

Titanit v horninách západního granitoidového komplexu brněnského masivu

Titanite in rocks from the Western Granitoid Complex of the Brno Massif

DAVID BURIÁNEK

Česká geologická služba, Leitnerova 22, 658 59 Brno

BURIÁNEK D. (2011): Titanit v horninách západního granitoidového komplexu brněnského masivu. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 19/1, 56-63. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Paragenetic and chemical variability of minerals from Western Granitoid Complex of the Brno Massif demonstrate wide spectrum of processes that lead to the formation of titanite in metamorphic and igneous rocks. Titanite is a common accessory or secondary mineral in amphibole-biotite to biotite granodiorites, biotite granites and also in metamorphic xenoliths or mafic enclaves in granitoids. Primary, fluorine-poor titanite in granodiorites and associated diorite to gabbro (mafic) enclaves reflects magma-mixing processes. Magmatic titanite from granitoids contains elevated content of Ba (up to 0.03 *apfu*). Amphibolite and diorite to gabbro contains secondary titanite partially replacing ilmenite. Titanite from the metamorphic enclaves of calc-silicate rocks is characterized by elevated content of F. Exchange vector $Al(F,OH)(TiO)_{-1}$ characterizes the main substitution in titanite from skarnoids, while in other calc-silicate rocks titanite composition is dominated by substitution $(Al,Fe^{3+})(F,OH)(TiO)_{-1}$. Biotite granites contain only secondary titanite as a product of biotite chloritization.

Key words: titanite, microchemistry, calc-silicate rocks, granitoids, gabbro, compositional evolution, Brno Massif, Czech Republic

Úvod

Titanit se vyskytuje jako běžný akcesorický minerál v mnoha horninách brněnského masivu. Vznikl jednak jako produkt metamorfózy v amfibolitech a vápenatosilikátových horninách (tab. 1), ale objevuje se také jako primárně magmatické automorfní krystaly, nebo sekundární xenomorfní zrna v granitech a dioritech. Tento nesilikát má poměrně jednoduchý chemický vzorec $CaTiSiO_4(O,OH,F)$, avšak ve své struktuře může vázat celou řadu dalších prvků. Místo Ti vstupuje do struktury titanitu Al, Fe (převážně Fe^{3+}) a někdy také Sn. V malém množství pak mohou být přítomny Zr, Ta, Nb, Mg, V, Cr, Sb případně vakance. V pozici Ca se objevují Na, Sr, Ba, Mn, Y, REE, U, Th a Pb (Deer et al. 1982; Cempírek et al. 2008; Frost et al. 2001). V anionové pozici jsou obvyklé malé obsahy OH a F, nejčastěji v kombinované substituci s Al a Fe^{3+} .

V rámci této práce byly studovány vzorky ze 17 lokalit z různých horninových typů ze západního granitoidového komplexu brněnského masivu. Tyto horniny můžeme na základě jejich paragenese rozčlenit do 5 skupin: (i) biotitové granity, (ii) amfibol-biotitové granodiority a monzonity, (iii) biotit-amfibolová gabra, křemenná gabra až diority, (iv) erlany, mramory a amfibolity, (v) skarnoidy. Přítomnost různých paragenetických typů titanitů v horninách brněnského masivu umožňuje sledovat změny chemického složení tohoto minerálu v závislosti na odlišných podmínkách vzniku.

Metodika

Analýzy minerálů byly provedeny na elektronové mikrosondě Cameca SX 100 v Ústavu geologických věd PŘF MU v Brně. Měření probíhalo ve vlnově disperzním módu

za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 kV, průměr elektronového svazku 5 μ m, proud 20 nA, operátor Š. Benedová a P. Gadas. Jako standardu bylo použito (Ka rtg linie): augit (Si, Mg), ortoklas (K), jadeit (Na), chromit (Cr), almandin (Al), andradit (Fe, Ca), rodonit (Mn), TiO (Ti), topaz (F), benitoit (Ba), kolumbit (Nb), $CrTa_2O_6$ (Ta), cín (Sn), YAG (Y), $CePO_4$ (Ce), $LaPO_4$ (La). Detekční limit při analýzách titanitu dosahují pro BaO až 0.4 hm. % u dalších oxidů jsou podstatně nižší (SrO , Ta_2O_5 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 až 0.1 hmot. % a Nb_2O_5 , ZrO_2 , SnO_2 až 0.05 hm. %). Empirický vzorec amfibolů byl přepočten na 23 kyslíků a poměr Fe^{2+}/Fe^{3+} byl odhadnut metodou 13 eCNK (Schumacher 1996). Vzorce minerálů epidotové skupiny jsou přepočteny na 12.5 aniontů [$P_s = 100 \cdot Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al)$]. Krystalochemické vzorce slíd jsou vypočteny na 11 aniontů, chloritu na 14 aniontů, pyroxenů na 6 O a živců na 8 O. Krystalochemický vzorec titanitu byl normalizován na 1 Si a ilmenitu na 3 O. Použité zkratky minerálů jsou podle práce Whitneyové a Evanse (2010).

Petrografická charakteristika studovaných hornin

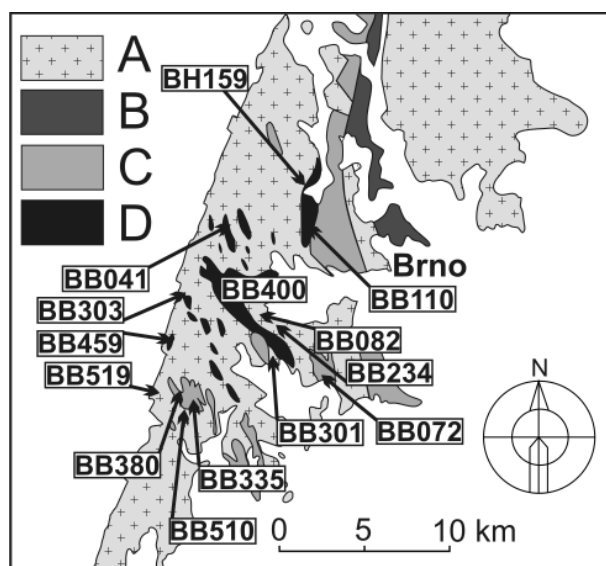
Brněnský masiv je rozčleněn centrálním bazickým pruhem na dvě části tvořené hlavně granitoidy (východní a západní granitoidové komplexy). Každá z těchto dvou částí náleží k jinému teránu. Dyjský terán je situován na Z a slavkovský terán na V (Finger et al. 1995). Granodiority a granity tvořící západní granitoidový komplex obsahují poměrně hojné zbytky metamorfního pláště tvořeného hlavně rulami až migmatity a vápenatosilikátovými horninami až amfibolity. Někdy nacházíme enklávy gaber a dioritů, které indikují míšení kyselého granitového magmatu s bazickým (Leichmann, Hock 2008). Východní granitoidový komplex je tvořen geochemicky primitivnějšími

Tabulka 1 Přehled studovaných vzorků (lokalizace X a Y uvedena souřadném systému S-JTSK)

Hornina	Číslo vzorku	Lokalita	X	Y	Minerální složení
skarnoid-erlan	BB041P1	Kývalka	-1159529.000	-609183.000	Pl, Cpx, Qtz, Ttn, Pmp, Prh
skarnoid-erlan	BB041P2	Kývalka	-1159529.000	-609183.000	Cpx, Pl, Kfs, Amp, Ttn, Zo, Prh
skarnoid	BB041P16	Kývalka	-1159529.000	-609183.000	Cal, Grt, Ves, Cpx, Pl Czo, Zo, Qtz, Pmp, Prh, Wo, Ttn
skarnoid	BB041P17	Kývalka	-1159529.000	-609183.000	Cal, Pl, Kfs, Grt, Ves, Cpx, Czo, Zo, Qtz, Prh, Ttn
skarnoid	BB459	Neslovice	-1164430.547	-614015.009	Cal, Pl, Grt, Cpx, Czo, Qtz, Ttn
erlan	BB301	Radostice	-1165211.607	-609546.762	Cpx, Pl, Kfs, Amp, Ttn
erlan	BB303	Tetčice	-1165291.296	-611519.451	Cpx, Pl, Kfs, Amp, Ttn, Aln
mramor	BB519	Ivančice	-1167955.726	-614897.117	Grt, Cpx, Cal, Pl, Kfs, Ttn, Aln, Brt
amfibolit	BB400	Tetčice	-1163474.879	-611067.063	Amp, Pl, Kfs, Ttn
Amp-Bt granodiorit	BB082	Střelice	-1164657.238	-608960.754	Qtz, Pl, Kfs, Bt, Amp, Ttn, Chl
Amp-Bt granodiorit	BH159	Bystrc	-1157893.400	-605472.300	Qtz, Pl, Kfs, Bt, Amp, Ttn, Chl
Amp-Bt tonalit	BB335	Hlína	-1168589.116	-611529.834	Qtz, Pl, Kfs, Bt, Amp, Ttn, Aln Chl
Bt granit	BB234	Střelice	-1166394.866	-604966.751	Qtz, Pl, Kfs, Bt, Ttn, Chl
Bt granit	BB510	Hlína	-1167864.581	-612652.584	Qtz, Pl, Kfs, Bt, Ttn, Chl
gabro	BB 072	Ořechov	-1167926.242	-606209.725	Pl, Amp, Bt, Qtz, Chl, Prh, Pmp, Ttn
gabro	BB110	Pisárky	-1160570.770	-602543.625	Pl, Amp, Bt, Qtz, Chl, Ttn, Czo
diorit	BB 380	Hlína	-1167593.739	-613464.191	Pl, Amp, Bt, Qtz, Chl, Ttn

alkalicko-vápenatými, amfibol-biotitovými granodiority a tonality. Tyto plutonity odpovídají svým chemickým a izotopickým složením ostrovnímu oblouku (Finger et al. 1995). Centrální bazický pruh je široký jen několik km. V západní části je tvořen hlavně gabry a ultrabazickými horninami (Hanžl, Melichar 1997; Leichmann, Hock 2008) a ve východní části zahrnuje efuzivní horniny zaobloukové pánve (Finger et al. 2000). Ve všech třech subjednotkách brněnského masivu nalezneme řadu hornin, které obsahují titanit (Štelcl 1981). Nejširší spektrum paragenetických typů však nacházíme v západním granitoidovém komplexu (obr. 1). Horniny obsahující titanit můžeme rozdělit do pěti hlavních skupin:

(i) **Biotitové granity** jsou středně až hrubě zrnité a místy porfyrické. Plagioklas je hypautomorfní někdy až xenomorfní, polysynteticky zdvojitěný, obvykle s nevýraznou oscilační zonálností (An_{26-29}). Někdy uzavírá inkluze draselného živce a biotitu. Hypautomorfní místy až xenomorfní draselný živec ($Or_{92-89}Ab_{8-11}$) bývá často perthitický a vzácně je patrné mikroklinové mřížkování. Poměrně často bývá postižen sericitizací. Xenomorfní křemen téměř vždy undulózně zháší. Lupínky biotitu ($X_{Fe} = 0.51 - 0.65$; $^{10}Al = 1.13 - 1.26$ apfu) případně muskovitu často vytváří drobné agregáty jejichž délka přesahuje až 1 mm. Z akcesorických minerálů se běžně vyskytuje apatit, zirkon, ilmenit a magnetit, jehož automorfní zrna jsou vzácně seskupena do agregátů až 0.4 mm velkých. Po chemické stránce magnetit neobsahuje téměř žádné příměsi (např. obsahy MnO nebo TiO_2 nepřesahují 0.1 hm. %). Titanit se vyskytuje jako drobná xenomorfní zrna



Obr. 1 Zjednodušená geologická mapa střední části brněnského masivu s vyznačením pozice studovaných lokalit: A) granodiority a granity; B) vulkanické horniny; C) diority a gabra; D) metasedimenty. Geologická mapa upravena podle schematické mapy kterou publikovali Mitrenga a Rejl (1993).

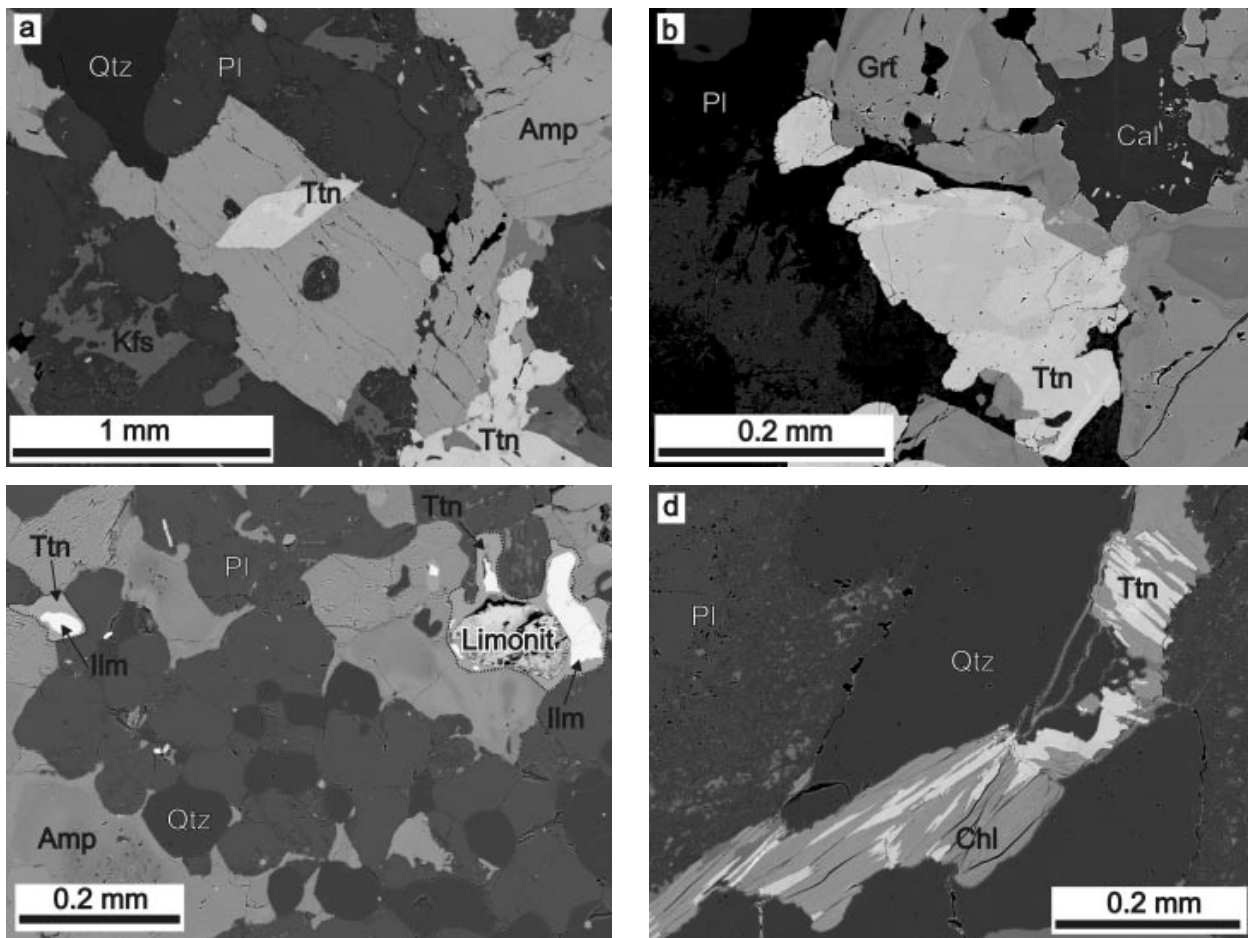
obklopená chloritizovaným biotitem.

(ii) **Amfibol-biotitové až biotitové granodiority a monzonity** (dále již budou označovány podle převažujícího horninového typu jen jako amfibol-biotitové granodiority) často obsahují enklávy dioritů a gaber. Amfibol-biotitové granodiority jsou středně zrnité šedobílé až narůžovělé horniny. Amfiboly ($Fe/(Fe+Mg) = 0.43 - 0.50$; $Si = 6.65 - 7.26 \text{ apfu}$) tvoří hypautomorfně omezená zrna, která bývají uzavřena v chloritizovaném biotitu. Chemické složení středů zrn amfibolů odpovídá tschermakitu, pargasitu až edenitu a okraje mají složení magnesiohornblendu. Chloritizovaný biotit v sobě uzavírá akcesorické minerály jako je apatit, zirkon, monazit-(Ce) a poměrně často se také vyskytuje titanit (obr. 2a). Kromě primárního draselného živce, který tvoří hypautomorfní zrna až 5 mm velká ($Or_{98-97}Ab_{2-3}$) se často objevuje drobný xenomorfní sekundární draselný živec vyplňující prostor mezi plagioklasy. Většina granodioritů obsahuje hydrotermálně alterovaný plagioklas, který je z velké části nahrazený albitem (An_{2-6}).

(iii) **Biotit-amfibolová gabra, křemenná gabra až diority** tvoří v průměru desítky až stovky metrů velká tělesa (Buriánek 2010). Převážně jde o středně až hrubě zrnité horniny, tmavě šedé až šedozelené barvy, tvořené hlavně hypautomorfním plagioklasem, amfibolem a případně biotitem. Obsahy těchto tří minerálů se mohou v jednotlivých vzorcích měnit. Mění se také velikost zrna, přičemž kontakty mezi hrubě a drobně zrnitými hornina-

mi mohou být ostré nebo pozvolné. Někdy se objevuje draselný živec a křemen. Hypautomorfní plagioklas bývá oscilačně zonální (An_{35-60}) a někdy tvoří větší vyrostlice. Amfibol v dioritech je chemicky poměrně homogenní a odpovídá hastingsitu ($Si = 6.29 - 6.37 \text{ apfu}$, $X_{Fe} = 0.67 - 0.68$). Hypautomorfní amfibol v gabrech chemicky odpovídá magnesiohornblendu ($Si = 6.72 - 7.43 \text{ apfu}$, $X_{Fe} = 0.37 - 0.43$). Biotit má poměrně proměnlivé složení ($X_{Fe} = 0.48 - 0.72 \text{ apfu}$; $Al^{IV} = 2.1 - 2.8 \text{ apfu}$) a tvoří drobné lupínky. Běžnými akcesorickými minerály jsou apatit, titanit a magnetit.

(iv) **Erlany, mramory a amfibolity** vystupují jako xenolity uvnitř granitoidů a dosahují mocnosti od několika metrů do stovek metrů (Buriánek 2010). Mohou také tvořit polohy o mocnosti maximálně několik desítek metrů uvnitř xenolitů migmatizovaných rul. Společně s erlany se vzácně vyskytují až několik dm mocné polohy mramorů bohatých na silikáty. Převažující vápenatosilikátové horniny (erlany) jsou středně zrnité, šedozelené s granoblastickou strukturou. Velmi často se objevují páskované erlany. Světlé (plagioklas ± diopsid) a tmavé pásy (plagioklas + amfibol ± diopsid) mají mocnost až několik cm. Studované vzorky obvykle nenesou známky migmatitizace, avšak na výchozech při okraji tělesa erlanů byly objeveny až několik cm mocné pásy metatektu (tvořené křemenem a živcem). Se vzrůstem obsahu amfibolu nebo biotitu a úbytkem pyroxenu přechází erlany v amfibolity až amfibol-biotitové ruly. Tyto horniny tvoří nepříliš mocné



Obr. 2 Fotografie titanitu v BSE: (a) magmatický titanit v amfibol-biotitovém granodioritu, Hlína (BB 335); (b) metamorfní titanit ve skarnoidu, Popůvky (BB041P16); (c) titanit (ohraničen přerušovanou černou čarou) zatlačuje ilmenit v amfibolitu, Tetčice (BB400); (d) sekundární titanit v chloritizovaném biotitu z biotitového granitu, Střelice (BB234).

polohy (maximálně několik m) situované na okrajích těles vápenatosilikátových hornin a nacházíme je východně od Tetčic a severně od obce Hlína. V erlanech tvoří diopsid až hedenbergit ($X_{\text{Fe}} = 0.47 - 0.62$) hypautomorfní zrna s nevýraznou oscilační zonálností. Chemické složení xenomorfních až hypautomorfních plagioklasů může v jednotlivých páscích mírně kolísat (An_{46-62}). Zastoupení draselného živce ($\text{Or}_{95-96}\text{Ab}_{4-5}$) se v různých částech horniny mění a ve světlých páscích nemusí být přítomen vůbec. Amfibol svým chemickým složením odpovídá hastingsitu až feroedenitu ($\text{Si} = 6.28 - 6.69 \text{ apfu}$, $X_{\text{Fe}} = 0.63 - 0.65$).

Mramory jsou středně zrnité horniny složené z kalcitu a proměnlivého množství živců, pyroxenu a granátu. Plagioklas (An_{0-15}), draselný živec ($\text{Or}_{98-99}\text{Ab}_{1-2}$) a hedenbergit ($X_{\text{Fe}} = 0.57 - 0.62$) tvoří hypautomorfní až oválná zrna obklopená kalcitem. Granát se vyskytuje v podobě až 3 cm velkých poikiloblastů, které uzavírají inkluze všech ostatních minerálů. Poikiloblasty granátu vykazují poměrně výraznou chemickou zonálnost ($\text{Adr}_{3-88}\text{Grs}_{8-97}\text{Alm}_{0-2}\text{Sps}_{1-4}\text{Prp}_{0-1}$). V akcesorickém množství bývá v této skupině hornin přítomen allanit, apatit, titanit a v mramorech někdy také baryt.

Tabulka 2 Reprezentativní analýzy titanitu (krystalochemický vzorec je normalizován na 1 Si) n.a. = nebyl analyzován, b.d. = pod detekčním limitem

Číslo vzorku	1P	16 P1	P2	BB 301	BB 519	BB 519	BB 400	BB503
Hornina	skarnoidy			erlany		amfibolity		
SiO ₂	30.95	30.80	30.80	31.06	30.97	30.89	30.89	31.18
TiO ₂	33.10	34.04	33.38	35.66	31.99	32.02	35.89	36.89
Al ₂ O ₃	4.71	4.09	4.20	2.50	3.22	2.64	2.24	2.00
Cr ₂ O ₃	0.03	b.d.	b.d.	b.d.	0.10	0.03	b.d.	0.02
FeO	0.59	0.42	0.83	0.78	2.31	2.45	1.05	0.71
MnO	0.06	0.04	0.06	0.14	b.d.	0.08	0.19	0.06
MgO	0.02	b.d.	0.02	b.d.	0.04	0.04	b.d.	b.d.
CaO	29.26	29.06	29.45	29.08	29.08	28.26	28.55	28.75
Na ₂ O	0.02	b.d.	0.05	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
ZrO ₂	0.05	0.00	0.00	b.d.	0.35	0.04	b.d.	b.d.
SnO ₂	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Nb ₂ O ₅	0.09	0.27	0.07	0.04	0.05	1.38	0.04	b.d.
V ₂ O ₃	0.05	b.d.	b.d.	0.03	0.20	0.12	b.d.	b.d.
BaO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.46	0.44	b.d.
Ta ₂ O ₅	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.14	b.d.	b.d.
Y ₂ O ₃	0.10	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
La ₂ O ₃	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ce ₂ O ₃	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F	1.70	1.28	1.57	0.94	1.56	1.03	0.81	0.33
O=F	-0.71	-0.54	-0.66	-0.39	-0.66	-0.43	-0.34	-0.14
Celkem	100.01	99.47	99.76	99.86	99.21	99.15	99.75	99.80
<i>apfu</i>								
Si ⁴⁺	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ti ⁴⁺	0.804	0.831	0.815	0.864	0.777	0.780	0.874	0.890
Al ³⁺	0.179	0.157	0.161	0.095	0.123	0.101	0.086	0.076
Cr ³⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.001
Fe ³⁺	0.016	0.010	0.020	0.019	0.056	0.060	0.026	0.017
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn ²⁺	0.002	0.001	0.002	0.004	0.000	0.002	0.005	0.002
Mg ²⁺	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000
Ca ²⁺	1.013	1.011	1.024	1.003	1.006	0.980	0.990	0.988
Na ¹⁺	0.001	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr ⁴⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.006	0.001	0.000	0.000
Sn ⁴⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Nb ⁵⁺	0.001	0.004	0.001	0.001	0.001	0.020	0.001	0.000
V ³⁺	0.001	0.000	0.000	0.001	0.005	0.003	0.000	0.000
Ba ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.006	0.000
Ta ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Y ³⁺	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
La ³⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ce ³⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F ¹⁻	0.174	0.131	0.161	0.096	0.159	0.105	0.083	0.033
OH ¹⁻	0.022	0.036	0.020	0.018	0.022	0.056	0.028	0.060
O ²⁻	4.733	4.768	4.751	4.794	4.673	4.689	4.806	4.816

Tabulka 2 Pokračování

Číslo vzorku	BB 082	BH 159	BB 335	BB279	BB279	BB234	BB510	BB 072	BB110
Hornina	Amp-Bt až Bt granodiority				Bt granity		gabra a diority		
SiO ₂	30.28	30.54	30.40	29.79	29.24	31.31	31.29	30.53	30.46
TiO ₂	36.58	36.18	36.62	34.57	35.95	31.12	36.10	36.09	37.48
Al ₂ O ₃	1.32	1.28	1.06	1.28	1.28	4.49	2.26	1.77	1.03
Cr ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.09	0.06
FeO	1.35	1.80	1.06	1.76	1.52	1.37	1.06	0.83	1.62
MnO	0.10	0.11	0.11	0.14	0.17	0.02	b.d.	0.04	b.d.
MgO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.07	b.d.	b.d.	0.15
CaO	28.99	27.89	27.98	26.39	26.96	28.52	28.60	28.36	28.64
Na ₂ O	0.02	b.d.	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	0.04	b.d.	b.d.
ZrO ₂	0.04	0.06	b.d.	0.08	0.05	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
SnO ₂	b.d.	b.d.	b.d.	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Nb ₂ O ₅	0.07	0.23	0.25	0.53	0.34	0.51	0.06	b.d.	b.d.
V ₂ O ₃	0.05	b.d.	0.16	0.11	0.06	0.05	b.d.	0.11	0.15
BaO	0.56	1.39	0.79	1.93	1.63	0.31	b.d.	b.d.	b.d.
Ta ₂ O ₅	b.d.	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Y ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	0.32	0.22	0.59	b.d.	b.d.	b.d.
La ₂ O ₃	n.a.	n.a.	n.a.	0.32	0.19	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ce ₂ O ₃	n.a.	n.a.	n.a.	1.42	1.02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F	0.41	0.38	0.27	0.28	0.29	1.53	0.88	0.14	0.04
O=F	-0.17	-0.16	-0.11	-0.12	-0.12	-0.64	-0.37	-0.06	-0.02
Celkem	99.60	99.70	98.61	99.20	99.05	99.23	99.92	97.90	99.60
<i>apfu</i>									
Si ⁴⁺	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ti ⁴⁺	0.909	0.891	0.906	0.873	0.925	0.748	0.868	0.889	0.925
Al ³⁺	0.052	0.050	0.041	0.051	0.052	0.169	0.085	0.068	0.040
Cr ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002
Fe ³⁺	0.034	0.044	0.026	0.049	0.024	0.033	0.026	0.021	0.035
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000	0.005
Mn ²⁺	0.003	0.003	0.003	0.004	0.005	0.001	0.000	0.001	0.000
Mg ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.007
Ca ²⁺	1.026	0.978	0.986	0.949	0.988	0.976	0.979	0.995	1.007
Na ⁺	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
Zr ⁴⁺	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn ⁴⁺	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Nb ⁵⁺	0.001	0.003	0.004	0.008	0.005	0.007	0.001	0.000	0.000
V ³⁺	0.001	0.000	0.004	0.003	0.002	0.001	0.000	0.003	0.004
Ba ²⁺	0.007	0.018	0.010	0.025	0.022	0.004	0.000	0.000	0.000
Ta ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Y ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.006	0.004	0.010	0.000	0.000	0.000
La ³⁺	n.a.	n.a.	n.a.	0.004	0.002	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ce ³⁺	n.a.	n.a.	n.a.	0.017	0.013	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F ⁻	0.043	0.039	0.028	0.030	0.031	0.155	0.089	0.015	0.004
OH ¹⁻	0.043	0.054	0.039	0.070	0.044	0.047	0.022	0.076	0.072
O ²⁻	4.902	4.838	4.861	4.844	4.988	4.615	4.773	4.824	4.920

(v) Skarnoidy tvoří polohy o mocnosti od několika dm až do několik desítek metrů uvnitř erlanů (Buriánek 2010). Světější pásy jsou tvořené plagioklasem anebo v nich plagioklas a klinopyroxen výrazně převažují nad granátem. Granátem bohaté pásy jsou středně až hrubě zrnité a často obsahují větší porfyroblasty granátu nebo vesuvianu. Chemicky jsou všechny studované granáty blízké grosulárovému koncovému členu (Grs₈₀₋₈₈ Adr₁₁₋₁₇ Alm₀₋₄ Sps₀₋₁ Prp₀₋₁). V podružném množství jsou přítomny také další minerály. Kalcit tvoří xenomorfní zrna, nebo zrnité

agregáty, někdy uzavřené v granátu a vesuvianu. Vzácně se v kalcitu objevují drobné jehlice nebo vějířovité agregáty wollastonitu. V malém množství je zastoupen xenomorfní křemen. Klinozoisit tvoří větší xenomorfní zrna, která jsou někdy částečně zatlačována granátem. Tato zrna často vykazují oscilační nebo smouhovitou zonálnost (Ps₉₋₂₁). Plagioklas je postižen sekundárními přeměnami (An₅₈). Vzácně se jako akcesorický minerál objevuje zirkon nebo apatit. Někdy se objevují drobná automorfní zrna titanitu (obr. 2b).

Paragenetické typy titanitu a jejich chemické složení

Na základě studia chemického složení a paragenese můžeme v horninách brněnského masivu vyčlenit několik geneticky rozdílných typů titanitu (obr. 2a-d). Všechny studované titanity mají nízké obsahy Sn (< 0.002 apfu), Ta (< 0.003 apfu), Na (< 0.003 apfu), Zr (< 0.008 apfu), V (< 0.019 apfu) a Nb (< 0.012 apfu). Jednotlivé typy se od sebe odlišují hlavně obsahem Fe, Al a F (tab. 2).

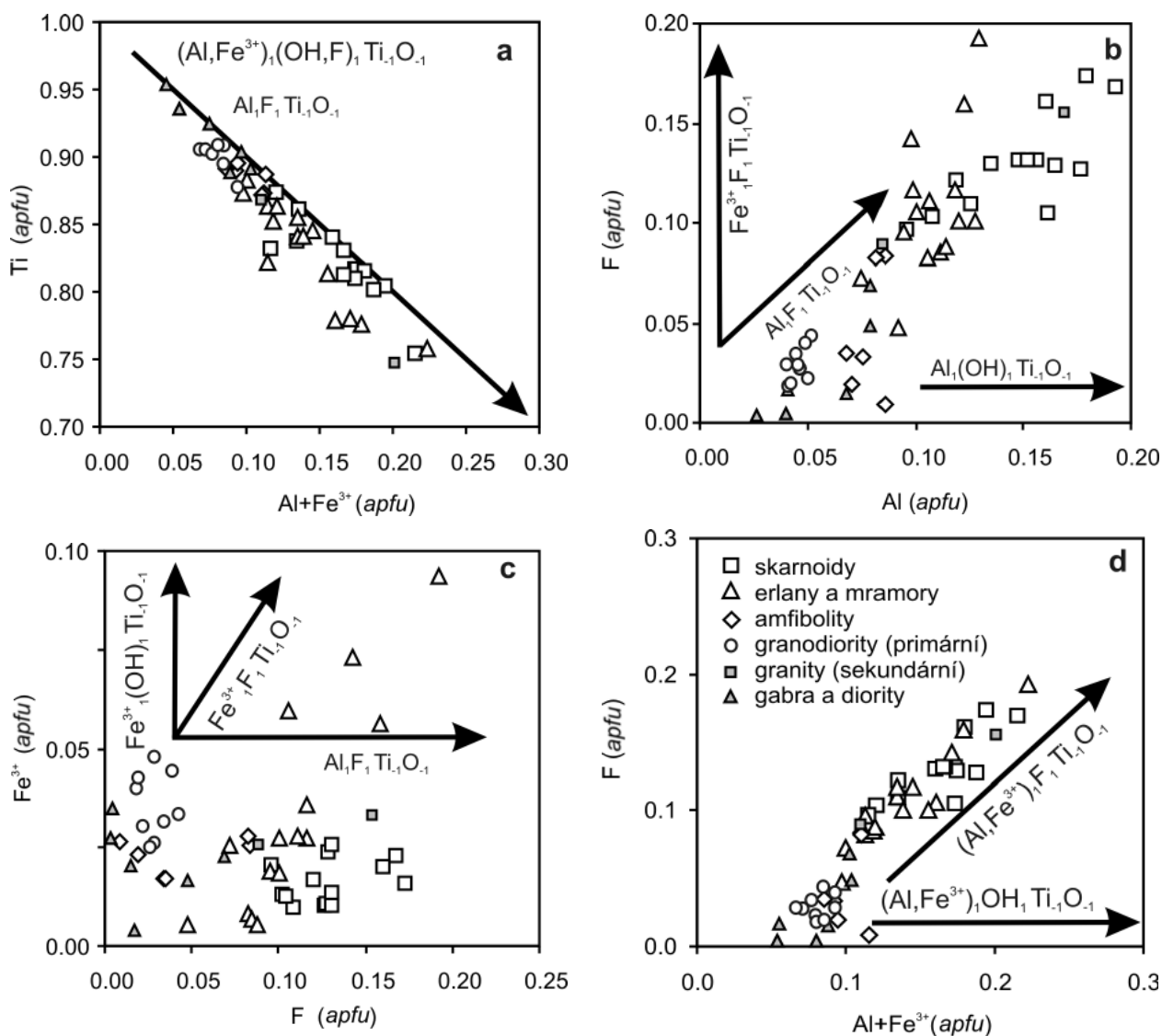
V biotitových granitech se vyskytuje titanit sekundární, který vyplňuje mezivrstevní prostory mezi lupínky chloritizovaného biotitu (obr. 2d). Prozatím byl studován pouze ve dvou vzorcích (v ostatních vzorcích byl příliš malý, takže ho nebylo možné analyzovat). Chemické složení jednotlivých zrn poměrně výrazně kolísá ($\text{Fe}^{3+} = 0.02 - 0.03$; Al = 0.09 - 0.17 a F = 0.09 - 0.16 apfu).

Titanit v amfibol-biotitických granodioritech můžeme na základě jeho tvaru a pozice v hornině považovat za produkt magmatické krystalizace (obr. 2a). Automorfni zrna o velikosti až 1 mm jsou často uzavřena v amfibolu. Středy zrn mají nepravidelnou smouhovitou zonálnost (mění se obsahy Fe^{3+} , Al, F, Y, REE, Ba) a okraje pak

nevýraznou oscilační zonálnost nebo jsou homogenní. Obsahy Fe^{3+} (0.03 - 0.05 apfu), Al (0.04 - 0.05 apfu) a F (0.02 - 0.04 apfu) jsou nízké (obr. 3a-d). Některá zrna titanitu mají poměrně vysoké obsahy Ba (0.01 - 0.03 apfu). Ve středních částech zrn mohou být zvýšené obsahy Y (až 0.01 apfu) a REE (obsahují až 0.02 apfu Ce a 0.005 apfu La).

Titanit v amfibolitech, dioritech a gabrech je xenomorfní a zatlačuje zrna ilmenitu. Většinou jde o xenomorfní zrna, která často uzavírají drobné inkluze ilmenitu (obr. 2c). Obsahy Fe^{3+} (0.02 - 0.14 apfu) jsou velmi nízké. Obsahy Al (0.03 - 0.12 apfu) a F (0.002 - 0.10 apfu) v jednotlivých zrnech mohou v rámci jednoho vzorku kolísat.

Ve vápenatosilikátových horninách (erlany a skarnoidy) vytváří titanit automorfni až hypautomorfni zrna o velikost 0.8 mm (obr. 2b). Většinou mají nepravidelnou až smouhovitou zonálnost. Jednotlivé zóny se od sebe liší různými obsahy Fe^{3+} (0.02 - 0.37 apfu), Al (0.08 - 0.19 apfu) a F (0.05 - 0.19 apfu). Titanity bývají obklopeny plagioklasem a někdy uzavírají drobná zrna zirkonu. Zrna ze skarnoidů mívají mírně zvýšené obsahy Sn a některé titanity z erlanů mají vyšší obsahy Nb a Ta (Nb+Ta až 0.015 apfu).



Obr. 3 Chemické složení titanitu v diagramech Al+Fe³⁺ vs. Ti (a); Al vs. F (b); F vs. Fe³⁺ (c); Al+Fe³⁺ vs. F (d).

Diskuse

Magmatický titanit byl ve studované části plutonických hornin brněnského masivu nalezen pouze v amfibol-biotitových granodioritech, které vznikly míšením kyselého korového magmatu s bazickým (Leichmann, Hock 2008). Díky tomuto procesu vzrostl v kyselé korové tavenině obsah titanu a vápníku, což umožnilo krystalizaci titanitu. Určitou roli mohla hrát také změna fugacity kyslíku během tohoto procesu. Titanit zvláště v asociaci s magnetitem krystaluje obvykle v podmínkách s vyšší aktivitou kyslíku než ilmenit (Enami et al. 1993; Piccoli et al. 2000). Zmíněný titanit je ve srovnání s ostatními studovanými typy chemicky poměrně jednoduchý a svým složením odpovídá běžným magmatickým titanitům (např. Kowallis et al. 1997). Typické jsou poměrně nízké obsahy Fe, Al, F a zvýšené obsahy Ba. Vzácně má titanit v centrálních částech zrn vyšší obsahy REE (hlavně Ce, tab. 2).

V porovnání s amfibol-biotitovými granodiority byl obsah titanu při vzniku biotitových granitů nižší a proto byl spotřebován krystalizací minerálů jako biotit ($Ti = 0.18 - 0.20$ apfu), magnetit a někdy také ilmenit. Sekundární titanit zde vznikl jako důsledek chloritizace biotitu, tento proces popisuje například Janeczek (1994). Přeměna patrně souvisí se slabou variskou metamorfózou granitů v prehnit-pumpellyitové facii (Buriánek 2010).

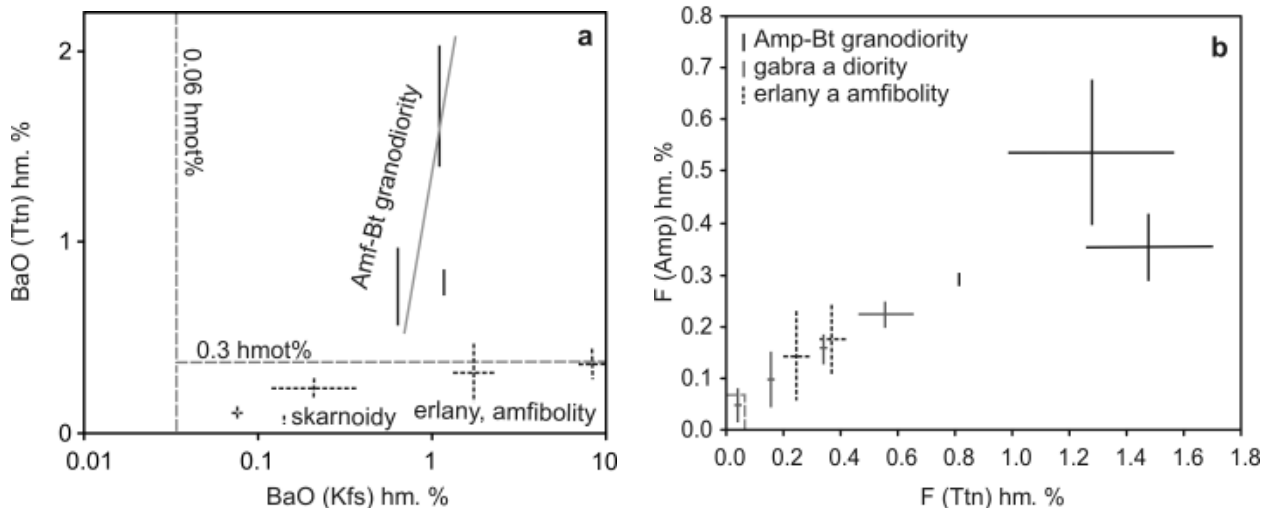
Biotit-amfibolová gabra, křemenná gabra až diority vystupují pouze jako enklávy v granitoidech. Leichmann a Hock (2008) uvádějí, že granitoidy tetčické suity mají podstatně nižší obsahy Ti a Ca ve srovnání s enklávami dioritů (1.41 - 1.84 vs. 7.79 - 8.08 CaO a 0.13 - 0.27 vs. 1.39 - 1.49 hm. % TiO_2). Přesto v bazických horninách primárně krystaloval ilmenit a titanit vznikl až v důsledku interakce s granitickou taveninou. Patrně je to v důsledku odlišného chemického složení bazické taveniny (například fugacita kyslíku může stabilitu titanitu výrazně ovlivnit; Piccoli et al. 2000). Chemické složení titanitu z dioritů, gaber a amfibolitů je velmi podobné. Ve všech bazických horninách patrně tento minerál vznikl na úkor ilmenitu, o čemž svědčí nálezy reliktní ilmenitu uvnitř titanitů (obr. 2c). Chemické složení těchto titanitů je řízeno hlavně substitucí $(Al, Fe^{3+})_1 F_1 Ti_{1-x} O_{1-x}$ a význam substituce $(Al, Fe^{3+})_1 OH_1 Ti_{1-x} O_{1-x}$ je minoritní (obr. 3d). Titanit patrně vznikl některou

z následujících reakcí: $Kfs + Ilm + Qtz + 3 CaO + H_2O = Ttn + Bt$ (Mohammad, Maekawa 2008), $Ilm + Czo + Kfs + Qtz = Ttn + An + Bt + H_2O$ nebo Fsp (Kfs nebo An) + $Ilm + H_2O = Fsp$ (Ab) + $Ttn + Bt$ (Harlov et al. 2006). Ve všech případech se při rozpadu ilmenitu objevuje biotit, který je v malém množství přítomen v gabrech a dioritech, stejně jako v amfibolitech.

Pro titanity z kontaktně metamorfovaných vápenatosilikátových hornin jsou typické vysoké obsahy F (obr. 3b-d), které pozitivně korelují s obsahy Al a někdy také Fe^{3+} . Zonálnost v jednotlivých zrnech je dost nepravidelná. Ve směru od středu k okrajům zrna však obvykle pozorujeme pokles obsahu Ti a růst F, Al, případně Fe^{3+} . Titanity můžeme rozdělit podle toho, zda pochází ze skarnoidů nebo z erlanu a mramorů. Zatím co ve skarnoidech je obsah F řízen substitucí $Al_1(F, OH)_1 Ti_{1-x} O_{1-x}$ v erlanech a mramorech dominuje substituce $Fe^{3+}_1(F, OH)_1 Ti_{1-x} O_{1-x}$ případně $(Al, Fe^{3+})_1(F, OH)_1 Ti_{1-x} O_{1-x}$ (obr. 3b-d). Obě skupiny se navíc odlišují obsahem stopových prvků. Titanity v erlanech a mramorech mívají často zvýšené obsahy Nb a Ta stejně jako některé titanity v granodioritech. Pro část titanitů ze skarnoidů jsou typické vyšší obsahy Sn, Zr.

Ve většině studovaných hornin se Ba koncentrovalo hlavně v draselném živci. Pouze v mramorech se navíc v akcesorickém množství vyskytuje metamorfní baryt. V ostatních studovaných minerálech bývá obsah Ba velmi nízký. V titanitu se obsah BaO většinou pohybuje na hranici detekce (pro titanit je to až 0.3 hm. %, obr. 4a). Výjimku tvoří amfibol-biotitové granodiority, které obsahují titanit s 0.6 až 2.0 hm. % BaO (tyto hodnoty překračují nejen detekční limit ale i směrodatnou odchylku, která se pohybuje taktéž kolem 0.3 hm. %). Prozatím nebylo analyzováno dostatečné množství vzorků a proto není možné říci zda existuje korelace mezi obsahem BaO v titanitu a draselném živci (obr. 4a).

Ve vyvřelých horninách (granodiority, diority a gabra) můžeme pozorovat poměrně dobrou korelaci mezi obsahem fluoru v titanitech a v amfibolech (obr. 4b). Toto zjištění potvrzuje předpoklad, že titanit krystaloval současně se vznikem amfibolu. V granodioritech během magmatické krystalizace a v gabrech a dioritech jako důsledek rekrystalizace během kontaktu s granitickou taveninou (titanit nahrazoval ilmenit a amfibol původní pyroxen; Buriánek



Obr. 4 Srovnání obsahů BaO v titanitech vs. draselných živcích ve studovaných horninách (a) a F v titanitech vs. amfibolech (b). Přerušovaná šedá linie označuje hranici detekčního limitu mikrosondy.

2010). Biotit je v těchto horninách většinou zcela chloritizován a nebo se vyskytuje v akcesorickém množství. Pro posouzení korelace chemického složení amfibolu a titanitu z erlanů a amfibolitů není dostatek dat.

Závěry

Titanit je poměrně běžným akcesorickým minerálem v řadě hornin, které náleží k západnímu granitoidovému komplexu brněnského masivu. Rozdíly v chemickém složení titanitu v jednotlivých typech hornin odrážejí jeho odlišnou genezi. Titanit v amfibol-biotitových granodioritech vznikl magmatickou krystalizací a má velmi nízké obsahy Fe, Al a F. Od ostatních studovaných titanitů se liší vyššími obsahy Ba (až 0.03 apfu). Pro mramory a vápenatosilikátové horniny vzniklé kontaktní metamorfózou jsou charakteristické zvýšené obsahy F, Al a někdy také Fe. Chemické složení titanitů je tedy v případě skarnoidů řízeno substitucí $\text{Al}_1(\text{F,OH})_1\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{-1}$, zatímco v mramorech a erlanech dominuje substituce $(\text{Al,Fe}^{3+})_1(\text{F,OH})_1\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{-1}$. Tato substituce je také důležitá v titanitech, které vznikly na úkor ilmenitu v enklávách dioritů a gaber během jejich krystalizace uvnitř granodioritového magmatu (během míšení magmat). Titanit v amfibolitech se tvořil také na úkor ilmenitu a to díky metamorfním procesům v kontaktní aureole kadomských granitů a granodioritů. Malé množství titanitu vzniklo v biotitových granitech během slabé variské metamorfózy a to jako produkt chloritizace biotitu.

Poděkování

Autor děkuje R. Škodovi a anonymnímu recenzentovi za kritické přečtení rukopisu. Práce byla vypracována s finanční podporou projektu ČGS 390003 (Základní geologické mapování Brněnska v měřítku 1:25 000).

Literatura

- Buriánek D. (2010): Metamorfované horniny západní části brněnského batolitu. - *Acta Mus. Morav., Sci. geol.* **95**, 2, 153-172.
- Cempírek J., Houzar S., Novák M. (2008): Complexly zoned niobian titanite from hedenbergite skarn at Pisek, Czech Republic, constrained by substitutions $\text{Al}(\text{Nb,Ta})\text{Ti}_2$, $\text{Al}(\text{F,OH})(\text{TiO})_1$ and SnTi_{-1} . - *Mineral. Mag.* **72**(6), 1293-1305.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. (1982): Rock-forming Minerals, Orthosilicates. - Longman, London, 444-465.
- Enami M., Suzuki K., Liou J. G., Bird D. K. (1993): Al-Fe³⁺ and F-OH substitutions in titanite and constraints on their P-T dependence. - *Eur. J. Mineral.* **5**, 231-291.
- Finger F., Frasl G., Dudek A., Jelínek E., Thöni M. (1995): Cadomian plutonism in the Moravo-Silesian basement. - In: Dallmayer R. D., Franke W., Weber K. (eds.): Tectonostratigraphic evolution of the central and eastern European orogens. Springer., 495-507.
- Finger F., Hanžl P., Pin C., Von Q. A., Steyrer H. P. (2000): The Brunovistulian: Avalonian Precambrian sequence at the eastern end of the Central European Variscides? In: Franke W., Haak V., Oncken O., Tanner D. (eds.): Orogenic Processes: Quantification and modeling in the Variscan Belt. - Geological Society, London, Special Publication, 179, 103-112.
- Frost B. R., Chamberlain K. R., Schumacher J. C. (2001): Sphene (titanite): phase relations and role as a geochronometer. - *Chem. Geol.* **172**(1-2), 131-148.
- Hanžl P., Melichar R. (1997): The Brno Massif: A section through the active continental margin or a composed terrane? - *Krystalinikum* **23**, 33-58.
- Harlov D., Tropper P., Seifert W., Nijland T., Förster H.-J. (2006): Formation of Al-rich titanite ($\text{CaTiSiO}_4\text{O-CaAl-SiO}_4\text{OH}$) reaction rims on ilmenite in metamorphic rocks as a function of fH_2O and fO_2 . - *Lithos* **88**(1-4), 72-84.
- Janeczek J. (1994): The effect of aluminous titanite on the biotite-chlorite and amphibole-chlorite reactions. - *Eur. J. Mineral.* **6**(5), 623-625.
- Kowallis B. J., Christiansen E. H., Griffen D. T. (1997): Compositional variations in titanite. - Geological Society of America Abstracts with Programs, 29, 44.
- Leichmann J., Hock V. (2008): The Brno Batholith: an insight into the magmatic and metamorphic evolution of the Cadomian Brunovistulian Unit, eastern margin of the Bohemian Massif. - *J. Geosci.* **53**(3-4), 281-305.
- Mitrea P., Rejl L. (1993): Brněnský masiv (The Brno massif). - In: Přichystal A., Obstová V., Suk M. Eds.: Geologie Moravy a Slezska, 9-13. Mor. zem. muz., Sekce geol. věd Přírodověd. fak. Masaryk univ. Brno.
- Mohammad Y. O., Maekawa H. (2008): Origin of titanite in metarodingite from the Zagros Thrust Zone, Iraq. - *Am. Mineral.* **93**(7), 1133-1141.
- Piccoli P., Candela P., Rivers M. (2000): Interpreting magmatic processes from accessory phases: titanite-a small-scale recorder of large-scale processes. - *Trans. Roy. Soc. Edinburgh, Earth Sci.* **91**, 257-267.
- Schumacher J. C. (1996): The estimation of the proportion of ferric iron in the electron-microprobe analysis of amphiboles. - *Can. Mineral.* **34**, 238-246.
- Štelcl J. (1981): Titanite aus den granodioriten des Brünner Massivs. - *Skripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purk.* **2**, 103-120.
- Whitney D. L., Evans, B. W. (2010): Abbreviations for names of rock-forming minerals. - *Am. Mineral.* **95**(1), 185-187.