přičemž ochuzený peridotit obsahuje 4,5 ppb Os, 4,5 ppb Ir, 8 ppb Ru, 4 ppb Pt, 1 ppb Pd a 0,05 ppb Re. Složení HSE u bazaltů typu MORB zahrnuje průměrně 0,008 ppb Os, 0,01 ppb Ir, 0,04 ppb Ru, 0,3 ppb Pt, 0,5 ppb Pd, 1 ppb Re. Obrázek b) znázorňuje složení reziduí podle míry parciálního tavení (1-50%) subdukovaného MORB bazaltu. Obrázek c) zobrazuje korespondující taveniny, přičemž data jsou převzata ze studie Shawa (1970). Tenká plná čára znázorňuje v b) a c) složení primitivního pláště (Becker et al., 2006). Světle šedá pole v b) a c) znázorňují složení websteritů z lokality Totalp a tmavě šedá pole pak klinopyroxenity z lokality Totalp (van Acken et al., 2010).



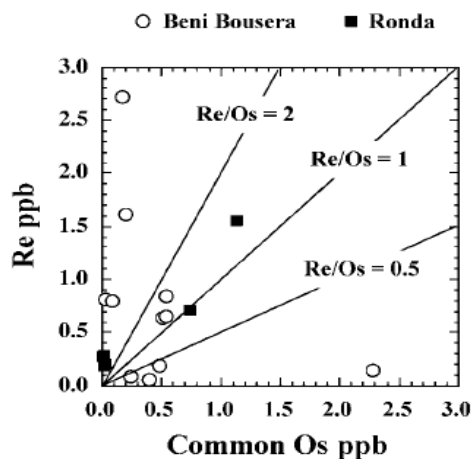
Obr. 11. Graf znázorňující obsahy Re, Pt a Pd (vše v ppb), kdy bílé čtverečky představují websterity a černé klinopyroxenity (van Acken, 2010)



Obr. 12. Graf závislosti obsahů Al_2O_3 (klinopyroxenity vs. websterity) a hodnoty γOs . Klinopyroxenity znázorňují černé čtverečky, bílé websterity (van Acken et al., 2010).

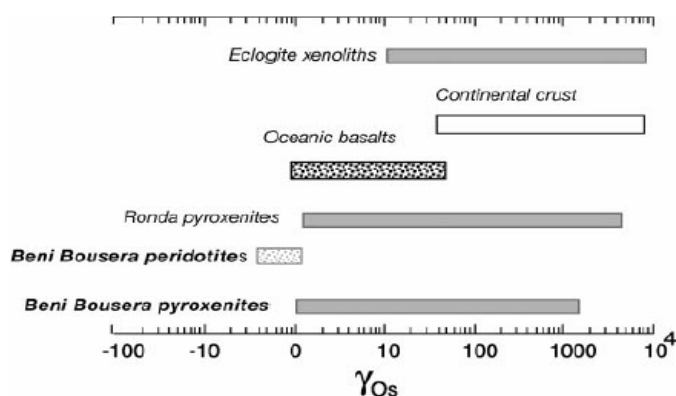
Dalším příkladem studovaného ultramafického tělesa, na kterém lze demonstrovat různé zákonitosti je peridotitový **masiv Beni Bousera** (Rif Mountains, severní Maroko), který obsahuje pyroxenitické vrstvy (až 1-9 % celkového objemu peridotitového tělesa (Pearson a Nowell, 2004). Konkrétně se jedná o klinopyroxenity, websterity a méně pak ortopyroxenity. Toto ultramafické těleso má stejnou genezi a následný vývoj jako ultramafické těleso (a jeho pyroxenity) Ronda (severní Španělsko), protože vznikly pravděpodobně za stejných procesů ze stejného plášťového zdroje a mají stejnou geologickou historii. Tyto pyroxenity mají zonální charakter a relativně homogenní mineralogii (Kornprobst, 1969; Pearson et al., 1993). Tato zonalita je vysvětlována kombinací vysokotlaké frakční krystalizace uvnitř magmatických žil a reakcí taveniny s okolním peridotitem, kdy mafická pyroxenitická tavenina díky své silikátové povaze reaguje s peridotity (Yaxley et al., 1998). Migrace pyroxenitové taveniny do peridotitické, jejich mísení a následná reakce se projeví na složení výsledných pyroxenitů. Pyroxenity Beni Bousera mají velmi variabilní koncentrace Os pohybující se

mezi 0,2 a 0,6 ppb. Některé pyroxenity však mají koncentrace mnohem vyšší (až 2,2 ppb), avšak tyto vysoké obsahy jsou v přímé souvislosti s neradiogenní izotopickým složením Os, která je v tomto případě spíše výjimečné. Obsahy Re, a tím pádem poměr Re/Os je velmi variabilní (Obr. 13). Nejnižší hodnota dosahuje 0,05 ppb (nižší než většina bazaltů, Shirey a Walker, 1998), přičemž nejvyšší hodnota je až 2,73 ppb, což je zase extrémně vysoká hodnota i pro typicky magmatické horniny. Zvýšené obsahy Re jsou typické pro většinu pyroxenitů, nejen pro ty z masivu Beni Bousera. Vysoké koncentrace vykazují rovněž pyroxenity z peridotitového masivu Horoman - 3,5 ppb (Saal et al., 2001), a extrémně vysoké koncentrace Re obsahoval i separát granátu z pyroxenitu z lokality Lherz (Roy-Barman, 1996). To by mohlo potvrzovat teorii, že Re se může ve vysokých množstvích koncentrovat v granátu (Righter a Hauri, 1998). Na druhou stranu jsou obsahy Re v některých granátech pyroxenitů velmi nízké, a nekorelují s obsahy Yb, které občas chování Re může kopírovat (Pearson a Nowell, 2004). Pyroxenity Beni Bousera obecně vykazují velmi radiogenní složení $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (až 0.83), a to zejména v porovnání s peridotity, jak je vidět na Obr. 14 (Reisberg et al., 1991; Roy-Barman et al., 1996). Vysoké hodnoty $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ jsou více radiogenní než současné, nekontaminované bazalty (Hauri a Hart, 1993; Marcantonio et al., 1993; Widom a Shirey, 1996).



Obr. 13. Koncentrace Re vs. Os (neradiogenní) v pyroxenitech z lokality Beni Bousera (Pearson a Nowell, 2004) a Ronda (Reisberg et al., 1991).

Pyroxenity z peridotitového masivu **Beni Bousera** byly také datovány metodou Re-Os, která se na rozdíl od metody Lu-Hf ukázala jako účinnější, protože zde nedocházelo k výrazným frakcionacím. Metodou Re-Os bylo určeno stáří vzniku peridotitického tělesa a pyroxenitických vrstev na 1,4 Ga. Jednalo se pravděpodobně o událost, kdy během parciálního tavení došlo k vytvoření peridotitového tělesa z hlubší oblasti pláště do oblasti ochuzeného litosférického pláště, kde peridotity vykazují vysoce radiogenní složení Hf, což je charakteristické právě pro starý litosférický plášť (Pearson et al., 2003; Pearson a Nowell, 2004). Pyroxenitické taveniny pronikly do tohoto peridotitického tělesa během této události. Díky zjištění stáří pyroxenitů a díky petrologickým podobnostem masivu Beni Bousera s masivem Ronda (kde bylo stáří pyroxenitů zjištěno na 1,3 Ga, Reisberg a Lorand, 1995; Reisberg et al., 1989), byla peridotitová tělesa nejspíš derivována z litosférického pláště s významným příspěvkem astenosférické taveniny před 1,3-1,4 Ga let a poté byla obě tělesa vyzdvižena, přemístěna a jako dvě geologické jednotky před 22 Ma let zapracována do zemské kůry (Pearson a Nowell, 2004).



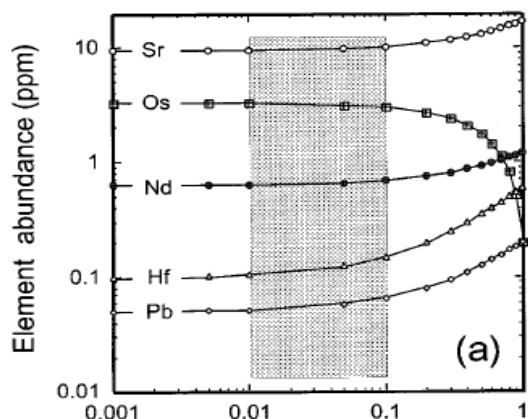
Obr. 14. Graf znázorňující spektrum izotopického složení Os, vyjádřené v γ_{Os} v pyroxenitech lokality Beni Bousera v porovnání s jejich hostícími peridotitami a pyroxenitami z peridotitického masivu Ronda (Reisberg et al., 1991) a nekontaminovanými OIBy (Pearson a Nowell, 2004).

Dřívější studie masivu Beni Bousera předpokládaly různorodý vznik pyroxenitických vrstev (Kornprobst, 1969; Polvé a Allegre, 1980; Allegre a Turcotte, 1986; Kumar et al., 1996). Pokud by byly pyroxenity relikty staré oceánické kůry, která je ztenčená díky plášťové konvekci a difuzi (Allegre a Turcotte, 1986), byla by zde přímá souvislost mezi vzrůstajícím stářím pyroxenitů a zmenšující se tloušťkou pyroxenitických vrstev. Nicméně vzhledem k tomu, že tato souvislost nebyla prokázána, nelze tento model vzniku potvrdit, spíše se předpokládá to, že pyroxenity vznikaly jako vysokotlaké kumuláty (Pearson a Nowell, 2004). Další možnost je, že některé pyroxenity mohly vzniknout derivací z recyklovaného oceánického krystalního protolitu, čemuž by i odpovídaly anomální izotopická data S a O (Pearson et al., 1991, 1993). Relativně vysoké obsahy Os a nízké obsahy Re pak vyvracejí teorii, že pyroxenity vznikaly metamorfózou MORB bazaltů (Roy-Barman, 1996). Jak již bylo řečeno, masiv Beni Bousera vznikl buď z litosférického pláště před 1,3 Ga let, nebo jako fragment staré oceánické kůry (Pearson a Nowell, 2004). Pravděpodobnější je první varianta, pro kterou hovoří tyto poznatky:

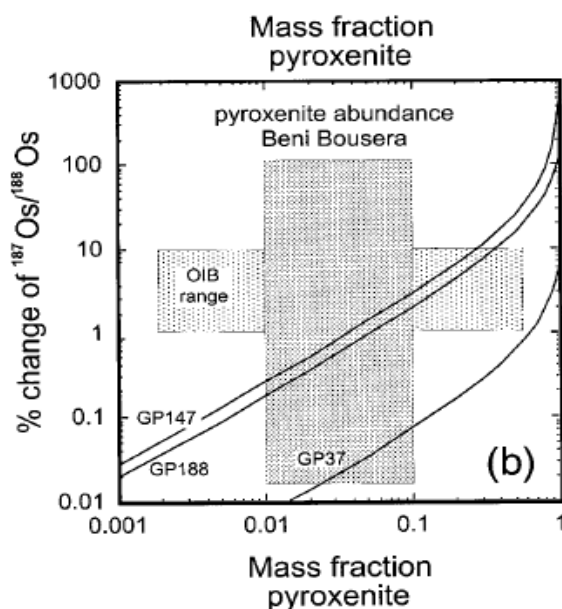
1) Pyroxenity vykazují *radiogenní izotopické složení Os*, navíc mají $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mnohem více radiogenní než jejich hostitelské peridotity (viz obr. 14).

2) Pyroxenity se vyznačují *velmi variabilním izotopickým složením O*. Pearson et al., (1993) zjistil, že některé pyroxenity vykazují hodnotu $\delta^{18}\text{O}$ nižší (4,9 promile) i vyšší (9,4 promile) než je typické pro plášť (5,2 promile).

Ani jedna z těchto položek však sama o sobě není průkazná, ale společně s ostatními geochemickými parametry může indikovat přítomnost pyroxenitické složky ve zdrojovém materiálu taveniny (Carlson et al., 1996). Je tak zřejmé, že za určitých podmínek dochází k míchání magmatu – pyroxenitické a peridotitové taveniny. Proces mixování obou magmat je proces, který vzniká při tavení heterogenního pláště, kdy se taví peridotitová složka a poté do ní intruduje pyroxenitická složka, přičemž následně se začne tento „obohacený“ mix dvou tavenin opět tavit (Pearson a Nowell, 2004). Přidáním 10% „typické pyroxenitické taveniny“ do peridotitového materiálu vzroste obsah Sr, Nd o 10%, Pb o 30%, Hf o 50% a sníží se obsahy Os o 10% (Obr. 15., Pearson a Nowell, 2004). Záleží také na tom, kolik pyroxenitické taveniny reaguje, protože to se pak dále projeví na složení výsledné taveniny. Vysoké objemy pyroxenitů (více jak 70%), které jsou relativně neradiogenní, obsahující nízké-střední obsahy Os, jsou zodpovědné za zvýšení $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vznikajících peridotitů o 1% (Obr. 16). Naopak, neradiogenní pyroxenity obsahující velké množství Os, jsou zodpovědné za 1% zvýšení obsahu Os v peridotitech (Pearson a Nowell, 2004).



Obr. 15. Model mísení pyroxenitického a peridotitového magmatu. Graf zobrazuje variace v prvkovém zastoupení Sr, Os, Nd, Hf a Pb v mixu typického pyroxenitu intrudovaného do peridotitu (Pearson a Nowell, 2004).



Obr. 16. Variace v izotopickém složení Os peridotitické a pyroxenitické složky. Šedé svislé políčko reprezentuje pyroxenity z lokality Beni Bousera a světlé OIB bazalty (Widom et al., 1999; Pearson a Nowell, 2004).

Další významnou lokalitou, kde bylo studováno izotopické složení Re-Os pyroxenitů jsou **peridotitové masivy** nacházející se v **jižní části Českého masivu** (Česká republika a část Dolního Rakouska) v asociaci s felsickými a mafickými granulity (Becker et al., 2001; Becker et al., 2004), které vznikaly při vysokém stupni metamorfózy během karbonu (Matte et al., 1990). Mnohé studie (např. Carswell, 1991; Medaris a Carswell, 1990) předpokládají variabilní podmínky P-T ekvibrace pro peridotity za tlaků 3 GPa a teplot kolem 1000-1200 °C (Carswell, 1991; Becker, 1997), kdežto pyroxenitové vrstvy (tvořené především granátickým klinopyroxenitem, granátickým websteritem, spinelovým ortopyroxenitem a garnetitem) vznikaly za teplot až kolem 1400 °C (Becker, 1997). Tyto různé teplotní rozdíly ekvibrace mezi peridotity a pyroxenity poukazují na to, že pyroxenity vznikly z různých tavenin migrujících litosférickým pláštěm. Studované pyroxenity vykazují spíše negativní

Eu anomálie, a nízké hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ (Medaris et al., 1995). Další data (např. Sr-Nd izotopy) poukazují na fakt, že tavenina, ze které vznikaly tyto pyroxenity, obsahovala prvky typické pro recyklované sedimenty a/nebo oceanické bazalty (Medaris et al., 1995, Becker, 1996). Obsahy Os v pyroxenitech vykazují extrémní variabilitu v rozmezí 0,01 až 3,8 ppb a velmi dobře korelují s obsahy Ni a Cr, což je nejspíše důsledek kompatibility Os během frakcionace pyroxenu a granátu, kdy došlo pravděpodobně rovněž k vysrážení sulfidů. Navíc koncentrace Os dále korelují s obsahy MgO (Becker et al., 2004). To může reflektovat to, jak moc reagovala pyroxenitická tavenina s okolními peridotity (Becker et al., 2004). Obsahy Re v pyroxenitech naopak nekorelují s lehce nekompatibilními prvky jako je Yb a Re tak evidentně není obsaženo v přítomných silikátech (Becker et al., 2004). Pyroxenity mají slabě až velmi výrazně (až 0,686) suprachondritické $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, přičemž se zdá, že tato variabilita je plně kontrolována mírou výměny Os mezi pyroxenitickou taveninou a peridotitem. Zdrojem radiogenního Os byla nejspíše subdukovaná bazaltická kůra a její sedimenty, nicméně množství přidaného Os bylo poměrně malé (Becker et al., 2004). Díky tomu, že se Os chová v plášťových procesech kompatibilně, a vzhledem k velké variabilitě a radiogennímu $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mezi horninami zemské kůry a plášťovými peridotity, může být poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ výborným „stopovačem“ pro monitorování chemických změn mezi pyroxenitickými taveninami a peridotity (Shirey a Walker, 1998). Navíc se dá na základě izotopického složení Os rovněž velmi dobře určit zdrojový materiál. Inverzní korelace poměru Re/Os a MgO indikuje, že složení taveniny postihuje výsledný poměr Re/Os u pyroxenitů. Nízké poměry Re a S ve většině pyroxenitů ukázaly, že tavenina, ze které pyroxenity vznikaly, byla sírou nenasycená a tudíž většina Re zůstala v tavenině (Becker et al., 2004).

4. METODIKA

4.1. Odběr a příprava vzorků plášťových pyroxenitů

Vzorky byly odebrány na jednotlivých zkoumaných lokalitách Dr. Lukášem Ackermanem a Dr. Martinem Svojtkou (oba Geologický ústav AV ČR, v.v.i.) během terénních prací v rámci projektu česko-japonské spolupráce v letech 2011-2013. Z vybraných vzorků byly připraveny leštěné výbrusy pro mikroskopické studium a homogenizované práškové vzorky pro analýzu stopových prvků a izotopickou analýzu Re-Os.

4.2. Rozklad vzorků celkových hornin pro následné stanovení koncentrace stopových prvků

Přibližně 100 mg vzorku namletého na analytickou jemnost bylo naváženo do Pt kelímku a rozloženo ve směsi HF-HClO₄. Po odkouření HF bylo reziduum rozpuštěno směsí 2 % HNO₃ a výsledný roztok byl transportován do 100 ml odměrných baněk, které byly doplněny do 100 ml 2 % HNO₃. Obsahy stopových prvků byly stanoveny na hmotnostním spektrometru s vysokým hmotnostním rozlišením (HR-ICP-MS, Element 2, Thermo Scientific, Německo) na Geologickém ústavu AV ČR, v.v.i. Kalibrace byla provedena použitím několika multi-prvkových kalibračních roztoků (EPond, Švýcarsko) a použitím izotopu ¹¹⁵In jako interního standardu pro korekci instrumentálního driftu a vlivu matrice vzorku. Analytická přesnost ICP analýz byla ve všech případech lepší než ± 5%. Externí reprodukovatelnost měření byla monitorována pomocí referenčního materiálu BCR-2 (USGS) a pro většinu prvků se pohybovala do 10%.

4.3. Rozklad vzorků, separace Re-Os, určení koncentrace Re-Os a stanovení izotopického složení Os

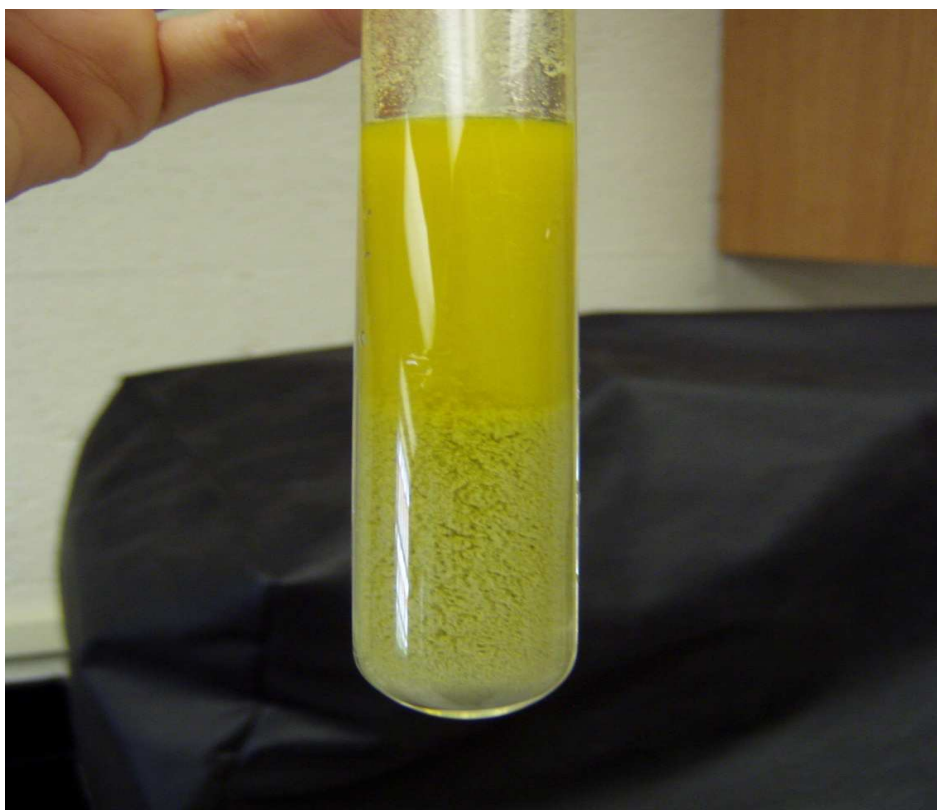
V současnosti je stále hlavním problémem metody Re-Os obtížnost analytického stanovení Os. Osmium je silně nestabilní prvek, a už při pokojových teplotách dochází ve většině roztoků k jeho oxidaci a úniku. Osmium rovněž vytváří v roztocích silné anionty OsO₃⁻ a OsO₄⁻, a z tohoto důvodu se Os nejčastěji měří pomocí hmotnostní spektrometrie s termální ionizací záporně nabitých iontů (N-TIMS; Creaser et al., 1991; Völkening et al., 1991). Analýza pomocí hmotností spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem a několika faradayových detektorů (MC-ICP-MS) je velmi náročná a problematická díky velmi špatné sensitivitě, paměťovým efektům apod. (Shirey a Walker, 1998).

Metody celkového rozkladu a přípravy vzorků - techniky přípravy a ekvilibrace vzorků s Re a Os spíky se rozvíjely poměrně pomalu, což bylo dáno tím, že neexistovaly chemicky čisté a konzistentní Os látky a s tím byly spojeny značné problémy při kalibraci spiků (např. Markey et al., 2008). Tento problém trvá v podstatě dodnes a tak je drtivá většina spiků kalibrována s přesností ~0.3 %. Sestavení úspěšné metody, která je založena na chemickém rozkladu sulfidických a metalických fází pomocí kyselin bylo zatíženo mnoha možnými oxidačními stavy obou prvků (Shirey a Walker, 1998). Každá dosud známá metoda má ovšem své výhody i nevýhody, které jsou shrnuty v práci Reisberg a Meisel (2007). V současné době se nejčastěji používá metoda rozkladu vzorků pomocí reverzní lučavky královské, následná separace Os pomocí chloroformu (CHCl₃) nebo CCl₄ a HBr (Cohen a Waters, 1996) a následná separace Re, případně dalších prvků HSE použitím iontové chromatografie. Kompletní separace Re od Os je naprosto nezbytná pro přesné stanovení izotopického složení Os (¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os) vzhledem k stejné váze izotopů ¹⁸⁷Re a ¹⁸⁷Os.

V rámci této práce byly testovány dva různé postupy rozkladu vzorků – pomocí zatavených skleněných ampulí (Carius Tube) a pomocí vysokotlakého rozkladného zařízení za použití křemenných ampulí (HPA-S). Všechny chemické práce probíhaly v čisté laboratoři Geologického ústavu AV ČR, v.v.i., v prostoru laminárního boxu s HEPA-filtrovaným vzduchem (třída čistoty A).

4.3.1. Rozklad vzorků metodou zatavených skleněných ampulí – Carius Tube (Shirey a Walker, 1995)

Vzorky vybraných pyroxenitů byly rozdrobeny a namlety na analytickou jemnost. Následně bylo naváženo přibližně 2 gramy vzorku pomocí vysoce přesných vah (Sartorius Cube s přesností na pět desetinných míst) a vzorek byl opatrně transportován do skleněných ampulí, které byly uloženy v ledu, aby se zabránilo případnému úniku Os před samotným zatavením ampulí. Po té bylo v 15 ml teflonových kelímcích (Savillex, USA) naváženo příslušné množství ^{185}Re a ^{190}Os spiků, které byly přidány do příslušných ampulí se vzorky. Spolu s tím bylo přidáno 4 ml koncentrované HCl (10 M) a následně i 5 ml koncentrované HNO_3 (14 M), což následně při pokojové teplotě vytvoří „reverzní“ lučavku královskou. Tyto kyseliny (JT Baker) byly předtím vyčištěny pomocí teflonového destilačního zařízení Savillex DST1000 (dvojitá destilace). Po zamrznutí celé směsi byly ampule zataveny pro dosažení následného rozkladu v uzavřeném systému. Před samotným rozkladem byly vzorky důkladně protřepány pro ideální smísení vzorky, kyseliny a spiku a následně umístěny do ochranných ocelových pouzder. Samotný rozklad probíhal při teplotě 260 °C po dobu 48-72 hodin. Po uplynutí doby nutné k rozkladu byly ampule vyňaty z ocelových pouzder (Obr. 17), v horní třetině naříznu ty speciálním nožem a dány na 20-40 minut do ledu, aby celá směs znovu zamrzla a zabránilo se tak úniku Os při otevření. Po následném otevření byly ampule ihned přemístěny do čisté laboratoře, kde následovala separace Os a příprava na desilifikaci (kapitola 4.2.3).



Obr. 17. Rozklad vzorků metodou zatavených ampulí - Carius Tube. Studovaný vzorek pyroxenitu je zde rozložen v inverzní lučavce královské, na dně ampule se shromažďuje nerozložený silikátový materiál.

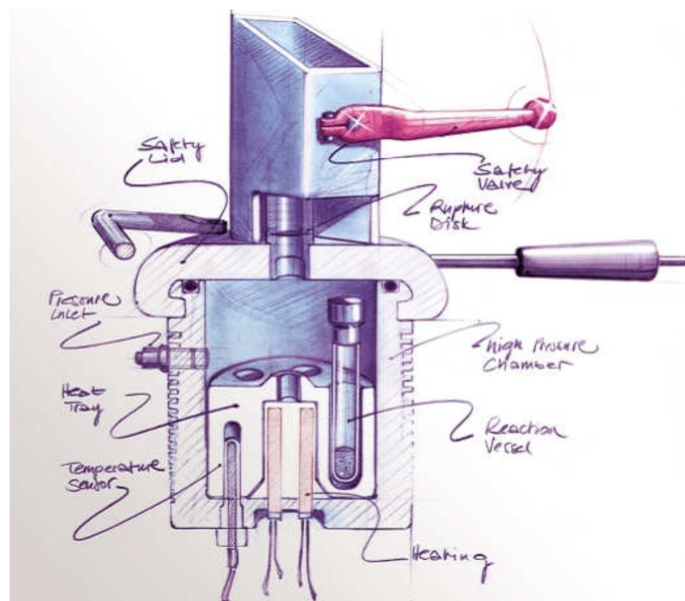
4.3.2. Rozklad vzorků pomocí vysokotlakého rozkladného zařízení za použití křemenných ampulí – HPA-S

HPA-S (název podle přístroje High Pressure Asher System; Anton Paar, Rakousko) - reprezentuje metodu velmi účinného chemického rozkladu vzorku za vysokého tlaku (až 120 kbar) a teploty (až 320 °C). Je to mezinárodně uznávaná metoda, která se používá v mnoha světových laboratořích a je ideální pro rozklad vzorků, které se následně analyzují na ICP-MS nebo AAS, případně pro voltametrii. Metoda rozkladu v HPA-S se využívá nejen k rozkladu vzorků horninové povahy (od obtížně rozložitelných silikátů jako např. zirkon, chromit apod., po rozmanité Si-bohaté materiály), ale také často v organické chemii, např. pro rozklady ropy a ropných odpadů, kde je potřeba stanovit obsahy vedlejších prvků (díky vysoce účinnému rozkladu v HPA-S se dá poté spektroskopickými metodami účinně zjistit víc jak 28 nežádoucích prvků v ropě, případně ropou kontaminovaném materiálu) či pro rozklady mnoha dalších různorodých organických materiálů (Sparsha et al., 2013).

Samotný přístroj se zvenčí sestává z výfukové trubice, ochranného poklopu, kloubového ventilu, ručního držadla na víko, samotného víka, programového displeje, větracího otvoru, nosného držadla na samotný přístroj, odvodového ventilu, tlakových nádob, připojené dusíkové bomby (pro natlakování přístroje) a informačních budíků. Uvnitř tlakové nádoby je možné umístit různé typy zásobníků pro ampule vyrobené z křemenného skla o velikosti 90 ml (5 ks), 50 ml (7 ks) nebo ampule vyrobené z grafitových sloučenin (6 x 20 ml) pro rozklady v kyselině fluorovodíkové (Obr.18).

Výhodou této metody je účinný rozklad za vysokého tlaku a teploty, kdy je větší šance na efektivní rozložení silikátového materiálu a kdy se také většina materiálu rozloží. Téměř zde odpadá riziko prasknutí skleněných ampulí, jak je tomu v metodě Carius Tube. Další výhodou je čas: doba rozkladu v HPA-S v případě pyroxenitů je 15 hodin, zatímco u metody Carius tube je to 2-3 dny. Nesporná výhoda je taky relativní nedestruktivnost Si ampulí – po řádném vyčištění (ultrazvuková lázeň, opatrné chemické a mechanické čištění) se mohou znovu použít. Nevýhodou je pořizovací cena přístroje, nezbytné technické zázemí přístroje, a případná doba opravy přístroje.

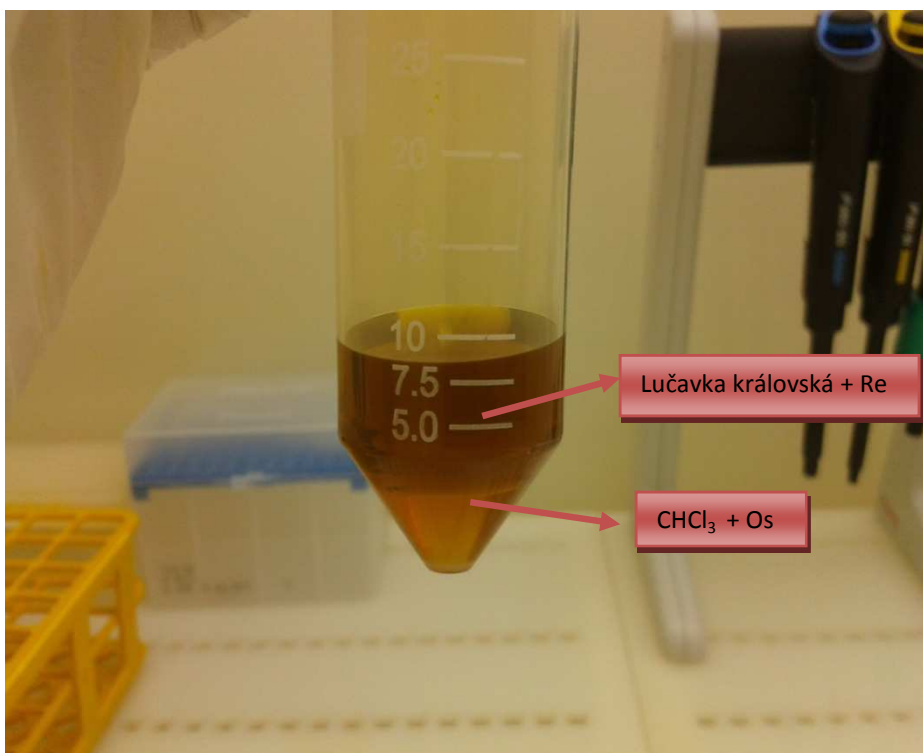
Tato metoda chemického rozkladu za vysokého tlaku a teploty se tedy díky jinému systému rozkladu liší od metody Carius Tube v následujících bodech. Metodika navažování vzorků/spiků a následné přidání HCl a HNO₃ se nijak neliší od Carius Tube procedury. Zásadní rozdíl je v uzavření ampulí, které se uzavírají křemenným víčkem a následně teflonovou páskou. Je nutné nepodcenit reakční sílu lučavky a mít jí před manipulací řádně ochlazenou, stejně tak jako je nutné mít připravený led v nádobě, který pak podchlazuje ampule se vzorkem a lučavkou. Po transportu ampulí do tlakové nádoby HPA-S se přístroj natlakuje pomocí N₂ na hodnotu 100 bar a následně probíhá samotný rozklad následovně: (1) zahřátí vzorků na teplotu 160 °C během 40 min, (2) zvýšení teploty na 320 °C, (3) rozklad vzorků při teplotě 320 °C a tlaku ~120 bar po dobu 15 hodin. Po dokončení rozkladu se teplota sníží na < 30 °C, HPA-S se odtlakuje rozložené vzorky se přemístí do ultračisté laboratoře. Zde se lučavka královská s rozloženým vzorkem přelije do 15 ml centrifugačních zkumavek a dále se již postupuje v separaci Re-Os popsané v kapitole 4.3.3.



Obr. 18. Konstrukce stroje HPA- přístroj se sestává z výfukové trubice, ochranného poklopu, kloubového ventilu, ručního držadla na víko, samotného víka, programového displeje, větracího otvoru, nosného držadla na samotný přístroj, odvodového ventilu. Uvnitř tlakové nádoby je možné umístit různé typy zásobníků pro ampule vyrobené z křemenného skla nebo pro ampule, které jsou vyrobené z grafitových sloučenin.

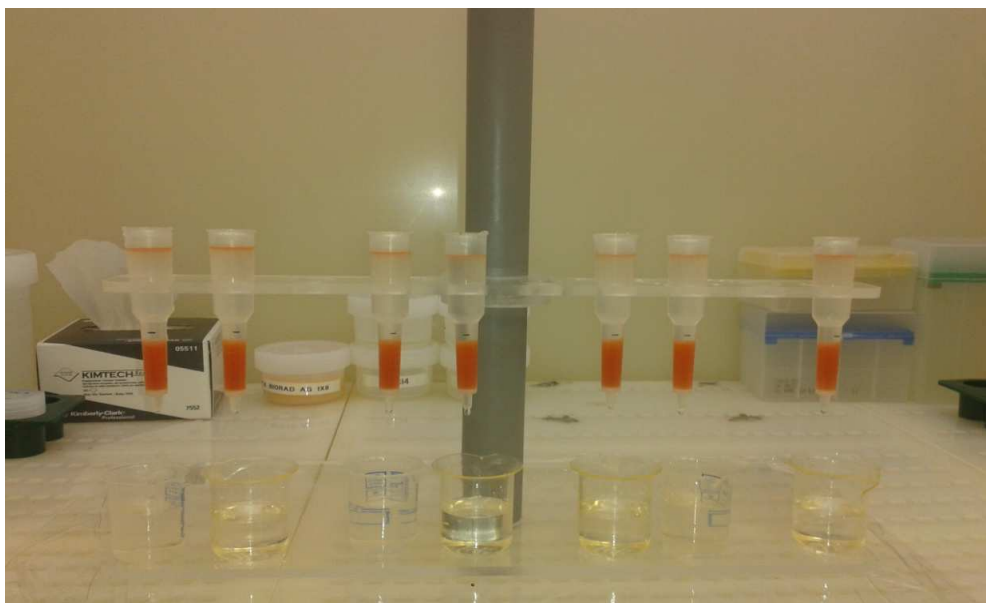
4.3.3. Separace Re-Os

Po úplném otevření ampulí byla lučavka královská s rozloženým materiálem přelita do 15 ml centrifugačních zkumavek a po následné centrifugaci (separace nerozloženého Si-materiálu) byla směs přelita do 50 ml centrifugačních zkumavek s připravenými 2 ml CHCl_3 . Po důkladném protřepání se směs opět centrifugovala, aby došlo k oddělení 2 fází: na dně CHCl_3 , obsahující Os, a nad ním lučavka královská obsahující nyní rhenium (Obr. 19). Následně se velice opatrně extrahovalo CHCl_3 s Os z roztoku do předem připravených 15 ml teflonových kelímků obsahujících 4 ml koncentrované HBr (44-49 %, Romil, UPa). Tento proces se opakoval třikrát po přidání dalších 2 ml CHCl_3 (poslední třetí cyklus je většinou nutný pro vzorky s nízkými obsahy Os, což byl také stávající případ). Poté se 15 ml teflonové kelímky s HBr a CHCl_3 daly na plotnu po dobu 12 hodin kde dochází při teplotě 70°C k redukci Os do HBr . Následně se frakce ještě „vyčistí“ metodou mikrodestilace (Birck et al., 1997). Celý tento proces vede ke kompletní separaci Re od Os bez ohledu na jejich poměry ve studovaném materiálu.



Obr. 19. Centrifugační zkušavka (50ml) s CHCl_3 obsahující již nyní Os a lučavkou královskou, která obsahuje Re a další rozložený materiál.

Po dokončení separace Os se pokračuje separací Re od matrice daného vzorku kvůli potlačení matričních efektů při měření na ICP-MS. Pro materiály obsahující vysoké koncentrace SiO_2 (jako např. studované pyroxenity nebo bazalty) je vhodné udělat proces tzv. desilifikace, tj. rozkladu nerozpuštěného Si-materiálů po rozkladu v lučavce královské. Jak totiž ukázal Ishikawa et al. (2014), tento materiál může obsahovat zvýšené koncentrace Re a cílem této procedury je tedy získat maximální výtěžky Re. Postupy bez desilifikace a s desilifikací byly testovány na dvou referenčních materiálech a výsledky jsou diskutovány v kapitoly 7. Po otevření skleněných ampulí byl silikátový zbytkový materiál přemístěn do 22 ml teflonových kelímků (Savillex, USA) pomocí 3 ml Milli-Q vody (MQ; ultračistá voda připravené pomocí zařízení Millipore Element). Poté byly do stejného kelímku přemístěny i zbytky silikátového materiálu z 15 ml centrifugačních zkušavek pomocí 2 ml MQ a po dokončené separaci Os následně i samotná zbylá lučavka královská obsahující Re. Celá frakce se nechá vyschnout pod lampami. Po úplném vysušení se přidá 3 ml 14M HF (Merck) a 1 ml 12M HCl a celá směs se nechá odkouřit na plotně, nejdříve při teplotě desky 80°C , kdy probíhá samotná desilifikace (rozklad silikátů v HF) a poté při teplotě 130°C , kdy je cílem opět celou frakci úplně vysušit. Následně byly přidány 2 ml 12M HCl, frakce se nechá při 80°C rozpustit a vysušit, poté 10 ml 6M HCl, kdy se proces sušení opakuje a následně se přidá 5 ml 1M HCl ve které se nechá vzorek rozpustit a následně je připraven na separaci pomocí iontové chromatografie. Separace Re probíhala pomocí iontové chromatografie (ionexová chromatografie) za použití PP 12 ml kolon (Biorad) obsahujících 1,6 ml ionexu (anex; Biorad AG 1x8, 200 mesh). Po vyčištění (kombinace 10 M HCl, 14 M HNO_3 a MQ vody) a ekvilibraci kolon pomocí 1 M HCl byla Re frakce zachycena použitím 12 ml 6M HNO_3 (Obr. 20).



Obr. 20. Separace Re pomocí iontové chromatografie

4.3.4. Stanovení koncentrací Re a Os metodou izotopického ředění a stanovení izotopických poměrů Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$)

Rhenium bylo analyzováno pomocí sektorového hmotového spektrometru ICP-MS s magnetickým polem (Element 2, Thermo Scientific, Německo, Obr. 21) na Geologickém ústavu AV ČR, v.v.i. Analýza probíhala ve formě měření izotopických poměrů (spike vs. přírodní izotop – $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$) pomocí přídavného zařízení pro snížení produkce oxidů a zvýšení senzitivity (desolvační zmlžovač Aridus II, Cetac). Díky tomuto zařízení dochází k cca 4krát větší senzitivě ICP-MS a snížení produkce oxidů na cca 0,5%. Izotopická frakcionace byla korigována pomocí lineární závislosti pozorované průběžným měřením přírodního standardu Re (NIST 3143) a s použitím $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re} = 0.5975$ (Gramlich et al., 1973). Výsledná koncentrace Re byla stanovena metodou izotopického ředění s korekcí na blank, který činil 1-5 pg Re. Přesnost měření izotopických poměrů byla ve všech případech lepší než $\pm 0.3\%$ (2σ).



Obr. 21. Sektorový ICP-MS s magnetickým polem (Element 2, Thermo Scientific, Německo), v popředí pak desolvační zmlžovač Aridus II (Cetac).

Izotopické složení Os bylo měřeno ve formě OsO_3^- pomocí negativní termálně-ionizační hmotnostní spektrometrie (N-TIMS) na přístroji Finnigan MAT 262 v České geologické službě. Vzorky (0.8 μl) byly naneseny na Pt vlákna a pro vytvoření negativních iontů bylo přidáno 0,5 mikrolitrů $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Měření probíhalo na Faradayových detektorech v dynamickém módu, případně rovněž na elektronovém násobiči za použití dynamického módu. V průběhu celého měření byl do ionizační komory kontinuálně přidáván O_2 (99.999 %) pro zvýšení produkce iontů. Naměřené izotopické složení Os bylo korigováno na příspěvek izobarických interferencí jednotlivých izotopů Os v důsledku různých izotopů O, izotopickou frakcionací Os použitím $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 3,08271$ (Shirey a Walker, 1998) a příspěvek spiku. Koncentrace Os byly následně spočítány metodou izotopického ředění pomocí změřených poměrů $^{190}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ a $^{192}\text{Os}/^{192}\text{Os}$ s korekcí na blank, který činil 0,1-0,7 pg Os. Přesnost měření izotopického poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ byla vždy lepší než $\pm 0.1\%$ (2σ). *In-run* správnost měření byla sledována periodickým měřením standardu Os UMCP (UMCP - University of Maryland Central Park), který vyšel $0,113847 \pm 46$ ($n=4$), přičemž tato hodnota je v dobrém souladu s hodnotami Shirey a Walker (1998), kde byla stanovena na $0,113791 \pm 15$.

Správnost stanovení koncentrací Re a Os a izotopického poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ byla monitorována opakovaným rozkladem a změřením několika referenčních materiálů s podobným složením jako studované vzorky (např. BIR-1a, TDB-1, viz Tab. 2). Výsledky jsou diskutovány v kapitole 7.

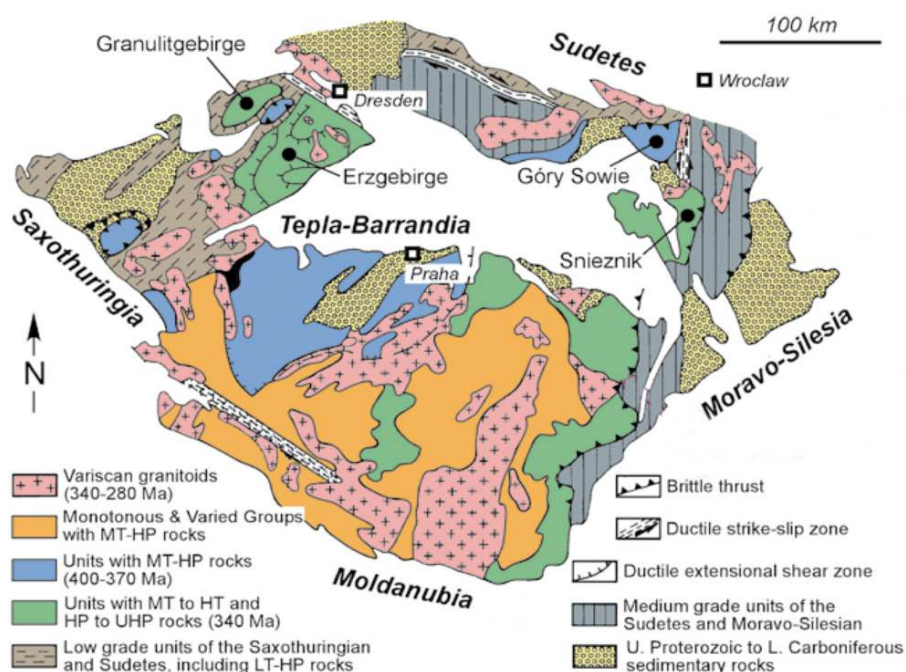
Tab. 2. Tabulka koncentrací Re (ppb), Os (ppb) a poměrů $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ referenčních materiálů BIR-1a a TDB-1. Standardy TDB-1^a byly analyzovány bez metody desilifikace (HPA-S), standardy TDB-1^b pak s metodou desilifikace metodou zatavených skleněných ampulí.

Standard	Re (ppb)	Os (ppb)	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
BIR-1a	0,648	0,355	0,1322
BIR-1a	0,666	0,117	0,1327
BIR-1a	0,676	0,405	0,1336
BIR-1a	0,678	0,382	0,1325
TDB-1 ^a	0,88	0,119	0,8963
TDB-1 ^a	0,26	-	-
TDB-1 ^b	1,31	0,083	1,0071
TDB-1 ^b	1,05	0,109	1,0078
TDB-1 ^b	1,15	0,139	0,9277

5. STUDOVANÉ LOKALITY A ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH VZORKŮ

5.1. Geologie studovaných lokalit

Peridotity a pyroxenity jsou součástí Variského orogenního pásu, který vznikl kontinentální kolizí ve středním- pozdním paleozoiku. Je rozdělen od západu k východu do Rhenohercynika, Saxothuringika a Moldanubika. Variský Český masiv (Obr. 22), který je součástí celého variského orogenního pásu, je rozdělen do čtyř hlavních tektono-metamorfních jednotek – 1) Saxothuringické jednotky, 2) Tepelsko-Barrandienské jednotky, 3) Moldanubické jednotky, 4) Moravsko- Slezské jednotky. Saxothuringická jednotka je Neoproterozoická kontinentální kůra, která vznikala v severní části Českého masivu. Společně se Saxothuringickou oceánskou deskou byla subdukovaná pod Tepelsko-Barrandienskou jednotku a Moldanubickou kontinentální desku v karbonu a devonu (Schulman et al., 2009). Moldanubikum je součástí centrální části Českého masivu a je postiženo velkým stupněm metamorfózy, a to o mnoho větším, než Saxothuringikum.



Obr. 22. Celková mapa Českého masivu, přičemž růžová pole znázorňují variské granitoidy (o stáří ~340-280 Ma), žlutá část pak monotónní jednotku se středně teplotními až vysokotlakými horninami (400-370 Ma), hnědá pole znázorňují nízkostupňové jednotky Saxothuringika a Sudet, které zahrnují LT-HP horniny, šedá pole pak znázorňují střednětlaké jednotky Sudet a Moravosilesika, žluté tečkovaná pole znázorňují proterozoické až karbonické sedimentární horniny (Wilner et al., 2002)

Oblast Moldanubická (moldanubikum, Obr. 23) je nejvýchodnější součástí moldanubické zóny variských internid. Představuje nejvýše metamorfovanou, kořenovou zónu variského orogénu s divergentní příkrovou stavbou (Kachlík, 2003). Je to velmi heterogenní a polymetamorfní jednotka, kterou budují silně přeměněné horniny prekambričského a proterozoického stáří a které jsou prostoupeny intruzivními tělesy hlubinných granitoidních hornin (Kachlík, 2003). Suprakrustální horniny zde byly intenzivně metamorfovány v podmínkách vyšší amfibolitové až granulitové facie (800-1000 °C, 15-20 kbar, Carswell a O'Brien, 1993). Při procesech stlačení se korové horniny

v blízkosti suturních zón dostaly do kontaktu s HP-HT plášťovými horninami (peridotity) a eklogity, které vznikaly tavením plášťových hornin za vysokých teplot, nebo metamorfní přeměnou oceánských bazaltů při subdukcí oceánské kůry v oblasti předpokládaného styku Tepelsko- Barrandienské a Moravsko-Slezské oblasti (Kachlík, 2003). V průběhu následné exhumace byly horniny Moldanubika intenzivně migmatizovány a došlo k velké intruzi granitoidů různých chemismů. Moldanubikum má ke všem okolním jednotkám (tj. tepelsko-barrandienské, sasko-duryňské a moravsko-slezské) tektonické omezení, což je výsledkem variských kolizních procesů a postorogenní extenze během gravitačního kolapsu variského orogénu.

Moldanubikum se v dnešním tektonicko-stratigrafickém pojetí rozděluje na tři litostratigrafické jednotky:

- 1) Ostronskou (monotónní) – jednotvárná skupina tvořená především Bi-plg pararulami,
- 2) Drosendorfskou (pestrá) – pararuly s četnými vložkami amfibolitu, kvarcitu, mramoru atd.
- 3) Gföhlskou – nejvýše metamorfovaná jednotka.

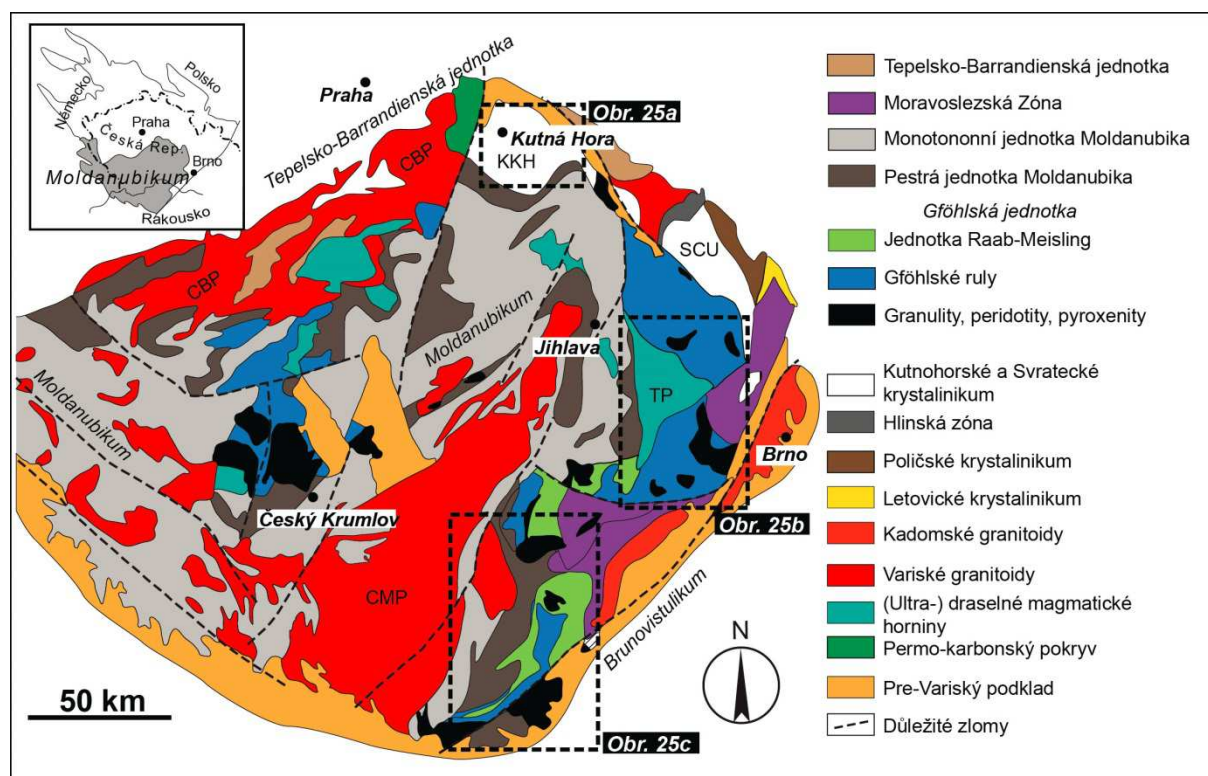
Z hlediska hornin svrchního pláště je nejzajímavější Gföhlská jednotka. Ta představuje nejvyšší tektonickou jednotku Moldanubika. Horniny této jednotky jsou nasunuty na poněkud níže metamorfované suprakrustální komplexy Drosendorfské a Ostronské jednotky. V důsledku příkrovových pohybů zde vznikla tedy typická inverzní metamorfní událost (Kachlík, 2003).

Z hlediska studia studovaných pyroxenitů, které pocházejí převážně z lokalit Moldanubika je zde kladen důraz zejména na Gföhlskou jednotku a Kutnohorské krystalinikum, které zahrnuje podobné horniny jako ty v Gföhlské jednotce.

Gföhlská jednotka – se skládá hlavně z ortorul, amfibolitů, migmatických rul a také individuálních granulitových těles (granáticko-, kyaniticko-, a biotiticko- felsických granulitů s minoritním přispěním pyroxenového granulitu), dále pak eklogitů a peridotitů (Dudek et al., 1974). Stupeň metamorfózy je v případě Gföhlské jednotky mnohem vyšší než u Drosendorfské a Ostrogonské jednotky (Medaris et al., 1995). Co se týče P-T podmínek, ty byly počítány díky klasickým termobarometrům. *Granulity* vznikaly při tlaku 1,6-2 GPa a teplotách kolem 900-1100 °C (např. Franěk et al., 2006; Janoušek et al., 2006; Racek et al., 2006), *eklogity* a *pyroxenity* při tlaku 2-4 GPa a 800-1000 °C (např. Nakamura et al., 2004; Faryad et al., 2009) a *peridotity* při tlaku 3.5 GPa (Naemura et al., 2009; Medaris et al., 2006; Faryad et al., 2006). Vzhledem k chemické variabilitě, rozdílné textuře, mineralogii a P-T podmínkám se ve Gföhlské jednotce rozlišují 2. typy peridotitů. Typ 1 je spinelový a granátický peridotit, který obsahuje granátické pyroxenity nebo eklogity, přičemž tento typ vznikl v nižších P-T podmínkách (tento typ peridotitu se také nazývá mohelenský podle jeho typické lokality). Typ 2 (novodvorský typ podle lokality Nové Dvory) se vyznačuje vysokými obsahy Fe, a budinami granátických pyroxenitů a eklogitů. Tento typ vznikl za vyšších P-T podmínek (Medaris et al., 2005).

Stáří Gföhlské jednotky bylo na základě U-Pb datování v zirkonech určeno na ~340 Ma let (např. Aftalion et al., 1989; Kroner et al., 2000; Sláma et al., 2008), často interpretované jako HP událost. Metamorfní HP-HT stáří bylo určeno o 10-15 Ma let dříve, a to díky Sm-Nd geochronologii v granátech s prográdní zonalitou v granulitech (Svojtka et al., 2002). U granátických pyroxenitů bylo zjištěno stáří metodou Sm-Nd, které je také kolem 377 Ma, jež definuje minimální věk pro metamorfózu eklogitů (Beard et al., 1992). Granáticko- pyroxenitické a eklogitické vrstvy vykazují stáří (metoda Sm-Nd) podobné jako bylo zjištěno v granátických peridotitech - což je kolem 324-344 Ma. Nicméně u některých vzorků pyroxenitů bylo zjištěno stáří větší (Sm-Nd) a to konkrétně 370, 373 a 377 Ma (Becker, 1997; Brueckner et al., 1991). U granulitů bylo stáří určeno na 360 Ma let (zirkon, citace), nicméně tato data jsou stále předmětem diskuzí.

Kutnohorské krystalinikum (KKH) – je 50 km dlouhá jednotka, která se ve směru SZ-JV nachází nedaleko Kutné Hory v severní části Moldanubické zóny. Toto těleso je komplexem více tektonických jednotek. První jednotkou je Běstvinská jednotka (Losert, 1967). Je reprezentovaná vysokým stupněm metamorfovaných krustálních a plášťových těles, které zahrnují felsické a intermediální granulity (granulitová tělesa z lokalit Běstvína a Miškovice), a různé malé čočky eklogitů a pyroxenitů a granátických a spinelových peridotitů. Strukturně menší jednotkou Komplexu Kutná Hora je Malínská Jednotka (Synek a Olivieriová, 1993). Ta zahrnuje kyanitové migmatity, amfibolity, granátické peridotity a skarny. Je zde zřejmá podobnost KKH s Gföhlskou jednotkou, přičemž tyto dvě jednotky jsou si podobné jak po strukturní, tak po litologické stránce, a obě jsou postižené vysokým stupněm metamorfózy (Synek a Oliveriová, 1993). Toto tvrzení je nicméně v přímém rozporu s geochemickými a petrologickými informacemi Vrány (2008) a Vrány et al. (2009), který říká, že KKH si je více podobná s jednotkou Orlica-Sneznik v Polských Sudetech. Kutnohorský komplex vznikl pravděpodobně za teplot kolem 850-1000 °C, a tlaků 3,4 GPa (Faryad, 2009). P-T podmínky pro eklogit, který se nachází v lokalitě Spačice, jsou 1,8-2,0 GPa a 835-935°C (Medaris et al., 2005).



Obr. 23. Geologická mapa s popisem, znázorňující část Moldanubika. Obrázek 25a znázorňuje Kutnohorské Krystalinikum, obrázky 25b a 25c potom část Gföhlské jednotky, kde se nachází zkoumané vzorky. V rámečku vlevo nahoře je zmenšený náhled na Moldanubickou zón (upraveno ze Svojtka et al., 2014)

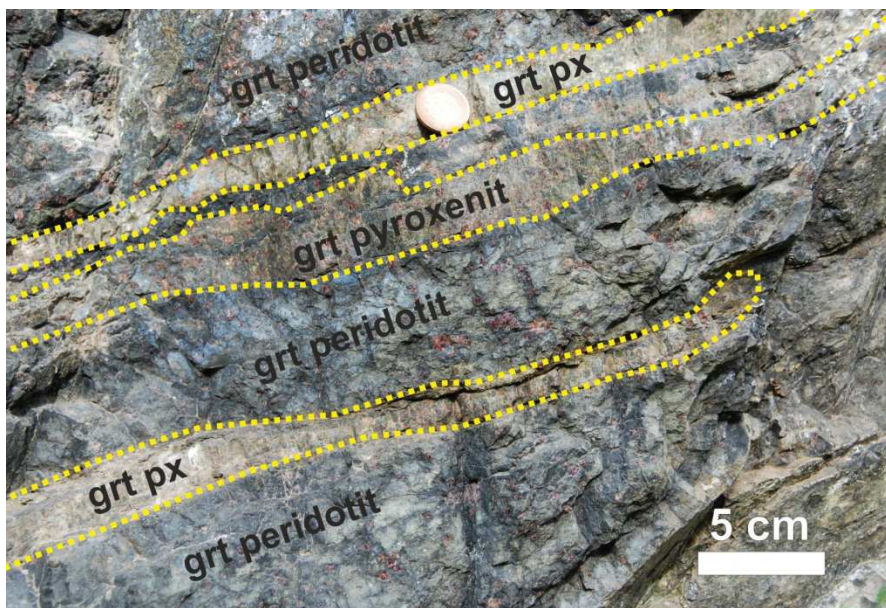
5.2. Petrologie a geochemie vybraných vzorků pyroxenitů

Seznam lokalit studovaných vzorků pyroxenitů (Obr. 25) :

Bečváry (vzorky 11BE2, 11BE3, CZ6C, lokalita 1 v Obr. 25A)

Zkoumané vzorky pochází z peridotitového tělesa Bečváry (velikost 1x1 km), které je obklopeno kyanitickými migmatity (Malínská jednotka) ve východní části KKH. Některé zde přítomné eklogitové vrstvy (silné 5-10 cm) vznikaly tak, že intrudovaly do peridotitu. Peridotitové těleso obsahuje také 10 cm silnou pyroxenitovou žílu, konkrétně se jedná o granátický pyroxenit. Granátický pyroxenit byl již datován metodou Sm-Nd, jeho stáří bylo určeno na 377 Ma let (Beard et al., 1992).

Granátické pyroxenity (Obr. 24), ze kterých byly vzorky odebírány, jsou silně rekrystalizovány, mají porfyroklastickou texturu s velkými (více jak 6mm velkými) vyrostlicemi granátu v klinopyroxenové matrix. Občas se zde vyskytují drobná zrnka ilmenitu a rutilu.



Obr. 24. Vrstvičky pyroxenitu (granátický pyroxenit) v peridotitu (granátický peridotit) z lokality Bečváry, Kutnohorské krystalinikum

Drahonín (vzorek 11DR1, lokalita 3 v Obr. 25B)

Drahonínské peridotitové těleso je relativně malé velikosti – 0,5x0,5 km. Jedná se o značně serpentinizovaný granátický peridotit, který se nachází v migmatitech Gföhlské jednotky, přibližně 5km SV od Tišnova. Výchoz, ze kterého byl zkoumaný vzorek odebrán, představovala 1-4,5 cm silná žilka granátického pyroxenitu, jejíž hlavní foliace je subparalelní s hostícím peridotitem.

Studovaný vzorek pochází z 1 cm silné žíly silně serpentinizovaného granátického klinopyroxenitu. Textura je ekvigranulární. Velikost vyrostlic je menší než 2 mm, přičemž jsou místy rekrystalizované, s kumulátovým charakterem. Je zde přítomen amfibol, a to v blízkosti kontaktu peridotitu-pyroxenitu. Jsou zde také přítomny drobné vyrostlice ilmenitu.

Níhov (vzorek NIH1, lokalita 4 v Obr. 25B)

Studovaný vzorek pyroxenitu byl odebrán z tělesa Níhovského peridotitu, který se nachází 5 km severně od vesnice Níhov. Níhovský peridotit je již velmi serpentinizován. Zkoumaný vzorek byl odebrán z 0,5-6 cm silné žilky granátického pyroxenitu, která je paralelní s hlavní peridotitovou foliací. Sm-Nd stáří granátického pyroxenitu bylo určeno na 373 Ma let (Brueckner, 1991).

Z granátického websteritu pochází jeden vzorek. Vyznačuje se ekvigranulární texturou, vyrostlice granátu jsou menší než 2 mm.

Mohelno (vzorky CZ3E, 11MO5C, lokalita 5 v Obr. 25B)

Peridotitové těleso Mohelno je situováno 30 km SV od Znojma. Toto peridotitové těleso má oválný tvar o rozměrech 2x4 km, a je uzavřeno v Gföhlských felsických granulitech ve východní části Českého masivu. Okolní felsický granulit byl extenzivně rekrystalizován v podmínkách amfibolitové facie. Jedná se o složitější těleso, přičemž hlavní část tvoří spinelový peridotit, na okrajích tělesa se vyskytuje granátický peridotit, a celý tento soubor je uzavřen ve felsickém Náměšťském granulitu (Medaris et al., 1990). Granátický peridotit vznikl pravděpodobně za teplot 2,3–2,8 GPa a teplot 1200 °C (Medaris et al., 1990) a následná rekrystalizace ve spinel-peridotitové facii probíhala při 800-900 °C, za tlaků 0,5–1,5 GPa, což jsou stejné P-T podmínky i pro okolní granulit (Kamei et al., 2010). V porovnání s peridotity z Nových Dvorů, které jsou typické pro Gföhlskou jednotku, peridotity z Mohelna představují rozdílný typ peridotitů. Peridotity z Mohelna pravděpodobně reprezentují suboceánickou litosféru a možná i astenosférický plášť, a představují peridotity typu 1 podle Medaris et al. (2005). Tento typ peridotitů je typický pro ochuzený plášť, přičemž pravděpodobně vznikl přímou derivací ze subkontinentálního litosférického pláště a je podobný abysálním peridotitům v oceánských prostředích, které vznikaly při odhadovaných vyšších teplotách (1300 °C) a nižších tlacích (Medaris et al., 2005).

Zkoumané vzorky z lokality Mohelno pocházejí z websteritových žilek variabilní mocnosti, nejčastěji však větší než 2 cm. Tyto žíly mají ostrou hranici se svým hostícím peridotitem, mají porfyroblastickou texturu s vyrostlicemi ortopyroxenu a klinopyroxenu, kdy jsou tyto vyrostlice větší než 1 mm. Nachází se v klinopyroxenitické matrix.

Nové Dvory (vzorky LAND1, LAND3, CS-ND-3B, lokalita 6 v Obr. 25B)

Tato lokalita, která zahrnuje tři vzorky, se nachází 10 km SV od Mohelenského peridotitového tělesa. Jedná se o alochtonní serpentinizovaný peridotitový blok (1x2,5 km), který obsahuje eklogitové čočky (víc jak 30 cm velké). Z pyroxenitů je zde zastoupen granátický pyroxenit, jehož žíly jsou tenké pouze několik centimetrů. Celé toto těleso je obklopeno migmatitickými rulami Gföhlské jednotky. Peridotitové těleso z Nových Dvorů je pravděpodobně derivováno z oblasti plášťového klínu a eklogitové čočky představují vysokotlaké kumuláty pocházející z taveniny (Medaris et al., 2005). S ohledem na studium celého masivu z Nových Dvorů (Obata et al., 2006), je pravděpodobné, že kyanitové eklogity z peridotitů jsou gabrové kumuláty. Tyto gabrové kumuláty vznikaly za nižších tlakových podmínek, což například potvrzuje pozitivní Sr anomálie zjištěná v těchto eklogitech. Nicméně je také možné, že tato Sr anomálie (zjištěná v celestínu SrSO₄) v kyanitovo-eklogitové matrix může být způsobena pozdní metasomatózou fluidy, které byly silně obohaceny o Sr (Nakamura et al., 2010). Stáří eklogitů a granátických pyroxenitů bylo určeno metodou Sm-Nd na ~340 Ma (Brueckner et al., 1991; Beard et al., 1992; Medaris et al., 1995).

Dva vzorky (LAND1 a CS-ND-3B) granátických klinopyroxenitů z lokality Nové Dvory byly odebrány z 1 cm mocné žíly uložené v granátickém peridotitu. Vyznačují se porfyroklastickou texturou s více jak 2 cm velkými relativně čerstvými granátovými zrny v jemnozrné klinopyroxenitové matrix. Často se vyskytují i zrna rutilu. Třetí vzorek LAND3 je charakteristický ekvigranulární texturou, skládající se klinopyroxenu, ortopyroxenu a granátu, přičemž zrna dosahují velikosti 1-2 mm. Často se zde vyskytují vyrostlice amfibolu, rutilu a ilmenitu.

Horní Kounice (vzorky HKOU1, 11HK1, 11HK4, lokalita 7 v Obr. 25B)

Studované tři vzorky byly odebrány z malého protáhlého peridotitového tělesa (0,5-5 km), které se nachází 1,5 km SV nedaleko vesnice Horní Kounice. Peridotitové těleso je obklopeno migmatitickými rulami Gfohlské jednotky.

Studované vzorky z lokality Horní Kounice se vyznačují dvěma rozdílnými texturami. Vzorky HKOU1 a 11HK4 mají porfyroklastickou texturu s velkými (více jak 2 cm) vyrostlicemi klinopyroxenitu a granátu ve střednězrné klinopyroxenitové matrix. Vzorek 11HK1 má porfyroklastickou texturu s 5 mm vyrostlicemi granátu v středně zrné klinopyroxenitové matrix.

Karlstetten (vzorky 11KLS2, 11KLS3, lokalita 8 v Obr. 25B)

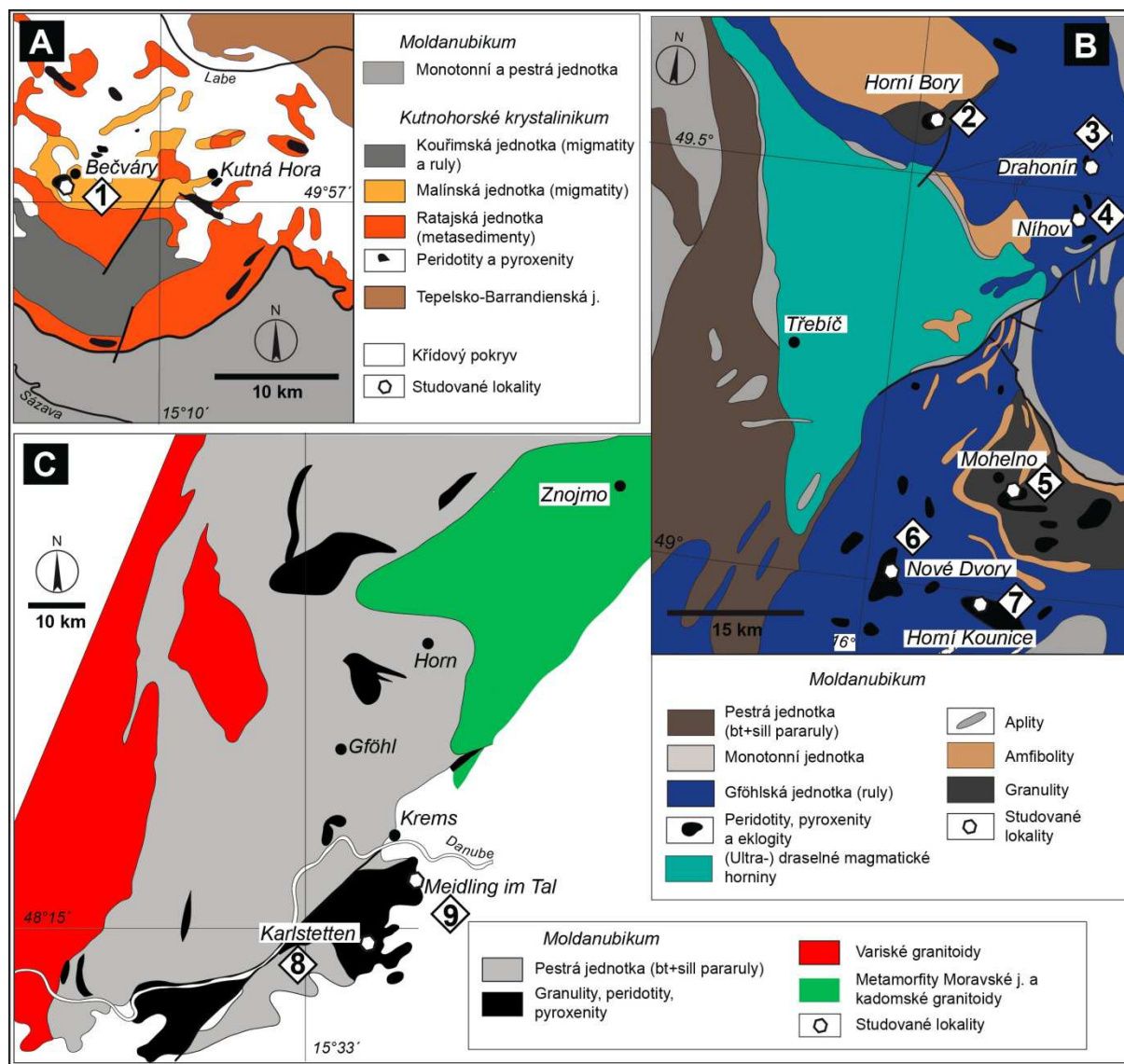
Zkoumané vzorky byly nalezeny v aktivním lomu v obci Karlstetten (Rakousko), kde se ve vysokotlakém granulitu nachází čočky peridotitů v moldanubické zóně Gföhlské jednotky. Studované vzorky byly odebrány z 10 cm silné klinopyroxenitové čočky uzavřené uvnitř serpentinizovaného peridotitu v lomu Karlstetten. Ten se nachází 15 km SZ od města St. Polten. Pro granátický websterit bylo na této lokalitě metodou Sm-Nd zjištěno stáří ~344 Ma let (Carlswell a Jamtweit, 1990). Obsahy hlavních i stopových prvků a Sr a Nd izotopické složení může poukazovat na vysokotlaké kumuláty, které krystalizovaly v hlubší litosféře a poté se staly součástí pláště. Tyto magmata byla pravděpodobně derivována tavením subdukované kontinentální kůry v plášti, nebo získala krustální charakter fluidní emanací ze subdukované desky ve vyšších hloubkách (Becker, 1996).

Zkoumané dva vzorky klinopyroxenitů se vyznačují protogranulární texturou s většími (1-2 mm velkými) vyrostlicemi granátu.

Meidling im Taal (vzorky 11MD1, 11MD2, 11MD3, lokalita 9 v Obr. 25C)

Ve felsickém granulitu v aktivním lomu ve vesnici Meidling im Taal (Rakousko) se nacházejí silně serpentinizované čočky granátického peridotitu, který zahrnuje lherzolit, harzburgit, vzácně pak dunit. Vesnice, blízko níž je činný lom, se nachází 15 km S od města St. Polten. Granátické pyroxenity jsou koncentrovány v centimetrových žílách (které někdy dosahují mocnosti až několika decimetrů) v granátických peridotitech.

Tři vzorky klinopyroxenitů z lokality Meidling im Taal disponují rozdílnou texturou. Vzorek 11MD2 má podobnou, protogranulární texturu jako klinopyroxenity z Karlsetten, dva další vzorky 11MD1 a 11MD3 se liší. Vzorek 11MD1 pochází z 2 cm silné klinopyroxenitové žíly, která napříč protíná silně serpentinizovaný granátický peridotit. Obsahuje velké vyrostlice granátu (více jak 6 mm). Vzorek 11MD3 pochází z ortopyroxenitové a klinopyroxenitové žíly. V obou těchto žílách tvoří granát malé vyrostlice uvnitř klinopyroxenitové matrix. Oba vzorky disponují porfyroklastickou texturou.



Obr. 25. Grafické znázornění lokalit studovaných vzorků ve schematické mapě. Na **Obr. A** (KKH) je znázorněna lokalita **1** -Bečváry (vzorky 11BE2, 11BE3,CZ6C), na **Obr. B** (Gföhlská jednotka) pak lokality **3**-Drahonín (vzorek 11DR1),**4**- Níhov (vzorek NIH1), **5**-Mohelno (vzorky CZ3E a 11MO5C), **6**-Nové Dvory (vzorky LAND1, LAND3,Cs-ND-3B) a **7**-Horní Kounice (vzorky HKOU1, 11HK1,11HK4) a na **Obr. C** jsou lokality **8**-Karlstetten (11KLS2,11KLS3) a **9**-Meidling im Taal (vzorky 11MD1, 11MD2 a 11MD3) (upraveno ze Svojtka et al., 2014)

6. VÝSLEDKY

6.1. Geochemie vedlejších a stopových prvků ve vzorcích celkových hornin

Koncentrace a distribuce stopových prvků poskytují podrobnější informace o zdrojové oblasti a geochemickém vývoji studovaných hornin. Důležitou roli ve vývoji plášťových hornin hraje kompatibilita/nekompatibilita daných prvků (Ringwood, 1986). Tato vlastnost charakterizuje, do jaké míry prvek upřednostňuje krystalickou fázi oproti tavenině. Během parciálního tavení nekompatibilní prvky přednostně vstupují do taveniny. Pokud mají dva prvky shodný distribuční koeficient K_D , potom se poměry jejich koncentrace během parciálního tavení nemění a odrážejí složení původního zdroje, naopak poměr dvou prvků s odlišným K_D se bude měnit v závislosti na rozsahu parciálního tavení – více nekompatibilní prvek bude ve větším podílu obohacovat taveninu. Míra nekompatibility prvku přitom není pořád stejná, může se měnit v závislosti na chemickém složení a na tektonických a fyzikálních podmínkách prostředí.

Hlavní i stopové prvky se dají klasifikovat do pěti skupin na základě relativního obohacení mezi taveninou a peridotitovým reziduem (McDonough, 1994):

1) Prvky skupiny I – což je například Co, Mg, Ni, Rh, Ru, Ir, a Os, tyto prvky mají K_D větší než 1, a během parciálního tavení se hromadí v reziduu. Jejich poměry se nemění, a tím pádem odrážejí původní relativní složení zdrojového materiálu.

2) Prvky skupiny II – to jsou například Si, Mn, Fe, Ge a Cr, kdy mají $K_D = 1$, tzn., že jejich koncentrace v tavenině a reziduu jsou velice podobné a vyznačují se relativně stálými poměry v široké škále plášťových hornin.

3) Prvky skupiny III – to jsou Cu, Zn, Ca, Sc, Al, V, Lu, Yb, Re, Au a Cd. Tyto prvky se chovají kompatibilně v některých minerálech (spinel, granát, některé pyroxeny), obecně však mají nekompatibilní charakter. Reziduum tedy bývá těmito prvky ochuzeno.

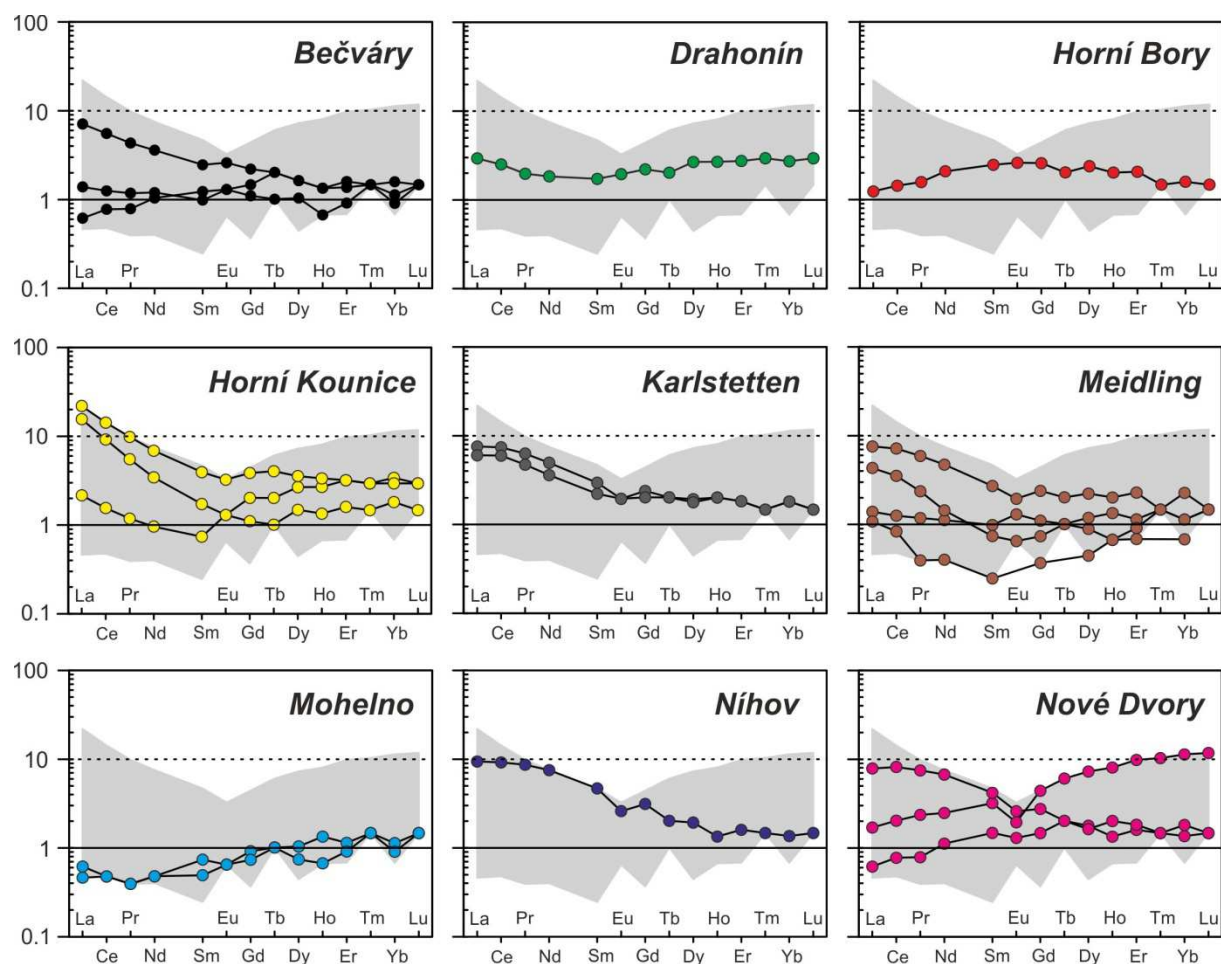
4) Prvky IV – mají ještě silnější tendenci vstupovat do taveniny než prvky výše zmíněné skupiny a vyznačují se velice nízkým distribučním koeficientem, kdy $K_D = 0,1-0,005$. Sem patří prvky těžkých vzácných (HREE) až středně těžkých zemin (MREE), dále pak Y, Ti, Na, Cr, Hf, Li, Sb, Sn, Pd.

5) Prvky V – mají silně nekompatibilní charakter. Patří sem hlavně prvky lehkých vzácných zemin (LREE), P, Sr, Ba, Nb, Ta, Mo, W, Tl, Cs, Rb, K, Th a U. Mají K_D menší než 0,005.

Obsahy stopových prvků a izotopické poměry odpovídají především složení původního materiálu zdrojové oblasti (plášťového rezervoáru), tektonické pozici a charakteru procesů, které se podílely na vzniku a vývoji plášťových hornin (např. frakční krystalizace, asimilace-frakční krystalizace). Jejich různorodá škála zastoupení v plášťových pyroxenitech naznačuje nejednotný vznik a jejich následný extrémně rozmanitý vývoj.

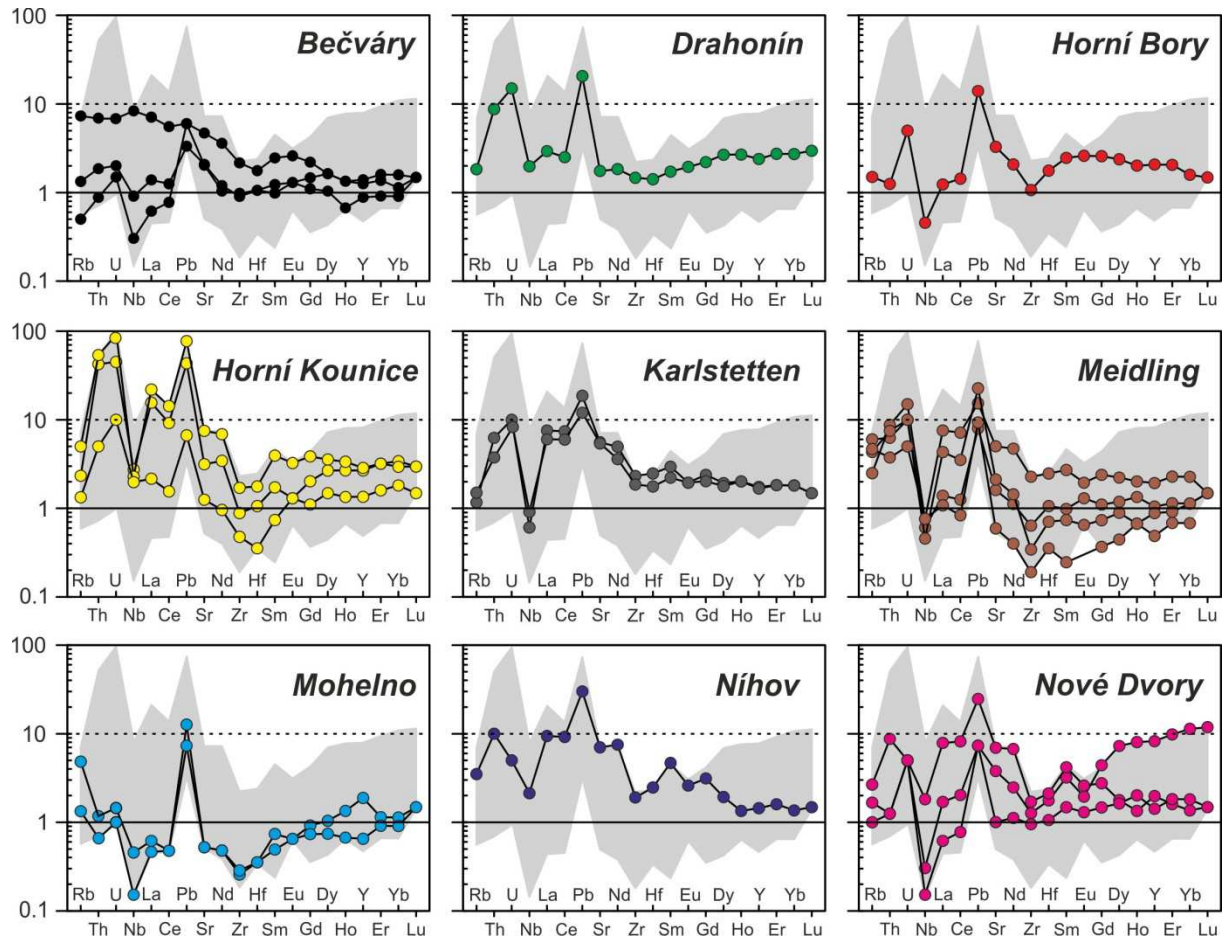
Studované horniny plášťových pyroxenitů vykazují velmi variabilní koncentrace vedlejších a stopových prvků které jsou uvedeny v Tab. 4. Obsahy kompatibilních prvků jako Sc, Co, Ni se většinou silně překrývají mezi jednotlivými lokalitami nebo typy pyroxenitů. Nicméně nejvyšší koncentrace Ni a Co (až cca. 1400 ppm Ni a 76 ppm Co) obsahují spinelové websterity z Mohelna.

Obsahy a distribuce prvků vzácných zemin (REE) – obsahy prvků REE byly normalizovány na REE složení primitivního pláště (McDonough a Sun, 1995) a jak je vidět na Obr. 26, je pro ně charakteristická velká variabilita a rozmanitý stupeň frakcionace jak mezi studovanými lokalitami tak ale i mezi vzorky z jednotlivých lokalit. To je velmi pravděpodobně způsobeno různým podílem klinopyroxen/granát, které kontrolují distribuci REE, ale také určitě rozdílným chemickým složením taveniny, ze které studované pyroxenity vznikaly. Vzorky z lokalit Karlstetten, Meidling, Níhov a dva vzorky z Horních Kounic (HKOU1, 11HK1) vykazují určité podobnosti, podobný stupeň frakcionace, jsou lehce obohaceny o LREE oproti HREE s poměry La_N/Yb_N mezi 1,7 a 7,3 (N – primitivní plášť; McDonough a Sun, 1995). Naopak REE distribuce vzorku granátického klinopyroxenitu z Horních Borů (HB63) vykazuje silně konkávní charakter (nejvyšší obsahy MREE). Spinelové websterity z Mohelna mají charakteristické ochuzení o LREE, poměry La_N/Yb_N jsou 0,1-0,7. Ostatní vzorky vykazují spíše obohacení o LREE. Drtivá většina vzorků nevykazuje žádné, nebo pouze velmi malé Eu anomálie [$Eu/Eu^* = Eu/[(Sm_N+Gd_N)/2]$] v rozmezí od 0,7 do 1,2. Výjimku představuje vzorek LAND1, který vykazuje poměrně výrazné LREE ochuzení a výrazně negativní Eu anomálii (Obr. 26) s $Eu/Eu^* = 0.5$. Zajímavé jsou velmi variabilní poměry La_N/Sm_N , které se pohybují v rozmezí 0,5-9,3 pro všechny studované vzorky a které jsou zvláště příznačné pro vzorky z lokalit Bečváry a Meidling.



Obr. 26. Obsahy vzácných zemin (REE) ve zkoumaných pyroxenitech normalizované hodnotami primitivního pláště (McDonough a Sun, 1995), převzato ze Svojtka et al., 2014.

Obsahy a distribuce prvků ostatních stopových prvků – ostatní stopové prvky pyroxenitů ze zkoumaných lokalit byly normalizovány na primitivní plášť (McDonough a Sun, 1995) a výsledné křivky distribuce jsou zobrazeny na Obr. 27. Kromě jednoho vzorku z lokality Bečváry (11BE2), který se vyznačuje vysokou koncentrací prvků s velkým iontovým poloměrem (large ion lithophile elements – LILE), vykazují všechny studované pyroxenity variabilní ochuzení o Nb, které je někdy doprovázeno rovněž ochuzením o Zr-Hf. Všechny vzorky jsou silně obohaceny o Pb a kromě LREE ochuzených vzorků (Mohelno, Nové Dvory - LAND1) rovněž o Th a U. Poměry Zr/Hf normalizované na hodnoty primitivního pláště vykazují pouze velmi malou variabilitu ($Zr_N/Hf_N = 0.5-1.1$).



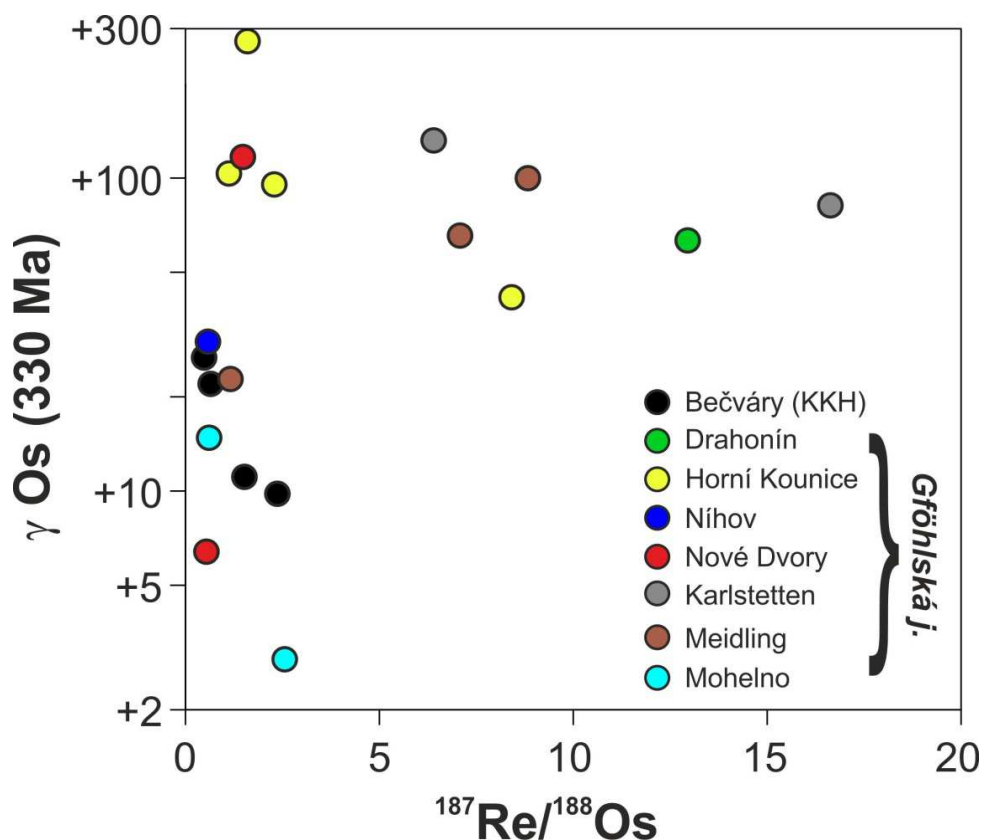
Obr. 27. Obsahy stopových prvků ve studovaných pyroxenitech normalizované hodnotami primitivního pláště (McDonough a Sun, 1995), převzato ze Svojtka et al., 2014.

Tab. 3. Výsledná tabulka koncentrací stopových prvků (v ppm) ve studovaných pyroxenitech. 11MD3* - granátický klinopyroxenit, 11MD3# - granátický ortopyroxenit (převzato ze Svojtka et al., 2014).

Vzorek	Lokalita	Sc	Co	Ni	Cu	Rb	Sr	Zr	Nb	Y	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
11BE2	Bečváry	26	53	456	65	4.4	94	23	5.5	5.4	0.188	64	4.6	9.3	1.1	4.5
11BE3	Bečváry	28	57	494	64	0.33	41	10	0.16	6.0	0.143	23	0.43	1.3	0.22	1.3
CZ6C	Bečváry	22	53	450	50	0.83	42	9.5	0.64	3.8	0.364	15	0.89	2.1	0.30	1.5
HB63	Horní Bory	51	66	878	203	0.88	65	11	0.34	8.9	0.087	2.2	0.80	2.4	0.43	2.6
11DR1	Drahonín	35	44	407	127	1.1	35	15	1.3	10	0.143	21	1.9	4.2	0.53	2.3
NIH1	Nihov	31	44	734	60	2.1	139	20	1.4	6.2	0.191	87	6.1	15	2.2	9.4
CZ3E	Mohelno	23	76	1398	36	0.82	10	2.7	0.11	8.1	0.098	10	0.30	0.77	0.11	0.65
11MO5C	Mohelno	18	69	1323	70	2.9	10	3.0	0.32	2.8	0.646	8.1	0.41	0.8	0.11	0.56
LAND1	Nové Dvory	52	41	505	27	1.0	75	13	0.23	35	0.075	22	1.1	3.4	0.56	3.1
LAND3	Nové Dvory	28	45	755	87	1.6	138	18	1.2	8.5	0.338	162	5.1	14	1.9	8.4
CS-ND-3B	Nové Dvory	24	56	815	32	0.58	20	10	0.10	6.1	0.034	4.8	0.42	1.3	0.23	1.4
HKOU1	Horní Kounice	55	38	484	33	1.4	63	9.3	1.8	11	0.184	52	10.1	15	1.4	4.3
11HK1	Horní Kounice	35	53	793	70	3.0	149	18	1.5	12	0.962	426	14	24	2.5	8.6
11HK4	Horní Kounice	45	38	431	106	0.75	25	5.0	1.3	5.8	0.070	123	1.4	2.6	0.30	1.2
11KLS2	Karlstetten	43	42	810	158	0.70	111	24	0.36	7.5	0.377	42	4.9	12	1.6	6.2
11KLS3	Karlstetten	45	41	692	107	0.91	107	20	0.56	7.2	0.349	45	3.9	10	1.2	4.5
11MD1	Meidling	31	42	487	100	3.6	32	6.7	0.40	4.5	0.194	12	0.93	2.1	0.28	1.4
11MD2	Meidling	47	40	701	101	1.5	100	24	0.48	8.3	0.598	42	4.9	12	1.5	5.9
11MD3*	Meidling	28	42	686	6	2.6	42	3.6	0.35	3.8	0.444	18	2.8	5.9	0.56	1.8
11MD3#	Meidling	18	54	843	14	2.8	12	2.0	0.46	2.1	0.549	18	0.74	1.4	0.15	0.51
Vzorek	Lokalita	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U
11BE2	Bečváry	1.0	0.39	1.2	0.19	1.1	0.21	0.60	0.08	0.52	0.08	0.54	0.33	0.9	0.55	0.14
11BE3	Bečváry	0.49	0.21	0.80	0.15	1.1	0.24	0.72	0.11	0.70	0.11	0.32	0.01	0.9	0.07	0.03
CZ6C	Bečváry	0.44	0.20	0.60	0.10	0.68	0.14	0.41	0.06	0.38	0.06	0.27	0.04	0.5	0.15	0.04
HB63	Horní Bory	1.0	0.36	1.4	0.25	1.58	0.31	0.87	0.12	0.73	0.10	0.50	0.08	2.1	0.14	0.08
11DR1	Drahonín	0.73	0.28	1.2	0.24	1.8	0.39	1.2	0.18	1.2	0.18	0.41	1.4	3.1	0.67	0.32
NIH1	Nihov	1.9	0.43	1.7	0.24	1.3	0.23	0.69	0.09	0.58	0.09	0.73	0.08	4.5	0.83	0.12
CZ3E	Mohelno	0.26	0.09	0.46	0.09	0.69	0.16	0.49	0.07	0.50	0.08	0.14	0.01	1.9	0.05	0.02
11MO5C	Mohelno	0.20	0.08	0.35	0.07	0.52	0.12	0.37	0.06	0.40	0.06	0.14	0.02	1.1	0.09	0.03
LAND1	Nové Dvory	1.3	0.31	2.4	0.60	4.9	1.2	4.3	0.7	5.0	0.8	0.5	0.0	1.1	0.12	0.09
LAND3	Nové Dvory	1.7	0.40	1.5	0.22	1.2	0.2	0.7	0.1	0.6	0.1	0.6	0.1	3.7	0.68	0.10
CS-ND-3B	Nové Dvory	0.57	0.23	0.84	0.16	1.1	0.25	0.80	0.12	0.82	0.13	0.35	0.02	1.1	0.11	0.06
HKOU1	Horní Kounice	0.68	0.24	1.1	0.23	1.8	0.42	1.4	0.22	1.5	0.24	0.27	0.09	6.5	3.4	0.89
11HK1	Horní Kounice	1.6	0.52	2.1	0.37	2.4	0.48	1.4	0.20	1.3	0.20	0.49	0.09	11.6	4.3	2.0
11HK4	Horní Kounice	0.34	0.17	0.60	0.13	0.95	0.22	0.71	0.11	0.76	0.12	0.13	0.08	1.0	0.35	0.16
11KLS2	Karlstetten	1.2	0.33	1.3	0.21	1.3	0.3	0.8	0.1	0.8	0.1	0.7	0.0	2.8	0.47	0.22
11KLS3	Karlstetten	0.90	0.30	1.1	0.19	1.2	0.26	0.82	0.12	0.80	0.12	0.51	0.07	1.8	0.30	0.15
11MD1	Meidling	0.44	0.19	0.65	0.12	0.82	0.17	0.52	0.08	0.50	0.08	0.26	0.09	1.2	0.53	0.19
11MD2	Meidling	1.1	0.34	1.3	0.22	1.5	0.31	0.99	0.14	0.96	0.15	0.68	0.04	2.3	0.67	0.27
11MD3*	Meidling	0.31	0.11	0.45	0.08	0.60	0.14	0.45	0.07	0.48	0.08	0.18	0.04	3.4	0.61	0.25
11MD3#	Meidling	0.11	0.04	0.19	0.04	0.32	0.08	0.26	0.04	0.29	0.05	0.08	0.13	1.4	0.27	0.11

6.2. Koncentrace Re-Os a izotopická geochemie Re-Os

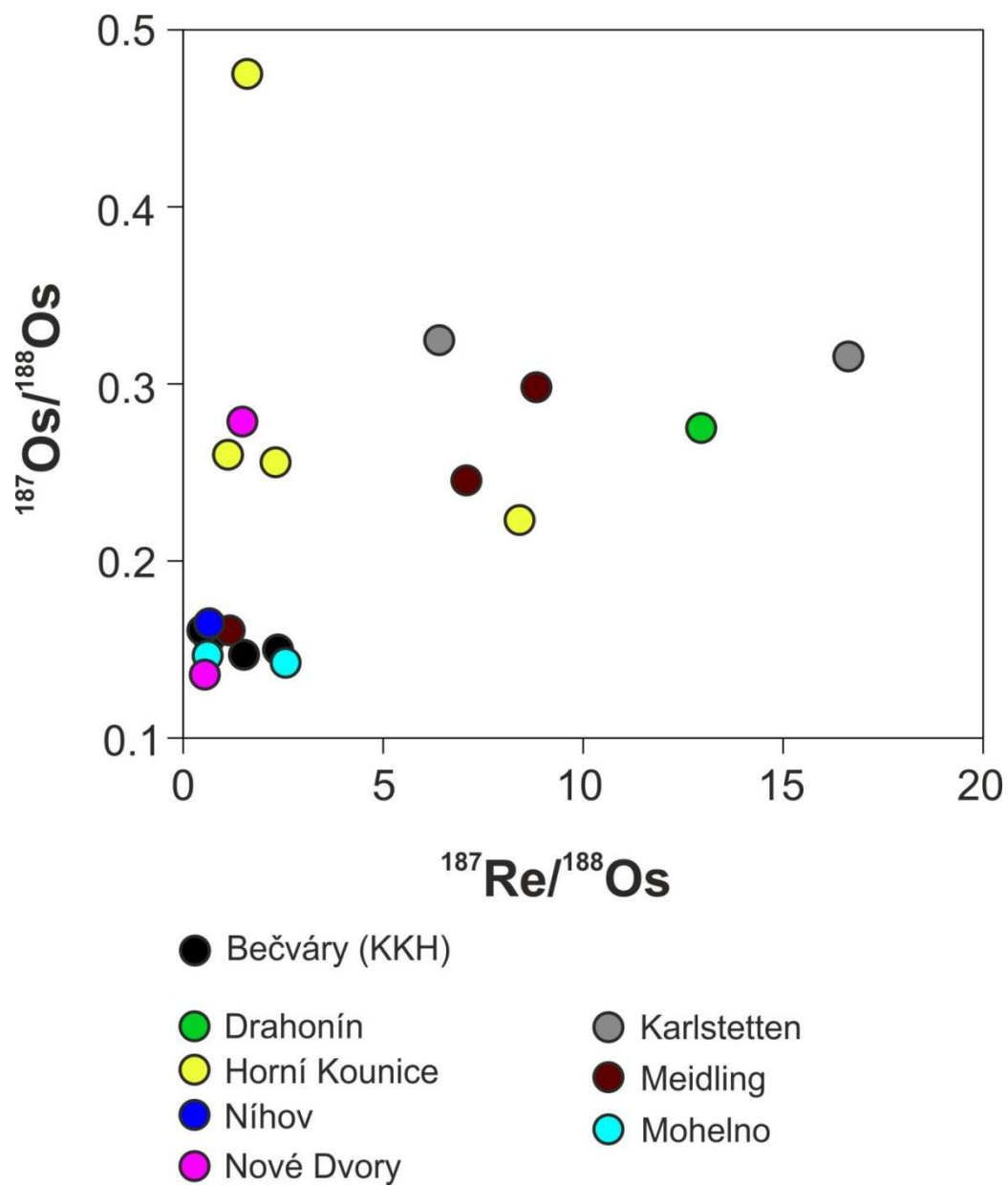
Studované vzorky mají vysoce variabilní koncentrace Re a Os (viz Tab. 4). Tyto koncentrace kolísají od 0,103-1,45 u Re po 0,15-4,43 u Os, což je v souladu s variabilními poměry $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (0,48-16,6) a heterogenními radiogenními poměry $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, které kolísají od 0,1425 do 0,4751 (Obr. 29.). Některé vzorky dále vykazují lehce suprachondritické hodnoty γOs (330 Ma), například z lokality Mohelno (11MO5C) hodnotu +3 a některé naopak vykazují vysoce radiogenní hodnoty, a to například z lokality Horní Kounice (HKOU1) hodnotu +274 (Obr. 28). Duplikované analýzy tří vzorků (11BE2, 11HK4, 11MD2) vykazují poměrně variabilní koncentrace Re-Os, ale až na vzorek 11MD2 celkově velmi podobné izotopické složení Os. Celkově se dá shrnout, že tři analyzované vzorky pyroxenitů, přesněji websteritů, disponovaly lehce radiogenními hodnotami poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (první dva jsou z lokality Mohelno - 11MO5C a CZ3E, a hodnoty poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ jsou u těchto vzorků 0,1425 a 0,1466, třetí vzorek je z lokality Nové Dvory (vzorek CS-ND-3B, přičemž hodnota poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ je zde 0,1358) v porovnání s více radiogenními vzorky klinopyroxenitů (nejvyšší hodnotu vykazoval vzorek z Horních Kounic - poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ má hodnotu 0,4751, vyšší poměry jsou také charakteristické pro vzorky z lokality Karlstetten). Podobné Re-Os složení bylo zjištěno pro vzorky pyroxenitů z Dolního Rakouska (podrobněji zkoumal Becker et al., 2004). Bohužel u zkoumaných pyroxenitů nebyl zjištěn žádný izochronní trend mezi $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Obr. 29). Modelové stáří pro Os (T_{MA}) kolísá od 0,4 do 21,5 Ga.



Obr. 28. Graf znázorňující poměr $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ a γOs (330Ma) a barvami označené studované lokality ve Gföhlské jednotce a Kutnohorském krystaliniku v Českém masivu.

Tab. 4. Seznam lokalit studovaných pyroxenitů a jejich koncentrací Re-Os, poměru $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ včetně chyby 2σ , $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{inicial}}$ vypočtené pro stáří 330 Ma, γ_{Os} a T_{MA} (Ga). dupl – duplikátní analýza.

Vzorek	Lokalita	Re (ppb)	Os (ppb)	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (330 Ma)	γ_{Os}	T_{MA} (Ga)
11BE2	Bečváry	0,191	0,39	2,37	$0,1500 \pm 2$	0,1370	+10	0,7
11BE2 <i>dupl</i>	Bečváry	0,207	0,66	1,52	$0,1470 \pm 1$	0,1387	+11	1,1
11BE3	Bečváry	0,060	0,60	0,480	$0,1608 \pm 1$	0,1581	+27	21,5
CZ6C	Bečváry	0,055	0,41	0,648	$0,1558 \pm 6$	0,1522	+22	6,6
11MO5C	Mohelno	0,217	0,41	2,56	$0,1425 \pm 1$	0,1284	+2,9	0,4
CZ3E	Mohelno	0,561	4,43	0,611	$0,14662 \pm 4$	0,1433	+15	5,4
11HK1	Horní Kounice	1,45	0,84	8,41	$0,2231 \pm 2$	0,1768	+42	0,7
11HK4	Horní Kounice	0,103	0,45	1,12	$0,2600 \pm 2$	0,2538	+103	10,2
11HK4 <i>dupl</i>	Horní Kounice	0,215	0,46	2,29	$0,2565 \pm 2$	0,2439	+95	4,0
HKOU1	Horní Kounice	0,048	0,15	1,6	$0,4751 \pm 4$	0,4663	+274	15,3
11KLS2	Karlstetten	0,606	0,18	16,6	$0,3185 \pm 5$	0,2268	+82	0,7
11KLS3	Karlstetten	0,233	0,18	6,40	$0,3247 \pm 2$	0,2894	+132	1,9
11MD1	Meidling	0,348	1,45	1,2	$0,15964 \pm 6$	0,1532	+23	2,5
11MD2	Meidling	0,520	0,29	8,8	$0,2981 \pm 6$	0,2494	+100	1,2
11MD2 <i>dupl</i>	Meidling	0,492	0,34	7,1	$0,2455 \pm 2$	0,2065	+65	1,1
NIH1	Níhov	0,219	1,84	0,576	$0,1654 \pm 3$	0,1622	+30	11,9
11DR1	Drahonín	0,712	0,27	13,0	$0,2751 \pm 8$	0,2037	+63	0,7
LAND1	Nové Dvory	0,057	0,19	1,48	$0,2787 \pm 2$	0,2706	+117	7,9
LAND3	Nové Dvory	0,147	0,21	-	-	-	-	-
CS-ND-3B	Nové Dvory	0,229	2,05	0,54	$0,1358 \pm 2$	0,1328	+6,4	3,7



Obr. 29. Graf znázorňující variabilitu poměrů $^{187}\text{Re}/^{188}\text{O}$ a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ pro studované vzorky.

7. DISKUZE

7.1. Metodika rozkladů hornin bazaltického složení pro stanovení koncentrací Re-Os

Silně siderofilní (HSE) prvky (Ir, Os, Ru, Rh, Pt a Pd) a Re a Pt-Re-Os izotopické systémy jsou známé jako významné a důležité “klíčové indikátory”, které pomáhají pochopit a sledovat procesy a mechanismy jak během plášťových procesů, tak během vzniku a vývoje Země. Je tedy velmi důležité co možná nejvíce zdokonalovat techniky rozkladu vzorků pro jejich stanovení, separace HSE z horninové matrix a přesnost stanovení, aby pak následná interpretace získaných dat byla co možná nejpřesnější a nejuvěstičnější. Existují různé metodiky, které se časem vyvíjejí a zlepšují. V současné době došlo k dynamickému vývoji různých metodik, které se vzájemně kombinují, což závisí na povaze a charakteru použitého materiálu (Meisel et al., 2001; Reisberg a Meisel, 2007; Qi et al., 2013; Ishikawa et al., 2014). Jedná se hlavně o metodu desilifikace (Dale et al., 2008; Ishikawa et al., 2014) kdy je po rozkladu za vysokých tlaků a teplot v přístroji HPA nebo rozkladu ve skleněných ampulích (Carius Tube), cílem získat ze zbylé silikátové frakce a Re frakce v lučavce královské co největší výtěžky Re za následného rozkladu v HF-HCl. Jak totiž ukázali Dale et al. (2008) a Ishikawa et al., (2014) v silikátové frakci může být v případě bazaltických hornin přítomné velké množství Pd, Re a Pt. Hlavně nižší výtěžky Re mají zásadní dopad na výpočet poměru $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ a následného parametru γ Os, což může u starších hornin extrémně ovlivnit výsledky a interpretace dat.

Pro účely testování metody desilifikace a různých metod rozkladů (Carius Tube vs. HPA-S) byly v této práci zkoumány referenční materiály BIR-1a (bazalt – United States Geological Survey – USGS) a TDB-1 (diabas – Canadian Institute of Mining and Technology – CANMET). Ze začátku se zdálo, že je doposud velmi používaná metoda bez desilifikace dostatečná. Teprve v průběhu studia po konzultacích se zahraničními kolegy (Chris Dale – Durham, Akira Ishikawa – University of Tokyo), a počátečních analýzách materiálu TDB-1 se zjistilo, že desilifikace v některých případech může významně zvýšit výtěžky Re. Materiál BIR-1a byl rozkládán pouze metodou Carius Tube a HPA-S, jelikož bylo na základě získaných dat a studií Ishikawy et al. (2014) a Meisela a Mosera (2004) zjištěno, že metoda desilifikace nemá na tento referenční materiál a jeho koncentrace žádný vliv. Meisel a Moser (2004), analyzovali starší porci standardu (BIR-1) metodou HPA-S a vyšli jim následující koncentrace: Re kolísalo mezi 0,599-0,610 ppb a Os od 0,328 do 0,374 ppb. Ishikawa et al. (2014) publikoval pro standard BIR-1a tyto koncentrace :

- a) bez desilifikace metodou Carius Tube: koncentrace Re se pohybovala mezi 0,661-0,683 ppb a Os mezi 0,332-0,3948 ppb.
- b) s desilifikací metodou Carius Tube: Re se pohybovalo mezi 0,675-0,689 ppb a Os mezi 0,3227-0,3560 ppb.
- c) bez desilifikace metodou HPA-S: byl analyzován pouze jediný vzorek, kdy koncentrace Re vyšly 0,674 ppb a Os 0,3715 ppb.
- d) s desilifikací metodou HPA-S: Re kolísalo mezi 0,670-0,685 ppb a Os mezi 0,3430-0,4043 ppb.

Z výše uvedených dat je zřejmé, že obě metody – Carius Tube i HPA-S poskytují poborné výtěžky Re-Os. V našem případě, kdy byl standard BIR-1a rozložen pouze metodou rozkladu ve skleněných ampulích (Carius Tube), vyšly koncentrace Re mezi 0,648-0,676 ppb a Os 0,117-0,405 ppb. V případě metody HPA-S vyšla koncentrace Re 0,678 ppb a koncentrace Os 0,382 ppb (analyzován byl pouze jeden vzorek). Izotopické poměry $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ se v případě obou odlišných metod rozkladu nijak zásadně neměnily (0,1322-0,1336 vs. 0,1325). Celkově se tedy dá shrnout, že v případě referenčního materiálu BIR-1a není třeba desilifikace, protože to nemá na výsledné koncentrace téměř žádný vliv.

Nicméně u referenčního materiálu TDB-1 je situace poněkud odlišná. Pokud se rozklad tohoto standardu provádí metodou rozkladu ve skleněných ampulích (Carius Tube) bez metody desilifikace, a s metodou desilifikace, jsou pak výsledné koncentrace Re v obou případech velmi rozdílné. Ve stávající studii vyšly koncentrace Re a Os následovně:

1) bez desilifikace metodou Carius Tube: kdy koncentrace Re vyšly 0,26-0,88 ppb a koncentrace Os 0,119 ppb (byl změřen pouze jeden vzorek).

2) s desilifikací metodou Carius Tube: koncentrace **Re** zde vyšly mezi **1,05-1,31 ppb** a koncentrace Os zde vyšly 0,083-0,139 ppb.

Ishikawa et al. (2014) měřil několik replik standardů TDB-1 pomocí metody jak s desilifikací, tak bez desilifikace, i s použitím metod HPA-S a Carius Tube, a jejich data vyšla následovně :

1) bez desilifikace metodou HPA-S: kdy se koncentrace Re pohybovaly mezi 0,730-0,875 ppb, a Os 0,095-0,127.

2) s desilifikací metodou HPA-S: koncentrace Re byly zde mezi 1,00-1,07 ppb a Os mezi 0,094-0,177 ppb.

3) bez desilifikace metodou Carius Tube: koncentrace Re byly 0,815-1,06 ppb a Os 0,093-0,266 ppb.

4) s desilifikací metodou Carius Tube: koncentrace **Re** se pohybovaly mezi **1,03-1,11 ppb** a Os mezi 0,109-0,181 ppb.

Z těchto výsledků je patrná velmi dobrá shoda mezi daty získanými v rámci této práce a daty Ishikawy et al. (2014). Je tedy zřejmé, že v případě referenčního materiálu TDB-1 a tedy určitě i ostatních přírodních materiálů velmi záleží na tom, jestli je desilifikace prováděna nebo ne. Vzhledem k výrazně vyšším a homogenním koncentracím Re v případě, kdy se desilifikace prováděla, je zřejmé, že metoda desilifikace je více než nutná pro následnou správnou interpretaci HSE dat. Jak ukázal Ishikawa et al. (2014), desilifikace nemá žádný vliv na výsledné izotopické složení Os. V této práci se při desilifikaci a rozkladu standardu TDB-1 metodou Carius Tube pohyboval poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mezi 0,9277-1,0078 a bez desilifikace byl 0,8963 (byl měřen pouze jeden vzorek), obdobně jako u Ishikawy et al., (2014), kdy byl tento poměr ve stejné situaci bez desilifikace mezi 0,609-1,295 a s desilifikací 0,781-1,225.

7.2. Vznik a vývoj pyroxenitů Českého masivu

Ultramafické a mafické horniny Gföhlské jednotky a Kutnohorského Krystalinika byly v minulosti studovány několika autory (např. Medaris et al., 1995; Becker, 1996; Medaris et al., 2006; Ackerman et al., 2009; Faryad 2009). Na základě těchto studií byla zdokumentována široká škála mineralogických dat, P-T historie a geochemických dat (hlavní/stopové prvky, izotopy Sr-Nd-O). Medaris et al. (1995) a Medaris et al. (2006), se zabýval granátickými pyroxenity a eklogity z Gföhlské jednotky a Kutnohorského krystalinika, přičemž studoval zejména vzorky z lokalit Nové Dvory, Níhov a Bečváry. Domnívá se, že tyto pyroxenity vznikaly jako vysokotlaké kumuláty z bazaltických tavenin migrující svrchním pláštěm, přičemž zdroj těchto tavenin byla pravděpodobně alterovaná, subdukovaná oceánská kůra s význačným podílem sedimentů. Pyroxenity Gföhlské jednotky z oblasti Dolního Rakouska, zkoumal také Becker (1996). Na základě rozdílných P-T podmínek při vzniku peridotitů a pyroxenitů předpokládal variabilní podmínky P-T ekvibrace pro peridotity a pyroxenity. Peridotity vznikaly za tlaků 3 GPa a teplot kolem 1000-1200 °C (Carswell, 1991; Becker, 1997), ale pyroxenitové vrstvy (tvořené především granátickým klinopyroxenitem a granátickým websteritem) vznikaly za teplot až kolem 1400 °C (Becker, 1997). Různé teplotní rozdíly

ekvibrace mezi peridotity a pyroxenitami a zejména rozdílné geochemické složení poukazují na to, že některé pyroxenitami vznikly jako kumuláty z tavenin migrujících litosférickým pláštěm, ale naopak některé představují vysokometamorfovanou oceánskou kůru gabroidního složení.

7.2.1. Vedlejší a stopové prvky

Obsahy vedlejších a stopových prvků ve studovaných pyroxenitech vykazují extrémní variabilitu, rozmanitý stupeň frakcionace mezi studovanými lokalitami, ale i mezi vzorky z jednotlivých lokalit (Tab. 3 a Obr. 26, 27). Tato rozmanitost vyplývá z několika skutečností. Rozdílné obsahy vzácných zemin (REE) jsou u granátických pyroxenitů způsobeny odlišnými podíly granátu a klinopyroxenu – což jsou fáze, které kontrolují celkovou distribuci REE. Dalším důvodem jsou pravděpodobně rozdílné stupně frakcionace výchozích tavenin, kdy dochází k nabožení nekompatibilních stopových prvků (např. lehké vzácné zeminy – LREE, Th, U apod.). Poslední možností je pak rozdílná koncentrace stopových prvků ve zdroji (pravděpodobně svrchní plášť) tavenin. Každopádně je velmi pravděpodobné, že jsou taveniny nekogenetické, což znamená, že vznikly v různých místech v čase i prostoru. Např. LREE ochuzené pyroxenitami ($La_N/Yb_N = 0.4-0.7$) z lokality Mohelno potvrzují teorii, že tyto pyroxenitami mohly vznikat přímou derivací ze suboceánského, ochuzeného svrchního pláště (právě díky nekompatibilitě LREE prvků; prvky skupiny LREE vykazují největší inkompatibilitu v rámci skupiny REE prvků). To by souhlasilo s předpokládaným vývojem hostitelských peridotitů, které byly interpretovány Medarisem et al. (2005) jako ochuzené peridotity blízké svým složení peridotitů abysálních. Naopak, ostatní pyroxenitami z lokalit Karlstetten, Meidling, Horní Kounice a Nové Dvory, které jsou většinou výrazně obohaceny jak o LREE, tak o další silně nekompatibilní prvky (např. Th, U apod.), vznikly nejpravděpodobněji krystalizací plášťových tavenin. Významnou roli zde hrál příspěvek velkého množství recyklovaného materiálu kůry (oceánská kůra + sedimenty), který obsahuje značné koncentrace těchto stopových prvků.

Velmi zajímavým indikátorem geneze pyroxenitů jsou tzv. Eu anomálie, tj. frakcionace Eu vůči ostatním středně těžkým REE (hlavně Sm a Gd). Tyto anomálie vznikají zejména při frakcionaci plagioklasu, při různém stupni vývoje hornin, protože zde dochází k silnému izomorfnímu zastoupení Eu^{2+} za Ca^{2+} . Naopak, procesy jako parciální tavení a metasomatóza zdroje tavenin nemá na frakcionaci Eu žádný vliv, protože distribuční koeficienty pro všechny středně těžké jsou velmi podobné. Při frakcionaci plagioklasu tedy dochází k poklesu hodnot Eu/Eu^* pod 1, zatímco při akumulaci nabývá parametr $Eu/Eu^* > 1$. Většina studovaných pyroxenitů vykazuje hodnoty Eu/Eu^* mezi 0,5 a 0,9, což by tedy mohlo poukazovat na dřívější frakcionaci plagioklasu v taveninách ze kterých pyroxenitami vznikaly. K tomu mohlo dojít při diferenciaci a následném tavení mělké oceánské kůry. Jedinou výjimkou jsou pyroxenitami z lokality Bečváry, které vykazují slabě pozitivní Eu/Eu^* v rozmezí 1.1–1.2. Blížší studium těchto pyroxenitů pomocí stopových prvků v klinopyroxenu a granátu a izotopů Sr-Nd (Svojtka et al., 2014) poukazuje na možnost, že tyto pyroxenitami představují spíše vysokometamorfovanou oceánskou kůru, než kumuláty plášťových tavenin. Tomu by mohlo odpovídat i zjištěné Re-Os izotopické složení (viz. níže).

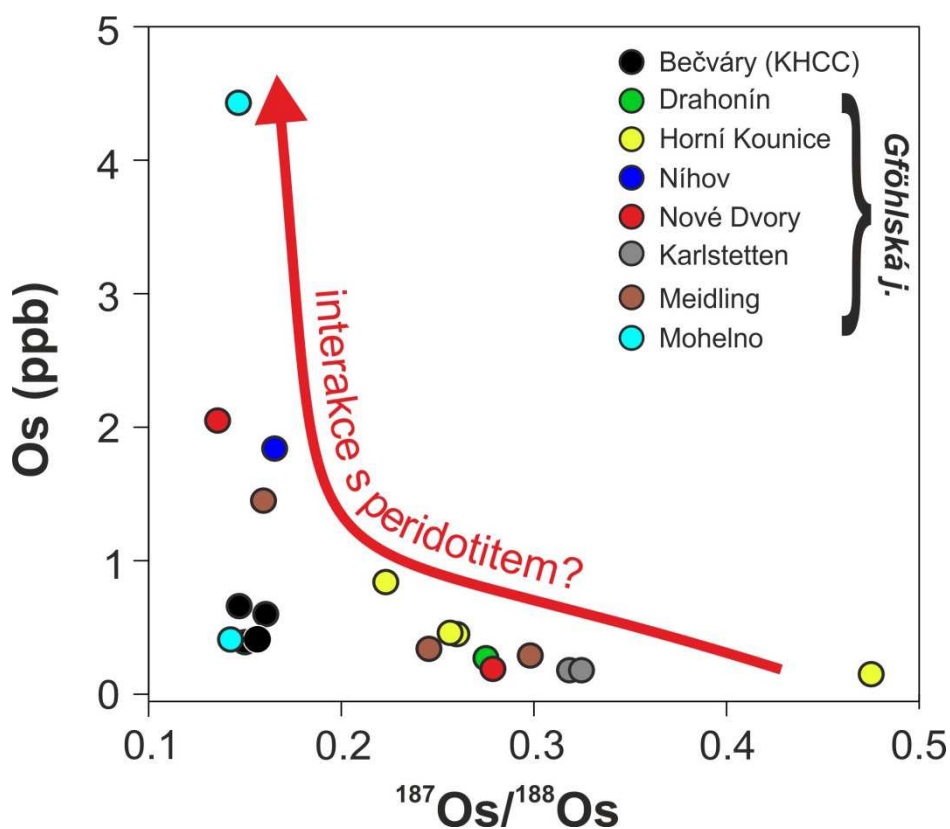
Medaris et al. (1995) poukázal na fakt, že chemické složení granátických pyroxenitů (narozdíl od eklogitů), může silně odrážet interakce pyroxenitových tavenin s hostitelskými peridotity. Tato interakce se nejlépe sledovat pomocí zvýšených koncentrací Ni (peridotit má výrazně vyšší koncentrace než bazaltové taveniny). Pyroxenitami studované v rámci této diplomové práce mají ve velké většině případů zvýšené koncentrace Ni (> 410 ppm), v některých případech dokonce až ~ 1400 ppm jako pyroxenitami na lokalitě Mohelno. Je tedy velmi pravděpodobné, že k interakci a tudíž částečné chemické výměně s peridotity asi nejspíše došlo, což bude diskutováno více níže.

7.2.2. Izotopová geochemie Re-Os

Naměřené koncentrace Re a Os ve studovaných vzorcích jsou velmi variabilní. Nejnižší hodnoty koncentrace Os jsou typické pro lokality Karlstetten (zde dosahují v obou zkoumaných případech 0,18 ppb Os), pro Horní Kounice (0,15 ppb, 0,45 ppb, 0,46 ppb a 0,84 ppb) a pro Bečváry (0,39 ppb, 0,41 ppb, 0,60 a 0,66 ppb). Naopak nejvyšší koncentrace Os jsou typické pro lokalitu Mohelno (až 4,43 ppb Os) a Níhov (1,84 ppb). Co se týče Re, nejnižší hodnoty vykazovaly některé vzorky z lokality z Bečváry (0,055 ppb a 0,060 ppb), Horních Kounic (0,048 ppb) a Nových Dvorů (0,057). Nejvyšší hodnoty pak vykazovaly pyroxenity z Horních Kounic (1,45 ppb) a Drahonína (0,712 ppb).

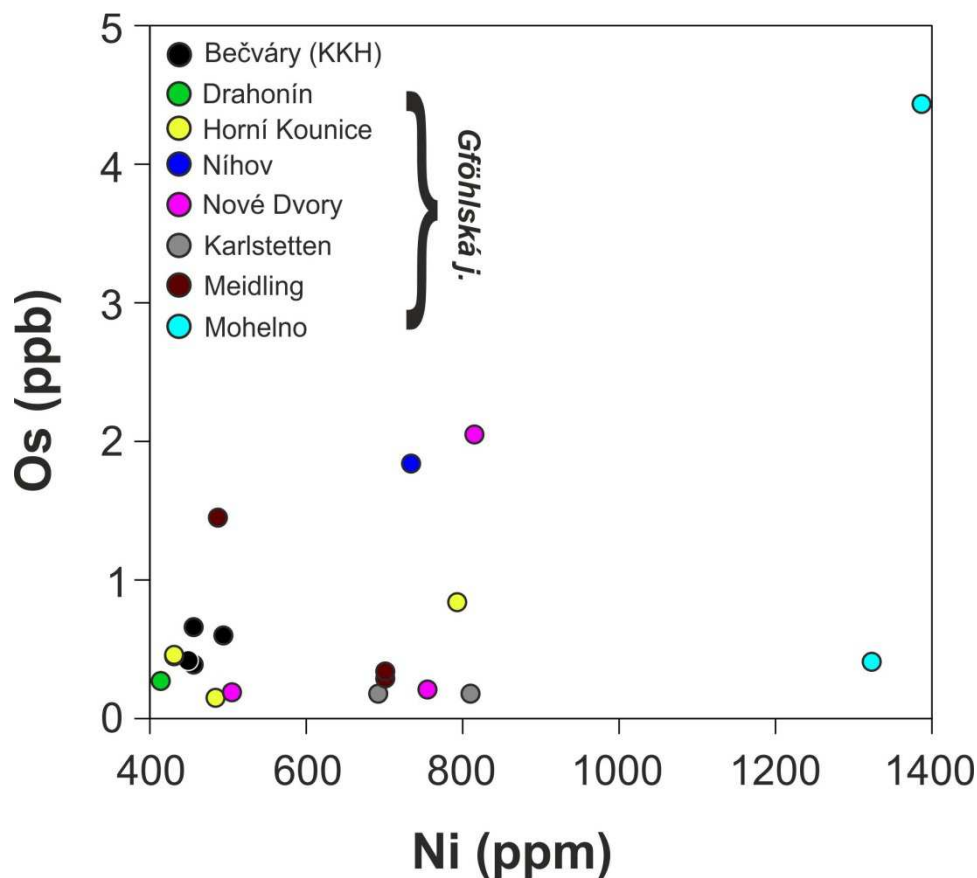
S variabilními poměry Re a Os také souvisí to, že studované pyroxenity disponují velice heterogenními hodnotami izotopického poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Zkoumané vzorky, hlavně z lokality Mohelno a Bečváry, disponují pouze velmi slabě suprachondritickými hodnotami poměru γ Os v rozmezí od +3 do +27, a některé naopak velmi vysokými hodnotami poměru γ Os, například z lokalit Karlstetten a Horních Kounic (až +274). Tato variabilita indikuje různé zdroje tavenin (lehce obohacený plášť a/nebo oceánská kůra s kladným, ale nízkým γ Os) a příp. příměs recyklované kůry (vysoké γ Os). Zdrojem radiogenního Os byla nejspíše subdukovaná bazaltická kůra a její sedimenty.

Vzhledem k tomu, že se Os chová v plášťových procesech kompatibilně, a vzhledem k velké variabilitě a radiogennímu $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mezi horninami zemské kůry a plášťovými peridotity, může být poměr $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ výborným „stopovačem“ pro zkoumání chemických změn mezi pyroxenitickými taveninami a peridotity. Obr. 30 ukazuje, že nejnižší hodnoty $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ve studovaných pyroxenitech jsou nejčastěji spojeny s nejvyššími koncentracemi Os. Červenou šipkou vyznačený vztah (Obr. 30) mezi obsahy Os a poměry $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ může naznačovat právě to, že obsahy Os v pyroxenitech mohou být silně ovlivněny kontaminací původních tavenin hostitelským peridotitem.



Obr. 30. Graf znázorňující vývoj poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ a koncentrace Os (v ppb).

Bohužel neprokázaná korelace mezi obsahy Os a Ni (Obr. 31) poukazuje na další, složitější procesy, které ovlivňují distribuci koncentrací Os v pyroxenitech. Dále bylo zjištěno, že obsahy Re nekorelují s prvky s podobnou inkompatibilitou (např. Yb, Al), takže obsahy Re v granátu nemají vliv na celkové chování a frakcionaci Re v pyroxenitech během jejich vývoje, což je v souladu s předchozími pracemi (např. van Acken et al., 2010). Některé vzorky vykazují velmi nízké koncentrace Re (např. vzorek CZ6C z Bečvář, který má 0,055 ppb Re, a vzorek LAND1 z Nových Dvůrů, který má 0,057 ppb Re), což může být výsledkem oddělení sírou saturované taveniny v raném stadiu frakcionace taveniny. Tento poznatek je v souladu s tím, že všechny zkoumané pyroxenity mají celkově nízké obsahy sulfidů. Celkově se dá shrnout, že studované vzorky, například z lokalit Mohelno, Bečvář a Nové Dvory, které vykazují lehce suprachondritické poměry $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ a nízké hodnoty γOs (Obr. 28 a Obr.29), pravděpodobně vznikaly přímou derivací z velmi slabě obohaceného suboceánského svrchního pláště. Naproti tomu, vysoké hodnoty γOs u ostatních zkoumaných pyroxenitů, (markantní je to například u vzorků z Horních Kounic a Karlsetten, což je vidět na Obr. 28), naznačují to, že tyto pyroxenity jsou výsledkem krystalizace z migrujících plášťových tavenin za přispění recyklovaného krustálního materiálu (a subdukované oceánické kůry). Toto nabohacení taveniny krustálním plášťovým materiálem probíhalo s největší pravděpodobností vlivem variských subdukčních procesů. Díky tomu reakce mezi ochuzeným hostitelským peridotitem a infiltrující pyroxenitickou taveninou s vysoce radiogenními poměry $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mohou následně vést k plášťové refertilizaci za významného přispění radiogenního Os.



Obr. 31. Graf znázorňující koncentrace Ni (v ppm) a koncentrace Os (v ppb)

8. ZÁVĚR

Pyroxenity jsou velmi důležitou součástí plášťových hornin, přestože se vyskytují v relativně malých objemech ve velkých peridotitových tělesech a xenolitech vulkanitů ve formě žilek, žil, vrstevnatých poloh a/nebo kapes. Drtivá většina pyroxenitů se vyznačuje až extrémní variabilitou celkového složení, hlavně hlavních/stopových prvků a izotopů Sr-Nd-Hf-Os-O. Díky tomu je vznik pyroxenitů, včetně těch z Českého masivu, které jsou studovány v této práci, stále předmětem velkých diskusí.

V rámci této práce byly zkoumány metody vysokotlakého rozkladu v přístroji HPA (High Pressure Asher), a metody rozkladu ve skleněných ampulích (Carius Tube) na dvou referenčních horninových materiálech. Tyto metody se navzájem kombinovaly s metodou desilifikace, která může v některých případech výrazně zvýšit výtěžky Re. V případě referenčního materiálu BIR-1a (bazalt) se zdá, že desilifikace nemá žádný vliv na výsledné koncentrace Re. Nicméně v případě materiálu TDB-1 (diabas) se ukázalo, že velmi záleží na tom, jestli je desilifikace prováděna nebo ne. Na základě zjištěných výsledků bylo určeno, že metoda desilifikace výrazně zvyšuje výtěžky Re a je nezbytně nutné jí provádět pro následnou správnou interpretaci získaných dat.

Obsahy vzácných zemin a stopových prvků jsou ve studovaných pyroxenitech extrémně variabilní a vykazují různý stupeň frakcionace jak mezi lokalitami, tak i mezi jednotlivými vzorky z různých lokalit. Tato variabilita je pravděpodobně zapříčiněna několika hlavními faktory. Za prvé, rozdílné obsahy REE v granátických pyroxenitech jsou dány různým podílem granátu/klinopyroxenu, tedy fázemi, které kontrolují celkovou distribuci REE. Druhým důvodem je různý stupeň vývoje a frakcionace výchozích tavenin, kdy může dojít k nabožení nekompatibilních stopových prvků (LREE, Th). Pravděpodobně posledním faktorem je rozdílná koncentrace stopových prvků ve zdrojovém materiálu (svrchní plášť), ze kterého pyroxenity vznikly. Pyroxenity z lokality Mohelno, které jsou LREE ochuzené, pravděpodobně vznikaly přímou derivací z ochuzeného suboceánského svrchního pláště. Naopak pyroxenity z lokalit Karlstetten, Meidling, Horní Kounice a Nové Dvory, které jsou o LREE obohaceny, vznikly nejspíše krystalizací plášťových tavenin, v jejichž zdroji byl podíl recyklované oceánské kůry.

Studované pyroxenity vykazují silně variabilní poměry izotopického poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ v rozmezí 0,1425 a 0,4751. Zatímco pyroxenity z lokalit Mohelno a Bečváry mají pouze slabě suprachondritické hodnoty γ Os, pyroxenity z lokalit Horní Kounice a Karlstetten vykazují hodnotu γ Os extrémně vysokou. Tato variabilita velmi pravděpodobně potvrzuje fakt, že pyroxenity vznikly z různých tavenin derivovaných z pouze velmi lehce obohaceného suboceánského pláště a/nebo oceánské kůry (kladné, ale nízké γ Os) a ze zdrojů s vysokým, ale variabilním podílem recyklované kůry (vysoké γ Os). Chemické složení pyroxenitů velmi pravděpodobně odráží interakci pyroxenitické taveniny s hostitelskými peridotity, což se projevuje zejména zvýšenými koncentracemi Ni. Tuto interakci a chemické změny mezi hostitelskými peridotity a pyroxenitickými taveninami může také dobře charakterizovat variabilita poměru $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Pyroxenity, které vykazují nejnižší hodnoty $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ jsou nejčastěji spojeny s nejvyššími koncentracemi Os, což naznačuje, že obsahy Os v pyroxenitech mohou být silně ovlivněny příměsí Os z hostitelského peridotitu. To je případ hlavně pyroxenitů z lokality Mohelno.

9. LITERATURA

Ackerman L., Jelínek E., Medaris G., Ježek J., Siebel W. a Strnad L., 2009. *Geochemistry of Fe-rich peridotites and associated pyroxenites from Horní Bory, Bohemian Massif: Insights into subduction-related melt–rock reactions*. Chem. Geol., 259, str. 152–167.

Aftalion M., Bowes D. R. a Vrána S., 1989. *Early Carboniferous U-Pb zircon age for garnetiferous, perpotassic granulites, Blanský les massif, Czechoslovakia*. Neu. Jb. Mineral. , Ab., 4, str. 145–152.

Allegre C.J. a Luck J.M., 1980. *Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers*. Earth Planet. Sci. Lett., 48, str.148–54.

Allegre C.J. a Turcotte D.L., 1986. *Implications of a two komponent marble-cake mantle*. Nature, 323, str. 123–127.

Beard B. L., Medaris G. L. Jr., Johnson C. M., Brueckner H. K. a Misař Z., 1992. *Petrogenesis of Variscan high-temperature Group A eclogites from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif, Czechoslovakia*. Contrib. Mineral. Petrol., 111, str. 468–483.

Becker H., 1996. *Geochemistry of a garnet peridotite massifs from lower Austria and the composition of deep lithosphere beneath a Paleozoic convergent plate margin*. Chem. Geol., 134, str. 49–65.

Becker H., 1997. *Petrological constraints on the cooling history of high-temperature garnet peridotite massifs in lower Austria*. Contrib. Mineral. Petrol., 128, str. 272–286.

Becker H., Carlson R.W. a Shirey S.B., 2004. *Slab-derived osmium and isotopic disequilibrium in garnet pyroxenites from a Paleozoic convergent plate margin (Lower Austria)*. Chem. Geol., 208, str. 141–156.

Bodinier J.L., Guiraud M., Dupuy C. a Dostal J., 1986. *Geochemistry of basic dykes in the Lanzo Massif (Western Alps): Petrogenetic and geodynamic implications*. Tectonophysics, 128, str. 77–95.

Bodinier J.L., Fabries J., Lorand J.P., Dostal J. a Dupuy C., 1987. *Geochemistry of amphibole pyroxenite veins from Lherz and Freychiniède ultramafic bodies (Arlege, French Pyrenees)*. Bull. Mineral., 110, str. 345–358.

Bodinier J.L., 1988. *Geochemistry and the petrogenesis of the Lanzo peridotite body, Western Alps*. Tectonophysics, 149, str. 67–88.

Bodinier J.L., Dostal C. a Dupuy J., 1988. *Geochemistry and petrogenesis of Eastern Pyrenean peridotites*. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, str. 2893–2907.

Bodinier J.L., 1989. *Distribution des terres rares dans les massifs lherzolitiques de Lanzo et de l'Arie`ge*. PhD Thesis, Montpellier, France, 177 s.

Bodinier J.L. a Godard M., 2014. *Orogenic, ophiolitic and abyssal peridotites*. Treatise on Geochemistry, Elsevier, str. 103–167.

Bourdon B., Zindler A., Elliot T. a Langmuir C.H., 1996. *Constraints on mantle melting at mid-ocean ridges from global ^{238}U – ^{230}Th disequilibrium data*. Nature, 384, str. 231–235.

- Bowen N.L., 1929. *The evolution of igneous rocks*. Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Brueckner H. K., Medaris L. G. a Bakun-Czubarow N., 1991. *Nd and Sr age and isotope patterns from Variscan eclogites of the eastern Bohemian Massif*. Neu. Jb. Mineral., Ab, 163, str. 169–196.
- Brueckner H.K. a Medaris L.G., 2000. *A general model for the intrusion and evolution of 'mantle' garnet peridotites in high-pressure and ultra-high-pressure metamorphic terranes*. J. Metamorph. Geol., 18, str. 123–133.
- Carlson R.W., 1994. *Mechanisms of Earth differentiation: consequences for the chemici structure of the mantle*. Rev. Geophys., 32, str. 337–361.
- Carswell D. A. a Jamtweit B., 1990. *Variscian Sm-Nd ages for the high-pressure metamorphism in Moldanubian Zone of the Bohemian Massif, Lower Austria*. Neu. Jb. Mineral., Ab, 34, str. 69–78.
- Carswell D. A., 1991. *Variscan high P-T metamorphism and uplift history in the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif in Lower Austria*. Eur. J. Mineral., 3, str. 323–342.
- Creaser R.A., Papanastassiou D.A. a Wasserburg G.J., 1991. *Negative thermal ion mass spektrometry of osmium, rhenium, and iridium*. Geochim. Cosmochim. Acta, 55, str. 397–401.
- Cohen A.S. a Waters F.G., 1996. *Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionisation mass spectrometry*. Anal. Chim. Acta, 332, str. 269–275.
- Dale C.W., Luguet A., Macpherson C.G., Pearson D.G a Hickey-Vargas, R., 2008. *Extreme platinum-group element fractionation and variable Os isotope compositions in Philippine Sea Plate basalts: Tracing mantle source heterogeneity*. Chem. Geol., 248, str. 213–238.
- Dick H.J.B. a Sinton J., 1979. *Compositional layering in Alpine peridotites - Evidence for pressure solution creep in the mantle*. J. Geol., 87, str. 403–416.
- Downes H., 2007. *Origin and significance of spinel and garnet pyroxenites in the shallow litospheric mantle: Ultramafic massifs in orogenic belts in Western Europe and NW Africa*. Lithos, 99, str. 1–24.
- Dudek A., Matějovská O. a Suk M., 1974. *Gföhl orthogneiss in the Moldanubicum of Bohemia and Moravia*. Krystalinikum 10.
- Esser B.K. a Turekian K.K., 1993. *The osmium isotopic composition of the continental crust*. Geochim. Cosmochim. Acta, 57, str. 3093–3104.
- Faryad S. W., Perraki M. and Vrána S., 2006. *P–T evolution and reaction textures in retrogressed eclogites from Svetlík, the Moldanubian Zone (Czech Republic)*. Mineral. Petrol., 88, str. 297–319.
- Faryad S. W., 2009. *The Kutná Hora Complex (Moldanubian zone, Bohemian Massif): A composite of crustal and mantle rocks subducted to HP/UHP conditions*. Lithos, 109, str. 193–208.
- Fisher R.L. a Engel C.G., 1969. *Ultramafic and basaltic rocks dredged from the nearshore flank of the Tonga trench*. Geol. Soc. Am. Bull., 80, str. 1373–1378.

- Franěk J., Schulmann K. a Lexa O., 2006. *Kinematic and rheological model of exhumation of high pressure granulites in the Variscan orogenic root: example of the Blanský les granulite, Bohemian Massif, Czech Republic*. Mineral. Petrol., 86, str. 253–276.
- Frey F.A. a Prinz M., 1978. *Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona petrologic and geochemici data bearing on their petrogenesis*. Earth. Planet. Sci. Lett., 38, str. 139–176
- Garrido C.J., 1995. *Estudio geoquímico de las capas maficas del macizo ultramafico de Ronda (Cordillera Beltica, Espana)*. PhD Thesis, Granada, Spain, 220 s.
- Garrido C.J. a Bodinier J.L., 1999. *Diversity of mafic rocks in the Ronda peridotite: Evidence for pervasive melt/rock reaction during heating of subcontinental lithosphere by upwelling asthenosphere*. J. Petrol., 40, str. 729–754.
- Garrido C. a Bodinier J.L., 1999. *Diversity of mafic rocks in the Ronda peridotite: Evidence for pervasive melt/rock reaction during heating of subcontinental lithosphere by upwelling asthenosphere*. J. Petrol., 40, str. 729–754.
- Garrido C.J., Bodinier J.L., Dhuime B., Bosch D., Chanefo I., Bruguier O., Hussain S.S., Dawood H. a Burg J.P., 2007. *Origin of the island arc Moho transition zone via melt-rock reaction and its implications for intracrustal differentiation of island arcs: Evidence from the Jijal complex (Kohistan complex, northern Pakistan)*. Geology, 35, str. 683–686.
- Gravestock P.J., 1992. *The chemical causes of uppermost mantle heterogeneities*. PhD thesis, Open University.
- Green H.W.I.I., Dobrzhitskaya L., Riggs E.M. a Jin Z.M., 1997. *Alpe Arami: A peridotite massif from the mantle transition zone?* Tectonophysics, 279, str. 1–21.
- Gramlich J.W., Murphy T.J., Garner E.L. a Shields W.R., 1973. *The atomic weight of rhenium*. J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A, 77, str. 691–698.
- Gonzaga R. G., Lowry D., Jacob D. E., LeRoex A., Schulze D. a Menzies M. A., 2010. *Eclogites and garnet pyroxenites: Similarities and differences*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 190, str. 235–247.
- Hamelin B. a Allegre C.J. 1988. *Lead isotope study of orogenic lherzolite massifs*. Earth. Planet. Sci. Lett., 91, str. 117–131.
- Hart S.R. a Ravizza G.E., 1996. *Os partitioning between phases in lherzolite and basalt. In Earth Processes: Reading the Isotopic Code, ed. A Basu, Geophys. Monogr., 95, str. 123– 34.*
- Harvey J., Gannoun A., Burton K.W., Schiano, P. Rogers, N.W. a Alard, O., 2010. *Unravelling the effects of melt depletion and secondary infiltration on mantle Re–Os isotopes beneath the French Massif Central*. Geochim. Cosmochim. Acta, 74, str. 293–320.
- Hauri E.H., 1996. *Major-element variability in the Hawaiian mantle plume*. Nature (London), 382, str. 415–419.

Hauri E.H. a Hart S.R., 1997. *Rhenium abundances and systematics in oceanic basalts*. Chem. Geol., 139, str. 185–205.

Haüy R.J., 1822. *Traité de minéralogie*, 2nd éd. Bachelier et Huzard, Paris.

Herr W., Hoffmeister W., Hirt B., Geiss J. a Houtermans F.G., 1961. *Versuch zur datierung von eisenmeteoriten nach der Rhenium Osmium methode*. Z. Naturforsch. Teil A., 16, str. 1053–1058.

Hertogen J., Janssens M.J. a Palme H., 1980. *Trace elements in ocean ridge basalt glasses: implications for fractionations during mantle evolution and petrogenesis*. Geochim. Cosmochim. Acta 44, str. 2125–2143.

Irving A.J., 1980. *Petrology and geochemistry of composite ultramafic xenoliths in alkalic basalts and implications for magmatic processes within the mantle*. Amer. J. of Sci., 280, str. 389–426.

Ishikawa A., Senda R., Suzuki K., Dale W. a Meisel T., 2014. *Re-evaluating digestion methods for highly siderophile element and ¹⁸⁷Os isotope analysis: Evidence from geological reference materials*. Chem. Geol., 384, str. 27–46.

Janoušek V., Gerdes A., Vrána S., Finger F., Erban V., Friedl G. a Braithwaite C. J. R., 2006. *Low-pressure granulites of the Lišov Massif, Southern Bohemia: Viséan metamorphism of Late Devonian plutonic arc rocks*. J. Petrol., 47, str. 705–744.

Kachlík V., 2003. *Geologický vývoj území České republiky.- doplněk k publikaci Příprava hlubinného úložiště radioaktivního odpadu a vyhořelého jaderného paliva*. SÚRAO, Praha, UK, 65 s.

Kamei A., Obata M., Michibayashi K., Hirajima T. a Svojtka M., 2010. *Two contrasting fabric patterns of olivine observed in garnet and spinel peridotite from a mantle derived ultramafic mass enclosed in felsic granulite, the Moldanubian Zone, Czech Republic*. J. Petrol., 51, str. 101–123.

Keays R.R., Sewell D.K.B. a Mitchell R.H., 1981. *Platinum and palladium minerals in upper mantle-derived lherzolites*. Nature, 294, str. 646–648.

Keays R.R., 1995. *The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposits*. Lithos, 34, str. 1–18.

Kelemen P.B., Shimizu N., Salters V. a Vincent J.M., 1995. *Extraction of mid-ocean-ridge basalt from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels*. Nature (London), 375, str. 747–753.

Kornprobst J., 1969. *Le massif ultrabasique des Beni Bouchera (Rif Interne, Maroc)*. Contrib. Mineral. Petrol., 29, 283–322.

Kornprobst J., Piboule M., Roden M. a Tabit A., 1990. *Corundum-bearing garnet clinopyroxenites at Beni Bousera (Morocco): Original plagioklase-rich gabbros recrystallized at depth within the mantle?* J. Petrol., 31, str. 717–745.

Kröner A., O'Brien P. J., Nemchin A. A. a Pidgeon R. J., 2000. *Zircon ages for high pressure granulites from South Bohemia, Czech republic, and their connection to Carboniferous high temperature processes*. Contrib. Mineral. Petrol., 138, str. 127–142.

- Kumar N., Reisberg L. a Zindler A., 1996. *A major and trace element and strontium, neodymium and osmium isotopic study of a thick pyroxenite layer from the Beni Bousera Ultramafic Complex of northern Morocco*. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, str. 1429–1444.
- Lenoir X., Garrido C.J., Bodinier J.L., Dautria J.M. a Gervilla F., 2001. *The recrystallization front of the Ronda peridotite: Evidence for melting and thermal erosion of subcontinental lithospheric mantle beneath the Alboran basin*. J. Petrol., 42, str. 141–158.
- Liou J.G., 1999. *Petrotectonics summary of less intensively studied UHP regions*. Unt. Geol. Rev., 41, str. 571–586.
- Losert J., 1967. *Contribution to the problem of the PreAssynthian tectonogenesis and metamorphism in the Moldanubicum of the Bohemian Massif*. Krystalinikum, 5, str. 61–84.
- Luck J.M., Birck J.L. a Allegre C.J., 1980. *^{187}Re - ^{187}Os systematics in meteorites; early chronology of the solar system and age of the Galaxy*. Nature, 283, str. 256–259.
- Luck J.M. a Allegre C.J., 1983. *^{187}Re - ^{187}Os systematics in meteorites and cosmochemical consequences*. Nature, 302, str.130–132.
- Losert J., 1967. *Contribution to the problem of the PreAssynthian tectonogenesis and metamorphism in the Moldanubicum of the Bohemian Massif*. Krystalinikum 5, str. 61–84.
- Marcantonio F., Zindler A., Reisberg L. a Mathez E.A., 1993. *Re-Os isotopic systematics in chromitites from the Stillwater Complex, Montana, USA*. Geochim. Cosmochim. Acta, 57, str. 4029–4037.
- Marchesi C., Garrido C.J. a Bosch D., 2012. *A late Oligocene suprasubduction setting in the westernmost Mediterranean revealed by intrusive pyroxenite dikes in the Ronda peridotite (southern Spain)*. J. Geol., 120, str. 237–247.
- Matte P., Maluski H., Rajlich P. a Franke W., 1990. *Terrane boundaries in the Bohemian Massif: Result of large scale Variscan shearing*. Tectonophysics, 177, str. 151–170.
- McDonough W. F. a Sun S.s., 1995. *The composition of the Earth*. Chem. Geol., 120, str. 223–253.
- Medaris Jr. L.G. a Carswell D.A., 1990. *The petrogenesis of Mg–Cr garnet peridotites in European metamorphic belts*. In: Carswell, D.A. (Ed.), Eclogite facies rocks. Blackie, Glasgow, str. 260–290.
- Medaris L. G., Wang H. F., Mísař Z. a Jelínek E., (1990). *Thermobarometry, diffusion modeling and cooling rates of crustal garnet peridotites: two examples from the Moldanubian zone of the Bohemian Massif*. Lithos, 25, str. 189–202.
- Medaris L.G., Beard B.L. a Johnson C.M., 1995. *Garnet pyroxenite and eclogite in the Bohemian Massif: Geochemical evidence for Variscan recycling of subducted lithosphere*. Geol. Rundsch., 84, str. 489–505.

- Medaris G., Wang H., Jelínek E., Mihaljevič M. a Jakeš P., 2005. *Characteristics and origins of diverse Variscan peridotites in the Gföhl Nappe, Bohemian Massif, Czech Republic*. Lithos, 82, str. 1–23.
- Medaris Jr. J. G., Beard B. L. a Jelínek E., 2006. *Mantle-derived, UHP garnet pyroxenite and eclogite in the Moldanubian Gföhl nappe, Bohemian Massif: a geochemical review, new P–T determinations, and tectonic interpretation*. Int. Geol. Rev., 48, str. 765–777.
- Medaris G. L. Jr., Jelínek E., Beard B. L., Valley J. W., Spicuzza M. J. a Strnad L., 2013. *Garnet pyroxenite in the Biskupice peridotite, Bohemian Massif: anatomy of a Variscan high-pressure cumulate*. J. Geosci., str. 3–19.
- Meisel T., Moser J., Fellner N., Wegscheidern W. a Schoenberg R., 2001. *Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion*. Analyst, 126, str. 322–328.
- Meisel T. a Moser J., 2004. *Reference materials for geochemical PGE analysis: new analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials*. Chem. Geol., 208, str. 319–338.
- Menzies M.A. a Dupuy C., 1991. *Orogenic Massifs: Protolith, process and provenance*. J. Petrol., Orogenic lherzolites and mantle processes, special vol., str. 1–16.
- Michael P.J. a Bonati E., 1985. *Peridotite composition from the North Atlantic: regional and tectonic variations and implications for partial melting*. Earth Planet. Sci. Lett., 73, str. 91–104.
- Mitchell R.H. a Keays R.R., 1981. *Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle*. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, str. 2425–2442.
- Morgan J.W. a Baedeker P.A., 1983. *Elemental composition of sulfide particles from an ultramafic xenolith and the siderophile element content of the upper mantle*. Lunar Planet. Sci. 14, str. 513–514. (Abstr.)
- Morgan J.W. a Lovering J.F., 1967. *Rhenium and osmium abundances in some igneous and metamorphic rocks*. Earth Planet. Sci. Lett., 3, str. 219–224.
- Morgan J. W., Wandless G. A., Petrie R. K. a Irving A. J., 1981. *Composition of the Earth's upper mantle-I. Siderophile trace elements in ultramafic nodules*. Tectonophysics 75, str. 47–67.
- Morgan J.W., 1986. *Ultramafic xenoliths: clues to Earth's late accretionary history*. J. Geophys. Res.91, str. 75–87.
- Mukasa S.B., Shervais J.W., Wilshire H.G. a Nielson J.E., 1991. *Intrinsic Nd, Pb and Sr isotopic heterogeneities exhibited by the Lherz alpine peridotite massif, French Pyrenees*. In: Menzies MA, Dupuy C, and Nicolas A (eds.) Orogenic Lherzolites and Mantle Processes. J. Petrol., special vol., str. 117–134.

Nakamura D., Svojtka M., Naemura K. a Hirajima T., 2004. *Very high-pressure (> 4 GPa) eclogite associated with the Moldanubian Zone garnet peridotite (Nove Dvory, Czech Republic)*. J. Metamorph. Geol., 22, str. 593–603.

Naldrett A.J., 1989. *Magmatic Sulfide Deposits*. New York, Oxford Univ. Press, str. 186.

Nicolas A., 1989. *Structure of Ophiolites and Dynamics of Oceanic Lithosphere*. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Press.

Nicolas A. a Boudier F., 2003. *Where ophiolites come from and what do they tell us*. Geol. Soc. Am. Bull., Special Paper 373, str. 137–152.

Pearson D.G., Davies G.R., Nixon P.H. a Milledge H.J., 1989. *Graphitized diamonds from a peridotite massif in Morocco and implications for anomalous diamond occurrences*. Nature, 338, str. 60–62.

Pearson D.G., Davies G.R. a Nixon P.H., 1993. *Geochemical constraints on the petrogenesis of diamond facies pyroxenites from the Beni Bousera peridotite massif, North Morocco*. J. Petrol., 34, 125–72.

Pearson D.G., Shirey S.B., Bulanova G.P., Carlson R.W. a Milledge H.J., 1997. *Single-crystal rhenium osmium isotopic dating of sulfide inclusions within a zoned Siberian diamond*. 7th Annu. VM Goldschmidt Conf. LPI Contrib. 921, str. 160–161. (Abstr.)

Pearson D.G. a Nowell G.M., 2004. *Re–Os and Lu–Hf isotope constraints on the origin and age of pyroxenites from the Beni Bousera peridotite massif: Implications for mixed peridotite-pyroxenite mantle sources*. J. Petrol., 45, str. 439–455.

Polve M. a Allegre C.J., 1980. *Orogenic lherzolite complexes studied by ^{87}Rb – ^{87}Sr : A clue to understand the mantle convection processes?* Earth Planet. Sci. Lett., 51, str. 71–93.

Poulson S.R. a Ohmoto H., 1990. *An evaluation of the solubility of sulfide sulfur in silicate melts from experimental data and natural samples*. Chem. Geol., 85, str. 57–75.

Obata M., Hirajima T. a Svojtka M., 2006. *Origin of eclogite and garnet pyroxenite from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif, Czech Republic and its implication to other mafic layers embedded in orogenic peridotites*. Mineral. Petrol., 88, str. 321–340.

Qi L., Gao J.F., Zhou M.F. a Hu J., 2013. *The Design of Re-usable Carius Tubes for the Determination of Rhenium, Osmium and Platinum-Group Elements in Geological Samples*. Geostand. Geoanal. Research, 37, str. 345–351.

Racek M., Štípská P., Pitra P., Schulmann K. a Lexa O., 2006. *Metamorphic record of burial and exhumation of orogenic lower and middle crust: a new tectonothermal model for the Drosendorf window (Bohemian Massif, Austria)*. Mineral. Petrol., 86, str. 221–251.

Reisberg L. a Lorand J.P., 1995. *Longevity of subcontinental mantle lithosphere from osmium isotope systematics in orogenic peridotite massifs*. Nature, 376, str. 159–162.

- Reisberg L. a Meisel T. 2007. *The Re-Os Isotopic System: A Review of Analytical Techniques*. Geostand. Geoanalytical. Res., 26, str. 249–267.
- Righter K. a Hauri E., 1998. *Compatibility of rhenium in garnet during mantle melting and magma genesis*. Science, 280, str. 1737–1741.
- Ringwood A.E., 1966. *The chemical composition and origin of the Earth*. In: Hurley PM (ed.), *Advances in Earth Sciences*, str. 287–356.
- Ringwood A.E., 1975. *Composition and petrology of the Earth's mantle*. McGraw-Hil, New York, 680 s.
- Rivalenti G., Mazzucchelli M. a Vannucci R., 1995. *The relationship between websterite and peridotite in the Balmuccia peridotite massif (NW Italy) as revealed by trace element variations in clinopyroxene*. Cont. Mineral. Petrol., 121, str. 275–288.
- Roy-Barman M., Luck J.M. a Allegre C.J., 1996. *Os isotopes in orogenic lherzolite massifs and mantle heterogeneities*. Chem. Geol., 130, str. 55–64.
- Roy-Barman M., Wasserburg G.J. a Papanastassiou D.A., 1998. *Osmium isotopic compositions and Re-Os concentrations in sulfide globules from basaltic glasses*. Earth Planet. Sci. Lett., 154, str. 331–347.
- Saal A., Takazawa E., Frey F.A., Shimizu N., a Hart S.R., 2001. *Re–Os isotopes in the Horoman peridotite: Evidence for refertilization?* J. Petrol., 42, str. 25–37.
- Santos J.F., Schärer U., Gil Ibarguchi J.I. a Girardeau J., 2002. *Genesis of pyroxenite-rich peridotite at Cabo Ortegal (NW Spain): Geochemical and Pb–Sr–Nd isotope data*. J. Petrol., 43, str. 17–43.
- Sautter V. a Fabries J., 1990. *Cooling kinetics of garnet websterites from the Freychine`de orogenic lherzolite massif, French Pyrenees*. Contrib. Mineral. Petrol., 105, str. 533–549.
- Schubert W., 1977. *Reaktionen im alpinotypen Peridotitmassiv von Ronda (Spanien) und seinen partiellen Schmelzprodukten*. Contrib. Mineral. Petrol., 62, str. 205–220.
- Schulze D.J., 1989. *Constraints on the abundance of eclogite in the upper mantle*. J. Geophys. Res., 94, (B4), str. 4205–4212.
- Shervais J.W., 1979. *Ultramafic and mafic layers in the alpine-type lherzolite massif at Balmuccia NW Italy*. Memorie di Scienze Geologiche, 33, str. 135–145.
- Shirey S.B. a Walker R.J., 1995. *Carius tube digestions for low-blank rhenium-osmium analysis*. Anal. Chem., 67, str. 2136–2141.
- Shirey S.B. a Walker R.J., 1998. *The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high temperature geochemistry*. Annu. Rev. Earth Planet Sci., 26, str. 423–500.
- Sinigoï S., Comin-Chiaramonti P., Demarchi G. a Siena F. 1983. *Differentiation of partial melts in the mantle: Evidence from the Balmuccia peridotite, Italy*. Contrib. Mineral. Petrol., 82, str. 351–359.

Sláma J., Košler J., Condon D. J., Crowley J. L., Gerdes A., Hanchar J. M., Horstwood M. S. A., Morris G. A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M. N. a Whitehouse M. J., 2008. *Plešovice zircon — A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis*. Chem. Geol., 249, str. 1–35.

Snow J.E. a Dick H.J.B., 1995. *Pervasive magnesium loss by marine weathering of peridotite*. Geochim. Cosmochim. Acta, 59, str. 4219–4235.

Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S.L., Danyushevsky L.V., Elliot T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutsкая N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson, I.A. a Teklay M., 2007. *The amount of recycled crust in sources of mantle derived melts*. Science, 316, str. 412–417.

Streckeisen A., 1973. *Plutonic rocks. Classification and nomenclature recommended by the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Geotimes, 18 (10), str. 23–26.

Sun S.S. a Hanson G.N., 1975. *Evolution of the mantle: geochemical evidence from alkali basalt*. Geology, 3, str. 297–302.

Svojtka M., Košler J. a Venera Z., 2002. *Dating granulite-facies structures and the exhumation of lower crust in the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif*. Geol. Rundsch., 91, str. 373–385.

Svojtka M., Ackerman L., Medaris G.M., Hegner E., Valley W.J., Hirajima T. a Jelínek E., 2014. *Petrological, geochemical and Sr-Nd-O isotopic constraints on the origin of garnet and spinel pyroxenites from the Bohemian Massif*. J. Petrol, předloženo k recenzi.

Synek J. a Oliveriová D., 1993. *Terrane character of the north-east margin of the Moldanubian Zone: the Kutná Hora Crystalline Complex, Bohemian Massif*. Geol. Rundsch., 82, str. 566–582.

Takazawa E., Frey F.A., Shimizu N., Saal A. a Obata M., 1999. *Polybaric petrogenesis of mafic layers in the Horoman peridotite complex, Japan*. J. Petrol, 40, str. 1827–1851.

Tubia J.M. a Cuevas J., 1986. *High temperature emplacement of the Los Reales peridotite nappe (Betic Cordillera, Spain)*. J. Struct.Geol., 8, str. 473–482.

Van Acken D., Becker H. a Walker R.J., 2008. *Refertilization of Jurassic oceanic peridotites from the Tethys Ocean — Implications for the Re–Os systematics of the upper mantle*. Earth Planet Sci. Lett., 268, str. 171–181.

Van Acken D., Becker H., Walker R.J., McDonough W.F., Wombacher, Frank A., Richard D., a Piccoli M., 2010. *Formation of pyroxenite layers in the Totalp ultramafic massif (Swiss Alps) — Insights from highly siderophile elements and Os isotopes*. Geochim. Cosmochim. Acta, 74, str. 661–683.

Volkening J., Walczyk T. a Heumann K., 1991. *Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry*. Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 105, str. 147–159.

Walker R.J., Shirey S.B. a Stecher O., 1988. *Comparative Re-Os, Sm-Nd and Rb-Sr isotope and trace element systematics for Archean komatiite flows from Munro Township, Abitibi Belt, Ontario*. Earth Planet. Sci. Lett., 87, str. 1–12.

Walker R.J. a Morgan J.W., 1989. *Rhenium osmium isotope systematics of carbonaceous chondrites*. Science, 243, str. 519–522.

Wilshire H.G., Nielson J.E., Pike J.E.N., Meyer C.E. a Schwarzman E.C., 1980. *Amphibole rich veins in lherzolite xenoliths, Dish Hill and Deadman Lake California*. Am. J. of Sci., 280A, str. 576–593.

Voshage H., Sinigoi S., Mazzucchelli M., Demarchi G., Rivalenti G. a Hofmann A.W., 1988. *Isotopic constraints on the origin of ultramafic and mafic dikes in the Balmuccia peridotite (Ivrea Zone)*. Contrib. Mineral. Petrol., 100, str. 261–267.

Vrána S., 2008. *Mineral inclusions in pyrope from garnet peridotites, Kolín area, central Czech Republic*. J. Geosci., 53, str. 17–30.

Vrána S., Štědrá V. a Nahodilová R., 2009. *Geochemistry and petrology of high-pressure kyanite-garnet-albite-K-feldspar felsic gneisses and granulites from the Kutná Hora Complex, Bohemian Massif*. J. Geosci., str. 159–179.

Wallace P. a Carmichael I.S.E., 1992. *Sulfur in basaltic magmas*. Geochim. Cosmochim. Acta, 56, str. 1863–1874.

Widom E. and Shirey S.B., 1996. *Os isotope systematics in the Azores: implications for mantle plume sources*. Earth Planet. Sci. Lett., 142, str. 451–465.

Widom E., Carlson R.W., Gill J.B. a Schmincke H.U., 1997. *Th-Sr-Nd-Pb isotope and trace element evidence for the origin of the São Miguel, Azores, enriched mantle source*. Chem. Geol., 140, str. 49–68.

Widom E., Hoernle K. A., Shirey S. B. a Schmincke H. U., 1999. *Os isotope systematics in the Canary Islands and Madeira: lithospheric contamination and mantle plume signatures*. J. Petrol., 40, str. 279–296.

Willner A.P., Sebazungu, E., Gerya T.V., Maresch W.V. a Krohe A., 2002. *Numerical modelling of PT-paths related to rapid exhumation of high-pressure rocks from the crustal root in the Variscan Erzgebirge Dome (Saxony/Germany)*. J. Geodyn., 33, str. 281–314.

Yaxley G. M. a Green D. H., 1998. *Reactions between eclogite and peridotite: mantle refertilisation by subduction of oceanic crust*. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 78, str. 243–255.

Zindler A. a Hart S.R., 1986. *Chemical geodynamics*. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 14, str. 493–571.