Obsahy galia, india a thalia v granitoidech Českého masivu a jejich hlavních horninotvorných minerálech

Abundances of gallium, indium, and thallium in granitoids and their rock-forming minerals: Case study of Bohemian Massif

Karel Breiter [1] – Michaela Vašinová Galiová [2, 3] – Zuzana Korbelová [1] – Michaela Vaňková [2] – Viktor Kanický [2, 3]

[1] Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Rozvojová 269, 165 00 Praha 6; breiter@gli.cas.cz

[2] Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

[3] Středoevropský technologický institut (CEITEC), Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno

Key words: *gallium, indium, thallium, granitoids, rock-forming minerals, Bohemian Massif*

Summary: Elements Ga, In, and Tl of the 3rd group of the Periodic table belong in the Earth's crust among those that are rather scarce, and remain scattered forming only a few rare minerals. Although all three elements are interesting in terms of modern technologies, their behaviour in magmatic processes is known only insufficiently (Table 1). Approximately 25% of the world's known reserves of In are associated with highly fractionated granites (Schwarz-Schampera – Herzig 2002), so we decided to analyze the content of In and accompanying Ga and Tl in different types of Variscan granitoids of the Bohemian Massif and their rock-forming minerals to define trends in behavior of these elements during the magmatic differentiation.

Typical bulk-rock samples of peraluminous granites from the Moldanubicum and the western Erzgebirge, calc-alkaline granitoids of the Central Bohemian pluton, K, Mg-rich melagranitoids (durbachites) of the Třebíč pluton and anorogenic granites from the central and eastern Erzgebirge were analyzed using ICP-MS in ACME laboratories in Vancouver. The contents of Ga, In, and Tl in trioctahedral micas and feldspars were determined by LA-ICP-MS at the Department of Chemistry, Masaryk University, Brno.

The contents of Ga, In, and Tl in bulk-rocks are shown in the Table 2, and in Fig. 1. The contents of Ga in granites are generally in a range of 15–30 ppm, with maxima in the strongly fractionated rocks up to 55 ppm. The contents of In are usually lower than 0.1 ppm, in fractionated granites about 0.2 ppm, max. up to 0.55 ppm In. The Tl-contents are commonly in a range of <1–6 ppm, in fractionated rocks 6–10 ppm, max. up to 14 ppm.

Vertical profile through the intrusion of rare-metal granite at Cínovec/Zinnwald along the borehole CS-1 illustrates the increase in the content of all the observed elements in the upper part of the cupola (Fig. 1). The content of In reaches its maximum of 0.35 ppm in a single analyzed sample of quartz-zinnwaldite greisen at a depth of 154 m. The distribution of Tl is less regular, because due to the crystal-chemical similarities between Tl and K it is strongly influenced by the variability of K-feldspar content along the drilling profile.

The contents of all three elements are always higher in mica than in coexisting feldspars (Table 3). Gallium reached 60 ppm in feldspars and 170 ppm in micas from strongly peraluminous rocks. Thallium may be enriched up to 55 ppm in K-feldspar and up to 70 ppm in mica. Indium was detected only in micas ranging from 0.2 to 0.8 ppm, with maximum in a greisen from Cínovec.

Our tentative study proved accumulation of Ga, In, and Tl in the late facies of strongly fractionated granitic systems in the Erzgebirge. These contents are similar in both the strongly peraluminous S-type granites (Nejdek pluton, Podlesí) and subaluminous A-type granites (Zinnwald). We conclude, that the contents of Ga, In, and Tl are governed by the degree of magma fractionation, and not by its geotectonic-geochemical affiliation.

Prvky 3. skupiny periodické tabulky Ga, ale zejména In a Tl patří ve vesmíru i v zemské kůře mezi ty vzácnější. Prvotní solární materiál obsahoval asi 38 atomů Ga a pouze cca 0,2 atomů In a Tl na 10^6 atomů Si (pro srovnání – stejně hojné bylo např. Hf či Au). Chondrity obsahují průměrně cca 10 ppm Ga, 80 ppb In a 142 ppb Tl (opět pro srovnání Sr ~8 ppm, Zr ~4 ppm, Au ~140 ppb) (Anders – Grevesse 1989) a zemská kůra 19 ppm Ga, 0,11 ppm In a 1,3 ppm Tl (Shaw 1957). Na rozdíl od zmíněných Sr, Zr a Au zůstávají galium, indium a thalium v zemské kůře rozptýleny a tvoří jen malé množství vzácných vlastních minerálů. Ekonomicky těžitelné koncentrace Ga, In a Tl jsou zcela ojedinělé, a to většinou jako pouhý vedlejší produkt při získávání jiných kovů. Zdrojem In jsou zejména sulfidické rudy Zn, zdrojem Tl některé nízkoteplotní rudy Hg a As.

Z chemického hlediska vykazují všechny tři prvky afinitu jak ke kyslíku, tak i k síře. Zatímco Ga je velmi podobné hliníku (iontové poloměry Ga^{3+} = 0,62 Å, Al^{3+} = 0,51 Å) a jeho převažující množství je rozptýleno v alumosilikátech, Tl je krystalochemicky podobné draslíku a rubidiu (Tl^+ = 1,47 Å, K^+ = 1,33 Å, Rb^+ = 1,47 Å) a do pozic draslíku v krystalové mřížce silikátů obvykle vstupuje. V případě In se nejsilněji projevuje afinita k síře, takže podstatnými nositeli In jsou zejména sulfidy Sn, Zn a Cu.

Přestože všechny tři prvky jsou zajímavé z hlediska moderních technologií, jejich chování v magmatickém procesu je známo jenom rámcově (tab. 1). Dvojnásob to platí o prvku technologicky nejzajímavějším, o indiu. Zhruba 25 % známých světových zásob In je vázáno na vysoce frakcionované granity (Schwarz-Schampera – Herzig 2002), proto jsme se rozhodli analyzovat obsahy In a Tl,

DOI 10.3140/zpravy.geol.2014.03

Tabulka 1.Výběr publikovaných dat o obsazích Ga, In a Tl (ppm) / Table 1. Selected published abundances of Ga, In, and Tl (ppm)

	Ga	In	Tl
Earth, granitoids (Shaw 1957)	10–50	0.01–2	0.4–3.2
Earth, crust (Shaw 1957)	19	0.11	1.3
Granites of the western Erzgebirge (Voland 1969)		0.03–0.05	
Granites of the eastern Erzgebirge (Voland 1969)		0.04–0.25	
Greisens of the Erzgebirge (Voland 1969)		1.45	
Biotite granites of the OIC, Erzgebirge (Förster et al. 1999)	15–22		0.95–2.5
Two-mica granites of the OIC, Erzgebirge (Förster et al. 1999)	17–28		1.5–3.7
Strongly peraluminous Li-mica granites, Erzgebirge (Förster et al. 1999)	25–44		2.5–7.9
Granitoids in the southern Appalachians (USA) (Speer – Hoff 1997)	5–23		0.3–1.4
Cornwall two-mica granites (Chappell – Hine 2006)	19.4–27		3.1–4.4
TienShan common granitoids (Mogarovskii 2000)			0.8–1.3
TienShan rare metal granites (Mogarovskii 2000)			3.6–9
Tanco pegmatite, individual zones (Stilling et al. 2006)	6–462		4–175
Tanco pegmatite, the whole body (Stilling et al. 2006)	100		39
Granitoids of China (Shi et al. 2011)	16–21		0.35–2.5
Mangabeira granite (Moura et al. 2014)	44–52	1.4–15.3	
Mangabeira greisen (Moura et al. 2014)	30–75	10–57	
Mangabeira quartz-topaz rocks (Moura et al. 2014)	n.a.	39–9560	

Tabulka 2. Obsahy Ga, In a Tl ve studovaných granitoidech (ppm) / Table 2. Contents of Ga, In and Tl in studied granitoids (ppm)

Area	n	Rb	Sr	Ga	In	Tl
Cínovec copula	16	720–1900	6–21	24–40	0.02–0.20	3.7–8.8
Hora Svaté Kateřiny stock	4	390–1147	3–8	24–35	0.02–0.55	2.5–7.5
Nejdek pluton	4	227–978	12–151	17–30	0.02–0.08	1.6–6.0
Podlesí stock – granites	4	1230–2754	8–93	33–56	0.02–0.19	7.4–13.9
Podlesí stock – greisens	2	86–370	97–119	6–10	0.02	0.3–1.1
Moldanubian pluton	5	295–1188	10–81	21–32	0.02–0.07	1.4–7.2
Třebíč pluton	2	319–392	396–411	17–20	0.02–0.07	3.9–4.8
Central Bohemian pluton, Sázava suite	2	63–70	200–509	14–16	0.02	0.3
Central Bohemian pluton, Blatná suite	2	171–182	378–479	17–20	0.02–0.06	1.1–1.5
Central Bohemian pluton, Sedlčany suite	1	318	313	19	0.02	3
Central Bohemian pluton, Říčany body	1	329	370	22	0.02	2.4

Obsahy Rb a Sr jsou uvedeny jako informace o stupni frakcionace magmatu / Contents of Rb and Sr are shown as general information about the grade of magma fractionation

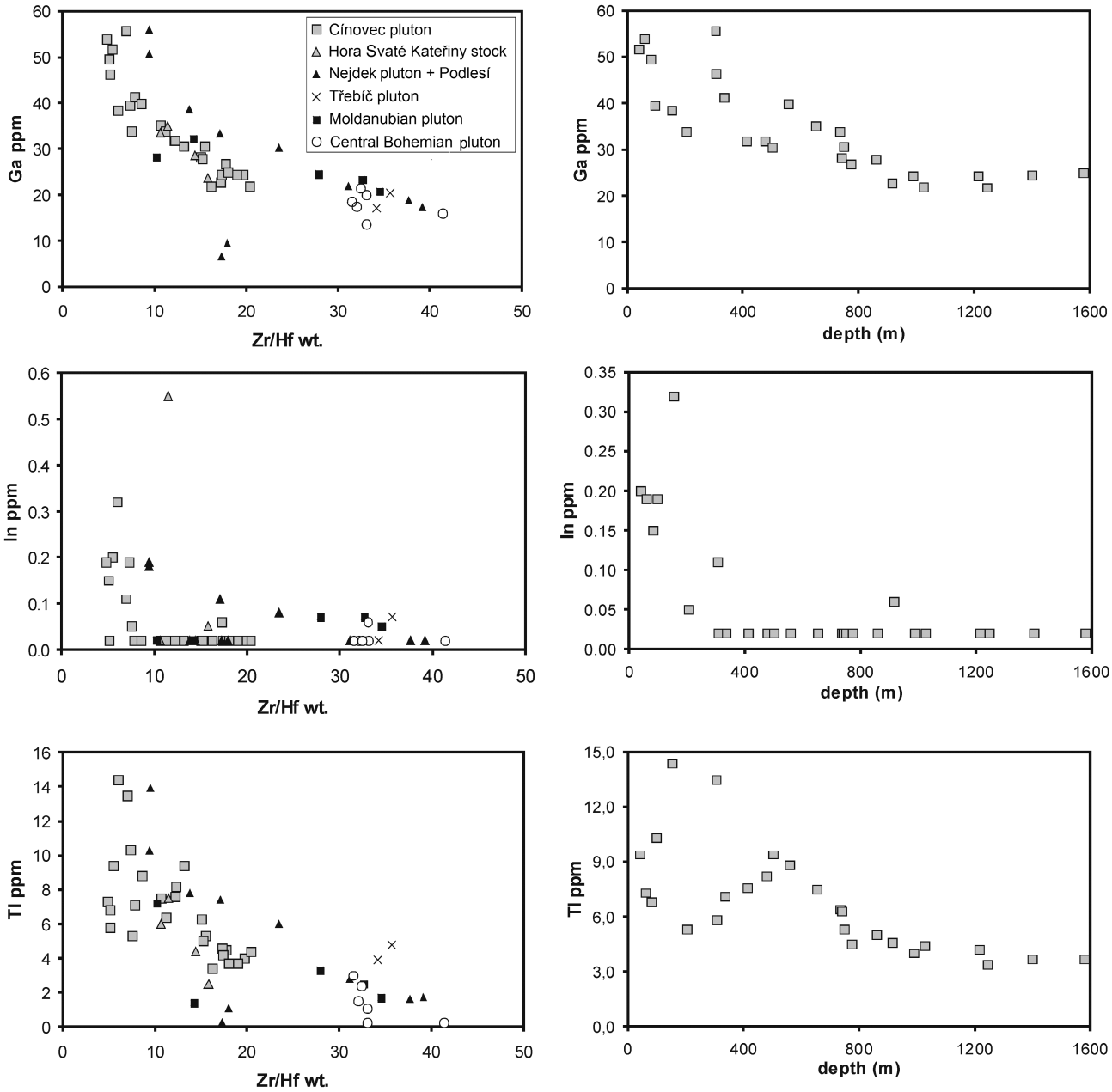
doprovodně i Ga, v hlavních typech variských granitoidních hornin Českého masivu a v jejich hlavních horninotvorných minerálech, s cílem definovat obvyklé obsahy těchto prvků v granitech a popsat trendy těchto obsahů během magmatické diferenciace.

Metodika analýz

Pro studium byly vybrány typické vzorky granitoidů z různých částí Českého masivu: peraluminické granity moldanubika a západních Krušných hor, vápenato-alkalické granitoidy středočeského plutonu, K a Mg-bohaté melagranitoidy (durbachity) třebíčského plutonu a anorogenní granity středních a východních Krušných hor.

Obsahy Ga, In a Tl v horninách byly stanoveny v laboratořích ACME ve Vancouveru metodou ICP-MS, Ga bylo stanoveno v roztoku získaném tavením s Li-borátem, zatímco In a Tl v roztoku získaném rozkladem ve směsi kyselin.

Obsahy Ga, In a Tl ve slídách a živcích byly stanoveny metodou laserové ablace ve spojení s ICP-MS v Laboratoři

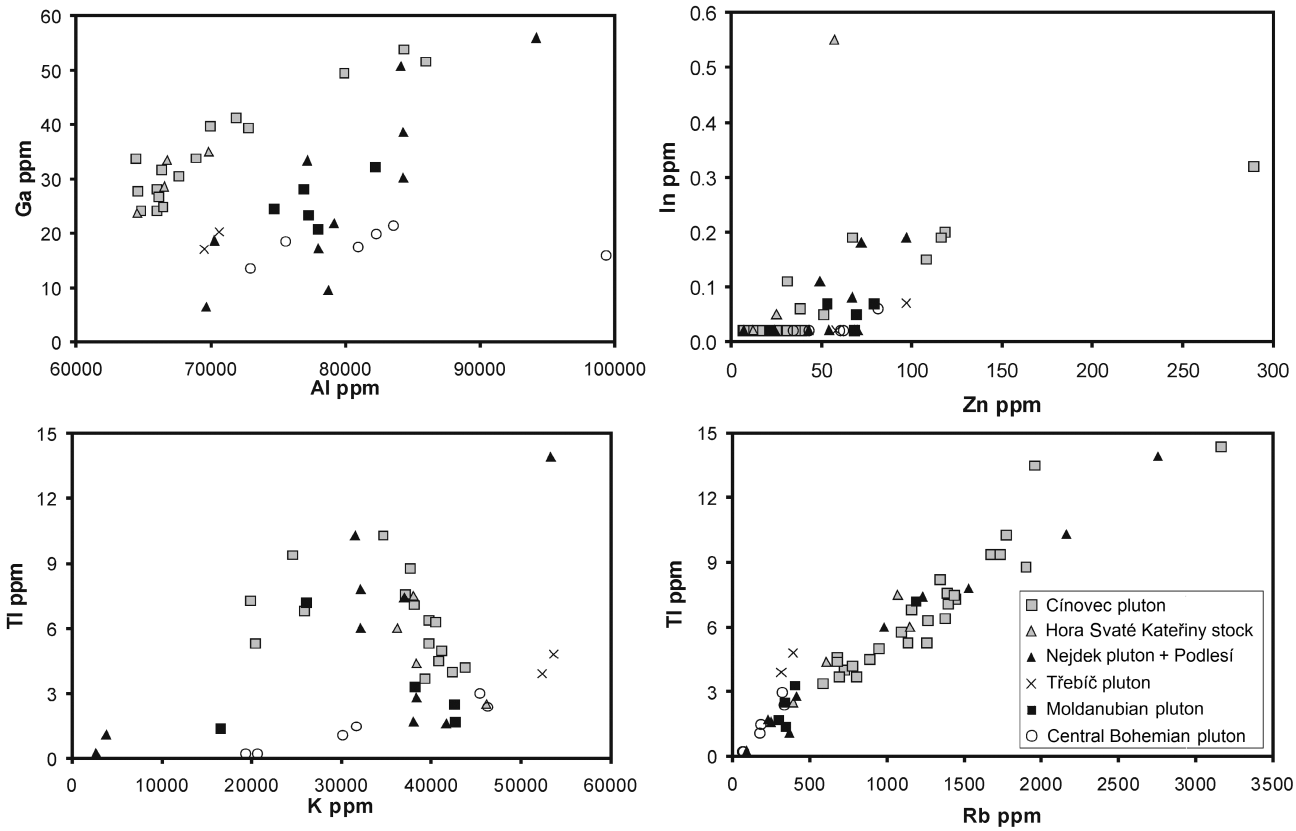


Obr. 1. Obsahy Ga, In a Tl ve studovaných granitoidech. Levý sloupec: obsahy Ga, In a Tl v závislosti na stupni frakcionace horniny. Jako indikátor stupně frakcionace je použit váhový poměr Zr/Hf, protože je minimálně ovlivněn možnými postmagmatickými přeměnami. Pravý sloupec: obsahy Ga, In a Tl podél vrtu CS-1, Cínovec / Fig. 1. Abundances of Ga, In, and Tl in studied granitoids. Left column: relation between the contents of Ga, In, and Tl and the intensity of fractionation of parental melt expressed as Zr/Hf-ratio. Right column: abundances of Ga, In, and Tl along CS-1 Cínovec borehole.

atomové spektrochemie (LAS, Ústav chemie, Masarykova univerzita). Pro vzorkování byl využit laserově ablační systém UP 213 (New Wave Research, Inc., Fremont, CA, USA) emitující laserové záření o vlnové délce 213 nm. Analýza individuálních bodů byla provedena laserovým svazkem s hustotou zářivé energie 14 (slída) a 5 J.cm^{-2} (živec) při frekvenci 10 Hz a průměrem ablační stopy 80 μm. Částice uvolněné po 30s ablaci byly transportovány nosným plynem (He + Ar, 1,6 l.min^{-1}) do ICP hmotnostního spektrometru Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Kvantifikace byla provedena prostřednictvím SRM NIST 610 a 612. Porovnávacím prvkem byl křemík, jehož obsahy v analyzovaných minerálních zrnech byly stanoveny v Geologickém ústavu AV ČR na elektronové mikrosondě CAMECA za obvyklých analytických podmínek.

Výsledky

Přehled obsahů Ga, In a Tl v horninách je uveden v tab. 2 a jejich grafické vyjádření v obr. 1, obsahy v minerálech pak v tab. 3. Obsahy Ga v granitech se obvykle pohybují v rozmezí 15–30 ppm, s maximy v silně frakcionovaných



Obr. 2. Vztahy mezi Ga, In a Tl a některými dalšími stopovými prvky / Fig. 2. Relation between the contents of Ga, In, and Tl and some other trace elements.

Tabulka 3. Obsahy Ga, In a Tl v K-živcích a trioktaedrických slídách (ppm) / Table 3. Contents of Ga, In, and Tl in K-feldspar and trioctahedral micas (ppm)

Mineral	K-feldspar		Mica		
Element	Ga	Tl	Ga	In	Tl
Cínovec pluton	27–64	11–55	70–110	0.2–0.8	20–45
Nejdek pluton + Podlesí stock	15–76	3–28	72–155	0.1–0.6	10–70
Moldanubian pluton	20–40	3–20	70–160	0.3–0.5	13–20
Central Bohemian pluton, Sázava suite	8–10	1.5	30–60	0.4	2–5
Central Bohemian pluton, Blatná suite	12–14	2	30–60	0.2	5–10
Central Bohemian pluton, Sedlčany suite	12–14	3	30–60	0.7	12
Třebíč pluton	16–17	4–5	50–60	0.5	12–19

Obsah In v K-živci je vždy nižší než mez detekce 0,1 ppm / Contents of In in K-feldspar are in all cases lower than the detection limit 0.1 ppm

horninách až kolem 55 ppm (obr. 1). Obsahy In v běžných granitoidech jsou obvykle nižší než 0,1 ppm a ve frakcionovaných granitech 0,2 ppm. V jednom vzorku z Hory Svaté Kateřiny v Krušných horách bylo nalezeno 0,55 ppm In. Obsahy Tl jsou běžně v rozmezí < 1 až 6 ppm, ve frakcionovaných horninách většinou 6–10 ppm, maximálně až 14 ppm.

Vertikální profil intruze rudonosného granitu na Cínovci podél vrtu CS-1 dokládá vzrůst obsahů všech sledovaných prvků v silně frakcionovaných horninách ve svrchní části kupole (viz obr. 1). Obsah In dosahuje svého maxima 0,35 ppm v jediném analyzovaném vzorku greisenu z hloubky 154 m. Distribuce Tl je méně pravidelná, protože vzhledem ke krystalochemické podobnosti mezi Tl a K je silně ovlivněna proměnlivostí obsahů K-živce ve vrtném profilu.

Obsahy všech tří sledovaných prvků jsou vždy vyšší ve slídě než v koexistujících živcích. Běžné obsahy Ga v K-živci jsou 10–20 ppm a v biotitu 30–60 ppm. V silně peraluminických horninách mohou dosáhnout až 60, resp. 160 ppm. Indium bylo detekováno pouze ve slídách, a to v rozmezí 0,1–0,8 ppm, s maximem v greisenu

z Cínovce. Obsahy Tl v K-živcích jsou většinou v rozmezí 2–10 ppm, ve slídách 2–20 ppm. V minerálech silně frakcionovaných hornin bylo nalezeno až 55, resp. 70 ppm Tl.

Diskuse a závěr

Obsahy Ga a Tl se zřetelně zvyšují s rostoucím stupněm frakcionace granitu, protože ionty Ga i Tl mají nižší schopnost vstupovat do krystalových mřížek běžných silikátů než jejich běžnější krystalochemické analogy Al a K. Poměr Al/Ga tak během diferenciace studovaných plutonů klesá od > 5000 : 1 do 1500 : 1, tedy více než 3×, a poměr K/Tl od cca 30 000 : 1 do < 3000 : 1, tedy asi 10×. Naopak shodnost iontového poloměru Tl a Rb se projevuje stabilním poměrem Rb/Tl ve většině zkoumaných typů granitoidů (cca 200 : 1) bez ohledu na stupeň diferenciace. Jedinou výjimkou jsou durbachity třebíčského plutonu, relativně obohacené o Tl (obr. 3). Indium pro svůj méně vyhraněný krystalochemický charakter nekoreluje významně s žádným jiným analyzovaným prvkem. Určitá pozitivní korelace byla zjištěna pouze v jeho vztahu k Zn. Obsah In ve studovaných silikátech nepřesahuje 1 ppm.

Naše orientační studie prokázala mírné zvýšení obsahů Ga, In a Tl v pozdních faciích silně frakcionovaných granitových systémů v Krušných horách. Přitom obsahy v silně peraluminických granitech S-typu (nejdecký pluton, Podlesí) a v subalumininických horninách A-typu (Cínovec, Hora Svaté Kateřiny) se prakticky neliší. Obsahy těchto prvků tedy nejsou primárně určovány geotektonickým typem magmatu, ale výhradně jeho stupněm frakcionace.

Poděkování. Tento výzkum byl podpořen grantem GAČR P210/14-13600S a RVO 67985831. Autoři děkují S. Vránovi a M. Kohutovi za vstřícné recenze.

Literatura

ANDERS, E. – GREVESSE, N. (1989): Abundances of the elements: meteoritic and solar. – Geochim. cosmochim. Acta 53, 197–214.

FÖRSTER, H.-J. – TISCHENDORF, G. – TRUMBULL, R. B. – GOTTESMANN, B. (1999): Late-collisional granites in the Variscan Erzgebirge, Germany. – J. Petrology 40, 1613–1645.

CHAPPELL, B. – HINE, R. (2006): The Cornubian Batholith: an example of magmatic fractionation on a crustal scale. – Resour. Geology 56, 203–244.

MOGAROVSKII, V. V. (2000): Thallium distribution in intrusive rocks of the Pamirs and Southern Tien Shan, Tajikistan. – Geochem. Int. 38, 225–231.

MOURA, M. A. – BOTELHO, N. F. – OLIVO, G. R. – KYSER, K. – PONTES, R. M. (2014): Genesis of the Proterozoic Mangabeira tin-indium mineralization, Central Brazil: Evidence from geology, fluid inclusion and stable isotope data. – Ore Geol. Rev. 60, 36–49.

SHAW, D. M. (1957): The geochemistry of gallium, indium, thalium – a review. – Phys. Chem. Earth 2, 164–211.

SHI, C. – YAN, M. – CHI, Q. (2011): Abundances of chemical elements in granitoids of different geological ages and their characteristic in China. – Geosci. Front. 2, 261–275.

SCHWARZ-SCHAMPERA, U. – HERZIG, P. M. (2002): Indium. Geology, mineralogy, and economics. – 257 str. Springer-Verlag, Heidelberg.

SPEER, J. A. – HOFF, K. (1997): Elemental composition of the Alleghanian granitoid plutons of the southern Appalachians. – Geol. Soc. Amer. Mem. 191, 287–308.

STILLING, A. – ČERNÝ, P. – VANSTONE, P. J. (2006): The Tanco pegmatite at Bernic lake, Manitoba. XVI. Zonal and bulk compositions and their petrogenetic significance. – Canad. Mineralogist 44, 599–623.

VOLAND, B. (1969): Die Verteilung des Indiums in Eruptivgesteinen. Ein Beitrag zur Geochemie Indiums. – Freiberg. Forsch.-H., R. C. 246, 1–122.