# CR-BOHATÉ SPINELY Z ULTRAMAFICKÝCH HORNIN MOLDANUBIKA

## CR-RICH SPINELS FROM MOLDANUBIAN ULTRAMAFIC ROCKS

# RENATA ČOPJAKOVÁ & RADEK ŠKODA & JAROSLAVA PERTOLDOVÁ

#### Abstract

Čopjaková, R., Škoda, R., Pertoldová, J. 2003: Cr-bohaté spinely z ultramafických hornin moldanubika. Acta Musei Moraviae, Sci. Geol., (with English summary).

### Cr-rich spinels from Moldanubian ultramafic rocks

Cr-rich spinel is a common minor to accessory mineral in the Moldanubian spinel and garnet peridotites. Recently, Cr-rich spinels were found in the ultramafic tremolite rock near Nová Pec. Cr-rich minerals of spinel group (MSG - minerals of spinel group) from Moldanubian ultramafic rocks form grains disseminated in the rock, banded segregations or massive layers. Two principal compositional types of MSG from spinel peridotites have been identified: i) primary and ii) secondary. In general, the primary MSG exhibit a wide range of Cr # (0.15-0.87) and Mg # (0.35-0.79) with negative correlation between these parameters. They have characteristically low Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO and MnO contents. MSG from dunites have higher Cr# than those from harzburgites and lherzolithes. The chemistry of primary MSG is controlled by the bulk rock composition and modal ratio of MSG and silicates in the rock. Primary Cr-spinels remain unaltered, occasionally with magnetite coatings formed during the serpentinization. Al-rich spinels are partly replaced by Cr-rich chlorite and mica. Secondary MSG were formed from primary ones by substitution Fe<sup>3+</sup> (Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>).1 and (Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)Mg<sup>2+</sup> in peridotites during variscan metamorphism. Secondary MSG correspond to Fe3+-rich chromite and Cr-rich magnetite, usually with Cr-low magnetite rim. MSG from garnet peridotites have similar chemistry to primary MSG from spinel peridotites. Locally, Cr-poor spinels ( $Cr \neq (0.1)$ ) are found in kelyphites after garnet. MSG from tremolite rock exhibit the features of chromites metamorphosed under relatively low fO<sub>2</sub>. They are Cr-rich, Mg-low, with low Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and elevated ZnO and MnO contents.

Key words: Cr-spinels, peridotites, Moldanubian Zone, Bohemian Massif, Czech Republic

Renata Čopjaková, Joint Centre for Electron Microscopy and Microanalysis, Masaryk University and Czech Geological Survey, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic, e-mail: copjakova@sci.muni.cz

Radek Škoda, Joint Centre for Electron Microscopy and Microanalysis, Masaryk University and Czech Geological Survey, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic, e-mail: rskoda@sci.muni.cz

Jaroslava Pertoldová, Czech Geological Survey, Klárov 3, 118 21 Prague 1, Czech Republic, e-mail: pert@cgu.cz

# 1. Úvod

Cr-spinely patří do skupiny spinelů s chemických vzorcem AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Minerály ze skupiny spinelu (dále jen MSG – minerals of spinel group) se dělí na základě dominantního trojmocného ionu v pozici B do tří řad: Al<sup>3+</sup>-spinely, Fe<sup>3+</sup>-spinely, a Cr<sup>3+</sup>-spinely (Deer et al. 1992). Mezi  $Cr^{3+}$ -spinely patří chromit  $Fe^{2+}Cr_2O_4$  a magnesiochromit  $MgCr_2O_4$ . Z  $Al^{3+}$ -spinelů je nejběžněji zastoupený spinel  $MgAl_2O_4$ , hercynit  $FeAl_2O_4$  a gahnit Zn $Al_2O_4$ . Do řady  $Fe^{3+}$ -spinelů patří magnetit  $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$  a magnesioferrit  $MgFe^{3+}_2O_4$ . Mezi jednotlivými koncovými členy minerálů skupiny spinelu existuje velmi dobrá mísitelnost. Cr-spinel (Mg,  $Fe^{2+}$ ) (Cr, Al,  $Fe^{3+}_2O_4$  je běžný akcesorický minerál v bazických a ultrabazických horninách (peridotity, pyroxenity, bazalty).

Cr-bohaté MSG poskytují cenné petrogenetické informace a jsou rovněž vhodným minerálem pro určování provenience sedimentárních hornin. Obsah hlavních prvků vykazuje silnou závislost na stupni frakční krystalizace a stupni parciálního tavení, přičemž Al je silně zakoncentrováván v tavenině a z ní krystalizujících chromitech a chromity v restitu jsou nabohacovány Cr a Mg. Frakcionace Mg a Fe<sup>2+</sup> mezi MSG a silikátovou taveninou je silně teplotně závislá a poměr Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> odráží fugacitu O<sub>2</sub>. Pro získání petrogenetických informací z chemického složení Cr-spinelů se obvykle používá tzv. Cr číslo (Cr #), které je dáno jako poměr Cr/(Cr + Al), Mg číslo (Mg #) Mg/(Mg + Fe<sup>2+</sup>), poměr Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> a obsah TiO<sub>2</sub> (Lee 1999). Cr číslo je pro magmatické spinely důležitý indikátor stupně parciálního tavení magmatu, chemického složení magmatu a teploty vzniku spinelu (Irvine 1965, Arai 1987, Arai a Okado 1991).

Výskyty ultramafických hornin v moldanubiku jsou velice hojné a již například Weiss (1966) uvádí přes 100 výskytů těles serpentinizovaných peridotitů pouze v oblasti moldanubika západní Moravy. První neúplnou analýzu "chromitu" z moldanubických serpentinizovaných peridotitů od Drahonína publikoval Kettner již v roce 1919. Detailnější studii o moravských Cr-spinelech vypracoval až Kokta, který se zabýval zejména výskytem Cr-spinelů u Drahonína (1935) a mezi Polánkou a Dubňany (1971). Složení MSG z granátických peridotitů gföhlské jednotky pro petrogenetické interpretace studoval v uplynulých letech Medaris et al. (1990, 2005). V této práci jsme se zaměřili na studium MSG z různých typů ultramafických hornin vyskytujících se v moldanubiku. Z důvodu velkého počtu těles ultramafických hornin v moldanubiku bylo vybráno pouze několik reprezentativních lokalit, které však zahrnují všechny hlavní horninové typy z nichž jsou MSG popisované. V rámci jednotlivých lokalit byly studovány MSG z různých typů.

### 2. Metodika

Analýzy chemického složení MSG byly provedeny pomocí elektronové mikrosondy Cameca SX-100 (Pracoviště elektronové mikroskopie a mikroanalýzy, PřF MU a ČGS, Brno) za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 40 nA, velikost svazku < 1  $\mu$ m, načítací čas pro hlavní prvky byl 10–20 s a 30–40 s pro stopové prvky. Obsahy prvků byly přepočteny automatickou PAP korekcí (Pouchou a Pichoir, 1985). Byly použity tyto standardy: Fe, Cr, Al – Cr-spinel, Mg – pyrop, Mn – rhodonit, Ti – TiO, Zn – ZnO, Ni – NiO, V – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si – pyrop. Chemické složení bylo přepočteno na vzorec normalizací na 24 kationů, obsah Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl dopočítán podle valenčního vyrovnání programem Mincalc.

## 3. Výskyt Cr-spinelů v moldanubických horninách

Cr-bohaté spinely se vyskytují v rámci moldanubika zejména v ultramafických horninách označovaných obvykle jako peridotity. Ve skutečnosti se jedná o pestrou škálu hornin, zahrnující zejména lherzolity, harzburgity a dunity. Jsou popisované jak ve spinelových, tak v granátických peridotitech. Spinelové peridotity jsou rozšířené ve všech jednotkách moldanubika (Machart 1984), granátické peridotity jsou svým výskytem omezeny pouze na gföhlskou jednotku (Medaris et al. 1995). Tyto horniny představují převážně segmenty suboceánského a subkontinentálního svrchního pláště, vzácněji ultramafické kumuláty (Medaris et al. 2005), tektonicky vmístěné v okolních korových horninách (převážně v granulitech a gföhlské rule) během variské orogeneze. Obvyklá minerální asociace ve spinelových peridotitech je olivín (forsterit), ortopyroxen (enstatit), klinopyroxen (Cr-diopsid) a Cr-spinel. V granátických peridotitech je dále přítomen granát (pyrop) a sekundární amfibol. Spinelové i granátické peridotity, zejména dunity jsou intenzívně serpentinizovány. Intenzita serpentinizace souvisí s geologickou pozicí peridotitů, tělesa umístěná v intruzívních horninách jsou intenzivněji serpentinizovaná ve srovnání s tělesy v moldanubických metamorfovaných horninách, zejména v granulitech (Weiss 1966). V serpentinizovaných peridotitech je hojný sekundární magnetit. Přehled studovaných lokalit je patrný z obrázku 1.

Obr. 1: Schematická mapa východního okraje moldanubika s vyznačeným výskytem spinelových peridotitů obsahujících studované Cr-spinely. 1 - Rozsochy u Bystřice nad Pernštejnem; 2 -Drahonín; 3 - Zňátky u Náměště; 4 -Mohelno; 5 - Dukovany; 6 - Templštejn; 7 - Hrubšice a Polánka u Mor. Krumlova; 8 - Jemnice; 9 - Deštná. Fig. 1: Eastern part of Moldanubian Zone marked location of studied spinel peridotites. 1 - Rozsochy near Bystřice above Pernštejn; 2 - Drahonín; 3 -Zňátky near Náměšť; 4 - Mohelno; 5 -Dukovany; 6 - Templštejn; 7 -Hrubšice and Polánka near Mor. Krumlov; 8 - Jemnice; 9 - Deštná.



Nově byly Cr-spinely nalezeny i v tremolitické hornině – tremolitovci v pestré jednotce šumavského moldanubika u Nové Pece. Tremolitovec tvoří monominerální oválné pecky o velikosti několika cm až desítek cm, ostře omezené vůči okolním vápenato--silikátových horninám a granitoidům. Komplex pestrých vápenato-silikátových hornin, ve kterých je metamorfní foliace výrazně diskordantní vůči průběhu regionálních struktur, je vázán na jemnozrnné (částečně deformované) granitoidy. Amfiboly v tremolitovci lze klasifikovat jako tremolity (převládají), nebo hořčíkem bohaté aktinolity. V jehlicích tremolitů jsou uzavřeny relikty Mg amfibolů řady Mg-cummingtonit – grunerit, nebo Mg-anthophylit – gedrit (vzhledem k tomu, že byly nalezeny jen relikty, nelze určit úhel zhášení – krystalickou strukturu). K akcesorickým rudním minerálům patří nikelín, gersdorffit s proměnlivým množstvím kobaltu (Co = 0,5–7,3 at. %) a Cr-spinel. Jedná se pravděpodobně o původně bazické nebo ultrabazické horniny z rozhraní kůra – plášť, tektonicky vpravené do vápenato-silikátových horninových komplexů, se kterými byly regionálně metamorfovány za podmínek amfibolitové facie.

MSG jsou v peridotitech a dunitech přítomny převážně jako černá, izometrická zrna velká až několik mm, obvykle nepravidelně rozpraskaná (obr. 2 a). Vyskytují se nejčastěji jako rozptýlená zrna, ve spinelových peridotitech a zejména dunitech tvoří často shluky nebo pásky, vzácněji masivní polohy. V granátických peridotitech vzniklých na úkor spinelových peridotitů v důsledku působení vysokotlaké variské metamorfózy jsou přítomny i jako inkluze v granátech (Medaris et al. 2005). Při metamorfních reakcích ve fázi izotermální dekomprese vzniká část MSG na úkor granátu a olivínu. Tyto MSG tvoří kelyfitické srůsty s pyroxeny či amfiboly kolem granátu (Medaris et al. 1990, 2004). V tremo-



 $100 \ \mu m$ 

Cr-chloritem a Cr-slídou; Jemnice; d) Cr-bohatý magnetit obrůstaný magnetitem; Zňátky u Náměště; e) tremolitovec - korodovaná zrna chromitu, světlejší fáze je mladší gersdorfit.

Fig. 2: a) Equidimensional cracked grain of primary chromite grains from serpentinite; Polánka near Mor. Krumlov; b) spinel in the central part of the grain, the marginal part is enriched in Fe<sup>3+</sup> and Cr, overgrown by magnetite, Drahonín; c) relicts of spinel are replaced by Cr-chlorite and Cr-mica, Jemnice; d) Cr-rich mag-

netite overgrown by magnetite, Zňátky near Náměšť; e) tremolite rock-corroded chromite grain, bright areas correspond to late gersdorffite.

litické hornině tvoří MSG obvykle shluky nepravidelně omezených, korodovaných zrn, o velikosti od několika desítek  $\mu$ m do 0,5 mm.

# 4. Chemické složení Cr-spinelů

Chemické složení MSG vykazuje poměrně výraznou variabilitu, jak v obsazení pozice B, tak v pozici A, a je znázorněno v diagramech na obr. 3 a 4. V souladu s novou klasifikací odpovídají svým složením převážně chromitu, magnesiochromitu a spinelu, vzácněji hercynitu a magnetitu. Vzhledem k tomu, že pro naše další interpretace jsou důležité změny v pozici B (obsah Fe<sup>3+</sup>, Cr a Al), a v diskusi budou citovány i některé starší práce, znázornili jsme složení spinelů i do staršího, dříve používaného klasifikačního trojúhelníkového diagramu podle Stevense (1944). V souladu s klasifikací Stevense (1944) založené na poměru kationů v pozici B, spadají moldanubické MSG převážně do pole alumochromitu až chromspinelu, vzácněji do pole chrommagnetitu a ferichromitu (obr. 4).



Obr. 3: Chemické složení MSG z moldanubických hornin. Prázdné kolečko – spinelové peridotity, typ A; plné kolečko – spinelové peridotity, typ B; prázdný trojúhelník – granátické peridotity, typ A; plný trojúhelník - granátické peridotity, typ B; plný kosočtverec – tremolitovec. Mimo analýz provedených pro tuto práci byla použita data Medarise et al. (2004).

Fig. 3: Chemical composition of MSG from Moldanubicum. Open circle – spinel peridotites, type A; full circle – spinel peridotites, type B; open triangle – garnet peridotites, type A; full triangle – garnet peridotites, type B; full diamond – tremolite rock. In the plot are also used data published by Medaris et al. (2004).

Na základě chemického složení můžeme v moldanubických ultramafických horninách rozlišit několik typů MSG (obr. 3 a 4). Velká část rozptýlených MSG ze spinelových peridotitů je charakteristická vysokým Cr# (0,53–0,87) a středním Mg# (0,35–0,62), (typ A). Dále mají vysoký poměr  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  obvykle 4–12 a složením se tedy jedná o chromity až magnesiochromity, v souladu se starší klasifikací Stevense spadají do pole alumochromitu. Obsah TiO<sub>2</sub> (< 0,48 hm. %) je relativně nízký, přičemž Ti je přítomen v podobě ulvöspinelové komponenty. Nízké jsou rovněž obsahy ZnO (do 0,18 hm. %) a MnO (0,28–0,43 hm. %). Obsahy NiO jsou obvykle nad mezí detekce (do 0,35 hm. %). Tyto Cr-spinely jsou v rámci jednoho zrna chemicky homogenní, bez zonálnosti (obr. 2 a). Pouze ojediněle, při okrajích zrn nebo v drobných, několikamikronových enklávách uvnitř zrn, vykazují zvýšené obsahy Fe<sup>3+</sup>, vyšší Cr# a nižší Mg# ve srovnání s okolním Cr-spinelem. Tyto Cr-spinely mohou být obrůstány magnetitem (obr. 2 b). V menší míře jsou ve spinelových peridotitech přítomné MSG s nízkým Cr# (< 0,50), spadající do pole spinelu až hercynitu, podle Stevense do pole chromspinelu (rovněž typ A). Masivní polohy MSG mají ve srovnání s MSG rozptýlenými v hornině nižší Cr # (0,33–0,49) a vyšší Mg# (0,70–0,79), poměr Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> mají obvykle 2,6–6 (obr. 5). Rozptýlená zrna MSG s nízkým Cr# (< 0,2) a vysokým Mg# (kolem 0,8) jsou zatlačována chlority a slídou (jejich chemické složení nebylo analyzováno) s variabilními obsahy Cr (obr. 2c).



Obr. 4: Klasifikační diagram MSG podle Stevense (1944) založený na obsahu trojmocných ionů v pozici B. 1chromspinel; 2-alumochromit; 3ferichromit; 4-chrommagnetit; 5-alumomagnetit; 6-ferispinel. Mimo analýz provedených pro tuto práci byla použita data Medarise et al. (2004). Fig. 4: Ternary plot shows classification of MSG according Stevens (1944) based on trivalent cations content in the B site. 1-chromspinel; 2-alumochromite; 3-ferritchromite; 4chrommagnetite; 5-alumomagnetite; 6-ferrispinel. In the plot are also used data published by Medaris et al.

Obr. 5: Vztah mezi složením MSG z masivních poloh a volně rozptýlených v serpentinizovaném peridotitu. Plný čtverec - masivní Cr-spinel, Hrubšice; plný kosočtverec - masivní Cr-spinel, Drahonín; prázdný čtverec - rozptýlená zrna Cr-spinelů, Hrubšice; prázdný kosočtverec - rozptýlená zrna Cr-spinelů, Drahonín. Fig 5: Relationship between massive MSG and grains dissipated in the serpentinised peridotite. Filled square massive Cr-spinel, Hrubšice; filled diamond - massive Cr-spinel, Drahonín; open square - dissipated Cr-spinel grains, Hrubšice; open diamond dissipated Cr-spinel grains, Drahonín

Pro další výrazně odlišný typ MSG ze spinelových peridotitů (typ B) je charakteristické vysoké Cr # (> 0,76), nízké Mg # (< 0,26) a vysoký obsah Fe<sup>3+</sup>, poměr Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> je menší než 1. Svým chemismem tedy odpovídají magnetitu s vysokými obsahy Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12,6–21,0 hm. %. U těchto MSG mohou být zvýšené obsahy Zn, Ni a Ti (až 0,61 hm. % ZnO; 1,26 hm. % NiO a 3,79 hm.% TiO<sub>2</sub>) a charakteristické jsou pro ně magnetitové lemy (obr. 2 d).

Magnetitové lemy hojně přítomné v serpentinizovaných spinelových peridotitech jsou tvořeny téměř čistým magnetitem s obsahem  $Cr_2O_3$  a MgO do 1 hm. % a nízkým obsahem TiO<sub>2</sub> do 0,2 hm. %.

Pro MSG z granátických peridotitů je charakteristické nižší až střední Cr# (0,15–0,60), střední Mg# (0,45–0,75), vysoký poměr  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (4–15), nízký obsah TiO, MnO a ZnO (typ A). Mladší MSG v kelyfitických lemech (typ B), tvořící jemné srůsty s pyroxeny a amfiboly, jsou charakteristické velice nízkým obsahem Cr (Cr# obvykle do 0,1) a vyso-kým obsahem Mg (Mg# 0,6–0,83), složením odpovídají tedy spinelu (Medaris et al. 2004).

Cr-spinely v tremolitické hornině jsou korodované a mají nehomogenní chemické složení. Mají velice nízké Mg# (0,06–0,23) a vysoké Cr# (0,57–0,77), charakteristický je pro ně vysoký poměr Fe<sup>2+</sup>/ Fe<sup>3+</sup>, minimálně 7, nízký obsah TiO<sub>2</sub>, zvýšené obsahy MnO (0,9–2 hm %) a ZnO (2,2–5,4 hm %). Obsah Ni je obvykle pod mezí detekce. Praskliny jsou místy vyplněny mladším gersdorffitem (obr. 2 e).

## 5. Diskuse

Na základě chemického složení můžeme rozlišit primární MSG (typ A) a sekundární MSG (typ B), jejichž vznik či změna primárního chemického složení souvisí s metamorfními pochody (obr. 3, 4, tab. 1). Primární MSG z granátických i spinelových peridotitů jsou charakteristické středním až vysokým Mg# 0,3–0,8 a variabilním Cr#, přičemž mezi těmito dvěma parametry existuje poměrně silná negativní korelace, s rostoucím Cr/(Cr + Al) klesá Mg/(Mg+Fe<sup>2+</sup>). Charakteristický je pro ně nízký obsah Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nízký obsah TiO<sub>2</sub>, MnO a ZnO. Chemické složení magmatických MSG je převážně odrazem chemického složení systému (poměru Cr/Al a Mg/Fe) během jejich krystalizace. Primární Cr-spinely z dunitů vykazují vyšší obsahy Cr ve srovnání s MSG z harzburgitů a lherzolitů. MSG z granátických peridotitů, v nichž granát vznikal na úkor Cr-spinelu, mají obdobné chemické složení jako MSG z okolních spinelových peridotitů (Medaris et al. 2005). Dále jsou patrné rozdíly i ve složení MSG z jednotlivých texturních typů; rozptýlená zrna mají vyšší Cr# a nižší Mg# ve srovnání s masivními typy, tyto rozdíly jsou patrně ovlivněny modálním podílem MSG a silikátů v hornině.

Vznik sekundárních MSG souvisí s metamorfózou peridotitů během variské orogeneze. Během metamorfózy primárních Cr-bohatých spinelů ze spinelových peridotitů docházelo k jejich výrazné oxidaci (substituce  $Fe^{3+}$  za Al a  $Cr^{3+}$ ) a výměně  $Fe^{2+}$  (případně i Zn, Ni a Mn) za  $Mg^{2+}$  s okolními silikáty, v důsledku čehož jsou sekundární Cr--spinely bohatší Fe (v některých případech i Zn Ni a Mn) a jejich složení se posunulo v některých případech až do pole Cr-bohatého magnetitu. Vznik četných Cr-chudých magnetitových lemů souvisí zejména s uvolněním Fe při serpentinizaci olivínu. Zatlačování spinelu s nízkým obsahem Cr (obr. 2 c) Cr-chlority a Cr-slídou souvisí rovněž s metamorfními pochody. Pinsent a Hirst (1977) upozornili na rozdílné chování Cr-spinelů během metamorfózy v závislosti na obsahu Cr. Metamorfózu Al-bohatých spinelů (Cr # < 0,5) v peridotitech popsali reakcí spinel + serpentin + brucit = ferichromit + chlorit.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,16	0,27	0,04	0,28	0,16	0,21	0,20	0,24	3,62	0,02	0,27	0,10	0,02	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,47	7,89	10,55	51,76	13,04	23,72	34,15	35,81	3,17	0,16	53,10	38,08	19,55	10,56	21,33
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,85	56,44	56,84	14,77	56,56	41,76	33,68	32,97	15,55	19,97	13,00	26,59	47,13	52,24	42,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,74	6,35	4,19	2,90	2,42	2,97	3,94	1,84	51,96	42,11	2,62	1,64	3,69	3,93	2,35
FeO	14,23	22,08	17,51	9,23	14,87	23,38	10,09	10,78	23,60	32,60	11,47	22,09	17,61	25,76	25,88
MnO	0,30	0,44	0,36	0,13	0,32	0,42	0,19	0,20	0,58	0,70	0,06	0,18	0,29	1,96	0,93
MgO	12,72	7,17	10,52	19,68	12,47	7,67	17,75	17,33	4,57	0,77	18,36	10,17	11,08	0,84	2,37
NiO	0,08	0,08	0,05	0,27	0,10	0,05	0,27	0,16	1,07	0,11	0,34	0,08	0,06	0,03	0,00
ZnO	0,07	0,13	0,00	0,21	0,08	0,76	0,00	0,06	0,12	0,25	0,21	0,17	0,20	5,37	5,70
Total	99,70	100,78	100,30	99,03	100,16	100,94	100,31	99,37	100,89	100,29	99,18	99,26	99,71	100,73	100,68
Ti <sup>4+</sup>	0,05	0,03	0,05	0,01	0,05	0,03	0,04	0,03	0,05	0,82	0,00	0,05	0,02	0,00	0,00
Al <sup>3+</sup>	3,79	2,52	3,27	13,02	3,94	7,04	9,17	9,64	1,08	0,06	13,38	10,63	5,83	3,51	6,68
Cr <sup>3+</sup>	11,58	12,10	11,80	2,49	11,47	8,31	6,07	5,96	3,54	4,76	2,20	4,98	9,43	11,64	8,83
Fe <sup>+3</sup>	0,53	1,30	0,83	0,47	0,47	0,56	0,68	0,32	11,26	9,55	0,42	0,29	0,70	0,83	0,47
Fe <sup>+2</sup>	3,07	5,01	3,84	1,65	3,19	4,92	1,92	2,06	5,68	8,21	2,05	4,38	3,73	6,07	5,75
Mn <sup>2+</sup>	0,07	0,10	0,08	0,02	0,07	0,09	0,04	0,04	0,14	0,18	0,01	0,04	0,06	0,47	0,21
Mg <sup>2+</sup>	4,89	2,90	4,12	6,26	4,77	2,88	6,03	5,90	1,96	0,35	5,85	3,59	4,18	0,35	0,94
Ni <sup>2+</sup>	0,02	0,02	0,01	0,05	0,02	0,01	0,05	0,03	0,25	0,03	0,06	0,02	0,01	0,01	0,00
$Zn^{2+}$	0,01	0,03	0,00	0,03	0,01	0,14	0,00	0,01	0,03	0,06	0,03	0,03	0,04	1,12	1,12
suma cat.	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
$Mg/(Mg+Fe^{2+})$	0,61	0,37	0,52	0,79	0,60	0,37	0,76	0,74	0,26	0,04	0,74	0,45	0,53	0,05	0,14
Cr/(Cr+Al)	0,75	0,83	0,78	0,16	0,74	0,54	0,40	0,38	0,77	0,99	0,14	0,32	0,62	0,77	0,57

Tab. 1: Chemické složení Cr-spinelů z ultramafických hornin moldanubika.

analýzy 1–6 – spinelové peridotity, typ A, rozptýlené Cr-spinely; 1 – Mohelno, 2 – Rozsochy u Bystřice n Pern., 3 – Polanka, 4 – Jemnice, 5 – Hrubšice, 6 – Drahonín analýzy 7, 8 – spinelové peridotity, typ A, masívní Cr-spinely; 7 – Hrubšice, 8 – Drahonín

analýzy 9, 10 - spinelové peridotity, typ B; 9 - Zňátky u Náměště, 10 - Deštná

analýzy 11-13 - granátické peridotity, typ A, 11 - Biskoupky, 12 - Horní Bory, 13 - Hamry (analýzy od Medaris et al. 2004)

analýzy 14, 15 - tremolitovec

Table 1: Chemical composition of Cr-spinels from Moldanubian ultramafic rocks.

analyses 1–6 – spinel peridotites, type A, dissipated Cr-spinels; 1 – Mohelno, 2 – Rozsochy u Bystřice n Pern., 3 – Polanka, 4 – Jemnice, 5 – Hrubšice, 6 – Drahonín analyses 7, 8 – spinel peridotites, type A, massive Cr-spinels; 7 – Hrubšice, 8 – Drahonín

analyses 9, 10 – spinel peridotites, type B; 9 – Zňátky u Náměště, 10 – Deštná

analyses 11-13 - garnet peridotites, type A, 11 - Biskoupky, 12 - Horní Bory, 13 - Hamry (analyses from Medaris et al. 2004)

analyses 14, 15 - tremolite rock

Při metamorfóze primárních Cr-spinelů s vysokým Cr # (> 0,5) nedochází ke vzniku chloritu, avšak složení Cr-spinelu se posouvá do pole ferichromitu a Cr-magnetitu. Dále poukázali na to, že Cr-spinely s vysokým Cr # jsou stabilnější a jejich složení zůstává nezměněno do výše metamorfních podmínek ve srovnání s Cr-spinely s nízkým Cr #. Složení Cr-spinelů obvykle není ovlivněno metamorfózou do spodní amfibolitové facie. Nízké Cr # ve spinelech, které jsou součástí kelyfitů odráží zejména obsahy Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v granátech, s jejichž rozpadem souvisí vznik těchto spinelů.

Složení Cr-spinelů tremolitické horniny, zejména nízké Mg#, zvýšené obsahy Zn a Mn poukazuje na to, že jejich primární magmatické chemické složení bylo ovlivněno metamorfózou. Vysoký poměr  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  indikuje relativně nízkou aktivitu O<sub>2</sub> během metamorfózy. Obsahy Ni pod mezí detekce v těchto spinelech patrně souvisí s jeho vstupem do nikelínu nebo gersdorffitu.

# PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují Stanislavu Houzarovi za zapůjčení vzorků ze sbírek Moravského Musea v Brně a cenné komentáře a také Stanislavu Vránovi za kritické zhodnocení rukopisu. Výzkum byl podpořen projektem ČGS 6201: Geologické mapování NP Šumava v měřítku 1:25 000.

## SUMMARY

Cr-rich spinels from Moldanubian spinel and garnet peridotites and ultramafic tremolite rock were studied. They form grains disseminated in the rock, banded segregations or massive layers, additionally in garnet peridotites occur in kelyphites after garnet. Two principal compositional groups of Cr-rich spinels have been identified: i) primary and ii) secondary. Primary spinels in spinel and garnet peridotites show a wide range of Cr # (0.15-0.87) and Mg # (0.36-0.79) with negative correlation between these parameters. The chemistry of primary spinels is controlled by the bulk rock composition and modal ratio of spinel and silicates in the rock. Secondary MSG were formed from primary ones by substitution of Fe<sup>3+</sup> (Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>)<sub>-1</sub> and (Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) Mg<sup>2+</sup><sub>-1</sub> in peridotites during variscan metamorphism. Secondary MSG (Fe<sup>3+</sup>-rich chromites and Cr-rich magnetites) usually have Cr-poor magnetite selvage formed during the serpentinization. Secondary Cr-poor spinels (Cr # < 0.1) are found in kelyphites after garnet. Cr-spinels from tremolite rock show composition similar to chromites metamorphosed under relatively low fO<sub>2</sub>. They are Cr-rich, Mg-low, with low Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and higher ZnO and MnO.

## LITERATURA

ARAI, S., 1987: an estimation of the least depleted spinel peridotite on the basis of olivine-spinel mantle array. Neu. Jb. Mineral., Mh., 1987, 347–354.

ARAI, S., OKADO, H., 1991: Petrology of serpentine sandstone as a key to tectonic development of serpentine belts. Tectonophysics, 195, 65–81.

DEER, W. A., HOWIE, R.A, ZUSSMAN, J., 1992: An introduction to the rock-forming minerals, Longman Scientifics and Technical, Hongkong, 696.

EVANS, B. W., FROST, B. R., 1975: Chrome-spinel in progressive metamorphism – a preliminary analysis. Geoch. Cosmoch. Acta., 39, 959–972.

IRVINE, T. N., 1965: Chrome spinel as a petrogenetic indicator. Part I – theory. Canad. J. Earth Sci., 2, 648–674. KETTNER, R., 1919: Výskyt chromitu u Drahonína na západní Moravě. Hornický věstník 1919.

KOKTA, J., 1935: Příspěvky k mineralogii země moravskoslezské. 1. Chromit od Drahonína. 1-4.

- Кокта, J., 1971: Chemismus chromitu mezi Polánkou a Dubňany. Sborník vědeckých prací VŠB v Ostravě, řada hornicko-geologická, XVII, 2, 65–69.
- LEE, Y. I., 1999: Geotectonic significance of detrital chromian spinel: a review. Geosci. J., 3, 1, 23-29.
- MACHART, J., 1984: Ultramafic rocks in the Bohemian part of the Moldanubicum and central Bohemian islet zone (Bohemian Massif). Krystalinikum, 17, 13–32.
- MEDARIS, L. G., WANG, H.F., MISAR, Z., JELINEK, E., 1990: Thermobarometry, diffusion modelling and cooling rates of crustal garnet peridotites: Two examples from the Moldanubian zone of the Bohemian Massif. Lithos, 25, 189–202.
- MEDARIS, L. G., BEARD, B. L., JOHNSON, C. M., VALLEY, J. W., SPICUZZA, M. J., JELÍNEK, E., MÍSAŘ, Z., 1995: Garnet pyroxenite and eclogite in the Bohemian Massif: geochemical evidence for Variscan recycling of subducted lithosphere. Geol. Rundsch, 84, 489–505.
- MEDARIS, L. G., WANG, H., JELÍNEK, E., MIHALJEVIČ, M., JAKEŠ, P., 2005: Characteristics and origins of diverse Variscan peridotites in the Gföhl Nappe, Bohemian Massif, Czech Republic. Lithos, 82, 1–23.
- PINSENT, R. H., HIRST, D. M., 1977: The Metamorphism of the Blue River Ultramafic Body, Cassiar, British Columbia, Canada. J. Petrol., 18, 4, 567–594.
- POUCHOU, J. L., PICHOIR, F., 1985: "PAP" procedure for improved quantitative microanalysis. Microbeam Analysis, 20, 104–105.

STEVENS, R., E., 1944: Composition of some chromites of the Western Hemisphere. Amer. Mineral., 29, 1–34. WEISS, J., 1966: Ultrabasic rocks of the west Moravian crystalline complex. Krystalinikum, 4, 171–183.