

Mineralia slov.
14 (1982), 117—130

Petrogenetické aspekty štúdia distribúcie stopových prvkov v mineráloch — urán v akcesorickom apatite kryštálických hornín

JÁN KRÁL

Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 814 73 Bratislava

(8 obr. v texte)

Doručené 29. 9. 1981

Петрогенетические взгляды на распределение редких элементов в минералах: уран в аксесорном апатите кристаллических пород

Авторы определяли вариабильность концентраций урана в отдельных зёрнах аксесорического апатита в кислых кристаллических породах Западных Карпат. Разница вариабильности концентраций урана и разные графики распределения дают представление о развитии охлаждения гранитоидных интрузий а также о связи между интрузиями и их метаморфной упаковки. Ингомогенита в содержании урана отдельных зёрн апатитов подтверждает этапное возникновение.

Petrogenetic aspects of trace element distribution in minerals: uranium in accessory apatite of crystalline rocks

The variability of uranium content in individual grains of accessory apatite was investigated on samples of crystalline rocks of the Western Carpathians. Differences in the variability of concentration as well as different pattern of distribution plots yields evidence, at the level of model appreciation, on processes of granitoid intrusion cooling and also on relations between the intrusive body and its mantle. Inhomogenities in uranium content within single apatite grains are indicative of its stadiad development.

Kryštály pri raste z roztoku alebo taveniny prijímajú do svojej štruktúry isté množstvo cudzích atómov. Spravidla majú prednosť ióny, ktoré sa svojimi vlastnos-

fami, ako je napr. iónový polomer, elektronegativita a pod., približujú atómom, ktoré v štruktúre kryštálu nahrádzajú. Ko-
nečné množstvo prvku v kryštáli závisí

nielen od schopnosti prvkov vytvárať tuhý roztok, ale aj od fyzikálno-chemických podmienok ovplyvňujúcich hodnotu distribučného koeficienta medzi taveninou a vznikajúcou pevnou fázou.

Ak je známy distribučný koeficient, možno na základe existujúcich kvantitatívnych modelov (Allègre — Minster, 1978) riešiť základné petrogenetické otázky, t. j. pôvod magmy a mechanizmus vzniku vyvretej horniny. Práve koncentrácia stopových prvkov a ich distribúcia sú citlivé na zmeny genetických podmienok a na ich kľúčový význam pri riešení petrografických otázok upozornil už L. H. Ahrens (1954) a H. Neuman et al. (1954). Napriek tomu doteraz niet základných údajov o distribučných koeficientoch v rozličných reálnych horninách. Platí to najmä o granitoidných horninách, ktorých možnosti vzniku sú také premenlivé, že výsledky experimentálnych prác nie sú vždy na priame petrogenetické aplikácie vhodné (Hanson, 1978).

V geochemii sa najčastejšie využívajú dva typy informácií, a to koncentrácia prvkov a tvar ich distribúcie. Význam takýchto informácií nezávisí iba od použitej analytickej metódy, ale aj od rozsahu výskumu. Zásadný rozdiel je medzi informáciami získanými z celých hornín a z jedného minerálu. Možno oprávnenne predpokladať, že informácie o genéze hornín ležia ešte nižšie, a to na úrovni individuálnych zŕn jedného minerálneho druhu.

Cieľom nášho príspevku je ukázať možnosti petrogenetických aplikácií, ktoré môže poskytnúť takýto druh bádania.

Urán v akcesorickom apatite sme vybrali z niekoľkých príčin:

— Urán sa izomorfne viaže v štruktúre apatitu (Ames, 1960), pričom pravdepodobne zamieňa Ca (Altschuler, 1958), aj keď D. McConnel (1973) predpokladá existenciu UO_4^{-4} tetraédrov, čo je analógia AlO_4^{-5} , ktoré sú v apatitoch prítomné.

Pretože v takomto prípade ide vlastne o zriedený tuhý roztok, možno predpokladať, že rozdiely v koncentrácii tohto prvku v individuálnych zŕnách apatitu odrážajú zmeny termodynamických podmienok. To značí, že variabilnosť koncentrácie možno využiť na odhad genézy tohto minerálu, resp. jeho materskej horniny.

— FT metóda a jej vysoká citlivosť umožňujú spoľahlivú kvantitatívnu analýzu individuálnych zŕn akcesorického apatitu.

— Apatit je jedným z najrozšírenejších akcesorických minerálov kryštalických hornín. Aj keď nebolo veľa pokusov využiť zmenu jeho chemického zloženia na riešenie otázok petrogenézy, pozornosť si zaslúži práca M. Fleischera — Z. S. Altschulera (1969), D. E. Leeho et al. (1973), W. P. Nasha (1972) a J. S. Roeggeho (1974).

Genetické príčiny variabilnosti obsahu stopových prvkov v mineráloch

Ak je kryštál v rovnováhe s taveninou, z ktorej rastie, každá zložka sa rozdelí medzi taveninu a vznikajúcu pevnú fázu tak, že jej chemický potenciál bude v každej fáze rovnaký. Za takých podmienok sa stopový prvok rozdelí medzi minerál a taveninu podľa Nerstenovho distribučného zákona (in McIntire, 1963)

$$C_s/C_l = D \quad [1]$$

kde C_s je koncentrácia daného prvku v pevnej fáze, C_l koncentrácia prvku v tavenine a D je distribučný koeficient.

Za takýchto podmienok je distribúcia prvku homogénna v individuálnom kryštáli i v rozličných kryštáloch tej istej fázy.

Logaritmický distribučný zákon sa uplatňuje pri nerovnovážnej kryštalizácii a vedie k nehomogénnej distribúcii prvku v individuálnych kryštáloch v celom objeme horninového telesa (McIntire, 1963).

Okrem distribučného zákona ovplyvňu-

jú distribúciu prvkov zmeny jeho hodnoty v priebehu kryštalizácie a homogénnosť vlastného zdrojového materiálu.

Hodnota distribučného koeficienta sa mení so zmenou teploty, tlaku a s chemickým zložením prostredia. Ale údaje o takýchto zmenách na reálnych petrologických systémoch sú stále vzácné. Podľa C. J. Allègreho — J. F. Minster (1978) možno predpokladať, že zmena teploty 800—650 °C pri granitoidných horninách výrazne neovplyvňuje jeho hodnotu. Napr. experiment M. G. Seitz (1973) nedokázal nijakú zmenu distribučného koeficienta uránu medzi taveninou a vznikajúcim whitlockitom pri teplote nad 1000 °C. Na druhej strane sa dokázala závislosť veľkosti distribučného koeficienta stroncia medzi plagioklasom a taveninou. Jeho veľkosť závisí od obsahu Na v plagioklase (Sun et al., 1974). Podľa W. L. McIntire (1963) ani stredné zmeny tlaku túto hodnotu neovplyvňujú.

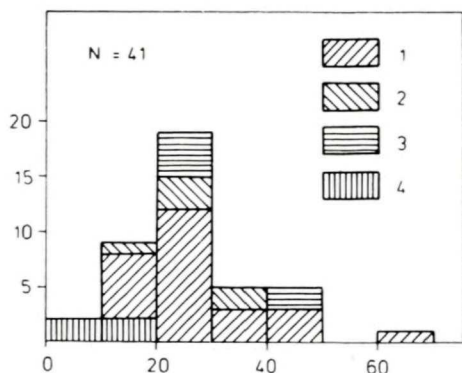
Vlastná homogénnosť zdroja je tiež faktorom výrazne sa zúčastňujúcim na distribúcii prvkov. Distribúcia prvkov v taveninách je výsledkom difúzie prvkov vyrovnávajúcej koncentračné rozdiely. Podľa údajov experimentálnych prác (Hofman — Hart, 1978, Hofman — Magaritz, 1976) je difúzna rýchlosť katiónov v rozličnom prostredí rozdielna a kolíše priemerne od 10^{-13} do 10^{-6} cm².s⁻¹. Rýchlosť difúzie nezávisí iba od chemického zloženia tavenín, od druhu difundujúceho katiónu, tlaku (Misener, 1974), ale aj koncentračných gradientov medzi vyrovnávajúcimi sa objemami. Keďže difúzne koeficienty sú v podstate veľmi malé, niektorí autori (Jelisejeva et al., 1974) pokladajú vyrovnávanie koncentračných gradientov vo väčšej miere iba za výsledok mechanického premiešavania tavenín. Iná situácia nastáva pri malých objemoch, kde je vyrovnávanie koncentračných gradientov difúziou prvkov reálne.

Spomenuté faktory, od ktorých závisí distribúcia a koncentrácia prvku medzi jednotlivé fázy, t. j. vlastná hodnota distribučného koeficienta, zmena jeho hodnoty v priebehu kryštalizácie a homogénnosť zdroja, pôsobia spolu, a preto vplyv jednotlivých činiteľov oddelene sa posudzuje veľmi komplikovane. Situácia je ešte zložitejšia, ak sa prechádza od ideálnej silikátovej taveniny k reálnej anatektickej magme. Z uvedeného je zrejmé, že teoretické modely distribúcie prvkov môžu byť iba extrémnym priblížením k reálnemu stavu. Pretože empirické údaje sa od týchto modelov odlišujú, treba v prvom rade stanoviť objektívne miery odchýlok, čiže skúmať variabilnosť distribúcie stopových prvkov na úrovni individuálnych zŕn toho istého minerálneho druhu.

Koncentrácia uránu v apatite granitoidných a metamorfovaných hornín Západných Karpát

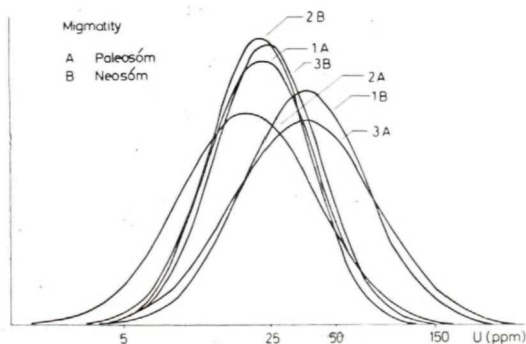
Priemerná koncentrácia uránu v akcesorickom apatite je spravidla nízka a kolíše od 15 do 67 ppm U. Z grafu 1 vidieť, že najčastejšie sú vzorky apatitu s koncentračným rozpätím od 20 do 30 ppm uránu. V tomto intervale je 50 % vzoriek granitoidných hornín a 46 % všetkých analyzovaných vzoriek (včítane apatitu z vulkanických hornín, ktoré sa spracovali na porovnanie). Z grafu vychodí, že sa koncentrácia uránu v apatite neviaže na konkrétny horninový typ. Staršia literatúra uvádza z podobných hornín vyššiu koncentráciu uránu v akcesorickom apatite: E. S. Larsen et al. (1956) 47—250 ppm, P. M. Hurley — H. W. Fairbairn (1973) priemer 215 ppm a V. V. Lachovič (1973) priemerný obsah uránu v akcesorickom apatite granitoidných hornín 96,4 ppm. Rozdiely sú sčasti zrejme výsledkom rozdielnych analytických metód, lebo analýzy apatitu

FT metódou z rozličných oblastí sú veľmi blízke, napr. 12 až 58 ppm z kryštalinika z poľskej strany Tatier (Burchart, 1972), 16–24 ppm z Krikuduckého a Borovského masívu (Tan-Šan, Berzina et al., 1971).



Obr. 1. Histogram početnosti priemerných koncentrácií uránu v apatitoch skúmaných vzoriek, 1 — granitoidné horniny, 2 — pararuly, 3 — migmatity, 4 — vulkanity, N = počet vzoriek

Fig. 1. Frequency distribution of average uranium concentrations in apatite of the investigated sample set. 1 — granitoids, 2 — paragneiss, 3 — migmatite, 4 — volcanite, N = sample set



Obr. 2. Distribučné krivky uránu v akcesorickom apatite z paleosómovej a neosómovej časti migmatitov

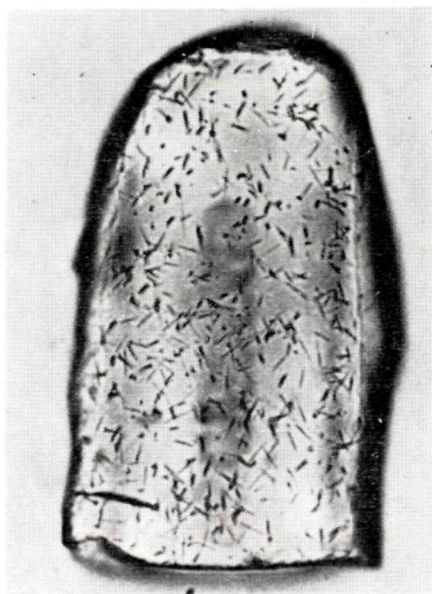
Fig. 2. Uranium distribution curves in accessory apatite from the neosome and paleosome of migmatite

Vo vzorkách akcesorického apatitu z paleosómovej a neosómovej časti migmatitov Nízkych Tatier je apatit z paleosómu častejšie s vyššou koncentráciou uránu ako apatit z neosómovej časti (obr. 2).

V úplnej väčšine zŕn (analytické údaje sú takmer zo 6000 zŕn) je distribúcia indukovaných stôp, t. j. distribúcia uránu homogénna (obr. 3). Iba v niektorých vzorkách apatitu z granodioritov, migmatitov a pararúl sa našli zrná s nehomogénnou distribúciou uránu. Táto nehomogénnosť sa systematicky opakuje tak, že stred zŕn má vyššiu koncentráciu ako okrajové časti.

Empirický tvar distribučných kriviek uránu v akcesorickom apatite

Okrem práce I. G. Berzinyovej et. al.



Obr. 3. Homogénna distribúcia indukovaných stôp (t. j. koncentrácia uránu) na apatitovom zrne. Dĺžka stôp je približne 10 μm

Fig. 3. Homogenous distribution pattern of induced tracks (i. e. uranium concentration) in apatite grain. Track length about 10 μm

(1971), niet doteraz informácií o tvare distribúcie prvkov medzi zrnami toho istého minerálu. Aj v citovanej práci je histogram s malým počtom meraných zŕn a bez bližšieho štatistického hodnotenia. Preto sme na výskum distribúcie vybrali vzorky z geneticky odlišných prostredí, ale s podobným chemickým zložením celkových hornín. Na posúdenie zhody empirického rozdelenia s teoretickým normálnym, resp. lognormálnym (testovali sa iba tieto modely) sa použil χ^2 test, ktorý na posúdenie tvaru distribúcie niektorých prvkov prvýkrát použil S. Ďurovič (1957) v helpianskom pyrotine. Kompletne výsledky testu, ako aj horninové typy s lokalizáciou uvádza J. Král (1981). Aj keď tieto testy nemajú rovnakú váhu, keďže množstvo meraných zŕn kôliše od 50 do 321, signalizujú značnú variabilnosť tvarov distribúcie. Prekvapujúce je, že pre niektoré distribúcie je vhodnejšou distribučnou funkciou normálne, nie lognormálne rozdelenie, ktorému sa v geochemii stopových prvkov tradične pripisuje priorita. Zo skúmaných vzoriek z granitoidných hornín 4 vyhovujú normálnemu rozdeleniu (z 24) a z paradúl 3 vzorky zo siedmich. Je charakteristické, že väčšinu študovaných distribúcií možno opísať lognormálnym rozdelením, niektoré vyhovujú obidvom distribúciám, niektoré nevyhovujú nijakému modelovému rozdeleniu. Rozdiely v tvare sa neviažu na istý horninový typ.

Diskusia

Pri kryštalizácii apatitovej populácie musia zmeny v distribučnom koeficiente, rozdiely v rýchlosti kryštalizácie, nehomogénnosť v distribúcii uránu v tavenine spôsobovať rozdiely v hodnote takého štatistického parametra, akým je napr. variačný koeficient. To znamená, že štúdiom zmien tohto parametra možno získať infor-

mácie o zmene parametrov ovplyvňujúcich distribúciu prvkov. V našom prípade analyzujeme už kompletný výsledok týchto zmien — kontinuálny zápis vývojových stupňov zúčastňujúcich sa na vzniku celej apatitovej populácie.

Variabilnosť obsahu uránu v akcesorickom apatite ako genetický faktor

Na porovnanie variabilnosti sa vybrali vzorky hornín podobného chemického zloženia, ale rozdielnej genézy. Takéto porovnanie má veľký význam, pretože predpokladáme, že rozhodujúcim činiteľom ovplyvňujúcim variabilnosť je rozličný spôsob vzniku. Napr. najzávažnejším rozdielom medzi granitoidnými horninami a vulkanitmi totožného chemického zloženia je zásadný rozdiel v teplote magmy (Harris et al., 1970), ktorá má pre distribúciu prvkov v roztokoch a taveninách kľúčový význam. Spočíva v tom, že rýchlosť difúzie prvkov rastie s teplotou exponenciálne. Ak to aplikujeme na náš problém, možno očakávať, že v prostredí s vyššou teplotou bude variabilnosť obsahu uránu nižšia. Z obr. 4 vidieť, že rozdiely vo variabilnosti z rozdielnych typov hornín sú značné. Variabilnosť veľmi kôliše aj v rámci jednotlivých typov. Najnižšie variačné koeficienty má apatit z vulkanických hornín (0.3—0.4) a do tohto intervalu patria aj niektoré vzorky z granodioritov. Pararuly majú približne také isté rozpätie ako vzorky z granitoidných hornín. Pri apatite z migmatitov je viditeľný posun hodnôt variačného koeficienta smerom k vyšším hodnotám.

Nižšie hodnoty variačného koeficienta z apatitu vulkanických hornín podporujú predpoklad o väčšej homogénnosti distribúcie uránu v taveninách s vyššou teplotou. Pravdepodobne je možnosť využiť variačný koeficient na kvalitatívnu indikáciu vysokoteplotných prostredí. Použitie

tohto kritéria môžu obmedzovať rozdiely v homogenite zdrojevoho materiálu, prítomnosť zachovaných zdedených kryštálov, rýchlosť kryštalizácie danej populácie, zmeny distribučného koeficienta v tom čase, ako aj výskyt jednotalivých vývojových stupňov. Napriek týmto komplikáciám možno konštatovať väzbu istých hodnôt na isté horninové typy. Z toho vychodí, že rozličné genetické podmienky sa

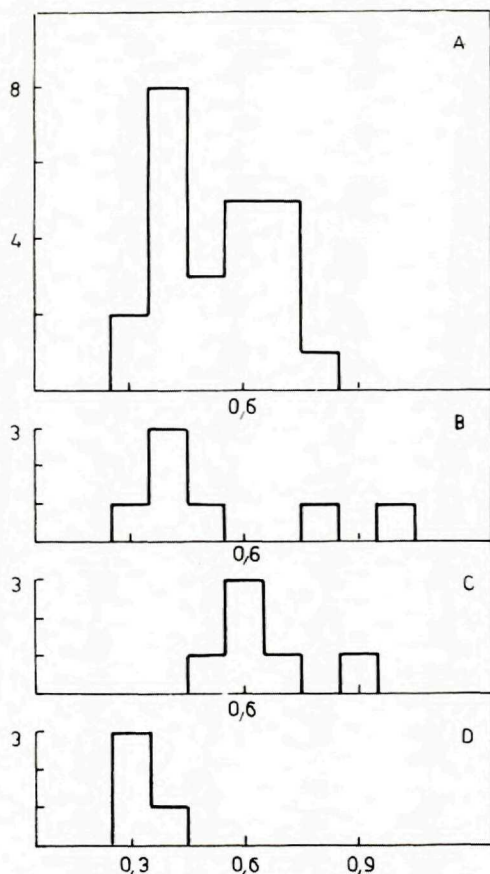
prejavujú v rozdieloch hodnoty variability.

Interpretácia tvarov distribučných kriviek

Empirické distribučné krivky uránu v akcesorickom apatite možno rozdeliť na dva hlavné typy: 1. šikmé distribúcie, ľavostranne asymetrické, 2. symetrické distribúcie. Väčšinu z nich možno opísať lognormálnym, resp. normálnym rozdelením. Na obr. 5 sú histogramy rozdelenia hodnôt koncentrácie uránu obidvoch typov distribúcií.

V podstate niet dôvodu, prečo by distribúcia koncentrácie uránu medzi zrnami toho istého minerálu mala vyhovovať istej matematickej funkcii. Dá sa predpokladať, že tvar frekvenčnej krivky reprezentuje vážený súčet čiastkových distribúcií vzniknutých v priebehu rozličných etáp kryštalizácie horniny pri rozdielnej teplote, presýtení, zložení taveniny a pod. Hmotnosť bude proporcionálna k objemu minerálu, ktorý v danom objeme vykryštalizoval. Preto možno šikmé distribúcie stopových prvkov opísať rozličnými pravdepodobnostnými funkciami (Oertel, 1969, Ostafijčuk — Tolstoj, 1972), teda nie iba lognormálnou distribúciou.

Rozličné tvary empirických distribúcií uránu v apatite podporujú túto hypotézu. Empirické distribúcie reprezentujú spojené distribúcie A. B. Visteliusa (1960). Ich šikmosť je kontrolovaná hlavne pomerom váh, t. j. objemom kryštálov vytvorených v priebehu rozličných etáp vývoja horniny. Objem, resp. množstvo vznikajúcich kryštálov zasa ovplyvňuje teplota, a preto spojené distribúcie odrzkadľujú nielen teplotu, ale aj smer kryštalizácie a veľkosť kryštalizačného rozpätia, ktorú udáva rýchlosť chladnutia. Preto tvar distribučných kriviek v apatite z vulkanických hornín neprekvapuje (obr. 6). Tieto horniny nereprezentujú iba vysokú teplotu

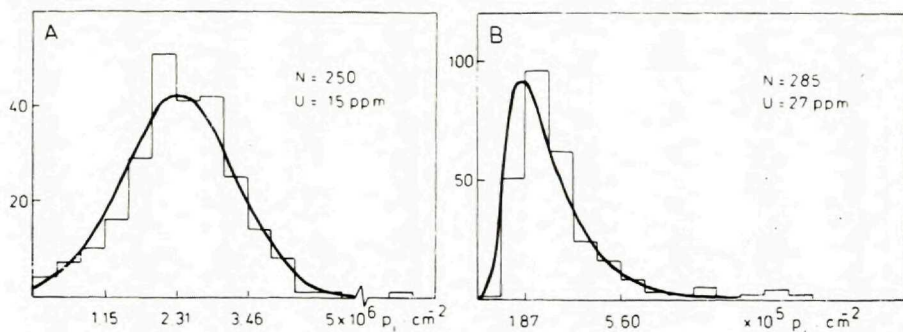


Obr. 4. Početnosť versus koeficient variácie v akcesorickom apatite z granitoidných hornín (A), pararúl (B), migmatitov (C) a vulkanitov (D)

Fig. 4. Relation between frequency and variation coefficient of uranium content in accessory apatite. A — granitoids, B — paragneiss, C — migmatite, D — volcanite sample

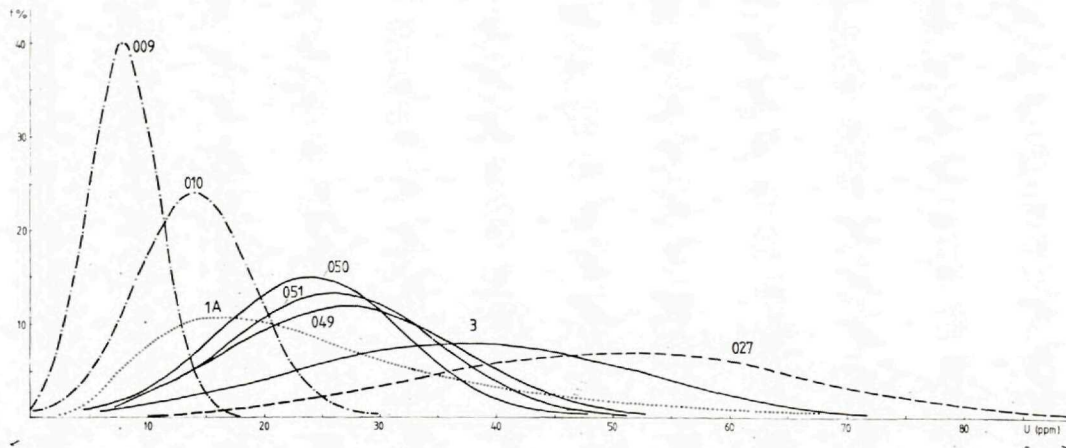
kryštalizácie, ale aj úzky kryštalizačný interval. Na grafe sú rozličné typy distribúcie uránu pochádzajúce z apatitu všetkých skúmaných hornín. Zaujímavá je veľ-

ká podobnosť v priemernej koncentrácii uránu i v absolútnej hodnote smerodajnej odchýlky pri vzorkách pochádzajúcich z granodioritu a pararúl, ktoré regionálne



Obr. 5. Typy distribúcie uránu v apatite. A — symetrická distribúcia, B — šikmá, ľavostranne asymetrická distribúcia. Do histogramu empirických hodnôt sú vkreslené teoretické krivky normálneho, resp. lognormálneho rozdelenia. p_i — množstvo stóp. cm^{-2}

Fig. 5. Uranium distribution pattern in apatite. A — symmetrical, B — left asymmetrical (skew) distribution. Theoretical distribution curves fitting both the normal and log-normal distributions are also plotted. p_i — track sum on sq. cm



Obr. 6. Distribúcie uránu v akcesorickom apatite z rozličných hornín. 009, 010 — distribúcie v apatitoch vulkanických hornín, 1A — distribúcia uránu v apatite z paleosómovej časti migmatitu, 050 — distribúcia uránu v apatite z granitoidnej horniny, 049, 051 — distribúcia uránu v apatite z príslušných pararúl, 3 — typ distribúcie z granodioritu z Chopka, 027 — distribúcia z pararuly z lomu Chorepa, neďaleko Klenovca

Fig. 6. Uranium distribution pattern in accessory apatite of different rocks. 009, 010 — distribution in the apatite of volcanic rocks, 1A — distribution in migmatite paleosome, 050 — distribution in apatite of granitoids, 049, 051 — distribution in the neighbour paragneiss, 3 — distribution in apatite of the Chopok granodiorite, 027 — distribution in apatite of paragneiss sample, Chorepa quarry near Klenovec village

veľmi tesne súvisia (049, 050, 051 — grano-diority a pararuly od Českého Brezova, veporikum). Tieto podobnosti pravdepodobne poukazujú na úzku genetickú spätosť apatitu z dvoch geneticky rozdielnych prostredí.

Podobnosť tvaru distribučných kriviek je nápadná aj pri vzorkách, ktoré regionálne a geneticky nesúvisia. Distribúcia uránu v apatite z granodioritu z Chopka (3) má veľmi podobný tvar distribúcie ako urán z apatitu biotitickej pararuly z kameňolomu Chorepa pri Klenovci (027).

Pretože sa rozdielne tvary distribučných kriviek neviažu na istý horninový typ, je pravdepodobné, že ich tvar závisí aj od toho, aký stupeň rovnováhy sa v systéme dosiahol. M. I. Tolstoj — I. M. Ostafijčuk (1968) dokázali, že tvary distribúcie gália v kamenci sú symetrické pri rovnovážnej kryštalizácii. Ale tvar výslednej distribúcie môže byť niekedy výsledkom dvoch protichodných procesov (Chamskij, 1967). Z toho hľadiska je zaujímavá neprítomnosť symetrických distribúcií vo vzorkách apatitu z migmatitov.

Problém bimodálnych (multimodálnych) populácií

S veľkou pravdepodobnosťou možno predpokladať, že sa istá monominerálna populácia v granitoidných horninách neprodukuje za rovnakých genetických podmienok. I. V. Nosirev — S. D. Turovskij (1968) uvádzajú, že kryštalizácia akcesorických minerálov prebieha etapovite a výsledkom môže byť kolísanie chemického zloženia minerálov toho istého druhu, ako napr. pri apatite z granitoidných hornín dokázal J. S. Roegge et al. (1974). Ak sa k tomu prirátá možný výskyt zdedených populácií, je jasné, že monominerálna populácia môže byť súhrnom minerálnych jedincov kryštalizujúcich v rozličných obdobiach chladnutia intrúzie. V našom prí-

pade by tieto zmeny mohli spôsobovať fluktuácie priemerných hodnôt koncentrácie uránu. To by sa mohlo prejavíť na tvare histogramov distribúcie, lebo tie znamenávajú celkový vývoj apatitu v čase, ale nie jednu epizódu. Pri posudzovaní eventualít si treba uvedomiť, že populácia apatitu z odobratej vzorky (z hľadiska veľkosti masívov ju možno pokladať za bodový odber) nepredstavuje zrná vzniknuté in situ. Konvekčné prúdy, ktoré sa vyskytujú v nesolidifikovaných telesách, vyvolávajú pohyb vykryštalizovaných zrn, a to spôsobuje, že tieto zrná môžu byť v stuhnutých masívoch lokalizované ďaleko od miest svojho vzniku (Bartlett, 1969). Výsledkom potom je, že sa vo vzorke vedľa seba nachádzajú zrná, ktoré geneticky nesúvisia. Všetky tieto možnosti môžu spôsobiť vznik bimodálnych, resp. viacmodálnych distribúcií.

Výsledky analýz zo 41 vzoriek dokázali, že ich charakteristickou črtou, okrem jednej výnimky, kde je bimodálna distribúcia evidentná, je unimodálnosť. Jediná bimodálna distribúcia pochádza z apatitu vyseparovaného z amfibolicko-biotitickej ruly (Petrikovská dolina, veporikum). Grafickou analýzou na podobnostnom papieri (Kráľ, 1979) možno približne určiť priemerné koncentrácie uránu: 27 ppm U v zrnitostnej triede 0.10—0.20, 9 ppm U v zrnitostnej triede 0.20—0.50. V takom prípade je geneticky zaujímavá väzba rozdielnych koncentrácií uránu na rozdielnu veľkosť zrn.

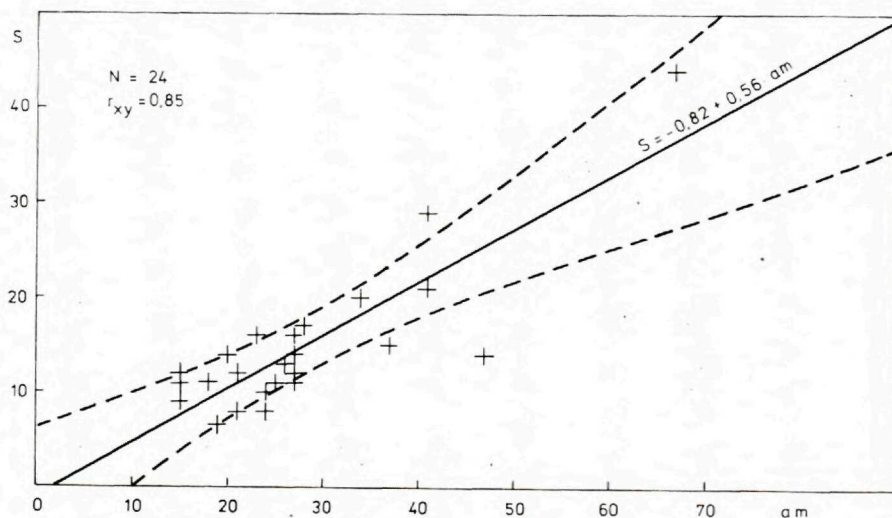
Ale ani unimodálne distribúcie nemusia byť dôkazom o jednorazovom vzniku apatitovej populácie. Šikmé distribúcie môžu vznikáť spájaním individuálnych evolučných stupňov, v ktorých vznikajú distribúcie v podmienkach centrálnej limitnej teórie (Vistelius, 1960). Tento predpoklad možno dokázať pozitívnou lineárnou koreláciou medzi smerodajnou odchýlkou koncentrácií a priemernou koncentráciou.

Z obr. 7 vidieť, že táto závislosť pri apatite z granitoidných hornín existuje. Tento vzťah, s hodnotou korelačného koeficientu 0.85, možno opísať lineárnou závislosťou $s = -0.82 \pm 7.04 + (0.56 \pm 0.23) \cdot am$ [2] kde s je smerodajná odchýlka koncentrácií a am aritmetický priemer koncentrácií. Aj keď je graf zložený iba z apatitu granitoidných hornín, pomerne vysoká smerodajná odchýlka regresného koeficienta poukazuje na to, že vznik variabilnosti koncentrácií uránu v apatitoch je spôsobený iba približne rovnakým mechanizmom.

Inhomogénnosť uránovej distribúcie v individuálnych apatitových zrnách

Experimentálne práce na granitických systémoch značne zmenili predstavu o fy-

zikálnych vlastnostiach a stave granitoidnej magmy. Zmena spočíva v zdôraznení existencie zdedených minerálnych asociácií, a to počnúc akcesorickými minerálmi a končiac horninotvornými. Tieto minerály pochádzajú z pôvodných metamorfovaných hornín, ktoré boli zdrojom vznikajúcej anatektickej magmy. Pretože anatexia hornín vhodného chemického zloženia môže nastať už pri teplote okolo 700 °C, H. G. F. Winkler — R. Breidhart (1978) predpokladajú, že neroztavený zvyšok môže obsahovať aj horninotvorné minerály. Práve v nich vystupuje značné množstvo akcesorických minerálov, ktoré potom predstavujú zdedenú populáciu z pôvodnej metamorfovanej horniny. Možné komplikácie sú jasné — geochemický výskum je takto postavený na populáciách, ktoré nemu-



Obr. 7. Smerodajná odchýlka koncentrácií uránu versus priemerná koncentrácia uránu vo vzorkách apatitu z analyzovaných granitoidných hornín. N — počet vzoriek, r_{xy} — korelačný koeficient. Čiarkovane je vyznačený konfidenčný interval regresného koeficienta pri 95 % hladine istoty, s — smerodajná odchýlka, am — aritmetický priemer

Fig. 7. Relation between the standard deviation and average uranium concentration in the apatite of analyzed granitoids. N — sample set, $r_{x,y}$ — correlation coefficient. Dashed limits give the confidence interval for regression coefficient at 95 p. c. confidence level, S — standard deviation, am — arithmetic mean

sia byť generačne ani geneticky príbuzné. Na druhej strane ak tieto minerály nevstupujú do výmenných reakcií s okolím, sú cenným materiálom informujúcim o procesoch, ktoré predchádzali vzniku horniny.

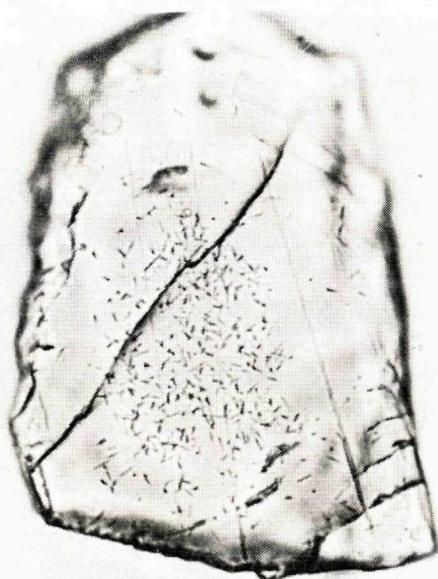
V publikovaných prácach chýbajú údaje o apatite v procesoch vysokostupňovej metamorfózy a anatexie. Je známe, že čistý syntetický apatit sa taví v závislosti od odrody pri teplote 1620–1670 °C (Bhatnagar, 1969). E. B. Watson (1980) dokázal, že v podmienkach nízkoteplotného tavenia v horninách vrchného plášťa (t. j. cca 1100 °C) môže apatit ostať v rezíduu. Vzhľadom na oveľa nižšiu teplotu anatexie kyslých hornín je pravdepodobné, že sa apatit, podobne ako zirkón, počas týchto procesov môže zachovať.

Prejavy nehomogénosti distribúcie stopových prvkov v mineráloch sa často interpretujú ako výsledok komplikovaného rastu kryštálov v rozličnom čase a za nerovnakých podmienok (Köppel — Grünenfelder, 1971, Krogh — Davis, 1973, Gulson — Krogh, 1975). Prejavy zonality zistené pri apatite z niektorých vzoriek migmatitov, pararúl a granodioritov (obr. 8) možno takýmto procesom pripísať. Zonálnosť pri zirkóne je známa z polymetamorfovaných oblastí. Ponúka sa analógia, že vznik zonálnych apatitov je výsledkom podobných procesov. Ako vidieť z obr. 8, zonalita uránu je pravidelná: väčšia koncentrácia uránu v strede zrna, menšia na okraji. Podobné apatity s totožnou zonalitou našla E. Jägerová et al. (in Jäger, 1979) v metamorfovanom granite Rotondo v Alpách. Tento apatit nie je ani izotopicky homogenizovaný s ohľadom na Rb—Sr systém. Najprimeranejšie si to možno vysvetliť tak, že si apatit počas svojej metamorfózy dokázal udržať pôvodné izotopické zloženie. Jadrá apatitu sú pravdepodobne zvyškom pôvodnej populácie, lemm je z novotvoreného apatitu, ktorý vznikol v procese regionálnej metamorfózy, resp.

granitizácie. V takýchto prípadoch môže štúdium nehomogénnych zŕn poskytnúť informácie objasňujúce polymetamorfnú históriu materských hornín.

Záver

Kvantitatívna analýza zabezpečujúca geochemické štúdium genézy vyvretých hornín umožňuje pestré a často originálne prístupy k riešeniu problémov. Moderné, citlivé analytické metódy (ako je napr. FT metóda) umožňujú odklon od tradičných mier, ktoré sa v geochemii používajú už od jej vzniku. Ale kritériá na zistenie genézy hornín často obmedzuje už zvolený druh analýzy. Je však otázka, či takto zvolené kritériá umožňujú poznať genézu hornín. Dobrý príklad je v práci



Obr. 8. Nehomogénna distribúcia uránu v individuálnom apatitovom zrne. Dĺžka stôp je cca 10 μm

Fig. 8. Inhomogenous uranium distribution within apatite grain. Track length about 10 μm

J. Krála (1981, obr. 2), v ktorom majú dve populácie apatitu s totožným aritmetickým priemerom koncentrácie uránu úplne rozdielny tvar distribúcie. Pritom je zrejmé, že koncentrácia prvku v hornine je menej závislým parametrom ako tvar distribučnej krivky.

Pritomnosť akcesorického apatitu v granitoidných horninách Západných Karpát sa interpretuje iba ako výsledok kryštalizácie z taveniny (Hovorka — Hvožďara, 1965, Hovorka, 1968, Veselský — Gbelský, 1978, Miko — Határ, 1976 a i.). Z toho aspektu je zaujímavá jasná geochemická príbuznosť (tvary distribučných kriviek aj priemerná koncentrácia uránu) z granodioritu od Českého Brezova s apatitom z príslušných pararúl. Táto príbuznosť, aj keď iba lokálne zistená, naznačuje existenciu užších vzťahov medzi populáciou apatitu z pararúl a v nich ležiacich granitoidných intrúzií. Inhomogénnosť distribúcie uránu v rámci jednotlivých zŕn a charakter zonálnosti poukazujú pravdepodobne na ich etapovitý vznik. Fakt, že táto inhomogénnosť je zachovaná v horninách starých cca 300 mil. rokov, dokazuje, že procesy difúzie uránu v apatite sú bezvýznamné: apatit pravdepodobne zachováva stopy po etapovitom vývoji hornín. Ale jeho správanie sa v procesoch vysokostupňovej metamorfozy, resp. anatexie, z hľadiska distribúcie stopových prvkov nemožno nateraz bližšie špecifikovať.

Bádanie distribúcií uránu v apatite dokázalo značné rozdiely v ich tvare. Variabilitnosť koncentrácií uránu a tvar distribučných kriviek dávajú v zmysle modelových predstáv možnosť skúmať procesy späté s konsolidáciou a chladnutím granitoidných intrúzií. Preto sa dá očakávať, že geochemická analýza distribučných kriviek stopových prvkov v mineráloch získaných technikou zrno po zrne prinesie informácie dôležitejšie pre poznanie genézy hornín ako štúdium ich priemernej koncentrácie.

Podakovanie: Za kritické posúdenie pôvodného rukopisu ďakujem akad. B. Cambelovi, GÚ SAV Bratislava, a doc. J. Veselskému, CSc., Katedra geochémie a mineralógie PFUK, Bratislava. Za konkrétnu pomoc a záujem o túto prácu som zaviazaný Ing. Š. Durovičovi, CSc., ÚACH SAV Bratislava

Recenzoval B. Cambel

LITERATÚRA

- Ahrens, L. H. 1954: The lognormal distribution of the elements. *Geochim. cosmochim. Acta* (London), 5, pp. 49—73.
- Allegre, C. J. — Minster, J. F. 1978: Quantitative models of trace elements behavior in magmatic processes. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam)*, 38, 1, pp. 1—25.
- Altschuler, Z. S. — Clarke, R. S. — Young, E. J. 1958: Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite. *Geol. Surv. prof. Pap. (Washington)*, 314-D, 99 p.
- Ames, L. L., Jr. 1960: Some cation substitutions during the formation of phosphorite from calcite. *Econ. Geol. (Lancaster, Pa.)*, 55, pp. 353—362.
- Bartlett, R. W. 1969: Magma convection, temperature distribution, and differentiation. *Amer. J. Sci.*, 267, pp. 1067—1082.
- Berzina, I. G. — Jelisejeva, O. P. — Stolarova, A. N. 1971: Uran v akcesorných apatitach. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. geol.*, 7, s. 79—86.
- Bhatnagar, V. M. 1969: The melting points of syntetic apatites. *Mineral. Mag. (London)*, 37, pp. 527—528.
- Burchart, J. 1972: Fission track age determination of accessory apatites from the Tatra Mts. Poland. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam)*, 15, pp. 418—422.
- Đurovič, S. 1957: O lognormálnom rozdelení prvkov. *I. Geol. zbor. Slov. akad. vied*, 8, s. 306—322.
- Fleischer, M. — Altschuler, Z. S. 1969: The relationship of the rare earth composition of minerals to geological environment. *Geochim. cosmochim. Acta* (London), 33, pp. 725—732.
- Gulson, B. L. — Krogh, T. E. 1975: Evidence of multiple intrusion, possible resetting of U—Pb ages, and new crystallization of zircons in the post-tectonic intrusions ("Rapakiwi granites") and gneisses from South Greenland. *Geochim. cosmochim. Acta* (London), 39, pp. 65—82.

is characteristic for a given rock type. In migmatite samples from the Low Tatra Mts., apatite in the paleosome contains more uranium than apatite within the neosome of the same rock (fig. 2).

2) The variability of uranium content in single samples expressed by the ratio of standard deviation and average concentration fluctuates between 0.30—0.87 in the investigated sample set. Lowest values of this variation coefficient were found for apatite of volcanic rocks but even for some samples of granitoids (fig. 4). The variability in paragneiss samples is roughly the same as in granitoids whereas apatite from migmatite samples reveals higher variability. Lower values of the ratio found for apatite of volcanic rocks point to higher homogeneity of uranium distribution in melts originated at higher temperatures. The ratio is probably indicative of high-temperature environments at a qualitative level, though, its use is hindered by several influences.

3) Shapes of distribution curves for uranium in apatite were compared with the normal and lognormal distributions using the chi-square test. Results together with the list of samples and localization are given by Král (1981). Although the results of tests were not normalized (the analyzed sample sets contain as many as 50 to 321 apatite grains), they prove considerable variability in distribution. Surprisingly, the empiric distributions satisfy sometime the normal and not the lognormal distribution pattern the last being preferred in geochemistry of trace elements by tradition. Differences in the shapes of distribution curves do not reflect the petrographic subdivision of samples. Examples of symmetric and asymmetric distribution patterns are in fig. 5.

There is no satisfactory reason to expect that the uranium distribution into single grains of apatite should satisfy a given mathematical function. Probably, the distribution curve reflects the sum of partial distributions

present which originated at different stages of rock crystallization covering by that the meaning of joint distribution of Vistelius (1960). High positive correlation found between the standard deviations and average concentrations (fig. 7) seems to support this presumption. The skewness of such distribution curve is controlled by the volume of partial apatite generations crystallized under single stages. The joint volume or the amount of crystal grains originated is moreover the function of crystallization temperature. Hence the joint distributions reflect not only the temperature conditions but also the crystallization span of apatite determined by the rate of cooling. Therefore different shapes of uranium distribution curves in apatite from volcanic rock samples if compared with paragneiss samples (fig. 6) are not surprising.

The presence of accessory apatite in granitoids of the Western Carpathians is interpreted hitherto as the result of crystallization from melts (Hovorka — Hvozďara, 1965, Veselský — Gbelský, 1978, Miko — Határ, 1976 a. o.). Bearing this in mind the striking similarity between concentrations and uranium distributions in granodiorite and neighbour paragneiss is interesting. Inhomogenities of the distribution into single grains of apatite within some samples but also the pattern of zonality (fig. 8) point to probable stadiation crystallization.

On the base of indicated experience one may deduce that the variability in uranium concentration (expressed by the shapes of distribution curves) into the accessory apatite of granitoids resulted during the cooling and consolidation processes of granitoid intrusions. The geochemical analysis using the grain-by-grain technique yields more relevant data on the rock genesis than average concentration values of elements.

Preložil I. Varga