

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOLOGIE

Primární a sekundární trendy ve vývoji Nb-Ta
oxidických minerálů v pegmatitu na lokalitě
Schinderhübel u Maršíkova

diplomová práce

Štěpán Chládek

Environmentální geologie (N1201)
prezenční studium

vedoucí práce: RNDr. Zdeněk Dolníček, Ph.D.
konzultant: prof. RNDr. Milan Novák, CSc.

Olomouc 2014

Poděkování

Rád bych zde poděkoval vedoucímu mé diplomové práce, RNDr. Zdeňku Dolníčkovi, Ph.D. za jeho odbornou pomoc a připomínky při tvorbě a dokončování této práce. Veliký dík náleží panu prof. RNDr. Milanu Novákovi, CSc., za jeho ochotu při vedení práce, bez jehož podpory bych se uvedenou problematikou nemohl detailněji zabývat.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem zadanou diplomovou práci vypracoval samostatně pod odborným vedením a použil jsem pouze uvedenou literaturu.

V Olomouci dne 5. května 2014

podpis

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Štěpán Chládek

Název práce: Primární a sekundární trendy ve vývoji Nb-Ta oxidických minerálů v pegmatitu na lokalitě Schinderhübel u Maršíkova

Typ práce: diplomová

Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

Vedoucí práce: RNDr. Zdeněk Dolníček, Ph.D.

Konzultant: prof. RNDr. Milan Novák, CSc.

Rok obhajoby práce: 2014

Abstrakt: Granitické pegmatity (beryl-columbitový subtyp vzácnoprvkových pegmatitů) v oblasti Hrubého Jeseníku obsahují běžně akcesorické minerály skupiny columbitu a další Nb,Ta,Ti-oxidy (skupina pyrochloru, tapiolitu, fersmit, Nb,Ta-rutil). Práce se zabývá primárními a sekundárními trendy vývoje chemického složení minerálů skupiny columbitu, superskupiny pyrochloru a dále fersmitem, tj. odlišným vývojem frakcionace ($Ta/(Ta+Nb)$ a $Mn/(Mn+Fe)$) v magmatické a hydrotermální fázi vývoje Nb,Ta-oxidických minerálů v beryl-columbitovém pegmatitu Schinderhübel u Maršíkova. Primární asociace je reprezentována minerály skupiny columbit-tantalitu vykazujícími široký rozsah složení (FeNb-MnTa) a převládajícími substitučními mechanismy jsou homovalentní substituce $Ta \leftrightarrow Nb$ a $Fe \leftrightarrow Mn$. Uvedenou asociaci doprovází vzácně uranový mikrolit. Sekundární asociace Nb,Ta-oxidických minerálů je reprezentována jednak uranovým mikrolitem vzniklým na úkor primárního uranového mikrolitu a jednak mikrolitem a fersmitem. Uvedená asociace je hydrotermální a vznikla během odlišných fází metasomatického vývoje pegmatitového tělesa. U sekundárního mikrolitu převládá heterovalentní substituce $(Ti + Si)^{4+} (F + OH)^{-} \leftrightarrow (Ta + Nb)^{5+} O^{2-}$, která popisuje nahrazení dominantní M^{5+} komponenty za M^{4+} komponentu. Sekundární mikrolit má relativně vysoké obsahy fluoru, který mohl mít vliv na jeho relativně vysoký stupeň frakcionace.

Klíčová slova: silezikum, granitické pegmatity, Nb/Ta a Fe/Mn frakcionace, columbit-tantalit, superskupina pyrochloru, frakcionační trendy.

Počet stran: 87

Počet příloh: 0

Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Autor's first name and surname: Štěpán Chládek

Title: Primary and secondary trends in compositional evolution of Nb-Ta oxides from pegmatite Schinderhübel near Maršíkov.

Type of thesis: diploma

Institution: Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

Supervisor: RNDr. Zdeněk Dolníček, Ph.D.

Consultant: prof. RNDr. Milan Novák, CSc.

The year of presentation: 2014

Abstract: Granitic pegmatites (beryl-columbite subtype of rare element pegmatites) in Hrubý Jeseník Mts. commonly contain accessory minerals columbite group and other groups of Nb,Ta,Ti-oxides (pyrochlore supergroup, tapiolite, fersmite, Nb,Ta-rutile). The thesis deals with primary and secondary trends in compositional evolution of columbite group minerals, pyrochlore supergroup and fersmite i.e. the different evolution of fractionation ($Ta/(Ta+Nb)$ and $Mn/(Mn+Fe)$) in magmatic and hydrothermal stages of development of Nb,Ta-oxide minerals in beryl-columbite pegmatite Schinderhübel near Maršíkov. The primary association is represented by columbite-tantalite group of minerals exhibiting a wide range of composition ($FeNb-MnTa$) and predominant substitution mechanisms are homovalent substitutions $Ta \leftrightarrow Nb$ a $Fe \leftrightarrow Mn$. This association is rarely accompanied uranium microlite. Secondary association of Nb,Ta-oxide minerals is represented by secondary uranium microlite (arising at the expense of primary uranium mikrolite), microlite and fersmite. The secondary association is assumed to be hydrothermal and formed during different stages of evolution of the pegmatite body. In secondary microlite heterovalent substitution $(Ti + Si)^{4+} (F + OH)^{-} \leftrightarrow (Ta + Nb)^{5+} O^2$ prevails, which describes the replacement of the M^{5+} dominant component for M^{4+} component. Relatively high content of fluorine in secondary microlite could contribute to its high degree of fractionation.

Keywords: Silezicum, granitic pegmatites, Nb/Ta and Fe/Mn fractionation, columbite-tantalite, pyrochlore supergroup, fractionation trends.

Number of pages: 87

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

1	Úvod	6
2	Oxidické minerály Nb a Ta	7
2.1	Klasifikace Nb,Ta-oxidických minerálů	7
2.2	Columbit-tantalitová skupina.....	7
2.3	Skupina tapiolitu	11
2.4	Superskupina pyrochloru	14
2.5	Fersmit a rynersonit	19
3	Geologická situace a klasifikace pegmatitů silezika	20
3.1	Geologické poměry silezika.....	20
3.2	Pegmatity silezika a jejich klasifikace	23
4	Přehled literárních poznatků o Nb-Ta minerálech silezika	26
5	Schinderhübel u Maršíkova	28
6	Metodika.....	31
7	Výsledky.....	32
7.1	Popis vzorků Nb-Ta oxidické mineralizace	32
7.2	Charakteristika asociace Nb-Ta oxidů.....	34
7.3	Skupina columbit-tantalitu.....	42
7.4	Uranový mikrolit.....	52
7.5	Sekundární mikrolit a fersmit	63
7.5.1	Mikrolit.....	63
7.5.2	Fersmit	68
8	Diskuze	70
8.1	Texturní variabilita Nb, Ta oxidických minerálů	70
8.2	Krystalochemie primárního columbit-tantalitu.....	71
8.3	Geochemie primárního columbit-tantalitu	72
8.4	Krystalochemie mikrolitu a fersmitu	75
8.5	Geochemie mikrolitu a fersmitu	76
9	Závěr.....	79
	Literatura	80

1 Úvod

Niob a tantal, prvky V.B. skupiny periodické soustavy prvků, jsou kovy, mající oxifilní charakter. V magmatických horninách jejich pětimocné kationty nahrazují valenčně blízké kationty Sn^{4+} , Ti^{4+} , W^{6+} v oxidických minerálech, jako jsou kasiterit, rutil, wolframit aj. Ve více frakcionovaných horninách Nb a Ta tvoří vlastní většinou oxidické minerály (např. skupina columbitu).

Většina Nb,Ta-oxidů je vázána na granitoidy orogenního původu a také na vzácnoprvkové granitické pegmatity. Je ale také známo, že Nb a Ta mohou substituovat kromě Ti i Zr a tak vstupovat do struktur titano a zirkonosilikátů, které jsou svým výskytem vázány na anorogenní alkalické magmatické sekvence, např. na karbonatity, gabra, nefelinické syenity, alkalické granity (Černý a Ercit 1989).

Vývoj a změny v chemizmu Nb,Ta-oxidů reprezentují frakcionační trendy. V práci jsou řešeny primární (magmatické) a sekundární (hydrotermální) trendy vývoje poměrů Nb/Ta, Fe/Mn, v oxidech Nb a Ta z klasické lokality granitického pegmatitu Schinderhübel situovaného v Slezsku, pomocí nichž můžeme usoudit na stupeň frakcionace tohoto pegmatitu a přispět k objasnění chování těchto prvků (jejich mobilitě) v magmatické vs. hydrotermální fázi vývoje granitických pegmatitů.

2 Oxidické minerály Nb a Ta

2.1 Klasifikace Nb,Ta-oxidických minerálů

Klasifikaci Nb,Ta-oxidů navrhl Hawthorne (1986), který klasifikuje struktury Nb,Ta-oxidů podle stupně polymerizace koordinačních polyedrů s vysokými valencemi vazeb. Hlavní aniontové skupiny, a to oktaedr (Nb,Ta)O₆ a pentagonální dipyramida (Nb,Ta)O₇ vykazují vysoké valence vazeb, ale ty nejsou ještě tak vysoké, aby se zabránilo polymerizaci v těchto polyedrech. Vyjma několika strukturních typů jsou reálně síly vazby Nb,Ta-O polyedru značně vyšší než v přilehlých polyedrech, proto klasifikace využívá pouze zúčastněný Ta, Nb-polyedr. Ta⁵⁺ a Nb⁵⁺ mají omezenou až podstatnou izomorfii s valenčně podobnými kationty, jako je Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, W⁶⁺. Tyto prvky vstupují do struktury Nb,Ta-oxidů a mají tendenci se krystalochemicky chovat obdobně jako Nb a Ta, jejichž pozice zaujímají, a snižují tak uspořádanost struktury.

Jednotlivé Nb,Ta-oxidy jsou řazeny do tříd na základě způsobu vzájemné vazby M-kationtových polyedrů (cluster, chain, sheet, framework). Kationtové pozice ve struktuře Nb,Ta-oxidů mohou zaujímat např. Na, Ca, Fe, Mn, Mg, Al, Ti, Sn, někdy také REE, Y, U (Černý a Ercit 1989). Některé ze skupin Nb,Ta-oxidů jsou dále stručně zmíněny.

2.2 Columbit-tantalitová skupina

Rombické minerály columbit-tantalitové skupiny mají obecný vzorec AM₂O₆, kde pozice A je obsazována divalentními kationty Fe²⁺, Mn²⁺, (Mg²⁺, Ca²⁺), někdy i trivalentními kationty Fe³⁺ a Sc³⁺. Kationtová pozice M je obsazována pětivalentními kationty Nb⁵⁺ a Ta⁵⁺, někdy podřadně také Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, W⁶⁺ nebo U⁴⁺ či Zr⁴⁺. Jednotlivé členy columbit-tantalitové skupiny se rozlišují podle převahy určitého prvku v pozici A a M. Koncovými členy jsou:

columbit-(Fe) FeNb₂O₆

columbit-(Mn) MnNb₂O₆

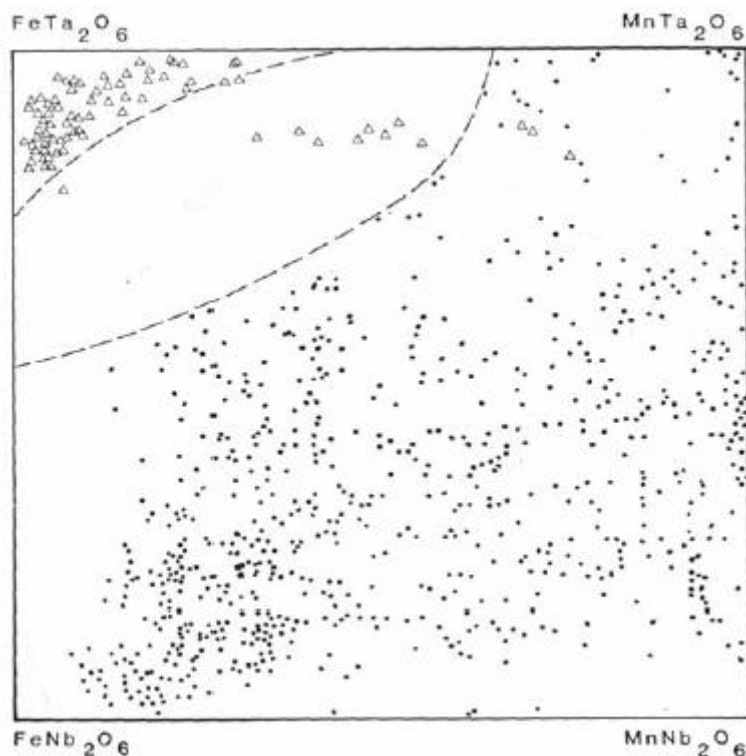
tantalit-(Fe) FeTa₂O₆

tantalit-(Mn) MnTa₂O₆

columbit-(Mg) MgNb₂O₆

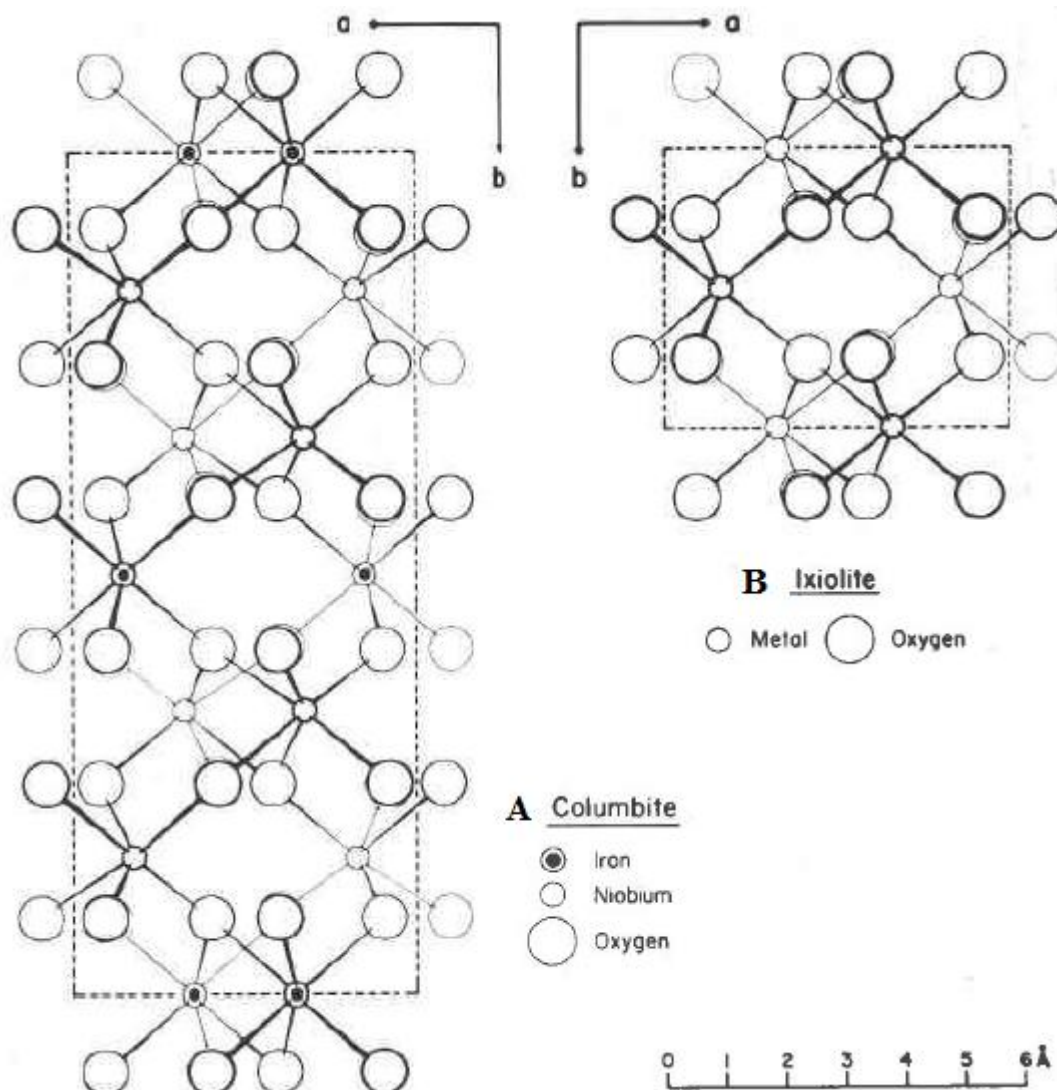
Přírodní fáze se složením tantalitu-(Fe) a idealizovaným vzorcem FeTa_2O_6 je také známa, nicméně složení blízká tomuto vzorci patří do tetragonální skupiny tapiolitu (Černý a Ercit 1989). Složení minerálů columbit-tantalitové skupiny se vynáší do columbitového diagramu (obr. 1), v jehož rozích se nachází koncové členy skupiny. Přibližně tři čtvrtiny diagramu zaujímá pole columbit-tantalitu, pole tapiolitu je odděleno v tomto diagramu od pole columbit-tantalitu polem nemísitelnosti (Ercit et al. 1995), kde jsou jednotlivé fáze patrně metastabilní.

Obr. 1. Klasifikační diagram minerálů skupiny columbit-tantalitu. Tečky odpovídají columbit-tantalitu, trojúhelníky odpovídají ferrotapiolitu a mangantapiolitu (Černý a Ercit 1989), upraveno.



Struktura minerálů skupiny columbit-tantalitu je tvořena oktaedry $(\text{Nb,Ta})\text{O}_6$, které sdílí rohy tak, že tvoří klikatý řetězec rovnoběžný s osou c. Jednotlivé řetězce jsou spojeny tak, že sousední řetězce sdílejí hrany rovnoběžně s osami a i b (Ercit et al. 1995). Neuspořádané typy (např. ixiolit) vykazují nevrstevné (nepravidelné) rozmístění kationtů (Fe/Mn nebo Nb/Ta) mezi zmíněnými řetězci. Uspořádané struktury (columbit) mají jeden typ kationtů, pravidelně uspořádaný (Fe/Mn nebo Nb/Ta) mezi řetězci paralelních vrstev struktury (obr. 2).

Obr. 2. Struktura columbitu-(Fe) - uspořádaná (A) a ixiolitu - neuspořádaná (B) (Sturdivant 1930 in Nickel et al. 1963).



Columbit-tantalit je také znám v neuspořádané formě $[A(\text{Fe}, \text{Mn}), M(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn})]_{\Sigma 4} \text{O}_8$ (pseudo-ixiolit dle Nickel et al. 1963), středně uspořádaných strukturních stavech až poměrně dobře uspořádaných fází $A_4M_8O_{24}$. Neuspořádané členy mohou přecházet do uspořádaných stavů při zahřátí na teplotu cca 1000°C (Černý a Ercit 1989).

Komkov (1970) určuje stupeň uspořádanosti kationtů ve skupině columbitu pomocí poměru a/c parametrů základní buňky (obr. 3). Různý stupeň uspořádanosti kationtů skupiny columbitu se projevuje různou velikostí poměrů délky protažení základní buňky mřížky ve směru os a , c (základní buňka se prodlužuje podél osy c a zkracuje podél osy a se zvyšující se neuspořádaností). Tento $a-c$ diagram je vhodný k určování uspořádanosti kationtů a poměru Mn/Fe , ale je poměrně necitlivý ke změnám poměru Nb/Ta (Černý a Ercit 1989). V současné

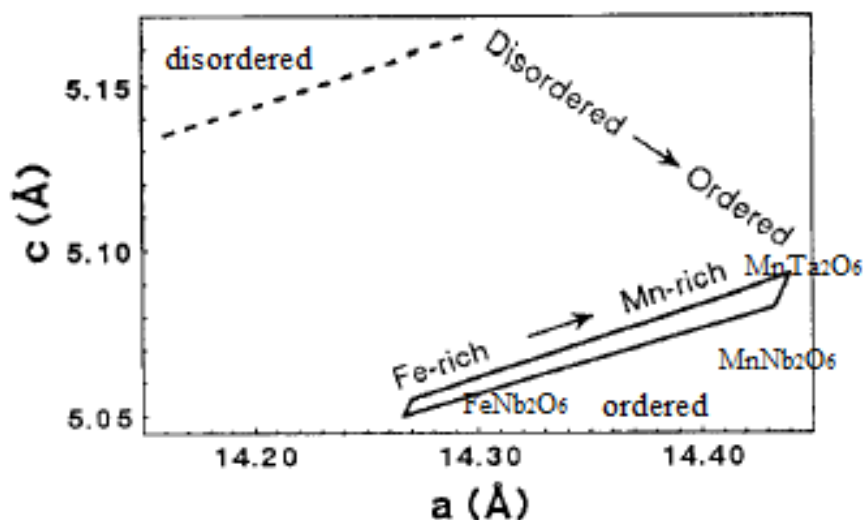
podobě je a-c diagram založen na rozměrech základní buňky částečně odvozených z Turnockových (1966) syntetických fází a také z přírodních koncových neuspořádaných členů.

Struktura minerálů skupiny columbit-tantalitu vykazuje různý stupeň uspořádání. Velikosti mřížkových parametrů ve skupině columbit-tantalitu jsou závislé na obsahu hlavních i minoritních prvků. Substituce Mn za Fe a Ta za Nb obecně vedou ke zvýšení velikosti parametrů základní buňky (Ercit et al. 1995). Substituce jsou umožněny vstupem kationtů o podobných iontových poloměrech jako má Fe^{2+} , Mn^{2+} a Ta^{5+} , Nb^{5+} . Ti a Sn vstupují do columbitu v podobě MO_2 (Ercit et al. 1995), kde v pozici M je Ti, Sn a bylo zjištěno, že snižují velikosti všech mřížkových parametrů základní buňky. Vstup Sc do struktury columbitu vede ke zvýšení hodnot parametrů a, b (Ercit et al. 1995), nicméně geochemickému chování skandia v columbitové struktuře není ještě zcela jasně porozuměno. Podle Nickela et al. (1963) je možné dosáhnout uspořádání struktury za tlakových podmínek 1 atm zahřátím vzorků na teplotu 950°C.

Studiem uspořádanosti struktury ve vztahu k obsahu minoritních prvků v columbit-tantalitu v pegmatitech byla zjištěna negativní závislost. Minerály s vysokým obsahem minoritních prvků projevují jen nízký až střední stupeň uspořádanosti (Ercit et al. 1995). Podle a-c diagramu je patrné, že přírodní neuspořádané členy jsou hojnější než uspořádané, přičemž fáze „středního“ stupně uspořádání dominují. Podle Ercita et al. (1995) přírodní vysoce uspořádané fáze reálně téměř neexistují s výjimkou tantalitu-(Mn) a columbitu-(Fe).

Minerály columbit-tantalitové skupiny jsou nejhojnějšími zástupci Nb,Ta-oxidů v granitických pegmatitech a jsou vhodnými indikátory stupně jejich frakcionace.

Obr. 3. A-c diagram minerálů skupiny columbit-tantalitu z granitických pegmatitů (v Å)
(Wise et al. 1985 in Ercit et al. 1995, upraveno). Vysvětlení v textu.



2.3 Skupina tapiolitu

Tetragonální minerály skupiny tapiolitu mají obecný vzorec AM_2O_6 , kde pozice A je obsazována dvojmocnými kationty (Fe^{2+} a Mn^{2+}) a pozice M pětimocnými kationty (Nb^{5+} a Ta^{5+}), přičemž $Ta > Nb$ a $Fe > Mn$ (téměř vždy). V obou pozicích mohou být přítomny také Fe, Ti a Sn (Černý a Ercit 1989).

Současná nomenklatura tapiolitové série vychází ze studia Lahti et al. (1983), kteří poprvé popsali Mn-dominantní fázi tapiolitu. Podle obsazení pozice A rozlišujeme dva koncové členy:

Ferrotapiolit $FeTa_2O_6$

Mangantapiolit $MnTa_2O_6$

Ve složení tapiolitu tedy dominují Fe, Mn a Ta, podřadně mohou být zastoupeny Nb, Ti a Sn (max. do 10% Nb_2O_5). Mn^{2+} běžně substituuje Fe^{2+} , rozsah substituce je ale omezený (Wise a Černý 1996). Tapiolit vykazuje minoritní až stopový obsah Ti, přičemž minerály skupiny tapiolitu jím obohacené bývají chudší na Mn. Cín je dalším minoritním substituentem ve struktuře tapiolitu. Je známa izomorfní řada ferrotapiolit-kasiterit.

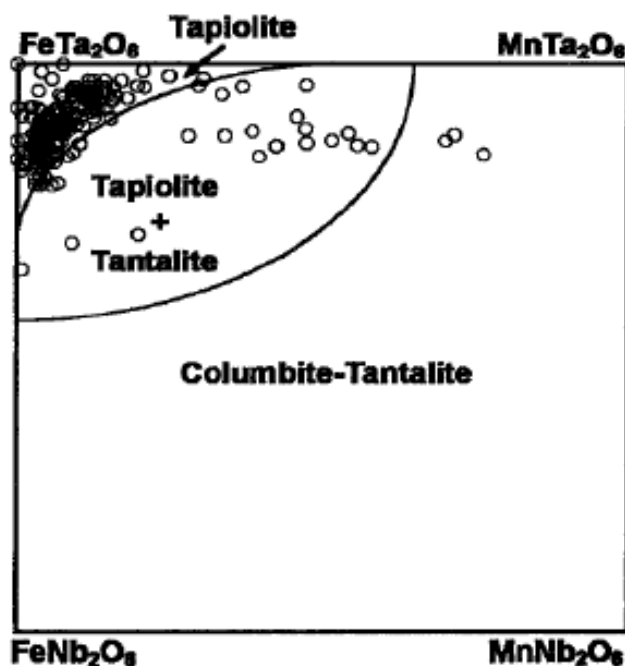
Dále může být přítomen minoritní obsah Ca, který patrně substituuje Fe^{2+} v pozici A a jeho přítomnost může souviset s mikrolitem, který může tvořit submikroskopické inkluze v tapiolitu (Wise a Černý 1996). Rozsah složení tapiolitových minerálů je silně omezený, přestože v omezeném rozsahu může probíhat substituce Mn, Fe^{3+} za Fe^{2+} .

Strukturně je skupina tapiolitu tetragonální, s rutilovým typem struktury (Černý a Ercit 1989). Kationty Fe^{2+} a Ta^{5+} zaujímají pozice (shodné s pozicí Ti v rutilu) v uspořádané struktuře tapiolitu a jsou v koordinaci s šesti atomy kyslíku v „deformovaném“ oktaedrickém uspořádání (Wise a Černý 1996). Atomy kyslíku budují hexagonální uzavřené vrstvy (paralelně s (001)) a obsazují tytéž pozice jako v rutilové struktuře, každý z nich je obklopen třemi kationty.

Strukturně uspořádané tapiolity reprezentuje trirutilová struktura $\text{Fe}_2\text{Ta}_4\text{O}_{12}$, ve které je uspořádání kationtů Fe^{2+} a Mn^{2+} výsledkem ztrojnásobení základní buňky podél osy c (Černý a Ercit 1989). Jestliže jsou naopak Fe^{2+} a Mn^{2+} náhodně rozmístěny v obou pozicích, pak strukturně tapiolit odpovídá neuspořádané monorutilové struktuře $(\text{Fe}_1\text{Ta}_2)_{\Sigma 3}\text{O}_4$ (Černý a Ercit 1989). Podle Wise a Černý (1996) se s rostoucí neuspořádaností rozměry základní buňky a, c zvětšují, přičemž c mnohem více, než a. Podle Huttona (1958) lze uspořádanosti tapiolitové struktury dosáhnout při zahřátí vzorku na teplotu 500-1200 °C, což způsobí přechod na uspořádaný tapiolit, ve výsledku redukci ve směru a, c. Příčina neuspořádanosti tapiolitu není dobře známa, podle některých autorů, např. Komkova a Dubika (1974), může mít stupeň uspořádanosti teplotní závislost.

Rozměry základní buňky ferro-manganotapiolitu se liší v širokém rozsahu, rozměry parametrů ovlivňuje jednak stupeň uspořádanosti a jednak chemické složení. Role chemických substituentů ve variacích základní buňky není přesně známa (Wise a Černý 1996).

Obr. 4. Klasifikační diagram zobrazující pole nejčastějšího výskytu přírodního tapiolitu (Wise a Černý 1996).



Turnock (1966) modeloval syntetický tapiolit a zjistil, že rostoucí obsah Mn je odpovědný za strmý růst rozměru c a střední růst rozměru a , s rostoucím obsahem Fe^{3+} klesá parametr a , zatímco c klesá pouze omezeně. Wise et al. (1988) zjistili, že s rostoucím obsahem Ti se snižují oba parametry, a v případě začlenění Sn dochází ke zvýšení parametru c a snížení parametru a .

Existence pevného roztoku mezi oběma koncovými členy tapiolitu je omezená. MnTa_2O_6 je stabilní za vyšších teplot (Turnock 1966). Stupeň uspořádanosti minerálů skupiny tapiolitu se vynáší do a - c diagramu. Ferrotapiolit je vždy více obohacený o Ta a Fe než tantalit. Data pro ferrotapiolit-tantalitové páry ukazují velmi omezenou substituci Mn za Fe ve ferrotapiolitu a jasně vyšší substituci Nb za Ta (Wise a Černý 1996).

Koexistující rombické fáze ukazují široký rozsah hodnot frakcionace $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0,20$ - $0,90$ spolu s velkým rozsahem $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb})$. Weitzel (1976) předpokládá, že preference Fe a Ta v tetragonálních fázích vzhledem k rombickým fázím je dána rozdílem v polarizačním efektu Ta^{5+} a Nb^{5+} . Rozdíl v iontových poloměrech Mn^{2+} ($0,83 \text{ \AA}$) a Fe^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$) zřejmě kontroluje jejich vstup do různých struktur. Kationt Mn je příliš velký na to, aby mohl snadno vstupovat do struktury tapiolitu, a proto vstupuje spíše do rombické struktury tantalitu (Wise a Černý 1996). Tapiolitová skupina minerálů je omezena svým výskytem na vzácnoprvkové pegmatity a ukazuje na střední až vysoký stupeň jejich frakcionace (Wise a Černý 1996).

2.4 Superskupina pyrochloru

Minerály pyrochlorové superskupiny jsou po skupině columbit-tantalitu nejhojnější zástupci Nb,Ta-oxidů (Černý a Ercit 1989). Teprve od 60. let 20. stol. se však začala podrobněji zkoumat jejich variabilita chemického složení. Od té doby bylo popsáno velké množství nejrůznějších druhů a fází, z nichž mnohé byly diskreditovány komisí pro nové minerály při IMA (International Mineralogical Association). Jejich klasifikace se proto v čase mění v souvislosti s novými objevy a zjištěními do velké míry ovlivněnými možnostmi moderních metod studia jejich chemizmu.

Ucelenou klasifikaci prezentoval Hogarth (1977). Obecný vzorec skupiny je $A_{2-m}B_2X_6Y_{1-n} \cdot pH_2O$, kde $m = 0-2$, $n = 0-1$, $p = 0-?$ A dále v pozici:

A= Na, Ca, U, Pb, Sr, Th, REE, Bi, Sn^{2+} , Ba, Mn, Fe^{2+}

B= Ta, Nb, Ti, Zr, Fe^{3+} , Sn^{4+} , W

X= O

Y= O, OH, F

Výše zmíněný autor dělí skupinu pyrochloru na tři podskupiny, a to podle obsazení pozice B:

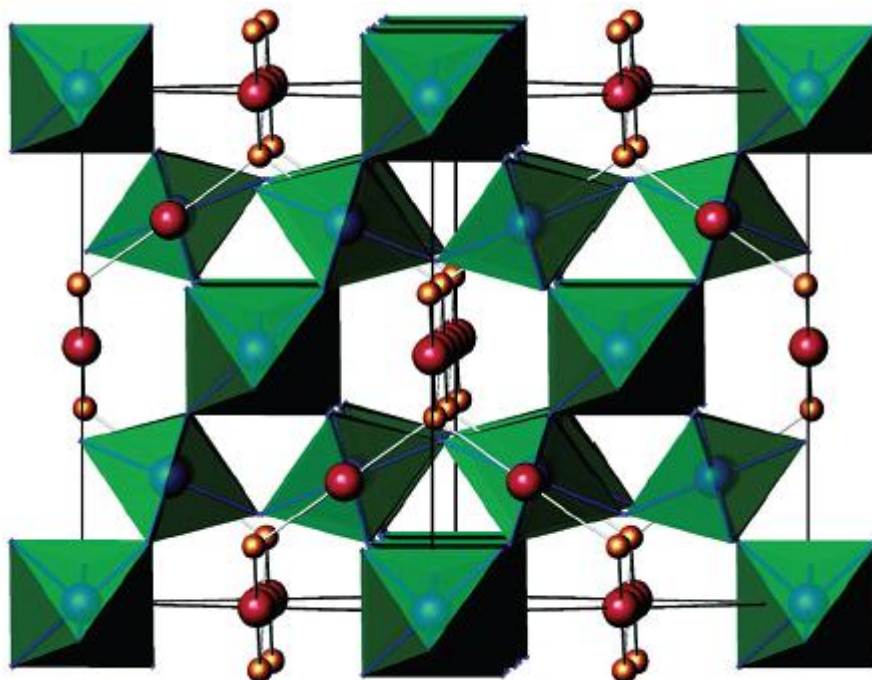
podskupina mikrolitu, kde $Ta > Nb$ a $Nb + Ta > 2Ti$

podskupina pyrochloru, kde $Nb > Ta$ a $Nb + Ta > 2Ti$

podskupina betafitu, kde $2Ti > Nb + Ta$.

Hogarth (1977) přiřazuje jednotlivým druhům předpony na základě chemizmu v pozici A vzorce skupiny pyrochloru. Druhům, ve kterých „exotické“ kationty tvoří více než 20% v celkovém součtu A-kationtů, byly přiřazovány speciální předpony, indikující přítomnost určitého kationtu (např. plumbopyrochlor odpovídá pyrochloru s více než 20% Pb). Tato klasifikace nerozlišuje mezi obsazením Ca a Na v pozici A a také ignoruje vakance v této pozici.

Obr. 5. Ideální pyrochlorová krystalová struktura vedená podél [110] plochy (A červená, Y oranžová a BO_6 oktaedr zelená) (Henderson et al. 2007 in Atencio et al. 2010).



V novější době byla u skupiny pyrochloru objasněna strukturní role H_2O , velkých kationtů (K, Cs, Rb), atypických B-kationtů (Fe^{3+} , Zr, W) a kationtů se stereoaktivními izolovanými páry elektronů (Sb^{2+} , Sn^{2+}). Moderní elektronová mikroanalýza dnes dovoluje určit i F, máme tedy lepší kvalitu dat o obsahu aniontů. Současná klasifikace této skupiny (Atencio et al. 2010) je modernizovanou a aktualizovanou verzí Hogarthovy (1977) klasifikace.

Minerály pyrochlorové superskupiny mají kubickou strukturu, která je vysoce ochotná přijímat kationty různých iontových poloměrů a valencí. Počet vstupujících minoritních až vedlejších kationtů do jejich struktury je značný (Černý a Ercit 1989). Jejich jednotková buňka je charakterizována $a = 10,4 \text{ \AA}$, $Z = 8$ (Rouse et al. 1998).

Atencio et al. (2010) prezentovali nejnovější klasifikaci superskupiny pyrochloru, která má obecný vzorec $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{X}_{6-w}\text{Y}_{1-n}$.

Pozice A je (8)-koordinovaný kationt s poloměrem přibližně $1,0 \text{ \AA}$, vakance (\square), nebo také H_2O . Do této pozice může vstupovat **Na, Ca, Ag, Mn, Sr, Ba, Fe^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{2+} , Bi^{3+} , Y, Ce** (a další REE), Sc, U, Th, \square , H_2O .

Pozice B je (6)-koordinovaný kationt, který je typický HFSE, tj. **Ta, Nb, Ti, Sb^{5+} , W**, ale také V^{5+} , Sn^{4+} , Zr, Hf, Fe^{3+} , Mg, Al, Si.

Pozice X obsahuje O, který může být zčásti nahrazován OH a F.

V pozici Y je aniont, nebo může být tato pozice vakantní (\square), H_2O , OH^- , F, O, nebo velký ($>>1\text{\AA}$) monovalentní kationt: K, Cs, Rb.

Symboly m, w, n reprezentují parametry, ukazující neúplnou obsazenost pozic A, X a Y. Podle Lumpkina a Ewinga (1995) nabývají tyto parametry následujících hodnot: $m = 0-1,7$, $w = 0-0,7$, $n = 0-1$. Vakance nebyly zjištěny v pozici B (van Wambeke 1970). Jako defektní pyrochlory byly popsány fáze vykazující významnou koncentraci vakancí v pozici A. Lumpkin a Ewing (1995) připisují vakance v pozici X v extrémních případech sekundární alteraci.

Nová klasifikace (Atencio et al. 2010) je založena na iontech v pozici A, B, Y. Názvy jednotlivých minerálů superskupiny se skládají z kořenového jména (identického s názvem skupiny) a dvou předpon.

Rozlišuje se pět skupin podle atomových rozměrů B-pozičních atomů, a to Nb, Ta, Ti, Sb a W. Podle nových pravidel se do pyrochlorové superskupiny kromě původních skupin pyrochloru, mikrolitu a betafitu řadí i minerály s dominantními kationty v pozici B, tj. W^{6+} (skupina elsmoreitu) a Sb^{5+} (skupina roméitu).

Minerály posledních dvou skupin byly dříve řazeny spíše mezi wolframáty a antimonitany, dnes se ale řadí mezi oxidy z důvodu, že W^{6+} a Sb^{5+} jsou v oktaedrické koordinaci s kyslíkem a ve výsledku jsou tyto oktaedry polymerizovány do formy sítí pyrochlorové struktury. W a Sb-bohaté druhy minerálů vykazují různé stupně pevného roztoku s „konvenčními“ členy superskupiny (Brugger a Gieré 1999). Určení správné skupiny vyplývá z hlavní valence v pozici B. Skupiny kationtů stejného valenčního stavu jsou sčítány a považovány za samostatné konstituenty (Hatert a Burke 2008).

Superskupina pyrochloru:

skupina betafitu: $\text{M}^{4+} > \text{M}^{5+}$ a $\text{M}^{4+} > \text{M}^{6+}$ a Ti je hlavním M^{4+} kationtem,

skupina pyrochloru: $\text{M}^{5+} > \text{M}^{4+}$ a $\text{M}^{5+} > \text{M}^{6+}$ a Nb je hlavním M^{5+} kationtem,

skupina mikrolitu: $\text{M}^{5+} > \text{M}^{4+}$ a $\text{M}^{5+} > \text{M}^{6+}$ a Ta je hlavním M^{5+} kationtem,

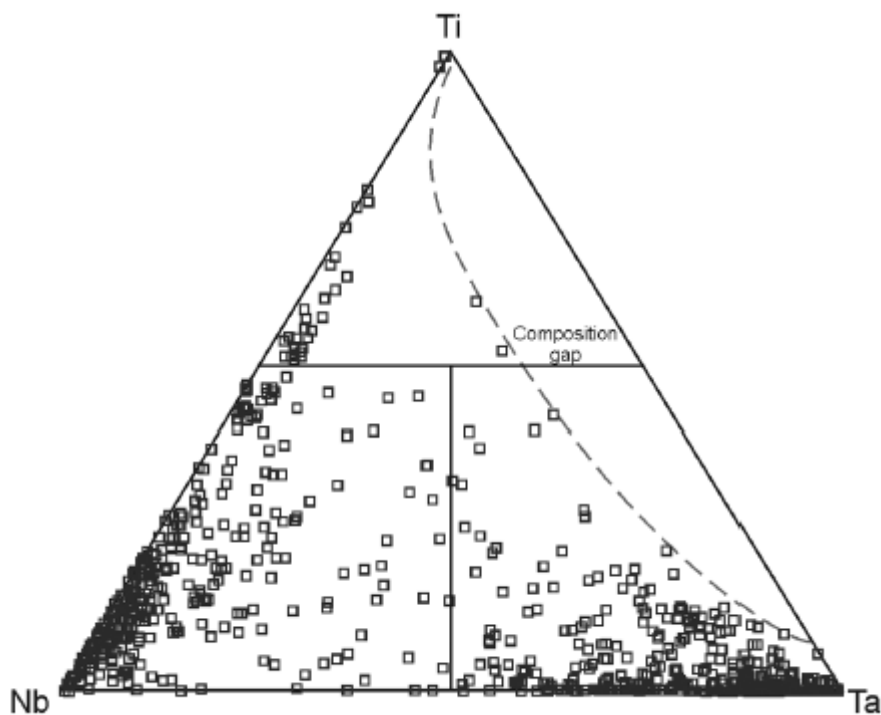
skupina roméitu: $\text{M}^{5+} > \text{M}^{4+}$ a $\text{M}^{5+} > \text{M}^{6+}$ a Sb je hlavním M^{5+} kationtem,

skupina elsmoreitu: $\text{M}^{6+} > \text{M}^{4+}$ a $\text{M}^{6+} > \text{M}^{5+}$ a W je hlavním M^{6+} kationtem.

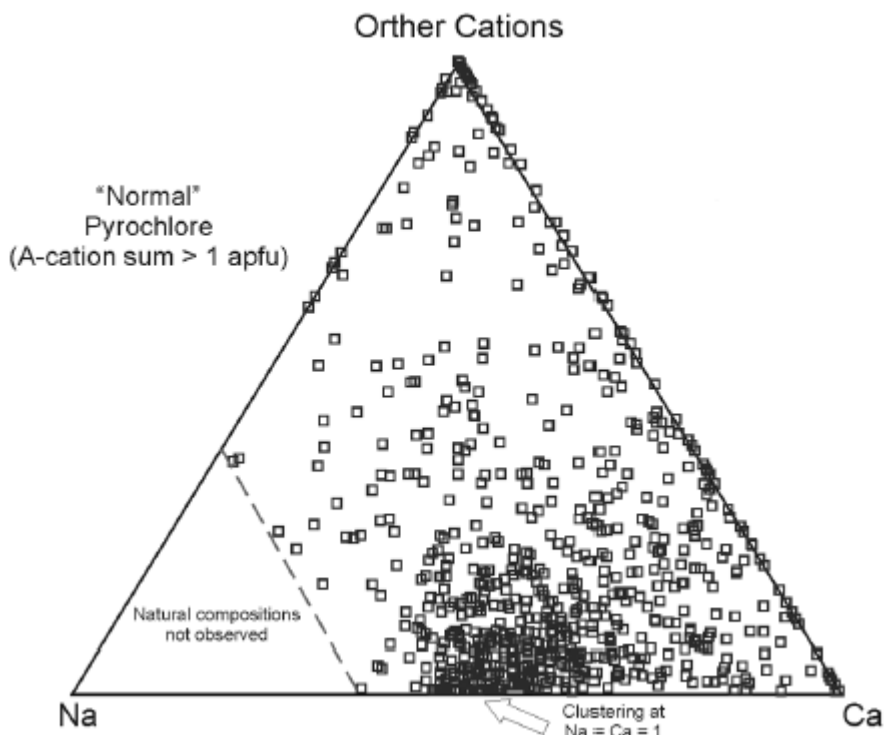
První předpona označuje dominantní aniont (nebo kationt, H_2O , \square) v pozici Y. Druhá předpona označuje dominantní kationt převládající valence (nebo H_2O , \square) v pozici A.

Předpona „keno“ odpovídá vakanci (\square). Dále platí, jestliže existují dvě stejné předpony, užívá se jen předpona jedna.

Obr. 6. Klasifikační diagram pyrochlorové superskupiny minerálů pro koncové členy složení pozice B (Atencio et al. 2010).



Obr. 7. Klasifikační diagram pyrochlorové superskupiny minerálů pro koncové členy složení pozice A (Atencio et al. 2010).



Metamiktizace minerálů superskupiny pyrochloru je rozšířená, z důvodu přítomnosti vedlejších až minoritních obsahů zejména U, který se vyskytuje často v mikrolitech, betafitech a pyrochlorech nejrůznějšího původu (Černý a Ercit 1989).

Parageneticky jsou minerály skupiny pyrochloru svázány s výskyty karbonátů aj. hornin souvisejících s anorogenními magmaty. Pyrochlor, betafit a mikrolit jsou známy z metasomatických apogranitů, ale především se vyskytují ve středně až silně frakciovaných vzácnoprvkových pegmatitech orogenního původu (Černý a Ercit 1989). Ve vzácnoprvkových pegmatitech uvedené minerály bývají primární nebo sekundární, jako produkty nahrazení columbitu-tantalitu, tapiolitu, ixiolitu aj. (Černý a Ercit 1989).

2.5 Fersmit a rynersonit

Fersmit je zařazován do skupiny minerálů euxenitu. Ideální vzorec fersmitu je $\text{Ca}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ (AM_2O_6). V pozici A se nachází Ca, který může být substituován REE a Y, v pozici M se nachází Nb a Ta, který může být zastupován Ti (Ewing 1974).

Strukturně má fersmit columbitovou strukturu s A,M-kationty v oktaedrickém uspořádání na rozdíl od osmičetného uspořádání A-kationtů v euxenitu (Černý a Ercit 1989). Je známa pouze uspořádaná struktura fersmitu, což může souviset s tím, že iontový poloměr Ca^{2+} je příliš velký pro náhodnou záměnu s M-kationty v neuspořádané struktuře.

Primární fersmit je znám z karbonatitů či nefelinických syenitů anorogenních suit a také z nejrůznějších vzácnoprvkových pegmatitů (Černý a Ercit 1989). Sekundární fersmit nahrazuje euxenit, columbit, pyrochlor aj. (Ewing 1974, Foord 1982).

Rynersonit je členem skupiny minerálů aeschynitu (Černý a Ercit 1989). Tato skupina má obecný vzorec $\text{AMM}'\text{O}_6$, kde $\text{A} = \text{Y, Ce}$ $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ a $\text{M}' = \text{Ti}$.

Substituce $\text{Ca}+(\text{Nb,Ta})$ za $(\text{Y,REE})+\text{Ti}$ je běžná a vede ke vzniku fází typu vigezzit a rynersonit (CaTa_2O_6) columbitové stechiometrie a tvaru vzorce AM_2O_6 (Černý a Ercit 1989).

Na rozdíl od ostatních členů aeschynitové skupiny rynersonit obsahuje pouze velmi nízké obsahy U a Th, není tudíž metamiktní.

Svým výskytem je rynersonit typický pro vysoce frakciované pegmatity, což odráží jeho nízký poměr Nb/Ta (Černý a Ercit 1989). Rynersonit nahrazuje stibiotantalit a bismutotantalit a naopak je nahrazován a zatlačován mladším fersmitem a mikrolitem (Foord a Mrose 1978).

3 Geologická situace a klasifikace pegmatitů silezika

3.1 Geologické poměry silezika

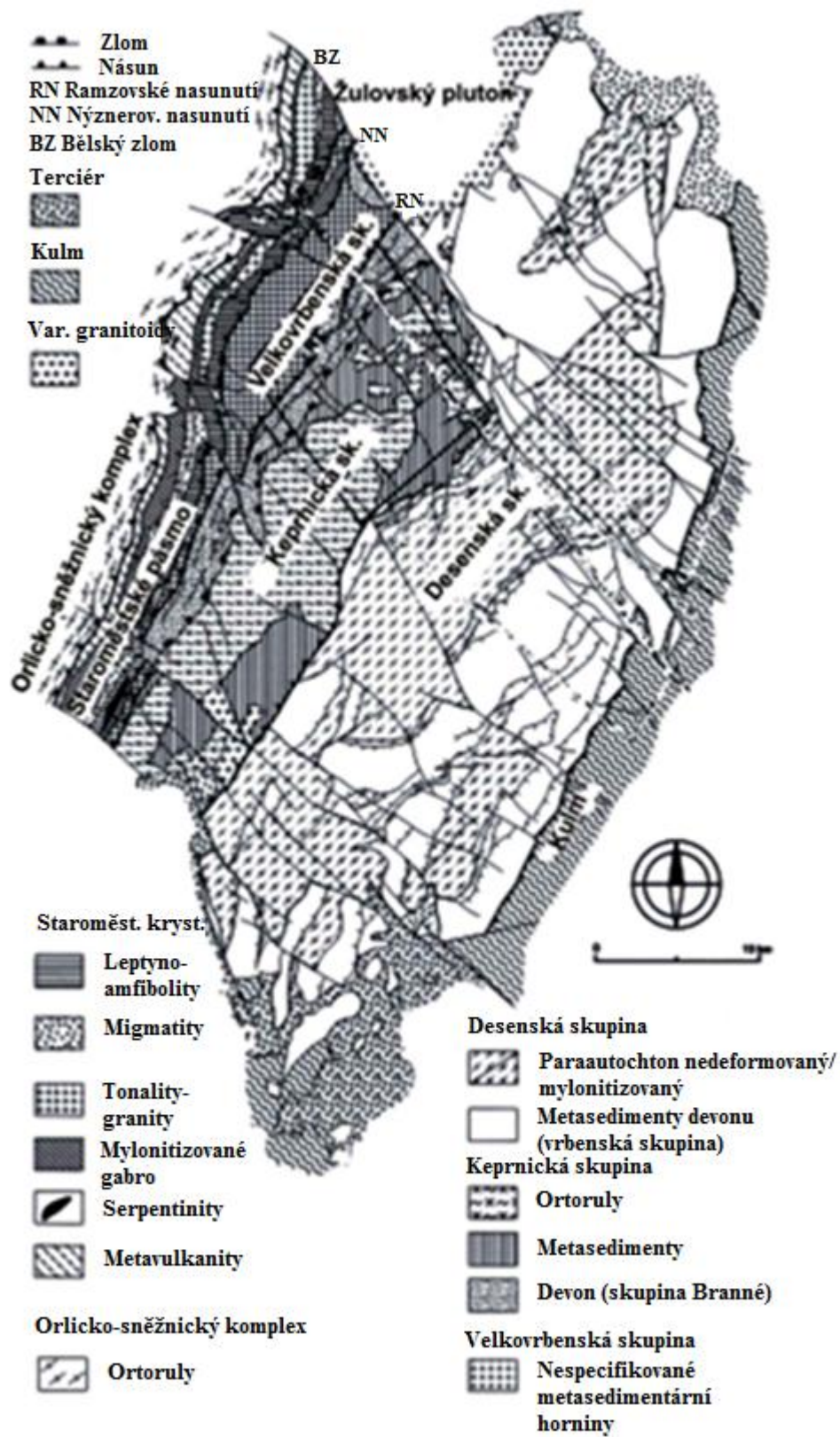
Silezikum, budující pohoří Hrubého Jeseníku, je východní částí Českého masivu, konkrétně jeho moravsko-slezské zóny. Západní hranici silezika s lugikem tvoří ramzovské a nýznerovské nasunutí, jež jsou součástí moravskoslezského zlomového pásma. Silezikum leží v tektonickém podloží lugika. Na severu se silezikum zanořuje pod terciérní a kvartérní sedimenty a je omezeno oderským zlomem. Východní okraj je dán hranicí s kulmskými (svrchnodevonskými až spodnokarbonskými) sedimenty. Na jihu je silezikum vymezeno systémem „labských“ zlomů (bušínský zlom a zlomové pásmo Hané).

Pohoří Hrubý Jeseník je tvořeno komplexem metasedimentárních a metavulkanických hornin proterozoického až devonského stáří, pronikáného lokálně variskými granitoidy (Souček 1978). Protolit silezika byl vystaven několika metamorfózám nízkého až středního stupně a také střížným deformacím (Souček 1978, Cháb et al. 1990). Typickým rysem variské metamorfózy je barrovienský typ metamorfózy v rozsahu od chloritové zóny na východě po staurolit-kyanitovou zónu na západě (Schulmann a Gayer 2000). Silezikum je intenzívně deformovaná a regionálně varisky metamorfovaná jednotka, mající složitý příkrovový charakter.

Schulmann a Gayer (2000) tektonicky člení silezikum od podloží do nadloží:

1) Desenská skupina má charakter paraautochtonu, jehož jádrem je krystalinický basement, který tvoří biotitické a dvojslídne ruly, proměnlivě migmatitizované a migmatity. Stáří desenské ortoruly bylo stanoveno metodou U-Pb na zirkonu a získané stáří je 570-650 Ma (Kröner et al. 2000 in Schulmann a Gayer 2000). Na krystalinickém proterozoickém souboru silezika leží devonský obal, zastoupený mocnými sledy metasedimentů a metavulkanitů vrbenské skupiny. Vrbenskou skupinu zastupují slabě až středně metamorfované horniny, např. kvarcity, svory. Součástí desenské skupiny jsou také variská tělesa metamorfovaných vulkanitů a intruzív devonského stáří (sobotínský a jesenický amfibolitový masiv).

Obr. 8. Zjednodušená geologická mapa silezika (Schulmann a Gayer 2000, upraveno).



2) Keprnická skupina má charakter nižšího alochtonu, jehož krystalinickým jádrem je těleso granitické ortoruly, prokládané metapelity a kvarcity. Datování protolitu keprnické ortoruly metodou U-Pb na zirkonu odhalilo stáří 546 Ma (van Breemen et al. 1982 in Schulmann a Gayer 2000). Na prevariském krystalinickém základu leží devonské patro - skupina Branné, kterou tvoří slabě metamorfované polymiktní konglomeráty, mramory, kvarcity a krystalické břidlice.

Desenská a keprnická skupina se stýkají v koutském synklinoriu. Západní okraj desenské skupiny (devonské i předdevonské horniny) je vlivem podsouvání mylonitizován (skupina Červenohorského sedla).

3) Velkovrbenská skupina (svrchní alochton) je tvořena tělesy ortorul, svorů, mramorů, kvarcitů, erlanů, grafitických břidlic aj. Hranicí mezi keprnickou skupinou (spodní alochton) a velkovrbenskou skupinou (svrchní alochton) je ramzovské nasunutí. Stáří protolitu ortorul bylo stanoveno metodou U-Pb na 574 Ma (Kröner et al. 2000 in Schulmann a Gayer 2000).

Během variského devonského magmatizmu intrudovaly v oblasti Hrubého Jeseníku bazické masivy. Jedná se o sobotínský a jesenický amfibolitový masiv, které intrudovaly v místech křížení výrazného tíhového i magnetického rozhraní, indikovaných na povrchu koutským synklinoriem a příčnými zlomy směru SZ-JV (Mísař 1974 in Mísař 1983). Masivy jsou tvořeny metabazity tholeiitového trendu (Jelínek a Souček 1981).

Sobotínský amfibolitový masiv budují metamorfované bazické a ultrabazické horniny. Převažují zde intruzíva, metamorfovaná během variské orogeneze (Jelínek a Souček 1981). Na stavbě masivu se podílí amfibolity, gabroamfibolity, amfibolické ruly, metahornblendity a čočkovitá tělesa metaultrabazik.

Jesenický amfibolitový masiv má podobnou geotektonickou pozici jako sobotínský masiv. Má podobu tenké, provrásněné desky. Převažují zde efuzivní a vulkanosedimentární bazické horniny přeměněné dnes v řadu strukturně i petrograficky složitých druhů hornin (amfibolity, amfibolicko-erlanové stromatity) (Jelínek a Souček 1981). Geochemicky má většina amfibolitů podle výše uvedených autorů subbalkalický charakter a tholeiitový trend.

V sileziku se nachází intruze variských granitoidů, zastoupené žulovským plutonem, šumperským masivem a menšími masivky. Žulovský pluton tvoří jádro Vidnavské pahorkatiny. Vznikl řadou po sobě následujících intruzí s běžným diferenciačním trendem od starších amfibolicko-biotitických dioritů, granodioritů, přes biotitické granity až po granodiority bohaté křemenem (Mísař 1983). Jedná se o pozdně variský, frakcionovaný I-typ granitu (Zachovalová et al. 2002). Ar-Ar datování z amfibolu a biotitu z granitů odhalilo stáří

masivu 292 ± 3 Ma resp. 290 ± 3 Ma (Maluski et al. 1995 in Schulmann a Gayer 2000). Intruze žulovského plutonu způsobila periplutonickou metamorfózu okolních hornin.

Šumperský masiv leží v jižní části keprnické skupiny a jedná se o I-typový granit. Základní hornina odpovídá biotitickému granodioritu (Mísař 1959), masiv není vysloveně posttektonický a nevznikl jednoduchou solidifikační fází.

Novák a Rejl (1993) předpokládají z důvodu výrazných tíhových negativních anomálií pod keprnickou skupinou rozsáhlé granitoidní těleso, které může být společným magmatickým zdrojem pro šumperský masiv a žulovský pluton.

3.2 Pegmatity silezika a jejich klasifikace

Granitické pegmatity se v oblasti Hrubého Jeseníku vyskytují v regionálně metamorfovaných horninách sillimanitové a staurolitové zóny a v granitech (Novák a Rejl 1993). Pegmatity se v sileziku vyskytují ve dvou oddělených oblastech, a to (i) v okolí Jeseníku, České Vsi, Písečné (slezská oblast) a (ii) v okolí Šumperka, Sobotína, Maršíkova. Zcela izolovaná je lokalita pegmatitu Dämmbaude u Branné.

Novák a Rejl (1993) studovali vztah tíhových anomálií a výskytu granitických pegmatitů v sileziku a došli k následujícím závěrům: (i) muskovitové pegmatity obou oblastí představují jednu populaci stejného stáří, s podobnými magmatickými zdroji, patřícími jednomu magmatickému cyklu, (ii) předpokládají existenci rozsáhlého plutonu v Hrubém Jeseníku, jehož „povrchovými“ projevy jsou žulovský a šumperský masiv, (iii) odlišnost muskovitických pegmatitů Hrubého Jeseníku a pegmatitů žulovského plutonu chápou jako důsledek odlišného složení mateřských granitoidů, (iv) směrovou shodu oblastí výrazného tíhového gradientu a jejich úzkou vazbu na oblasti výskytu pegmatitů v desenské a keprnické skupině.

Klasifikačně se pegmatity silezika zabývalo více autorů, např. Dostál (1964), Svoboda et al. (1966), Staněk (1981), aj. Dostál (1964) in Bernard et al. (1981) dělí pegmatity podle stupně usměrnění a minerálních asociací na (i) starší syntektonické, s konformním usměrněním s variskou stavbou a (ii) mladší potektonické, bez usměrnění, které pronikají diskordantně okolními horninami. V rámci syntektonických i potektonických pegmatitů vyčleňuje jak Dostál (1964), tak i další autoři pegmatity jednoduchého složení a pegmatity, které byly vystaveny účinkům mladších procesů Na-metasomatózy a které jsou obohaceny o

Be-minerály a řadu dalších vzácných minerálů. Dostál (1964) kromě pegmatitů (ne)obsahujících Be-minerály vyčleňuje sillimanitový metamorfní typ.

Novou klasifikaci sestavil Novák (1988, 2005) na základě detailního studia granátů, turmalínů a geologické pozice. Rozlišuje 2 odlišné skupiny pegmatitů.

Prevariské pegmatity s turmalínem jsou zastoupeny slabě diferencovanými, primitivními tělesy, pouze ojediněle zonálními, s absencí typických texturně-paragenetických jednotek pegmatitů. Jejich rozšíření nejeví vztah k průběhu tíhového gradientu, zahrnujícího skupinu Červenohorského sedla. Vyskytují se hojně v desenské skupině v širším okolí Videla a Bělé a jsou patrně proterozoického stáří (Cháb et al. 1984 in Novák a Rejl 1993). Vyznačují se hojným turmalínem řady skoryl-dravit, dále obsahují muskovit, granát a pouze ojediněle beryl (Vidly- Aichler et al. 1986). Tyto pegmatity jsou silně deformovány a není u nich jasný vztah k mateřskému granitu. Jsou zařazovány do muskovitové třídy granitických pegmatitů (Novák 2005).

Druhá skupina se vyznačuje až na výjimky (Scheibengraben u Maršíkova) nepřítomností turmalínu. Stáří je variské a bylo nepřímo odvozeno z radiometrického datování Sm-Nd pegmatoidního granitu Čertovy kameny u Jeseníku. Zjištěné stáří je 334Ma (Hegner a Kröner 2000 in Novák 2005). Jejich geneze patrně souvisí s variskými granitoidy silezika (Novák 2005). V rámci této skupiny se vyčleňují biotitické pegmatity, muskovitické pegmatity, muskovitické pegmatity s Be-minerály.

Biotitické pegmatity jsou řídké, tvoří zonální žíly, jsou drobnozrnné až hrubozrnné s blokovou zónou. Většinou nejsou usměrněné. K okolním horninám mají diskordantní vztah a jsou uloženy většinou v granodioritových tělesech (Česká Ves), vzácně v amfibolitech a rulách (Loučná nad Desnou).

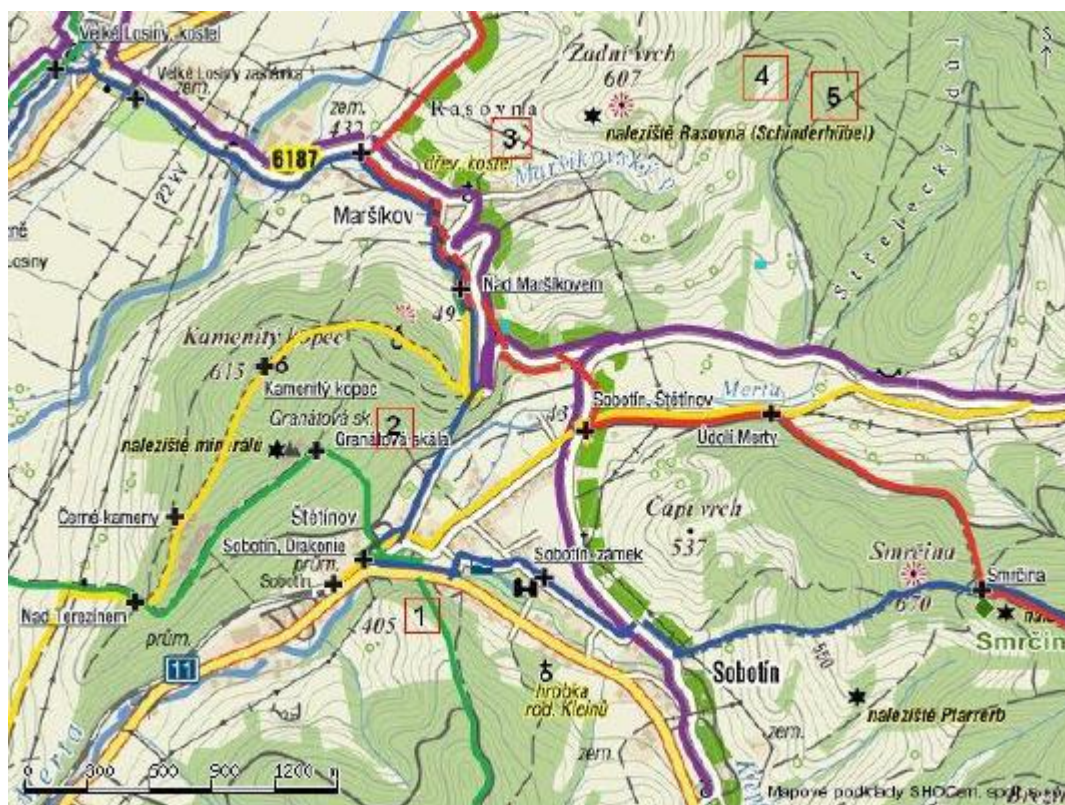
Muskovitické pegmatity jsou nejrozšířenější. Někdy jeví určitý stupeň zonality. V rulách a svorech jsou uloženy konformně, v amfibolitech častěji diskordantně. Minerální asociace je podobná předešlému typu. Vyskytují se v jižní části desenské skupiny a v sobotínském amfibolitovém masivu a ve Slezsku v oblasti rejvízské skupiny a západní části jesenického amfibolitového masivu.

Muskovitické pegmatity s Be-minerály se řadí do beryl-columbitového subtypu třídy vzácnoprvkových pegmatitů (Novák 2005 ve smyslu Černý 1991). Tyto pegmatity jsou hrubozrnnější, jejich stavba jeví zonalitu a obsahují typické texturně-paragenetické jednotky pegmatitů. Typická je mladší Na-metasomatóza a stupeň metamorfózy výrazně kolísá.

Podle stupně frakcionace se dělí na (i) relativně jednoduché muskovitické pegmatity s hojným granátem, akcesorickým columbitem, zirkonem, gahnitem a apatitem (Branná,

Loučná - Novák et al. 2003b) a (ii) poměrně silně frakcionované žíly s granátem a řadou vzácných minerálů typu mikrolit, ferrotapiolit, rynersonit, topaz, bismut, triplit, chryzoberyl (okolí Maršíkova a Šumperka). Uvedené pegmatity jsou ve slezské části Hrubého Jeseníku (okolí Maršíkova a Šumperka). Uvedené pegmatity jsou ve slezské části Hrubého Jeseníku (okolí Jeseníku, Písečné aj.) mnohem vzácnější a mineralogicky chudší.

Obr. 9. Mapa výskytu významných beryl-columbitových pegmatitů v okolí Maršíkova. 1- Oplustilberg, 2- Bienergraben, 3- Schinderhübel, 4- Lysá hora, 5- Scheibengraben (Chládek 2011, upraveno).



4 Přehled literárních poznatků o Nb-Ta minerálech silezika

Hruschka (1824) poprvé udává z Maršíkova wolframit, ale v jeho případě jde patrně o columbit-tantalit. Pokorný a Staněk (1951) komplexně zhodnotili mineralogické poměry na lokalitě Maršíkov - Scheibengraben, uvádějí tabulkovitý columbit v asociaci s gahnitem, granátem z více texturně-paragenetických jednotek, vázaný zejména na metasomatickou jednotku. Burkart (1953) uvádí tabulkovitý a zrnitý columbit z Maršíkova - Scheibengrabenu, Petrova nad Desnou a Velkých Losin. Čech (1963) popsal Mn > Fe, Ta bohatý tapiolit z Maršíkova - Scheibengrabenu v podobě tmavohnědých až černých zrn, vyskytující se v jednotce cleavelanditu a mikrolit z Bělé u Domašova, který byl nalezen ve volných pegmatitových blocích (kvalitativní spektrální analýza). Kruťa (1966) uvádí zrnitý, tabulkovitý columbit, nalezený v pegmatitu Bienergraben u Štětínova. Procházka (1966) popsal nově zjištěné pegmatity v okolí Šumperka (lom na Ostředku a na Holubím vrchu) a uvádí z nich tabulkovitý nebo hranolkovitý columbit vyskytující se v metasomatické jednotce o složení $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$. Dostál (1966) popsal pegmatit na Schinderhübelu u Maršíkova, složení columbitu neuvádí, tence až tlustě tabulkovitý columbit je vázán svým výskytem na albitickou jednotku. Kruťa (1973) se zmiňuje o výskytu columbitu na lokalitách Písečná (columbit-(Fe) se vyskytuje ve volných pegmatitových blocích - blokové, metasomatické jednotce v asociaci s granátem, apatitem aj.), Supíkovice, Ondřejovice, Chebží (tabulkovitý columbit-(Fe) byl nalezen ve volném pegmatitovém bloku - hrubě zrnité jednotce) a Salisov (tabulkovitý columbit-(Fe) v asociaci se zirkonem, granátem a gahnitem v neznámém pegmatitu).

Čech (1973) se detailně zabýval tapiolitem z Maršíkova a podle chemické analýzy se jedná o Mn bohatý tapiolit.

Novější práce z 90. let se zabývají již detailně chemizmem Nb,Ta-oxidů, což je dáno nástupem moderních metod studia chemizmu minerálů, zejména elektronové mikrosondy.

Černý et al. (1992b) se zabývali chemizmem columbitu na lokalitě Schinderhübel I a III. Zjistili, že primární Nb-Ta oxidické minerály (oscilačně zonální columbit v asociaci s fersmitem, mikrolitem a pyrochlorem) prošly během dvoufázové metamorfózy výraznými změnami v chemizmu. Dvoufázová metamorfóza zapříčinila ustanovení rovnováhy v jejich chemizmu. V první fázi metamorfózy Nb/Ta roste a Mn/Fe se snižuje, ve druhé fázi Nb/Ta dále homogenizuje, Mn/Fe se nemění, dochází k uspořádání struktury columbit-tantalitu.

Černý et al. (1992a) a Novák et al. (2003a) zjistili, že analýza tapiolitu (Čech 1973) byla nadhodnocena Mn a že jde ve skutečnosti o směs ferrotapiolitu a tantalitu-(Mn). V práci je řešena problematika nemísivosti v columbitovém diagramu. Zjistili, že na tvar a rozsah pole nemísivosti mezi tantalitem a tapiolitem v columbitovém diagramu má vliv teplota, $f(O_2)$, strukturní stav koexistujících fází (zejména „nečistoty“ ovlivňující jejich stechiometrii) a patrně i tlak.

Novák et al. (1994) studovali frakcionační trendy na lokalitě Scheibengraben u Maršíkova. Zjistili, že columbit-tantalit je přítomen ve všech jednotkách pegmatitu a vykazuje extrémní frakcionaci od columbitu-(Fe) z blokové jednotky až po tantalit-(Mn) z jednotky cleavenlanditu.

Černý et al. (1995) popsali ze žíly Schinderhübel II titanit, který je extrémně bohatý Ta. Uvedený titanit vznikl na trhlinách Nb-Ta oxidů, jejich reakcí s metamorfními fluidy. Dominantní substituce ($Al \gg Fe^{3+}$) ($Ta > Nb$) Ti_2 vedla lokálně ke snížení titanitové komponenty *sensu stricto* až na 44 molárních procent.

Novák et al. (2003a) vysvětlují extrémní frakcionaci Nb/Ta v minerálech skupiny columbitu-tantalitu: ($Ta/(Ta+Nb) = 0,06-0,97$) z lokality Maršíkov - Scheibengraben, možná příčina je ve zvýšené aktivitě F.

Novák et al. (2003b) se zabývají komplexně mineralogií na lokalitě Dämmbaude u Branné, z Nb,Ta-oxidů uvádí columbit, jehož složení kolísá v širokém intervalu od columbitu-(Fe) až po tantalit-(Fe) a columbit-(Mn). Niobový rutil, mikrolit, rynersonit, fersmit byly zjištěny v blízkosti columbit-tantalitu v blokovém K-živci.

Urbánek (2003) se zabývá frakcionačními trendy ve skupině columbit-tantalitu na lokalitách v okolí Jeseníku, Písečné a dále v okolí Šumperka, Maršíkova a Sobotína a vyčleňuje několik odlišných typů frakcionace. V columbitech z beryl-columbitových pegmatitů Hrubého Jeseníku převládá substituce Nb Ta₋₁ nad substitucí Fe Mn₋₁. Na lokalitě Branná převažuje substituce Fe Mn₋₁. Zjistil, že jednotlivé oblasti v Hrubém Jeseníku se vyznačují různým stupněm frakcionace columbit-tantalitů. U columbitů vyskytujících se v oblasti Jeseníku bylo dosaženo nižšího stupně frakcionace (columbit-(Fe)) než u columbitů z okolí Šumperka Maršíkova (tantalit-(Mn)).

Štosová a Zimák (2006) a Štosová (2009) se zabývají mineralogií pegmatitových žil Oplustilberg a Bienergraben u Sobotína, uvádějí columbit-(Fe,Mn) z lokality Bienergraben a columbit-(Fe) a mikrolit z lokality Oplustilberg.

Zimák a Chládek (2008) a Chládek (2011) se zabývají mineralogií nově zjištěného pegmatitu na Lysé hoře u Maršíkova. Ze skupiny Nb,Ta-oxidických minerálů zjistili oscilačně

zonální columbit-(Fe,Mn) s inkluzemi betafitu, niobový rutil pronikáný zřetelně mladším betafitem, v této asociaci byl zjištěn také aeschynit-(Ce) v podobě automorfních průřezů tabulek v agregátu chloritizovaného biotitu.

5 Schinderhübel u Maršíkova

Klasická lokalita beryl-columbitového pegmatitu je situována přibližně 500m SV od kostela v Maršíkově na vrchu dříve zvaném Schinderhübel (nebo také Rasovna). Zdejší výskyt poprvé popsal Wenzel Hruschka v roce 1824. Zdejší pegmatity byly studovány řadou autorů, z nichž uvedme např. Kretschmera (1911), Sekaninu (1928). Dostál (1966) se detailně věnoval petrografické a mineralogické charakteristice pegmatitu, Franz a Morteani (1984) se zabývali unikátním metamorfním postižením pegmatitových žil a nejnověji byly zdejší pegmatity potom studovány Černým et al. (1992, 1995) řešícími problematiku Nb-Ta-Ti oxidických minerálů (viz. kap. 4).

Pegmatitové žíly byly zjištěny v zářezu polní cesty vedoucí z Maršíkova. Všechny žíly jsou uloženy v biotit amfibolických rulách sobotínského amfibolitového masivu. Pegmatitové žíly na Schinderhübelu jsou součástí maršíkovského pegmatitového roje a v rámci lokality je dnes známo větší množství žil, z nichž v minulosti do různé míry byly zkoumány žíly Maršíkov I, II a III (označení žil dle Černý et al. 1992). Žíly mají obdobnou asociaci minerálů, jejich složení, úložné poměry, liší se však mocností nebo stupněm metamorfního postižení. Pegmatitové žíly jeví určitý stupeň zonality texturně-paragenetických jednotek, směrem od okraje těles jsou přítomny následující texturně-paragenetické jednotky: (1) drobně zrnitá granitická zóna (Qtz+Plg+Msk+Bt+Grt) o mocnosti 1-2 cm, (2) středně zrnitá albitická zóna s muskovitem (Ab+Qtz+Msk+Grt+Brl), (3) křemenné jádro (Qtz±Msk±Brl) dosahující proměnlivé mocnosti (20-50 cm). Na žilách je přítomna také metasomatická jednotka drobně zrnitého cukrovitého albitu (Ab±Qtz±Grt±Msk), ojediněle je přítomna i jednotka blokového K-živce (I) (Novák 2002).

Pegmatitová žíla Maršíkov I pronikající amfibolickými rulami je přibližně 50cm mocná a je lokalizována přibližně 30m na SSZ od žíly Maršíkov III a je pouze slabě metamorfovaná. Středně zrnitá granitická zóna je složena z albit-oligoklasu, křemene, muskovitu, v minoritním obsahu je přítomen dále granát a biotit. Ve středně zrnité albitické zóně se kromě albitu objevuje křemen, muskovit, akcesorický granát, beryl, tenké tabulkovitý poměrně vzácný chryzoberyl. Podle Dostála (1964) jsou v akcesorickém množství přítomny

dále Nb-Ta oxidické minerály, gahnit a vzácně i zirkon. Šmouhovitě agregáty cukrovitého albitu s granátem byly zjištěny lokálně ve středně zrnité albitické zóně. Křemenné jádro obsahuje např. akcesorický muskovit, albit, beryl. Na žíle I se výrazně projevila hydrotermální fáze, díky níž vznikla mineralizace charakteru alpské parageneze. Na nepatrných puklinách se vyskytuje např. bavenit, epidot, hematit, chlorit. Celkově je tato žíla pouze slabě metamorfovaná.

Obr. 10. Schinderhübel u Maršíkova, zbytky haldičky u žíly Maršíkov I, kde byly odebrány studijní vzorky. Stav 2007 (foto P. Lachman).



Žíla Maršíkov III je dnes již klasickou lokalitou sillimanitového chryzoberylového pegmatitu známou již od roku 1824, kdy zdejší výskyt poprvé popisuje W. Hruschka. Chryzoberyl zde byl poprvé v Evropě nalezen v roce 1819 Boleslawskym. Žíla o mocnosti až 1m je uložena v biotit amfibolických rulách, biotit v kontaktní zóně pegmatitu a okolní ruly převládá nad amfibolem. Pegmatit vykazuje výraznou zonalitu texturně-paragenetických jednotek. Okrajová aplitická zóna je složena z albit-oligoklasu, křemene, muskovitu, akcesorického biotitu a granátu.

Středně až hrubě zrnitá albit-křemen-muskovitová jednotka (o mocnosti 20 cm) na sebe váže množství akcesorických minerálů (např. granát, chryzoberyl druhé generace, gahnit, bismut, zirkon, Nb-Ta oxidy). Hojný je také vláknitý sillimanit.

Centrální křemenné jádro (o mocnosti až 50 cm) obsahuje první generaci chryzoberylu metamorfního původu, vzniklou na úkor berylu, Nb-Ta oxidy, relikty berylu, granát, gahnit. Nepravidelné vločky, šmouhy metasomatického cukrovitého albitu jsou přítomny ve středně zrnité albitické zóně s muskovitem, lokálně byly zjištěny také při kontaktu této zóny s křemenným jádrem (Dostál 1966). Na žíle III se uplatnila také hydrotermální fáze za vzniku mineralizace typu alpské parageneze (bavenit, chlorit, epidot), ta byla ale přetištěna pozdějšími výraznými deformacemi, při nichž vznikl vláknitý sillimanit a tabulkovitý chryzoberyl. Pegmatit byl intenzívně deformován a stupeň metamorfózy dosáhl sillimanitové zóny. Bloky pegmatitu jsou zbrídlíchnatělé, jejich lineace a foliace je konkordantní s hostitelskými rulami (Dostál 1966).

6 Metodika

První fází diplomové práce byla literárně-rešeršní příprava zaměřená na problematiku beryl-columbitových pegmatitů silezika, mineralogií a geochemií Nb-Ta oxidických minerálů svým výskytem vázaných na granitické pegmatity.

V rámci terénní etapy byla navštívena klasická lokalita Schinderhübel u Maršíkova, konkrétně žíla Maršíkov I. Na lokalitě jsem provedl základní geologickou dokumentaci, fotodokumentaci a byly odebrány reprezentativní vzorky texturně-paragenetických jednotek pegmatitu s předpokládaným obsahem Nb-Ta oxidických minerálů, které byly využity ke zhotovení leštěných nábrusů na KGE PřF UP v Olomouci.

V laboratorní fázi jsem zkoumal zhotovené leštěné nábrusy v odraženém světle na polarizačních mikroskopech Olympus BX41 a BX50. Na mikroskopu Olympus BX50 byla provedena fotodokumentace pomocí fotoaparátu C-7070.

Chemismus Nb-Ta oxidických minerálů byl studován vlnově disperzní analýzou (WDX) na elektronové mikrosondě Cameca SX100 (analytik RNDr. Radek Škoda, Ph.D., PřF MU Brno). Na téže mikrosondě byly pořízeny i BSE snímky.

WDX analýzy byly provedeny za následujících podmínek:

Columbit-tantalit: průměr svazku 1 μ m, 15keV, 20nA, použité standardy: Albit A (Na), Cr₂Ta₂O₆ (Ta), columbit_Ivigtut (Nb, Fe), TiO (Ti), Sn (Sn), spessartin (Mn), titanit (Si), andradit (Ca), sanidin (Al), U (U), Bi (Bi), W (W), Sb (Sb), YAG (Y), zirkon (Zr), ScVO₄ (Sc), MgAl₂O₄ (Mg), fluorapatit (P), topaz (F), LaPO₄ (La), CePO₄ (Ce), NdPO₄ (Nd), brabantit (Th), lammerit (As), vanadinit (Pb).

Mikrolit-fersmit: průměr svazku 4 μ m, 15keV, 20nA, použité standardy: Albit A (Na), Cr₂Ta₂O₆ (Ta), columbit_Ivigtut (Nb, Fe), TiO (Ti), Sn (Sn), spessartin (Mn), titanit (Ca, Si), sanidin (K, Al), U (U), Bi (Bi), W (W), YAG (Y), zirkon (Zr), ScVO₄ (Sc), MgAl₂O₄ (Mg), fluorapatit (P), topaz (F), LaPO₄ (La), CePO₄ (Ce), NdPO₄ (Nd), brabantit (Th), lammerit (As), vanadinit (Pb).

Empirické vzorce minerálů skupiny columbit-tantalitu a minerálů pyrochlorové superskupiny (mikrolit, fersmit) byly vypočítány za pomoci programu FORMULA.

7 Výsledky

7.1 Popis vzorků Nb-Ta oxidické mineralizace

Pro účel studia Nb-Ta oxidických minerálů byla vybrána žíla Maršíkov I na lokalitě Schinderhübel u Maršíkova. Během terénní etapy byla lokalita navštívena a na skromných zbytcích zakládky nedaleko dnes již zasuceného pegmatitového výchozu byly odebrány vzorky obsahující Nb-Ta oxidickou mineralizaci.

Minerály skupiny columbit-tantalitu a dále mikroskopické minerály pyrochlorové superskupiny byly zjištěny v texturně-paragenetické jednotce středně až hrubě zrnitého albitu s muskovitem. Na složení jednotky se dominantně podílí křemen, albit a tence tabulkovitý, lištovitý muskovit. Metasomatická jednotka cukrovitého albitu nebyla téměř vůbec nalezena (v drobných úlomcích tvoří partie mm až cm rozměrů). Podřadně byly nalezeny také úlomky křemenného jádra, v nichž ale nebyly nalezeny žádné Nb-Ta oxidy.

Columbit-tantalit se na studované lokalitě vyskytují v podobě tence až tlustě tabulkovitých nebo lištovitých krystalů, omezeny bývají hypautomorfně vzácněji také automorfně. Jejich černošedé krystaly jsou štěpné a vykazují polokovový lesk. Velikost krystalů columbit-tantalitu se pohybuje okolo 1-2 mm, byly ale nalezeny tabulkovité krystaly o velikosti 5x1 mm, výjimečně až 10x1 mm. V odraženém světle byl columbit-tantalit zjištěn v asociaci s granátem, muskovitem, v nichž může být uzavřen v podobě inkluzí. Dále byla v odražených elektronech detekována xenomorfně omezená okrouhlá zrna zirkonu, Th-Si chlorit, stilpnomelan (?), max. 5µm velká xenomorfně omezená izometrická zrna uraninitu.

Mikrolit (primární a sekundární) a fersmit (sekundární) jsou mikroskopické velikosti a byly zjištěny až v odražených elektronech v asociaci s minerály skupiny columbit-tantalitu, které obklopují nebo pronikají na nepatrných puklinách.

V asociaci s Nb-Ta oxidickou mineralizací byly zjištěny další minerály, jejichž charakteristika bude dále stručně zmíněna.

Akcesorický granát almandin-spessartinového složení se vyskytuje v podobě automorfně až hypautomorfně omezených izometrických červeně zbarvených zrn o velikosti max. 2mm, která bývají často rozpukaná.

V asociaci s předešlými minerály byl místy zjištěn také světle modrozelený sloupcovitý beryl, který se také vyskytuje v podobě nepravidelných silně rozpukaných a alterovaných okrouhlých zrn.

Zcela výjimečně byl nalezen také světle zelený tence tabulkovitý chryzoberyl (krystaly velké 4x1mm).

Na nepatrných puklinkách v pegmatitu byly nalezeny hydrotermální minerály typu alpské parageneze, např. světle až sytě zelený radiálně paprscitý epidot, černošedé povlaky chloritu, nebo křídově bílé povlaky, pecičky, radiálně-paprscité agregáty sekundárního minerálu Be (bavenit?).

Tab. 1. Základní charakteristika studovaných vzorků pegmatitu obsahujících Nb-Ta oxidy, lokalita: žila Maršíkov I, Schinderhübel u Maršíkova, analýzy kurzívou odpovídají 2. sadě analýz.

Vzorek	Texturně-paragenetická jednotka	Minerální asociace	Asociující akcesorické minerály	Zonalita columbit-tantalitu	Analýzy columbit-tantalitu (WDX)
26	albitická s muskovitem	Qtz+Ab+Msk+ Grt	col-tantalit+ fersmit+mikrolit	nepravidelná, oscilační	1, 2, 3, 31, 32, 33, 34
27	albitická s muskovitem	Qtz+Ab+Msk+ Grt	col-tantalit+ fersmit+mikrolit+ Th-Si Chlorit+ zirkon	nevýrazná, hnizdovitá, homogenní	8, 28, 29, 30
18	albitická s muskovitem	Qtz+Ab+Msk+ Grt	col-tantalit+ mikrolit+ fersmit+ uraninit+ stülpnomelan	homogenní	20, 19, 20, 21, 36
13	albitická s muskovitem	Qtz+Ab+Msk+ Grt	col-tantalit+ mikrolit+ fersmit+ zirkon+ uraninit	homogenní, oscilační	26, 27, 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13

Vzorek	Zonalita mikrolitu	Analýzy mikrolitu (WDX)	Zonalita fersmitu	Analýzy fersmitu (WDX)
26	výrazná oscilační	4, 5	nevýrazná	6, 7
27	výrazná oscilační, homogenní	11, 12, 13, 14, 17	sektorově oscilační	9, 10, 15, 16
18	homogenní, nevýrazná oscilační	21, 22, 23, 22, 23, 24	nevýrazná, homogenní	24, 25, 25
13	oscilační, homogenní,	28, 29, 30, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 18	nevýrazná, homogenní	14, 15, 17

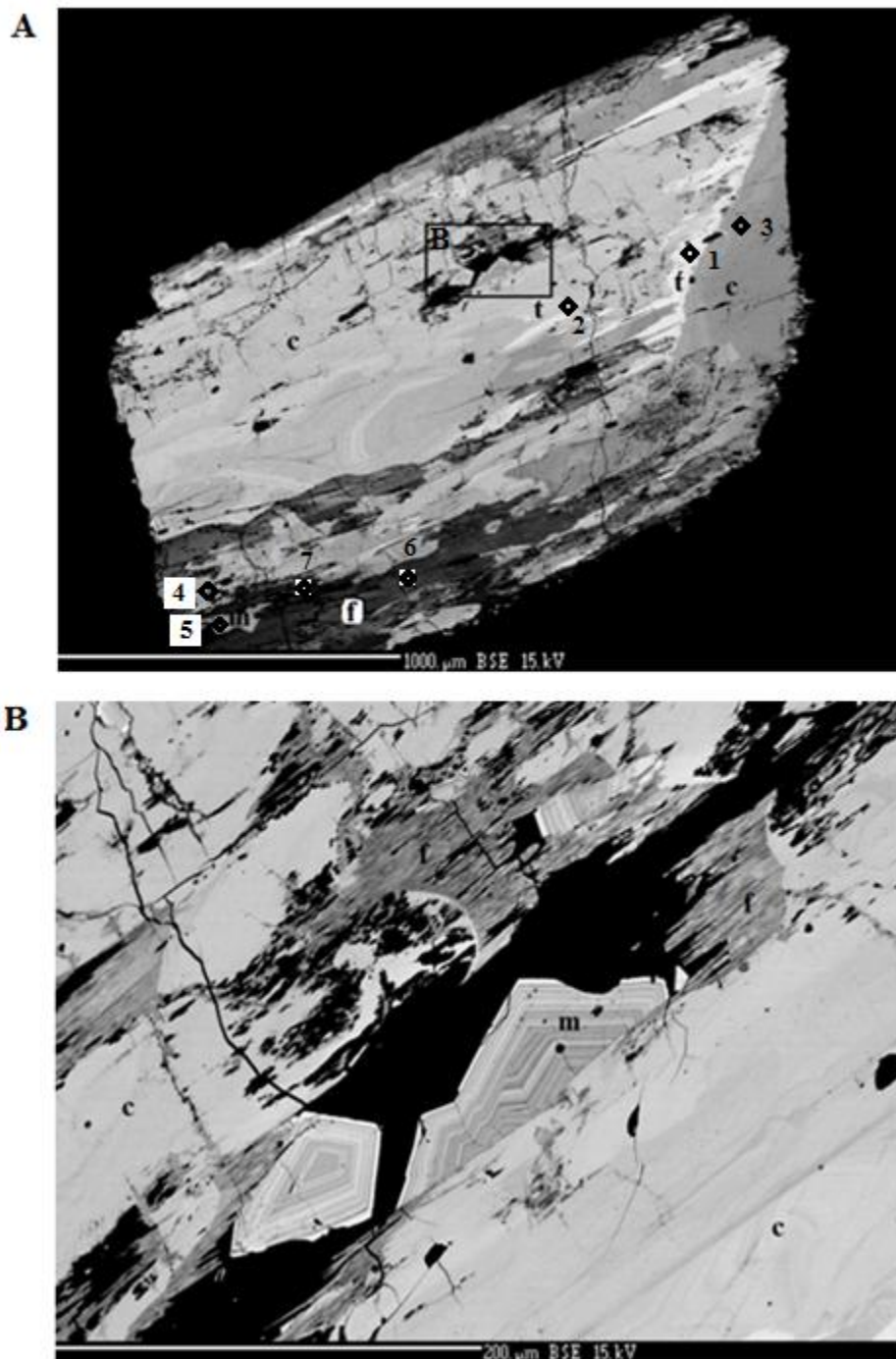
7.2 Charakteristika asociace Nb-Ta oxidů

Dominantními zástupci Nb-Ta oxidů v uvedené pegmatitové žíle jsou minerály skupiny columbit-tantalitu. Ve vedlejších množstvích jsou přítomny fáze, zařazované do superskupiny pyrochloru (mikrolit, pyrochlor) nebo fersmit.

Primární asociace Nb-Ta oxidů je zastoupena minerály skupiny columbit-tantalitu a vzácného primárního uranového mikrolitu. Tyto minerály vykazují variabilitu texturních rysů. Automorfni nebo hypautomorfni průřezy tabulek columbitu projevují typickou oscilační zonalitu, naopak agregáty columbitu složené z nepravidelných xenomorfně omezených zrn mají obvykle nevýraznou až homogenní texturu. Ojedinělý primární uranový mikrolit se vyskytuje v podobě hypautomorně až automorfne omezených zrn, která jsou silně rozpukaná a alterovaná a zatlačovaná sekundárními Nb-Ta oxidickými minerály.

Sekundární asociace Nb-Ta oxidických minerálů reprezentuje mikrolit, fersmit a sekundární columbit. Columbity nejeví výrazné deformační rysy, byly však intenzívně rekrystalizovány podél mikroskopických trhlin v jejich zrnech. Texturní rysy primárních a sekundárních fází v jednotlivých vzorcích jsou popsány dále.

Obr. 11a, b. Texturní rysy a asociace Nb-Ta oxidických mineralů na lokalitě Maršíkov I, vzorek 26, columbit- **c**, tantalit- **t**, sekundární mikrolit- **m**, fersmit- **f**, body označené čísly odpovídají jednotlivým WDX analýzám, BSE (foto P. Gadas).



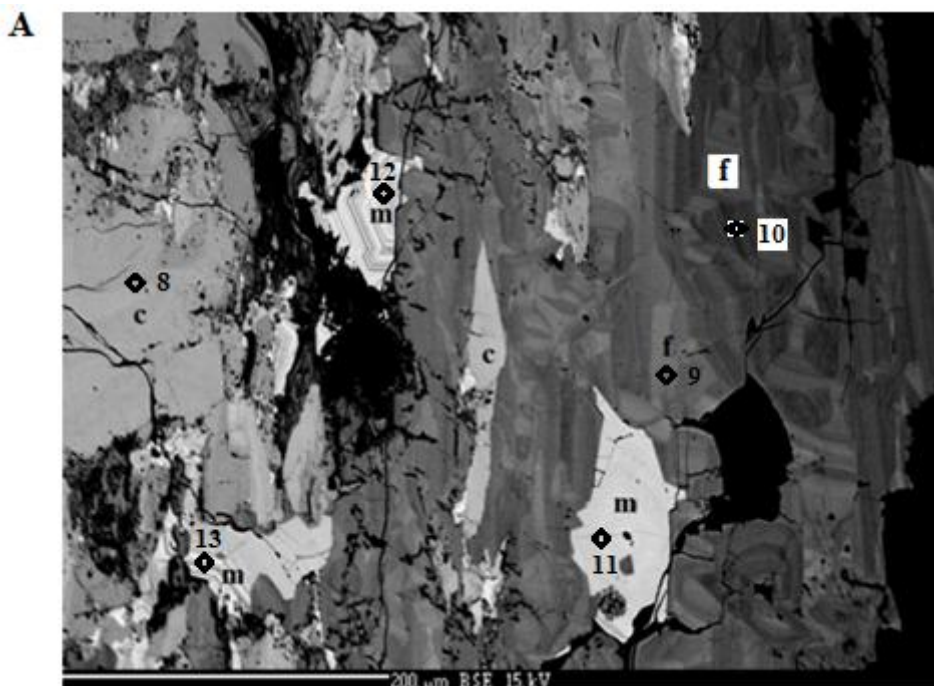
Vzorek 26 (obr. 11a) tvoří automorfní průřez tabulkovitého columbitu, světlejší partie náleží tantalitu. Columbit-tantalit vykazující oscilační až nepravidelnou zonalitu, je po puklinkách pronikán sekundárním mikrolitem a fersmitem. Nepravidelná, xenomorfně omezená zrna

fersmitu, tabulkovitého habitu jsou uskupena do agregátů, které lemují a zřetelně pronikají po puklinách individua columbit-tantalitu.

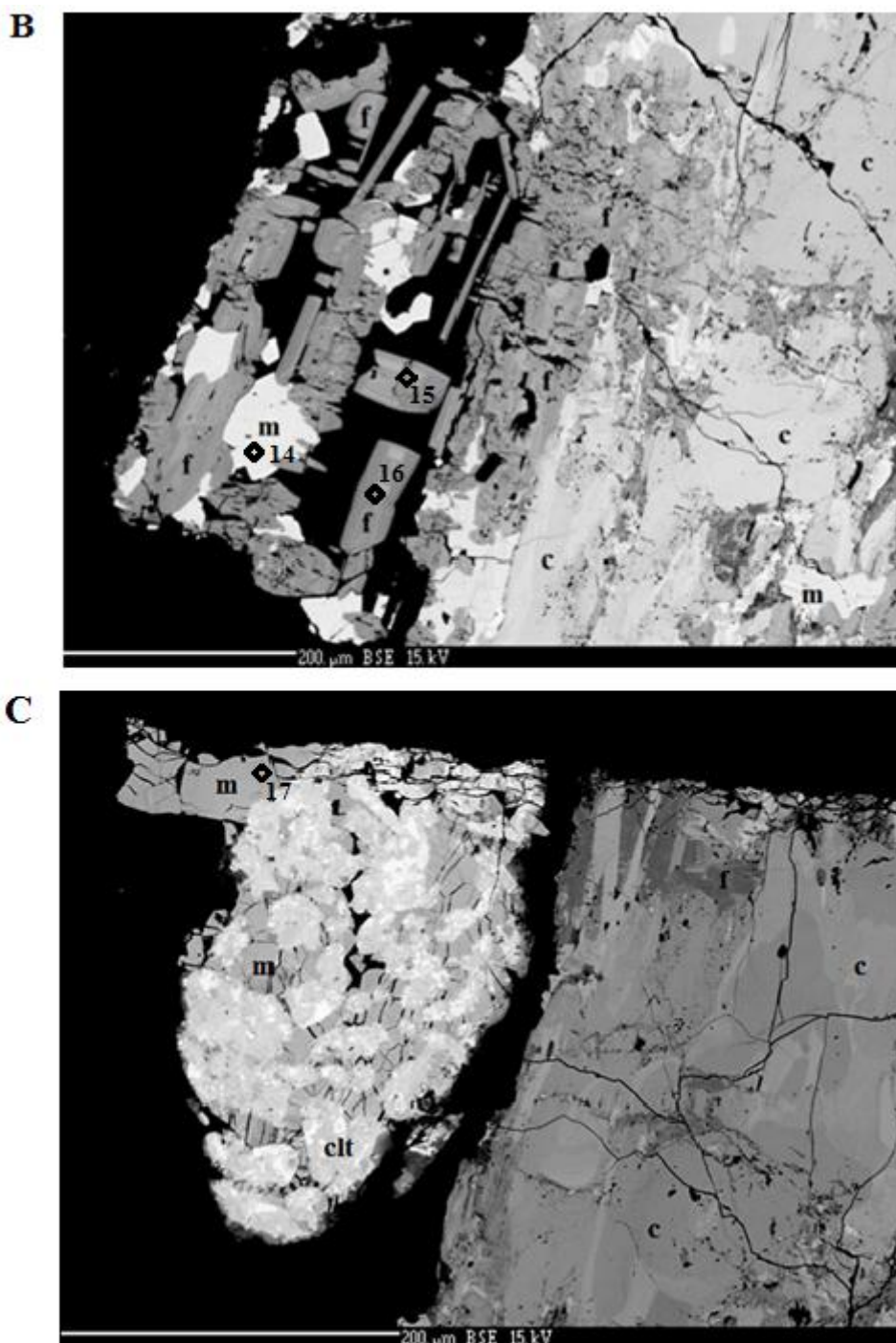
Na obr. 11b jsou patrné tabulkovité agregáty fersmitu, které po trhlinách zatlačují columbit. Nejmladším minerálem této asociace je mikrolit, vyskytující se v podobě izometrických automorfně omezených zrn, která vykazují výraznou oscilační zonalitu. Mikrolit narůstá v puklince jednak na starší oscilačně zonální columbit a jednak také na vývojově starší nepravidelně zonální fersmit, narostlý na columbit.

Vzorek 27 vykazuje odlišné texturní rysy Nb-Ta oxidů. Agregáty columbitu složené z nepravidelných zrn mají nevýraznou zonalitu, převažuje homogenní nebo hnízdovitá textura. Columbit je po trhlinách zatlačován, lemován nepravidelně zonálním fersmitem a dále oscilačně zonálními hypautomorfně omezenými izometrickými zrny mikrolitu. Agregáty fersmitu mohou být také sektorově oscilačně zonální, zatlačující nebo uzavírající reliktů columbitu. Oscilačně zonální mikrolit na trhlince (obr. 12a) se vůči tomuto typu fersmitu jeví jako stejně starý. Nejasné paragenetické postavení má texturně odlišný homogenní mikrolit uzavřený v agregátu sektorově oscilačně zonálního fersmitu.

Obr. 12a. Texturní rysy a asociace Nb-Ta oxidických mineralů na lokalitě Maršíkov I, vzorek 27, columbit- **c**, sekundární mikrolit- **m**, fersmit- **f**, body označené čísly odpovídají jednotlivým WDX analýzám, BSE (foto P. Gadas).



Obr. 12b, c. Texturní rysy a asociace Nb-Ta oxidických mineralů na lokalitě Maršíkov I, vzorek 27, columbit- **c**, sekundární mikrolit- **m**, fersmit- **f**, chlorit- **clt**, body označené čísly odpovídají jednotlivým WDX analýzám, BSE (foto P. Gadas).



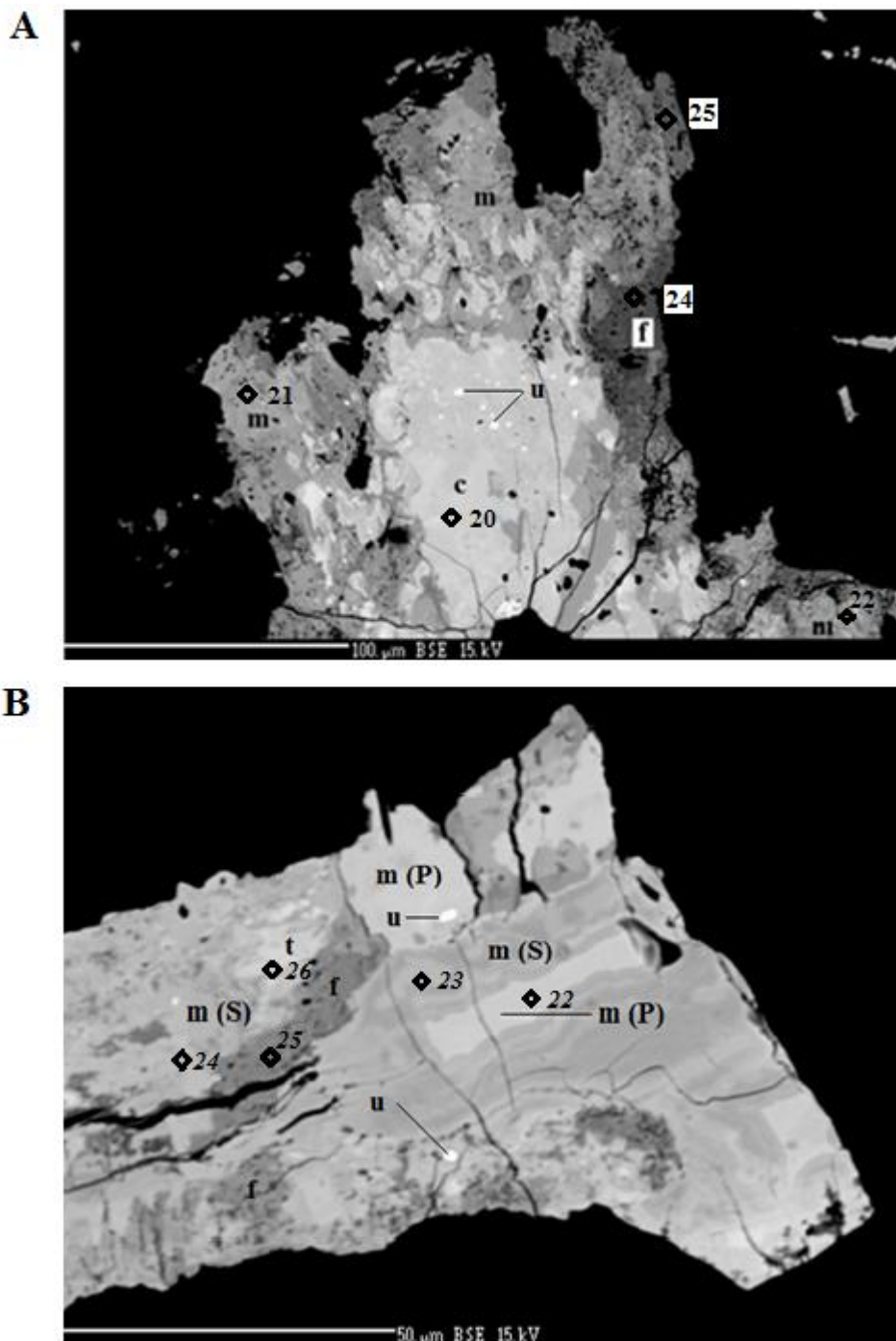
Na obr. 12b jsou patrné reliktů zrn nevýrazně zonálního až homogenního columbitu zatlačované agregáty hypautomorfně omezených izometrických téměř homogenních zrn mikrolitu, vyskytujících se v asociaci spolu s automorfně nebo také hypautomorfně omezenými průřezy tabulek nebo nepravidelných zrn nevýrazně sektorově oscilačně

zonálního fersmitu. Obr. 12c zachycuje agregát nevýrazně zonálního columbitu v asociaci se sekundárním fersmitem, který jej zřetelně zatlačuje. Asociaci doplňují téměř homogenní silně rozpukaná xenomorfně omezená zrna mikrolitu nacházející se v agregátu chloritu bohatém Th.

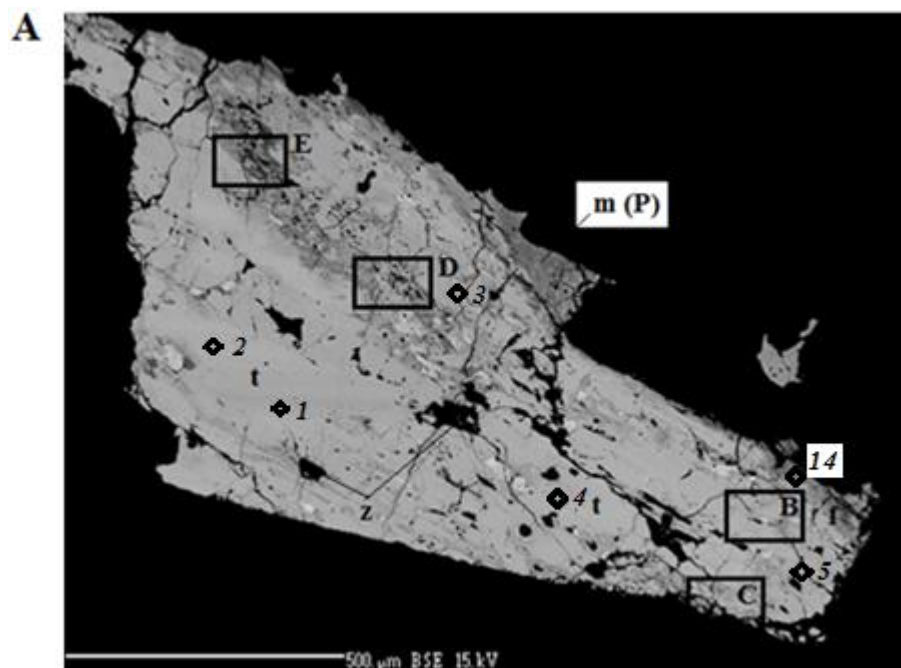
Vzorek 18 reprezentuje agregát homogenního primárního columbit-tantalitu (obr. 13a). V columbit-tantalitu jsou uzavřena xenomorfně omezená izometrická zrna uraninitu. Columbit je po trhlinách intenzivně rekrystalizován a zatlačován sekundárním a téměř homogenním mikrolitem a velmi nevýrazně zonálním až homogenním fersmitem.

Na obr. 13b jsou patrné pouze vzácné reliкty primárních Nb,Ta-oxidických minerálů, celá primární asociace je výrazně nahrazena sekundárním mikrolitem a fersmitem. Primární tantalit je zachován v podobě xenomorfně omezených zrn, která jsou téměř homogenní. Tantalit je podél trhlín zatlačován a místy zcela nahrazen sekundárním homogenním mikrolitem a téměř homogenním fersmitem. Primární uranový mikrolit, je zachován jako ojedinělé reliкty zrn, která jsou téměř homogenní. Většina primárního uranového mikrolitu je rekrystalizována a nahrazena sekundárním uranovým mikrolitem, který jej obklopuje a výrazně zatlačuje. Sekundární uranový mikrolit vykazuje nevýraznou oscilační zonalitu.

Obr. 13a, b. Texturní rysy a asociace Nb-Ta oxidických mineralů na lokalitě Maršíkov I, vzorek 18, columbit- **c**, sekundární mikrolit- **m**, fersmit- **f**, uraninit- **u**, pro obr. 13b- primární mikrolit- **m (P)**, sekundární mikrolit- **m (S)**, fersmit- **f**, uraninit- **u**, body označené čísly odpovídají jednotlivým WDX analýzám, BSE (foto P. Gadas).



Obr. 14a. Texturní rysy a asociace Nb-Ta oxidických mineralů na lokalitě Maršíkov I, vzorek 13, tantalit- **t**, primární mikrolit- **m (P)**, fersmit- **f**, zirkon- **z**, body označené čísly odpovídají jednotlivým WDX analýzám, BSE (foto P. Gadas).

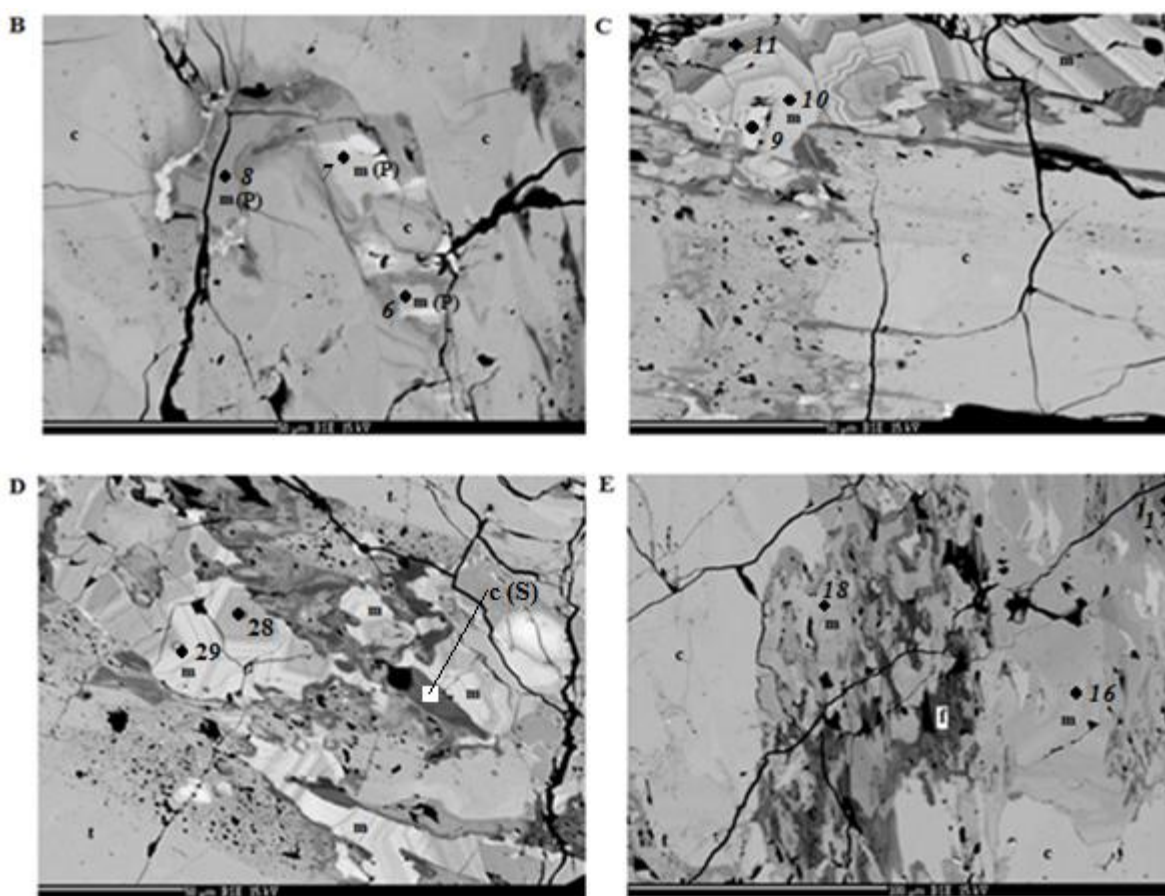


Vzorek 13 je tvořen hypautomorfně omezeným tabulkovitým průřezem columbit-tantalitu (obr. 14a), jenž vykazuje homogenní texturu a uzavírá v sobě okrouhlá rozpukaná xenomorfně omezená izometrická zrna zirkonu. Světlá xenomorfně omezená inkluze uraninitu je patrně také primární a je uzavřena v columbit-tantalitu. Spolu s tantalitem se vyskytuje primární uranový mikrolit v podobě xenomorfně omezeného relativně homogenního reliktu zrna.

Na obr. 14b jsou agregáty homogenního columbit-tantalitu doprovázeny reliktami hypautomorfně omezených zrn (nevýrazně zonálních až homogenních) primárního uranového mikrolitu, který je intenzivně zatlačován a po trhlinách pronikán sekundárním uranovým mikrolitem, který je patrný jako velmi nevýrazně zonální lemy okolo primárního mikrolitu. Homogenní columbit-tantalit je po trhlinách rozsáhle rekrystalizován. Nepatrné puklinky v individuích columbitu jsou vyplněny agregáty fersmitu složenými z drobných tabulek, které jsou homogenní. Jako pozdnější se jeví výrazně oscilačně zonální mikrolit vyskytující se v podobě hypautomorfně omezených zrn (obr. 14c, d). Sekundární mikrolit a fersmit je zatlačován sekundárním téměř homogenním columbitem, který je v uvedené asociaci nejmladším minerálem (obr. 14d). Hypautomorfně omezené zrno výrazně oscilačně zonálního

mikrolitu patrné z obr. 14c je postiženo deformací, která je mladší než krystalizace sekundárních Nb-Ta oxidických fází. Z obr. 14e je zřejmé, že columbit-tantalit je často téměř zcela rekrystalizován a je zachován pouze ve formě reliktů obklopených sekundárním mikrolitem a fersmitem, které jsou slabě zonální až homogenní.

Obr. 14b, c, d, e. Texturní rysy a asociace Nb-Ta oxidických mineralů na lokalitě Maršíkov I, vzorek 13, columbit- **c**, sekundární columbit- **c (S)**, tantalit- **t**, sekundární mikrolit- **m**, primární uranový mikrolit- **m (P)**, fersmit- **f**, body označené čísly odpovídají jednotlivým WDX analýzám, BSE (foto P. Gadas).



7.3 Skupina columbit-tantalitu

Majoritní prvky

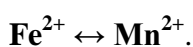
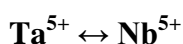
Majoritní prvky minerálů skupiny columbit-tantalitu jsou Ta, Nb a Fe, Mn. Velikosti poměrů $Ta/(Ta+Nb)$ a $Mn/(Mn+Fe)$ jsou variabilní a kolísají pro poměr $Ta/(Ta+Nb)$ v rozmezí 0,187-0,672 a pro $Mn/(Mn+Fe)$ v rozmezí 0,313-0,802.

Minoritní prvky

Obsah minoritních prvků v minerálech skupiny columbit-tantalitu je nízký a jejich studium umožnily pouze WDX analýzy. Celkový obsah minoritních prvků (W, Ti, Sn, U, Zr, Y, Sc, Sb, As, Bi, Mg, Pb, Zn, Ca, Na) kolísá v intervalu 0,039-0,181 (apfu).

Klasifikace, krystalochemie a geochemie

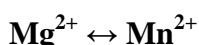
Minerály skupiny columbit-tantalitu vykazují široký rozsah chemického složení. Chemismus koncových členů kolísá pro jednotlivé vzorky. Z klasifikačních c-t diagramů (obr. 15a) je patrný široký rozsah frakcionace od columbitu-(Fe) až po tantalit-(Mn). Nejnižší stupeň frakcionace byl zjištěn ve vzorku 27 (columbit-(Fe)). Ve vzorcích 26 a 18 byl zaznamenán růst frakcionace do pole tantalitu-(Mn) a nejvyšší stupeň vykazuje vzorek 13 (obr. 15a). Vysoký stupeň frakcionace je dán nárůstem obsahů Mn a Ta. Tab. 2a-d ukazuje reprezentativní složení columbit-tantalitu pro jednotlivé vzorky. Velikosti poměrů $Ta/(Ta+Nb)$ a $Mn/(Mn+Fe)$ jsou variabilní (viz. tab. 2a-d, obr. 15a, b). Poměry $Ta/(Ta+Nb)$ a $Mn/(Mn+Fe)$ se zvyšují s rostoucí frakcionací od columbitu-(Fe) k tantalitu-(Mn). Oscilační zonalita columbit-tantalitu souvisí se změnou poměru $Ta/(Ta+Nb)$ a $Mn/(Mn+Fe)$ (obr. 15b), kdy světlejší zóny vykazují vyšší obsahy tantalu než tmavé zóny, naopak tmavé zóny jsou relativně obohacené titanem a minoritním hořčíkem. Krystalochemickými korelacemi byly zjištěny záporné závislosti mezi Ta a Nb a dále pak mezi Fe a Mn. Mechanismus jejich zastupování je cestou homovalentních substitucí (obr. 16a, b):



Nejhojnějším minoritním prvkem je titan, jehož obsahy v rámci jednotlivých vzorků jsou nízké (0,011-0,108 apfu), izomorfně zastupující v kationtové pozici B Nb a Ta. Studium

krystalochemických znaků columbit-tantalitu byla zjištěna negativní závislost mezi obsahem titanu a tantalu plus niobu (obr. 16c), podobně je záporná závislost také mezi titanem a manganem plus železem (obr. 16d).

Columbit-tantalit ze vzorku 13 má nepatrně zvýšené obsahy zirkonia (max. 0,022 apfu). Hodnoty W, Sn a U, popř. Zr vstupujících také do pozice B se pohybují téměř na hranici detekce. Obsahy Mg, vstupujícího do pozice A jsou nízké (max. 0,058 apfu). Byly zjištěny záporné závislosti mezi Mg a Mn (obr. 16e), dále pak pozitivní korelace mezi Mg a Fe (obr. 16f). Možným mechanismem vstupu Mg do pozice A se jeví homovalentní substituce:



Většina ostatních minoritních prvků vstupujících do struktury columbit-tantalitu se pohybuje na hranici detekce nebo pod její mezí. Jsou to např. Ca, Pb, Y, Sc, As, Sb aj. Z velmi nízkého obsahu minoritních prvků je patrné výrazné omezení možností krystalochemického a geochemického studia.

Z geochemického pohledu titan záporně koreluje s poměry Ta/(Ta+Nb) a Mn/(Mn+Fe) (obr. 17a, b). Byl také zjištěn záporný vztah Mg a Mn/(Mn+Fe) (obr. 17c). Studován byl také obsah fluoru a jeho vliv na stupeň frakcionace ve skupině columbit-tantalitu. Bylo zjištěno, že fluor pozitivně koreluje s poměry Ta/(Ta+Nb) a Mn/(Mn+Fe) a zvyšuje stupeň frakcionace ve skupině columbit-tantalitu (obr. 17d, e).

Tab. 2a. Výsledky WDX analýz (hm. %) minerálů skupiny columbit-tantalitu (vzorek 26, pozn. *kurzíva* označuje druhou sadu analýz), přepočet na 6 atomů kyslíku.

	1	2	3	31	32	33	34
Ta ₂ O ₅	57,78	54,02	45,02	49,66	52,97	44,67	57,87
Nb ₂ O ₅	23,83	27,89	35,27	30,93	28,32	34,71	24,06
TiO ₂	0,32	0,62	1,11	0,69	0,59	1,39	0,40
SnO ₂	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,02	0,08
UO ₂	0,09	0,06	0,06	0,11	0,02	0,06	0,06
ZrO ₂	0,26	0,07	0,09	0,14	0,09	0,09	0,11
Y ₂ O ₃	0,05	0,09	0,13	0,06	0,06	0,09	0,05
Sc ₂ O ₃	0,00	0,02	0,00	0,06	0,02	0,05	0,00
Sb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00
As ₂ O ₃	0,05	0,00	0,00				
Bi ₂ O ₃				0,11	0,00	0,00	0,01
FeO	6,83	6,02	9,09	6,86	7,34	9,55	7,43
MnO	9,25	10,54	7,91	9,99	9,17	7,48	8,46
MgO	0,26	0,18	0,33	0,18	0,25	0,36	0,40
Na ₂ O	0,00	0,03	0,01	0,00	0,04	0,01	0,03
F				0,23	0,20	0,15	0,28
SUMA	98,73	99,54	99,10	99,03	99,09	98,63	99,24
Ta	1,163	1,053	0,842	0,953	1,031	0,837	1,154
Nb	0,797	0,904	1,097	0,987	0,917	1,082	0,797
Ti	0,018	0,033	0,057	0,037	0,032	0,072	0,022
Sn	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,003
U	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	0,001	0,001
Zr	0,009	0,002	0,003	0,005	0,003	0,003	0,004
Y	0,002	0,003	0,005	0,002	0,002	0,004	0,002
Sc	0,000	0,001	0,000	0,003	0,001	0,003	0,000
Sb	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
As	0,002	0,000	0,000				
Bi				0,002	0,000	0,000	0,001
Fe	0,423	0,361	0,523	0,405	0,440	0,550	0,456
Mn	0,580	0,640	0,461	0,597	0,556	0,436	0,525
Mg	0,029	0,019	0,034	0,019	0,027	0,036	0,044
Na	0,000	0,004	0,002	0,000	0,006	0,002	0,004
F				0,050	0,046	0,032	0,064
CATSUM	3,024	3,023	3,027	3,012	3,016	3,027	3,013
Ta/(Ta+Nb)	0,593	0,538	0,434	0,491	0,529	0,436	0,591
Mn/(Mn+Fe)	0,578	0,639	0,469	0,596	0,558	0,442	0,535

Tab. 2b. Výsledky WDX analýz (hm. %) minerálů skupiny columbit-tantalitu (vzorek 27, pozn. *kurzíva* označuje druhou sadu analýz), přepočten na 6 atomů kyslíku.

	8	28	29	30
Ta ₂ O ₅	44,24	44,08	45,34	40,62
Nb ₂ O ₅	34,45	35,16	33,77	37,97
TiO ₂	2,07	1,94	1,64	2,14
SnO ₂	0,06	0,02	0,18	0,07
UO ₂	0,04	0,06	0,09	0,09
ZrO ₂	0,21	0,13	0,18	0,15
Y ₂ O ₃	0,06	0,06	0,09	0,09
Sc ₂ O ₃	0,03	0,00	0,00	0,02
Sb ₂ O ₃	0,00	0,03	0,18	0,00
FeO	10,60	10,53	9,33	11,71
MnO	6,28	6,39	7,68	5,27
MgO	0,46	0,45	0,35	0,58
PbO		0,00	0,10	0,00
ZnO		0,09	0,03	0,02
CaO		0,17	0,41	0,00
Na ₂ O	0,05	0,00	0,04	0,01
F		0,13	0,13	0,14
SUMA	98,55	99,24	99,54	98,88
Ta	0,825	0,815	0,845	0,741
Nb	1,068	1,081	1,047	1,152
Ti	0,107	0,099	0,085	0,108
Sn	0,002	0,001	0,006	0,002
U	0,001	0,001	0,001	0,001
Zr	0,008	0,004	0,006	0,005
Y	0,002	0,002	0,003	0,003
Sc	0,002	0,000	0,000	0,001
Sb	0,000	0,001	0,005	0,000
Fe	0,608	0,599	0,535	0,657
Mn	0,365	0,368	0,446	0,299
Mg	0,047	0,046	0,036	0,058
Pb		0,000	0,002	0,000
Zn		0,005	0,002	0,001
Ca		0,012	0,030	0,000
Na	0,007	0,000	0,005	0,002
F ⁻		0,028	0,028	0,030
CATSUM	3,042	3,034	3,054	3,030
Ta/(Ta+Nb)	0,436	0,430	0,447	0,391
Mn/(Mn+Fe)	0,375	0,381	0,455	0,313

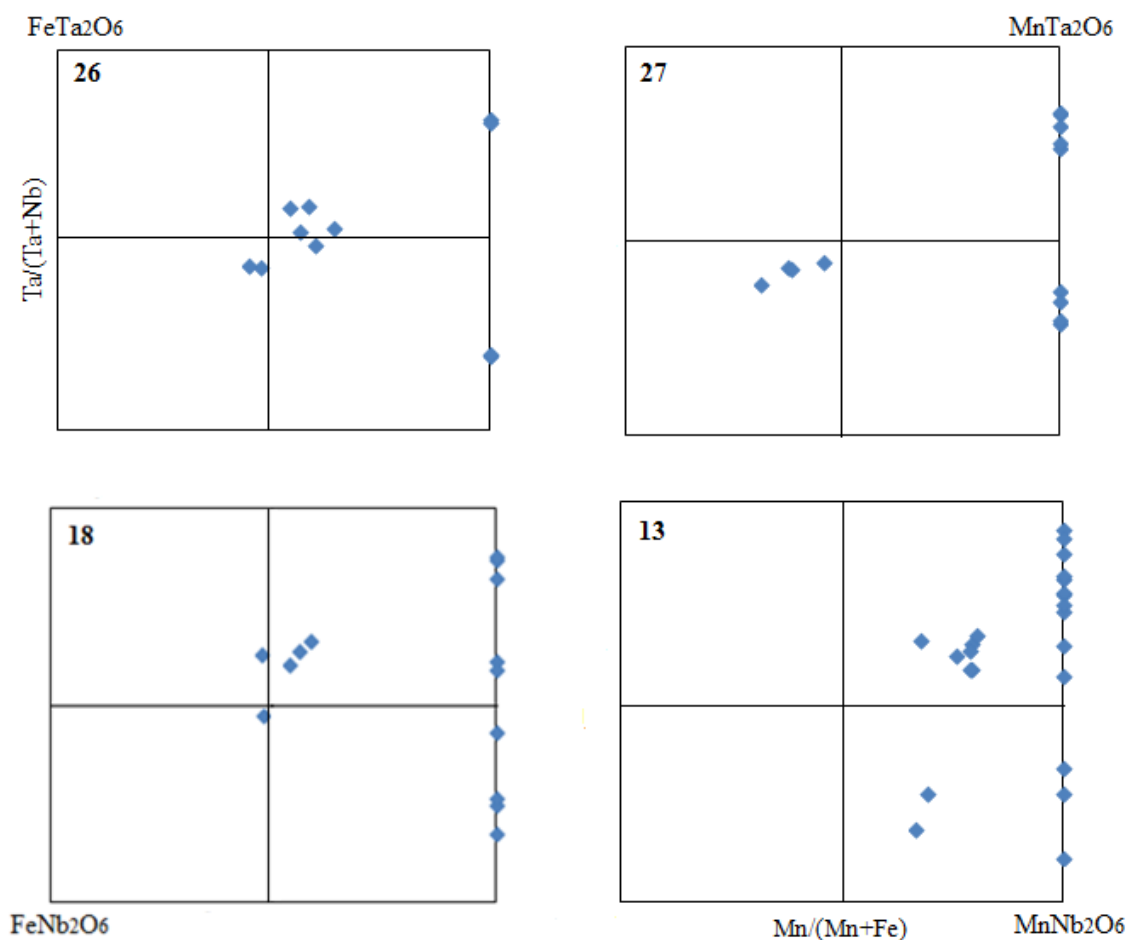
Tab. 2c. Výsledky WDX analýz (hm. %) minerálů skupiny columbit-tantalitu (vzorek 18, pozn. *kurzíva* označuje druhou sadu analýz), přepočet na 6 atomů kyslíku.

	20	19	20	21	26
Ta ₂ O ₅	61,35	60,49	59,88	48,52	57,73
Nb ₂ O ₅	18,79	20,59	21,34	32,46	23,13
TiO ₂	1,05	1,07	1,04	0,90	1,49
SnO ₂	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00
UO ₂	0,16	0,14	0,15	0,05	0,19
ZrO ₂	0,27	0,17	0,17	0,07	0,24
Y ₂ O ₃	0,02	0,06	0,07	0,11	0,12
Sc ₂ O ₃	0,06	0,07	0,03	0,01	0,04
Sb ₂ O ₃	0,02	0,01	0,01	0,00	0,06
FeO	6,55	7,13	8,24	8,79	7,35
MnO	9,03	8,81	7,34	7,85	8,31
MgO	0,14	0,16	0,28	0,34	0,22
PbO		0,03	0,02	0,07	0,00
Na ₂ O	0,02	0,03	0,05	0,02	0,03
F		0,25	0,27	0,23	0,27
SUMA	97,48	99,01	98,96	99,42	99,18
Ta	1,277	1,226	1,210	0,919	1,150
Nb	0,649	0,694	0,717	1,022	0,764
Ti	0,061	0,060	0,058	0,047	0,082
Sn	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000
U	0,003	0,002	0,002	0,001	0,003
Zr	0,010	0,006	0,006	0,002	0,008
Y	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
Sc	0,004	0,004	0,002	0,001	0,002
Sb	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002
Fe	0,419	0,444	0,512	0,512	0,449
Mn	0,585	0,556	0,462	0,463	0,514
Mg	0,016	0,018	0,031	0,035	0,024
Pb		0,001	0,000	0,001	0,000
Na	0,003	0,004	0,008	0,002	0,004
F		0,060	0,062	0,050	0,062
CATSUM	3,029	3,017	3,013	3,009	3,007
Ta/(Ta+Nb)	0,663	0,639	0,628	0,473	0,601
Mn/(Mn+Fe)	0,583	0,556	0,474	0,475	0,534

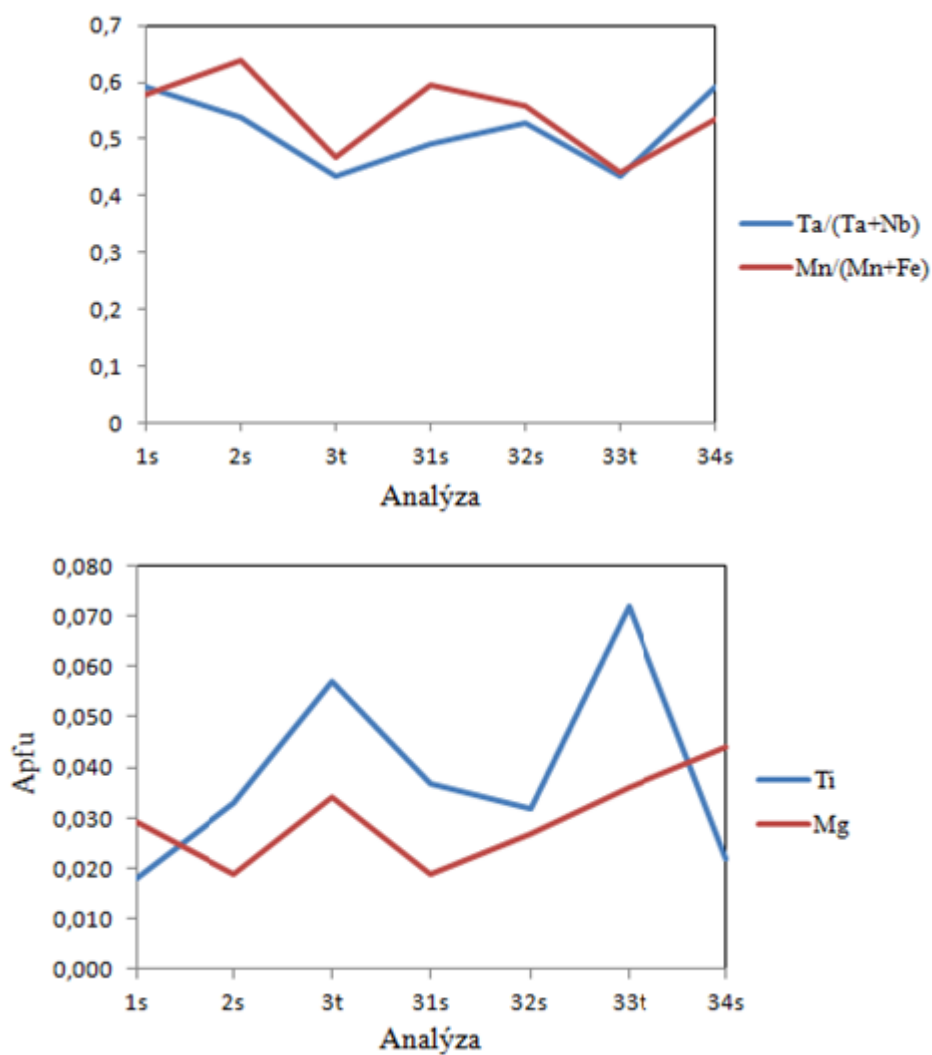
Tab. 2d. Výsledky WDX analýz (hm. %) minerálů skupiny columbit-tantalitu (vzorek 13, pozn. *kurzíva* označuje druhou sadu analýz), přepočet na 6 atomů kyslíku.

	26	27	1	2	3	4	5	12	13
WO ₃			0,00	0,06	0,12	0,00	0,03	0,13	0,14
Ta ₂ O ₅	62,30	55,89	60,22	56,62	59,32	63,36	62,13	21,85	30,76
Nb ₂ O ₅	20,26	23,91	21,01	24,06	22,81	18,64	19,69	57,06	49,18
TiO ₂	0,33	0,23	0,29	0,25	0,32	0,33	0,49	0,48	0,23
SnO ₂	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	0,02	0,02
UO ₂	0,09	0,49	0,58	0,56	0,03	0,04	0,07	0,01	0,02
ZrO ₂	0,22	0,43	0,61	0,56	0,18	0,29	0,19	0,33	0,00
Y ₂ O ₃	0,07	0,04	0,06	0,07	0,04	0,03	0,04	0,11	0,16
Sc ₂ O ₃	0,03	0,02	0,04	0,04	0,05	0,02	0,01	0,00	0,00
Sb ₂ O ₃	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,16
Bi ₂ O ₃			0,00	0,09	0,03	0,00	0,00	0,01	0,05
FeO	3,38	3,42	3,44	3,46	3,92	3,19	5,17	6,28	5,67
MnO	12,72	12,88	12,54	12,80	12,16	12,82	10,62	12,45	12,54
MgO	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,11	0,05	0,11
ZnO			0,07	0,00	0,07	0,00	0,01	0,07	0,00
CaO			0,37	0,02	0,00	0,00	0,32	0,02	0,00
Na ₂ O	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,04
F			0,31	0,29	0,32	0,32	0,32	0,07	0,06
SUMA	99,46	97,33	99,58	98,91	99,39	99,11	99,30	98,99	99,14
W			0,000	0,001	0,002	0,000	0,001	0,002	0,002
Ta	1,273	1,147	1,218	1,136	1,209	1,307	1,268	0,368	0,540
Nb	0,688	0,816	0,706	0,803	0,739	0,639	0,668	1,600	1,436
Ti	0,019	0,013	0,017	0,014	0,018	0,019	0,028	0,022	0,011
Sn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003	0,000	0,001
U	0,002	0,008	0,010	0,009	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000
Zr	0,008	0,016	0,022	0,020	0,006	0,011	0,007	0,010	0,000
Y	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001	0,002	0,004	0,005
Sc	0,002	0,001	0,003	0,003	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000
Sb	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004
Bi			0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
Fe	0,212	0,216	0,214	0,213	0,245	0,203	0,324	0,326	0,306
Mn	0,809	0,823	0,790	0,800	0,772	0,824	0,675	0,654	0,686
Mg	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,001	0,012	0,005	0,010
Zn			0,004	0,000	0,004	0,000	0,000	0,003	0,000
Ca			0,029	0,002	0,000	0,000	0,025	0,001	0,000
Na	0,004	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002	0,002	0,005
F ⁻			0,073	0,067	0,075	0,076	0,076	0,013	0,013
CATSUM	3,021	3,044	3,016	3,009	3,004	3,009	3,017	3,001	3,007
Ta/(Ta+Nb)	0,649	0,584	0,633	0,586	0,621	0,672	0,655	0,187	0,273
Mn/(Mn+Fe)	0,792	0,792	0,787	0,790	0,759	0,802	0,676	0,667	0,692

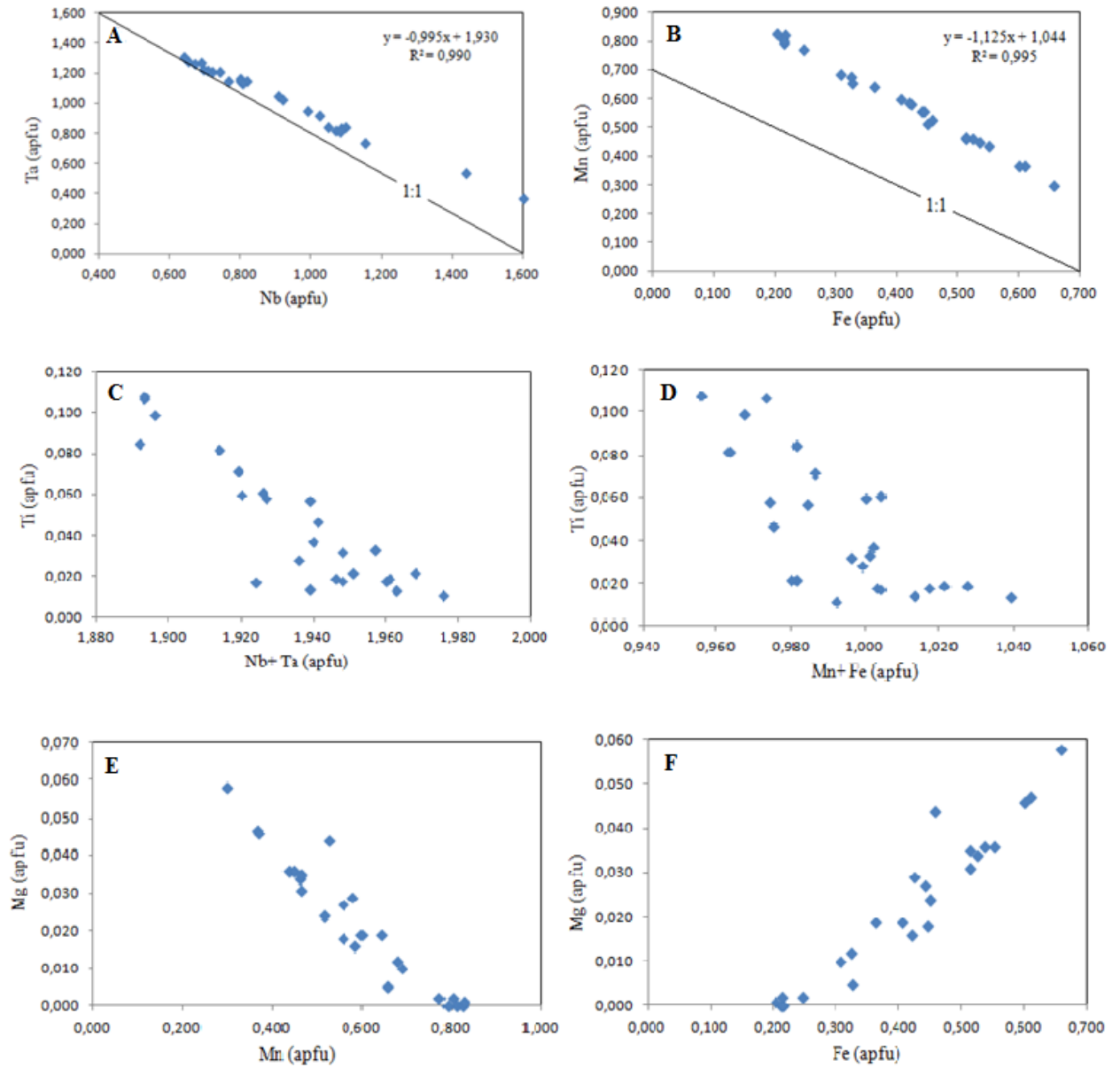
Obr. 15a. Klasifikační diagramy minerálů skupiny columbit-tantalitu pro vzorky 26, 27, 18 a 13, odrážející jejich poměry $Ta/(Ta+Nb)$ a $Mn/(Mn+Fe)$, zaznačen i mikrolit a fersmit pro $Mn/(Mn+Fe) = 1$.



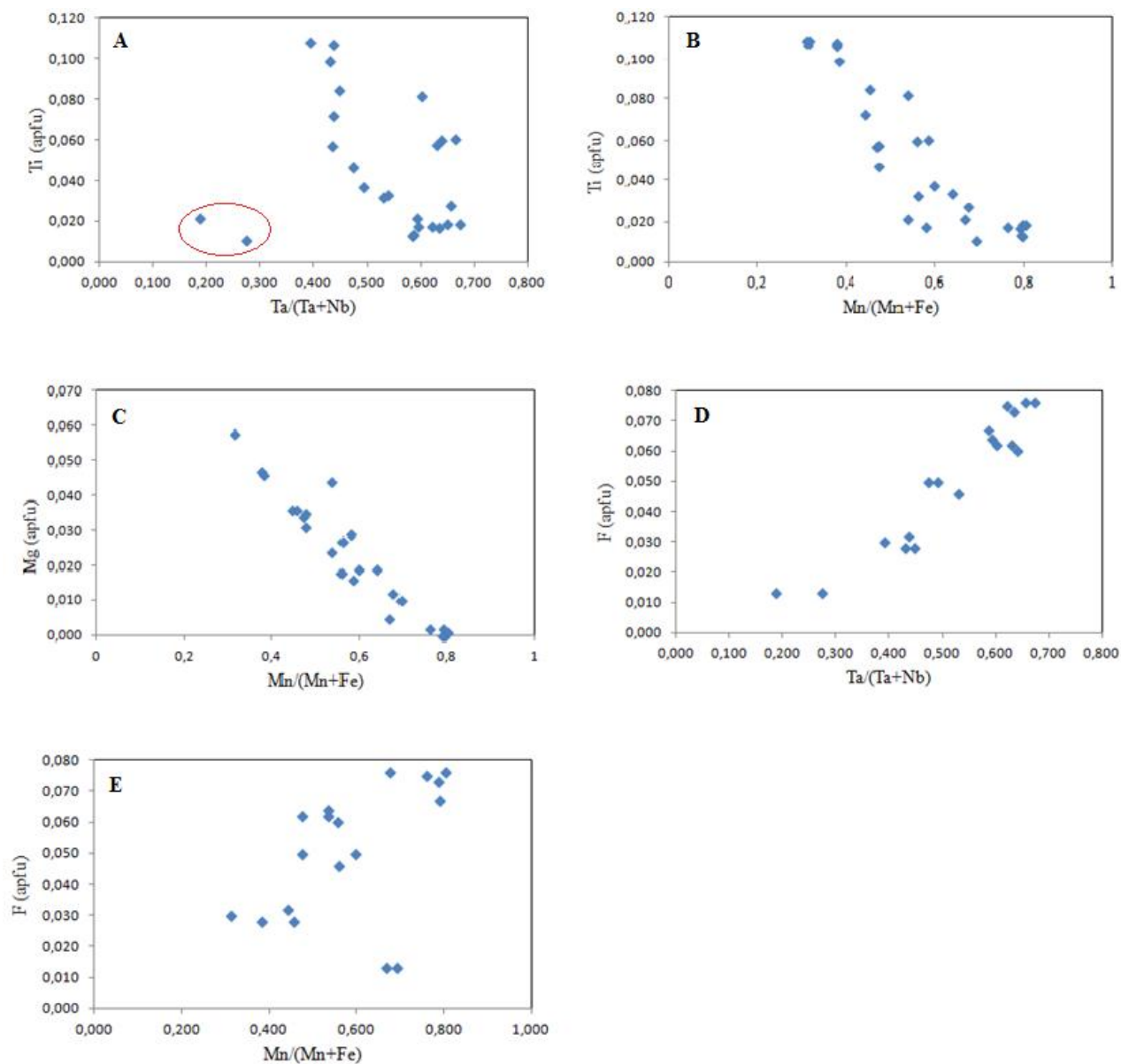
Obr. 15b. Oscilační zonalita columbit-tantalitu (vzorek 26), související se změnou poměru $Ta/(Ta+Nb)$ a $Mn/(Mn+Fe)$ a obsahu minoritních prvků titanu a hořčíku, pozn. s/t - světlá/tmavá zóna.



Obr. 16. Krystalochemické korelace pro columbit-tantalit: A- záporná korelace Ta vs. Nb, B- záporná korelace Mn vs. Fe, C- záporná korelace Ti vs. Ta+Nb, D- záporná korelace Ti vs. Mn+Fe, E- záporná korelace Mg vs. Mn, F- pozitivní korelace Mg vs. Fe.



Obr. 17. Geochemické korelace pro columbit-tantalit: A- záporná korelace Ti vs. Ta/(Ta+Nb) v červeném kruhu výrazně odchylené body reprezentují analýzy 12 a 13 sekundárního columbitu-(Fe) ve vzorku 13, B- záporná korelace Ti vs. Mn/(Mn+Fe), C- záporná korelace Mg vs. Mn/(Mn+Fe), D- pozitivní korelace F vs. Ta/(Ta+Nb), E- pozitivní korelace F vs. Mn/(Mn+Fe).



7.4 Uranový mikrolit

Primární uranový mikrolit byl vzácně zjištěn spolu s primárním columbit-tantalitem. Analýzou č. 22 byl detekován ve vzorku 18. Uranový mikrolit se vyskytuje v podobě hypautomorfně omezeného zrna vykazujícího homogenní texturu. Columbit-tantalit, který jej doprovází, vykazuje pouze nevýraznou až téměř homogenní texturu.

Ve vzorku 13 byl zjištěn také ve formě hypautomorfně omezených zrn (analýzy č. 6, 7, 8) v asociaci s homogenním columbit-tantalitem. Sekundární uranový mikrolit byl ojediněle zjištěn v zonálních lemech kolem primárního uranového mikrolitu ve vzorku 18 (analýza č. 23) a dále ve vzorku 13 (analýza č. 30).

Majoritní prvky

Dominantními prvky primárního i sekundárního mikrolitu jsou **Ta**, Nb, Ti, **Ca** a U, (Na).

Minoritní prvky

Obsah minoritních prvků (W, Si, Sn⁴⁺, Zr, Al, Mg) vstupujících do pozice B pro primární uranový mikrolit je nízký (0,016-0,022 apfu) a pro sekundární uranový mikrolit (0,023-0,082 apfu).

Obsah minoritních prvků (Th, Bi, Y, Sc, Fe, Mn, Pb) vstupujících do pozice A je relativně nízký pro primární mikrolit (0,060-0,094 apfu) a pro sekundární mikrolit (0,061-0,086 apfu).

Klasifikace, krystalochemie a geochemie

Minerály pyrochlorové superskupiny mají obecný vzorec $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$ (Atencio et al. 2010). Mikrolit náleží do skupiny mikrolitu. Kromě hlavních prvků (Ta, Ca) do různých pozic vstupuje velké množství nejružnějších minoritních prvků. Klasifikačně je mikrolit zaznačen v c-t diagramech (pro $Mn/(Mn+Fe) = 1$) na obr. 15a. Reprezentativní výsledky WDX analýz se nachází v tab. 3a-d. Chemismus mikrolitu je znázorněn v ternárních klasifikačních diagramech pro koncové členy složení pozic A a B (obr. 18).

Strukturní pozice B je obsazena dominantně pětivalentními kationty. Primární uranový mikrolit obsahuje Ta (0,802-1,137 apfu), Nb (0,337-0,511 apfu) a Ti (0,522-0,683 apfu).

Sekundární uranový mikrolit v pozici B obsahuje Ta (max. 0,762 apfu), Nb (max. 0,526 apfu) a Ti (max. 0,765 apfu). Vzhledem k malému počtu analýz jsou výsledky krystalochemického studia omezené. Poměr Ta/(Ta+Nb) nabývá hodnot pro primární mikrolit 0,611-0,771.

Sekundární mikrolit vykazuje mírně snížené hodnoty (max. 0,592). Byly zjištěny záporné korelace mezi Ta a Nb, Ti a Ta plus Nb (obr. 19a, b). Kromě titanu vstupujícího do této pozice jsou obsahy dalších prvků nízké. Téměř na hranici detekce se nachází např. W, Si, Sn⁴⁺, Zr aj.

V pozici A (primární mikrolit) se nachází Ca (0,986-1,167 apfu) a U (0,399-0,455 apfu). Pozice A (sekundární mikrolit) je obsazena Ca (max. 1,106 apfu) a U (max. 0,440 apfu). Byla zjištěna nevýrazná negativní korelace U a Ca. Primární mikrolit bohatý uranem vykazuje vysoké obsahy sodíku (0,185-0,402 apfu), zatímco sekundární uranový mikrolit má obsahy sodíku na hranici detekce. Do pozice A je předpoklad, že vstupují další kationty, jejichž hodnoty jsou blízké meze detekce (např. Th, Sc, Y, Bi, Pb, Fe²⁺, Mn aj.). Jestliže optimální suma všech kationtů vstupujících do pozice A je blízká 2, potom je zřejmé, že pozice A studovaných primárních a sekundárních uranových mikrolitů není zcela obsazena a část pozice je vakantní. Míra vakance v pozici A u primárního uranového mikrolitu dosahuje max. 9% (0,18 apfu), zatímco u sekundárního uranového mikrolitu až 37% (0,752 apfu). Byla zjištěna záporná závislost mezi $Ca + A_{\square}$ a $U + Na$ (obr. 19 c).

Ve vedlejším množství byl zjištěn F (pro primární mikrolit: 0,110-0,136 apfu a pro sekundární mikrolit: 0,135-0,172 apfu). Fluor vstupuje různou měrou v minerálech pyrochlorové superskupiny do pozic X a Y substitucí za O. Byla zjištěna pozitivní závislost mezi fluorem a sumou Ta+Nb u primárního uranového mikrolitu, negativní je naopak vztah fluoru s titanem. Tyto údaje jsou však pouze orientační z důvodu omezeného množství dat. Byl studován také vztah fluoru s A-kationty. Byla zjištěna záporná korelace mezi F a $U + Na$ (obr. 19d), naopak pozitivní je vztah mezi F a $Ca + \square$ (obr. 19e). Přes uvedené korelace se z důvodu omezeného množství analýz nepodařilo nalézt substituční mechanismus uranového mikrolitu.

Dále bylo zjištěno, že s rostoucí frakcionací v uranovém mikrolitu (primárním i sekundárním) klesá obsah Ti (obr. 20a). Vliv fluoru na frakcionaci není zcela jasný. U primárního mikrolitu je patrný trend růstu frakcionace, pro sekundární mikrolit je nedostatek dat (obr. 20b). Bylo zjištěno, že s rostoucí frakcionací jak v primárním, tak i sekundárním uranovém mikrolitu klesá obsah Ti a U (obr. 20c). Obsah minoritních prvků vstupujících do pozic A, B je nízký a není patrný žádný trend jejich obohacení nebo ochuzení v mikrolitech v součinnosti s fluorem, frakcionací.

Podle současné platné klasifikace minerálů pyrochlorové superskupiny (Atencio et al. 2010) lze studované mikrolity označit za oxycalciummikrolit („bohatý uranem“).

Tab. 3a. Reprezentativní chemické složení mikrolitu (WDX analýza - 4, 5) a fersmitu (WDX - 6, 7), vzorek 26. Normalizace na $\sum (Ta, Nb, Ti, Si, W) = 2$.

	4	5	6	7
WO ₃	0,00	0,00	0,01	0,08
Ta ₂ O ₅	60,85	63,89	24,16	25,02
Nb ₂ O ₅	7,91	8,77	58,96	58,01
TiO ₂	3,45	4,15	0,65	0,66
SnO ₂	0,16	0,02	0,01	0,00
SiO ₂	3,76	1,02	0,00	0,02
UO ₂	0,08	0,73	0,03	0,00
ZrO ₂	0,56	0,16	0,00	0,00
Bi ₂ O ₃	0,05	0,11	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,03	0,02	0,17	0,17
Sc ₂ O ₃	0,11	0,02	0,03	0,01
Al ₂ O ₃	0,24	0,07	0,02	0,00
As ₂ O ₃	0,05	0,04	0,01	0,01
FeO	0,53	0,29	0,01	0,04
MnO	0,12	0,36	0,14	0,16
CaO	18,16	18,35	15,92	15,83
Na ₂ O	0,55	0,22	0,02	0,00
F	1,59	1,55	0,35	0,34
SUMA	98,20	99,77	100,48	100,35
W	0,000	0,000	0,000	0,001
Ta	1,250	1,364	0,390	0,405
Nb	0,270	0,311	1,581	1,562
Ti	0,196	0,245	0,029	0,030
Si	0,284	0,080	0,000	0,001
$\sum(Ta+Nb+Ti+Si+W)$	2,000	2,000	2,000	1,999
Sn	0,005	0,000	0,000	0,000
U	0,001	0,013	0,000	0,000
Zr	0,021	0,006	0,000	0,000
Bi	0,001	0,002	0,000	0,000
Y	0,001	0,001	0,005	0,005
Sc	0,007	0,002	0,002	0,001
Al	0,021	0,006	0,001	0,000
As	0,003	0,002	0,000	0,001
Fe	0,034	0,020	0,000	0,002
Mn	0,008	0,024	0,007	0,008
Ca	1,470	1,543	1,012	1,010
Na	0,081	0,033	0,002	0,000
F	0,381	0,384	0,065	0,064
O ²⁻	6,227	6,312	5,993	5,984
CATSUM	3,653	3,652	3,029	3,026
ANSUM	6,607	6,696	6,059	6,048
Ta/(Ta+Nb)	0,822	0,814	0,198	0,206
$\sum A$ - kationtů	1,606	1,640	1,028	1,027

Tab. 3b. Reprezentativní chemické složení mikrolitu (WDX - 11, 12, 13, 14, 17) a fersmitu (WDX - 9, 10, 15, 16), vzorek 27. Normalizace na $\sum (\text{Ta, Nb, Ti, Si}) = 2$.

	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Ta ₂ O ₅	40,81	33,64	63,84	60,01	63,01	63,55	38,29	34,43	62,49
Nb ₂ O ₅	41,51	49,88	7,85	12,64	12,42	7,79	43,29	48,97	9,47
TiO ₂	2,61	1,12	3,21	3,55	2,43	3,07	2,69	1,12	3,55
SnO ₂	0,00	0,00	0,04	0,02	0,04	0,00	0,03	0,04	0,05
SiO ₂	0,07	0,01	2,27	0,72	0,11	2,18	0,02	0,00	1,26
UO ₂	0,08	0,00	0,24	0,24	0,21	0,13	0,08	0,00	0,55
ZrO ₂	0,03	0,01	0,16	0,18	0,04	0,23	0,03	0,00	0,19
Bi ₂ O ₃	0,00	0,03	0,00	0,02	0,03	0,04	0,01	0,01	0,06
Y ₂ O ₃	0,16	0,13	0,05	0,10	0,06	0,02	0,10	0,13	0,05
Sc ₂ O ₃	0,03	0,04	0,06	0,02	0,03	0,04	0,06	0,00	0,06
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,19	0,05	0,02	0,18	0,00	0,00	0,14
Sb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,11	0,01	0,00
Nd ₂ O ₃	0,00	0,14	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,07
FeO	0,09	0,05	0,59	0,23	0,12	0,81	0,85	0,94	0,59
MnO	0,05	0,11	0,24	0,43	0,34	0,15	0,09	0,08	0,29
CaO	15,14	15,47	17,98	18,30	17,89	18,39	15,26	15,27	18,29
PbO	0,00	0,07	0,00	0,02	0,01	0,03	0,04	0,00	0,00
Na ₂ O	0,02	0,02	0,44	0,41	0,29	0,39	0,02	0,02	0,39
F	0,47	0,37	1,73	1,48	1,28	1,65	0,46	0,39	1,74
SUMA	101,07	101,09	98,89	98,44	98,34	98,68	101,43	101,41	99,24
Ta	0,696	0,562	1,357	1,284	1,388	1,367	0,650	0,579	1,348
Nb	1,177	1,386	0,277	0,450	0,455	0,278	1,222	1,369	0,340
Ti	0,123	0,052	0,189	0,210	0,148	0,182	0,126	0,052	0,212
Si	0,004	0,001	0,177	0,057	0,009	0,172	0,001	0,000	0,100
$\sum(\text{Ta+Nb+Ti+Si})$	2,000	2,001	2,000	2,001	2,000	1,999	1,999	2,000	2,000
Sn	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,002
U	0,001	0,000	0,004	0,004	0,004	0,002	0,001	0,000	0,010
Zr	0,001	0,000	0,006	0,007	0,002	0,009	0,001	0,000	0,007
Bi	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001
Y	0,005	0,004	0,002	0,005	0,002	0,002	0,003	0,004	0,002
Sc	0,001	0,002	0,004	0,002	0,002	0,003	0,003	0,000	0,004
Al	0,000	0,000	0,018	0,004	0,002	0,017	0,000	0,000	0,013
Sb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000
Nd	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002
Fe	0,005	0,003	0,039	0,015	0,008	0,053	0,044	0,049	0,039
Mn	0,003	0,005	0,016	0,028	0,023	0,010	0,005	0,004	0,019
Ca	1,017	1,018	1,505	1,543	1,553	1,558	1,021	1,012	1,555
Pb	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000
Na	0,002	0,002	0,067	0,063	0,046	0,060	0,003	0,002	0,061
F ⁻	0,092	0,071	0,428	0,368	0,329	0,413	0,090	0,077	0,436
O ²⁻	5,934	5,988	6,266	6,353	6,390	6,334	5,987	6,014	6,361
CATSUM	3,035	3,040	3,662	3,676	3,644	3,716	3,085	3,072	3,715
ANSUM	6,026	6,059	6,694	6,719	6,719	6,747	6,077	6,092	6,798
Ta/(Ta+Nb)	0,372	0,289	0,827	0,740	0,753	0,831	0,347	0,297	0,799
\sum A- kationtů	1,034	1,039	1,637	1,663	1,639	1,691	1,084	1,071	1,693

Tab. 3c. Reprezentativní chemické složení mikrolitu (WDX - 21, 22, 22 - U-Mic (primární), 23 - U-Mic (sekundární), 24) a fersmitu (WDX - 24, 25, 25, 27), vzorek 18. Normalizace na $\Sigma (\text{Ta, Nb, Ti, Si, W}) = 2$.

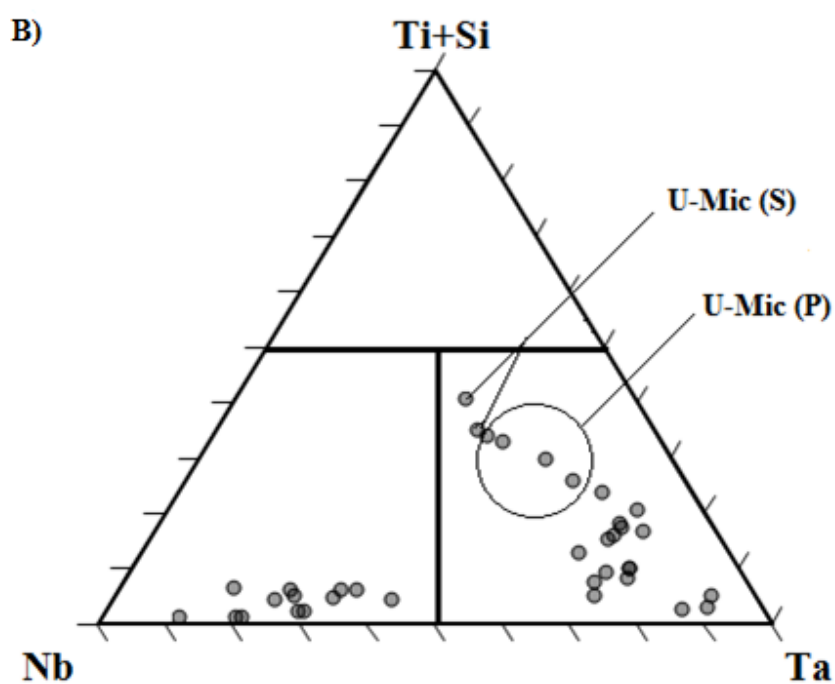
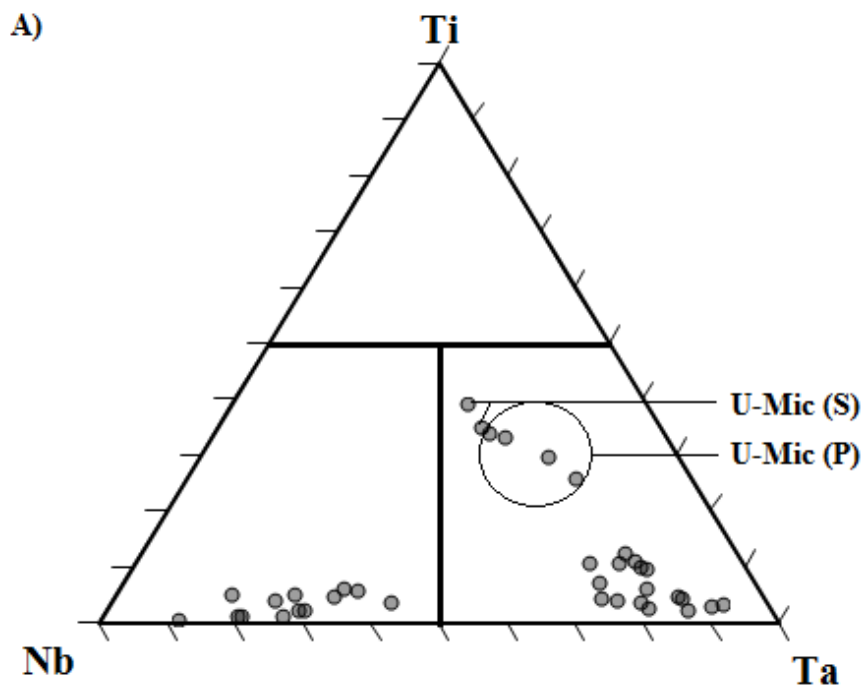
	21	22	24	25	22	23	24	25	27
WO ₃	0,04	0,00	0,11	0,01	0,18	0,28	0,00	0,04	0,02
Ta ₂ O ₅	64,17	64,28	28,64	25,93	35,32	33,33	65,81	20,61	45,21
Nb ₂ O ₅	5,87	5,58	52,03	43,04	13,55	13,84	8,78	58,03	36,13
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,04	0,18					
TiO ₂	1,57	1,32	1,80	0,51	10,88	11,17	2,04	2,38	1,63
SnO ₂	0,01	0,07	0,00	0,00	0,08	0,01	0,06	0,13	0,00
SiO ₂	3,11	4,33	0,13	1,43	0,00	0,00	1,01	0,54	0,16
UO ₂	0,15	0,11	0,07	0,26	21,93	23,41	1,09	0,17	0,15
ZrO ₂	0,34	0,47	0,06	0,00	0,00	0,07	0,29	0,09	0,00
ThO ₂	0,02	0,00	0,04	0,01	0,18	0,17	0,01	0,00	0,04
Bi ₂ O ₃	0,00	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,14	0,00
Y ₂ O ₃	0,01	0,00	0,16	0,15	0,04	0,04	0,00	0,17	0,14
Sc ₂ O ₃	0,11	0,05	0,05	0,00	0,00	0,05	0,06	0,00	0,02
Al ₂ O ₃	0,36	0,57	0,02	0,42	0,09	0,07	0,14	0,05	0,00
Ce ₂ O ₃	0,02	0,04	0,00	0,41					
Nd ₂ O ₃	0,05	0,00	0,01	0,15					
FeO	1,08	1,14	0,26	1,81	0,39	0,23	1,06	0,53	0,23
MnO	0,19	0,20	0,15	0,33	0,09	0,22	0,14	0,05	0,14
CaO	17,65	17,03	15,59	12,03	13,05	8,24	13,34	15,35	13,73
PbO	0,00	0,00	0,00	0,07	0,85	0,92	0,14	0,10	0,00
Na ₂ O	0,36	0,48	0,00	0,00	1,14	0,06	0,32	0,00	0,00
K ₂ O	0,04	0,03	0,01	0,19					
F	1,52	1,43	0,37	0,34	0,45	0,51	1,32	0,37	0,55
SUMA	96,67	97,15	99,50	87,26	98,29	92,62	95,61	98,75	98,15
W	0,001	0,000	0,002	0,000	0,004	0,006	0,000	0,001	0,000
Ta	1,430	1,381	0,479	0,498	0,802	0,762	1,467	0,328	0,819
Nb	0,217	0,199	1,458	1,374	0,511	0,526	0,325	1,535	1,088
Ti	0,087	0,078	0,084	0,027	0,683	0,706	0,125	0,105	0,082
Si	0,255	0,342	0,008	0,101	0,000	0,000	0,083	0,031	0,011
$\Sigma(\text{Ta+Nb+Ti+Si+W})$	1,990	2,000	2,031	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
P	0,000	0,000	0,002	0,010					
Sn	0,000	0,002	0,000	0,000	0,003	0,000	0,002	0,003	0,000
U	0,003	0,002	0,001	0,004	0,407	0,438	0,020	0,002	0,002
Zr	0,014	0,018	0,002	0,000	0,000	0,003	0,012	0,003	0,000
Th	0,000	0,000	0,001	0,000	0,003	0,003	0,000	0,000	0,001
Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000
Y	0,001	0,000	0,005	0,005	0,002	0,002	0,000	0,005	0,005
Sc	0,008	0,003	0,003	0,000	0,000	0,003	0,004	0,000	0,001
Al	0,034	0,053	0,001	0,035	0,009	0,007	0,013	0,003	0,000
Ce	0,001	0,001	0,000	0,011					
Nd	0,001	0,000	0,000	0,004					
Fe	0,074	0,075	0,014	0,107	0,028	0,016	0,073	0,026	0,013
Mn	0,013	0,014	0,008	0,020	0,006	0,016	0,010	0,003	0,008
Ca	1,550	1,440	1,035	0,910	1,167	0,742	1,171	0,962	0,980
Pb	0,000	0,000	0,000	0,001	0,019	0,021	0,003	0,002	0,000
Na	0,057	0,074	0,000	0,000	0,185	0,010	0,051	0,000	0,000
K	0,004	0,003	0,000	0,017					
F	0,394	0,357	0,071	0,075	0,118	0,135	0,342	0,068	0,117
O ²⁻	6,403	6,318	6,003	6,068	6,671	6,296	6,101	5,919	5,913
CATSUM	3,750	3,685	3,103	3,124	3,831	3,261	3,359	3,011	3,010
ANSUM	6,798	6,675	6,075	6,143	6,880	6,431	6,443	5,987	6,029
Ta/(Ta+Nb)	0,868	0,874	0,247	0,266	0,611	0,592	0,819	0,176	0,429
Σ A- kationtů	1,711	1,612	1,068	1,065	1,819	1,248	1,332	1,002	1,010

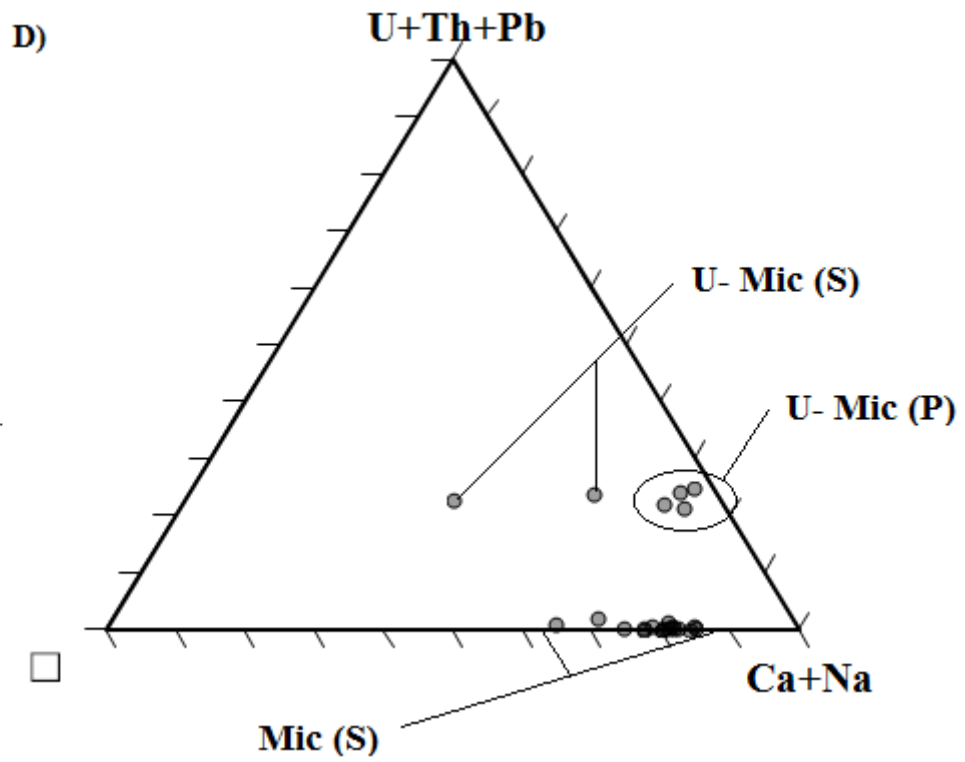
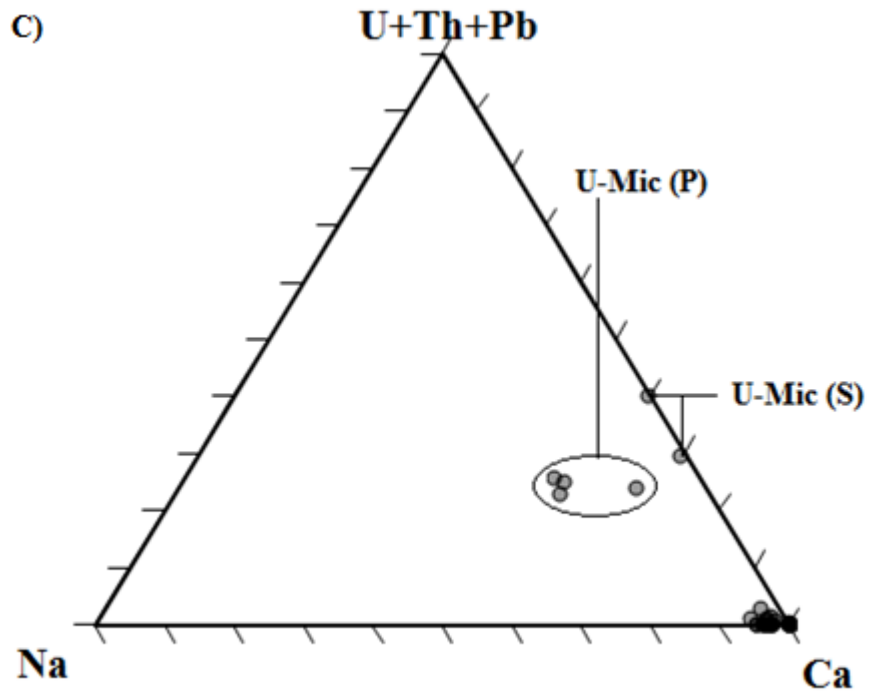
Tab. 3d. Reprezentativní chemické složení mikrolitu (WDX - 28, 29, 9, 10, 11, 16, 18, U-Mic (primární) - 6, 7, 8, U-Mic (sekundární) - 30) a fersmitu (WDX - 14, 15, 17), vzorek 13. Normalizace na $\sum (Ta, Nb, Ti, Si, W) = 2$.

	28	29	30	6	7	8	9
WO ₃	0,01	0,01	0,40	0,16	0,19	0,24	0,00
Ta ₂ O ₅	64,97	71,29	28,52	42,04	47,22	36,66	73,64
Nb ₂ O ₅	9,19	6,10	12,98	9,45	8,42	12,23	3,29
TiO ₂	1,23	0,74	11,74	9,03	7,83	10,36	1,12
SnO ₂	0,03	0,05	0,04	0,15	0,00	0,05	0,02
SiO ₂	1,17	0,13	0,54	0,00	0,00	0,00	0,39
UO ₂	0,71	1,09	22,83	23,03	20,25	23,18	1,92
ZrO ₂	0,17	0,00	0,01	0,00	0,06	0,04	0,09
ThO ₂	0,03	0,03	0,06	0,18	0,16	0,22	0,01
Bi ₂ O ₃	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03
Y ₂ O ₃	0,03	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,01	0,00	0,04	0,07	0,05
Al ₂ O ₃	0,06	0,01	0,12	0,12	0,12	0,11	0,06
Sb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,05	0,01	0,00	0,25	0,00
FeO	0,57	0,21	0,58	0,44	0,41	0,43	0,31
MnO	2,04	1,39	0,29	0,43	0,45	0,48	0,97
CaO	15,21	15,39	11,92	10,37	10,56	10,81	13,59
MgO	0,02	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,09	0,07	0,85	0,87	0,75	0,83	0,12
Na ₂ O	0,32	0,19	0,11	2,34	2,28	2,18	0,26
F	1,07	0,92	0,63	0,44	0,49	0,41	0,88
SUMA	96,93	97,67	91,79	99,08	99,25	98,55	96,75
W	0,000	0,000	0,009	0,004	0,004	0,005	0,000
Ta	1,477	1,698	0,672	1,015	1,137	0,854	1,761
Nb	0,348	0,242	0,508	0,379	0,337	0,474	0,131
Ti	0,077	0,049	0,765	0,603	0,522	0,667	0,074
Si	0,098	0,011	0,047	0,000	0,000	0,000	0,034
$\sum(Ta+Nb+Ti+Si+W)$	2,000	2,000	2,001	2,001	2,000	2,000	2,000
Sn	0,001	0,002	0,001	0,006	0,000	0,002	0,001
U	0,013	0,021	0,440	0,455	0,399	0,442	0,037
Zr	0,007	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002	0,004
Th	0,000	0,001	0,001	0,004	0,003	0,004	0,000
Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Y	0,001	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
Sc	0,000	0,000	0,001	0,000	0,003	0,005	0,004
Al	0,006	0,001	0,012	0,012	0,013	0,011	0,006
Sb	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,009	0,000
Fe	0,040	0,015	0,042	0,033	0,030	0,031	0,022
Mn	0,145	0,103	0,021	0,032	0,034	0,035	0,072
Ca	1,363	1,443	1,106	0,986	1,001	0,992	1,280
Mg	0,003	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,002	0,002	0,020	0,021	0,018	0,019	0,003
Na	0,052	0,033	0,019	0,402	0,392	0,362	0,044
F ⁻	0,284	0,254	0,172	0,123	0,136	0,110	0,244
O ²⁻	6,408	6,486	6,647	6,853	6,789	6,806	6,325
CATSUM	3,633	3,623	3,680	3,952	3,897	3,914	3,474
ANSUM	6,691	6,740	6,819	6,976	6,925	6,916	6,569
Ta/(Ta+Nb)	0,809	0,875	0,569	0,728	0,771	0,643	0,931
Mn/(Mn+Fe)	0,784	0,873	0,333	0,492	0,531	0,530	0,766
$\sum A^-$ kationtů	1,618	1,650	1,653	1,933	1,881	1,899	1,463

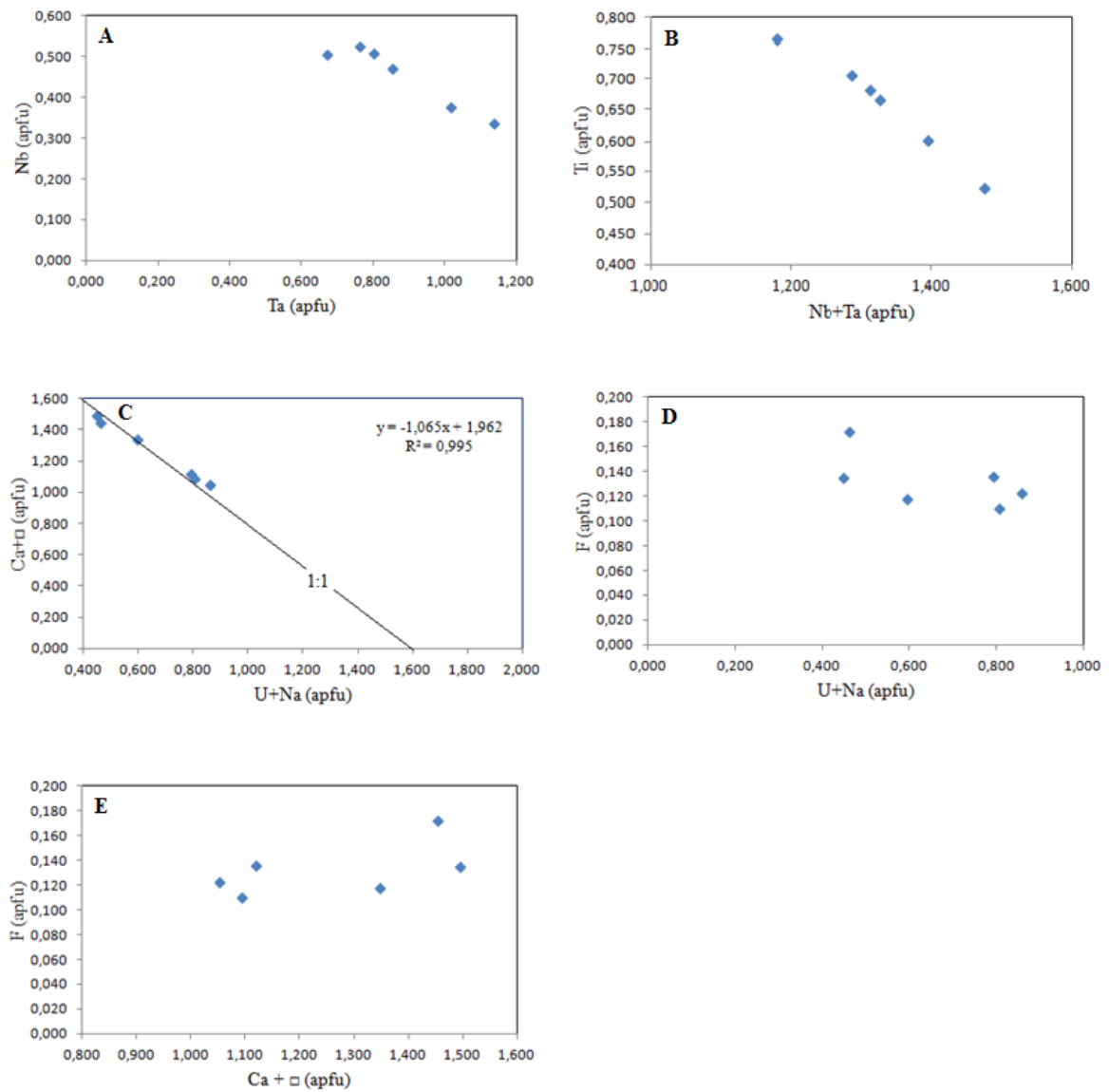
	10	11	14	15	16	17	18
WO ₃	0,00	0,04	0,04	1,25	0,00	0,00	0,02
Ta ₂ O ₅	73,97	63,49	37,59	14,33	66,14	31,71	63,45
Nb ₂ O ₅	4,21	10,96	44,38	66,78	8,88	49,90	12,93
TiO ₂	1,02	1,38	2,10	0,45	0,93	2,39	1,46
SnO ₂	0,19	0,15	0,06	0,00	0,01	0,03	0,01
SiO ₂	0,00	1,36	0,02	0,16	1,87	0,03	0,23
UO ₂	0,33	0,19	0,02	0,00	0,17	0,06	0,14
ZrO ₂	0,12	0,18	0,00	0,01	0,07	0,00	0,09
ThO ₂	0,00	0,09	0,02	0,00	0,07	0,00	0,01
Bi ₂ O ₃	0,00	0,00	0,06	0,02	0,00	0,11	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,05	0,19	0,00	0,07	0,00
Sc ₂ O ₃	0,00	0,05	0,07	0,01	0,01	0,04	0,02
Al ₂ O ₃	0,00	0,17	0,00	0,01	0,15	0,00	0,00
Sb ₂ O ₃	0,05	0,00	0,06	0,11	0,00	0,00	0,26
FeO	0,18	0,71	0,04	0,26	0,71	0,07	0,22
MnO	1,19	1,30	0,12	0,43	0,38	0,08	0,53
CaO	15,15	15,35	14,17	15,50	16,92	14,38	16,51
MgO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Na ₂ O	0,20	0,28	0,00	0,01	0,29	0,02	0,29
F	1,07	0,99	0,37	0,27	1,19	0,41	1,32
SUMA	97,68	96,70	99,17	99,79	97,81	99,30	97,49
W	0,000	0,001	0,001	0,019	0,000	0,000	0,000
Ta	1,766	1,402	0,641	0,223	1,464	0,522	1,412
Nb	0,167	0,402	1,258	1,730	0,327	1,367	0,478
Ti	0,067	0,084	0,099	0,019	0,057	0,109	0,090
Si	0,000	0,110	0,001	0,009	0,152	0,002	0,019
Σ(Ta+Nb+Ti+Si+W)	2,000	1,999	2,000	2,000	2,000	2,000	1,999
Sn	0,008	0,005	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000
U	0,006	0,003	0,000	0,000	0,003	0,001	0,002
Zr	0,005	0,007	0,000	0,000	0,003	0,000	0,004
Th	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Bi	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000
Y	0,000	0,000	0,002	0,006	0,000	0,002	0,000
Sc	0,000	0,003	0,004	0,000	0,000	0,002	0,002
Al	0,000	0,017	0,000	0,001	0,014	0,000	0,000
Sb	0,002	0,000	0,001	0,003	0,000	0,000	0,009
Fe	0,013	0,048	0,002	0,013	0,048	0,004	0,015
Mn	0,089	0,090	0,006	0,021	0,026	0,004	0,036
Ca	1,425	1,335	0,952	0,951	1,476	0,933	1,448
Mg	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,035	0,045	0,000	0,001	0,045	0,003	0,047
F	0,296	0,254	0,074	0,049	0,306	0,079	0,341
O ²⁻	6,395	6,332	5,887	5,971	6,351	5,859	6,328
CATSUM	3,583	3,555	2,970	2,996	3,616	2,952	3,562
ANSUM	6,691	6,588	5,962	6,020	6,658	5,939	6,669
Ta/(Ta+Nb)	0,914	0,777	0,338	0,114	0,817	0,276	0,747
Mn/(Mn+Fe)	0,873	0,652	0,750	0,618	0,351	0,500	0,706
ΣA- kationtũ	1,570	1,526	0,968	0,995	1,599	0,951	1,559

Obr. 18. Klasifikační ternární diagramy minerálů pyrochlorové superskupiny a fersmitu pro koncové členy složení pozice B: A) (Nb – Ta – Ti) a B) (Nb – Ta – Ti+Si), pozice A: C) (Na – Ca – U+Th+Pb) a D) (${}^A\text{□}$ – Ca+Na – U+Th+Pb), dva přednostní shluky bodů: mikrolitu (Ta > Nb) a fersmitu (Nb > Ta), zkratky: U-Mic (P) - primární uranem bohatý mikrolit a U-Mic (S) - sekundární uranem bohatý mikrolit, Mic (S) - sekundární mikrolit.

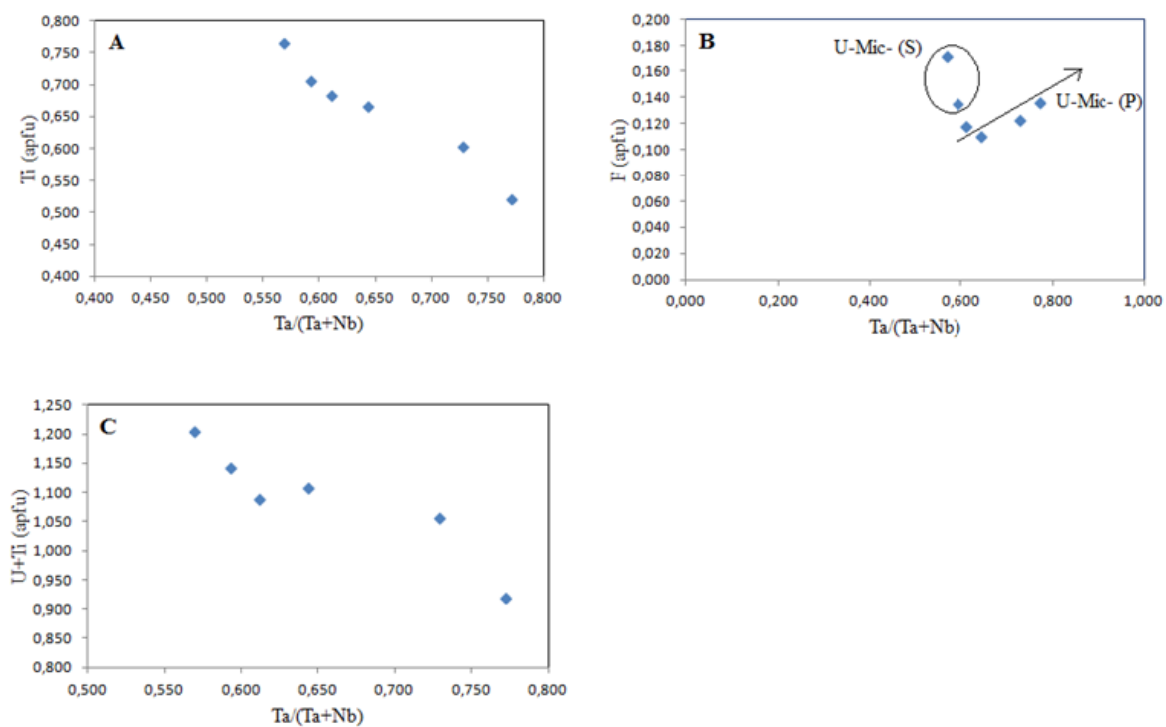




Obr. 19. Krystalochemické korelace pro uranový mikrolit: A- záporná korelace Ta vs. Nb, B- záporná korelace Ti vs. Nb+Ta, C- záporná korelace $\text{Ca} + \text{A}\square$ vs. U+Na, D- záporná korelace F vs. U+Na, E- pozitivní korelace F vs. $\text{Ca} + \text{A}\square$.



Obr. 20. Geochemické korelace pro uranový mikrolit: A- záporná korelace Ti vs. Ta/(Ta+Nb), B- korelace F vs. Ta/(Ta+Nb), C- záporná korelace U+Ti vs. Ta/(Ta+Nb), pozn. U-Mic- (P/S) odp. uranovému mikrolitu (primárnímu/sekundárnímu).



7.5 Sekundární mikrolit a fersmit

7.5.1 Mikrolit

Majoritní prvky

Majoritní prvky jsou v obou texturních typech mikrolitu reprezentovány **Ta**, Nb, Ti, Si a Ca.

Minoritní prvky

Obsah minoritních prvků (W, Sn⁴⁺, (Zr, Al, Mg)) vstupujících do pozice B je nízký (oscilačně zonální mikrolit- 0,003-0,047 apfu a homogenní mikrolit- 0,004-0,075 apfu). Obsah minoritních prvků (Th, U, Bi, Y, Sc, As, Sb, Fe, Mn, Pb, Na) vstupujících do pozice A je variabilní (oscilačně zonální mikrolit- 0,086-0,255 apfu a homogenní mikrolit- 0,111-0,161 apfu) a nejvyšší hodnoty byly zaznamenány ve vzorku 13.

Klasifikace, krystalochemie a geochemie

Kromě hlavních prvků (Ta, Ca) do různých pozic vstupují další prvky ve vedlejším až minoritním obsahu. Klasifikačně jsou sekundární mikrolity označeny v c-t diagramech (pro $Mn/(Mn+Fe) = 1$) na obr. 15a. Reprezentativní výsledky WDX analýz se nachází v tab. 3a-d. Chemismus mikrolitu je znázorněn v ternárních klasifikačních diagramech pro koncové členy složení pozic A a B (obr. 18).

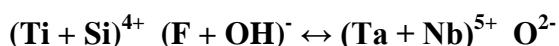
Majoritní tantal (oscilačně zonální- 1,250-1,766 apfu a homogenní mikrolit- 1,348-1,467 apfu) je v pozici B zastupován niobem (oscilačně zonální- 0,131-0,455 apfu a homogenní mikrolit- 0,199-0,478 apfu). Do této pozice vstupuje také titan (oscilačně zonální- 0,049-0,245 apfu a homogenní mikrolit- 0,057-0,212 apfu) a patrně také křemík (oscilačně zonální- 0,009-0,284 apfu a homogenní mikrolit- 0,019-0,342 apfu). Sekundární mikrolity mají výrazně deficitní obsahy titanu ve srovnání s primárními a sekundárními uranem bohatými mikrolity. Vzorek 13 vykazuje snížené obsahy titanu. Obsahy Sn a W jsou velmi nízké nebo pod mezí detekce. Není vyloučen také vstup Zr⁴⁺, Al a Mg do této strukturní pozice, nicméně jejich obsahy jsou blízké meze detekce. Míra frakcionace (vyjádřená pomocí $Ta/(Ta+Nb)$) je vysoká (pro oscilačně zonální- 0,740-0,931 a homogenní mikrolit- 0,747-0,874), oproti primárním a sekundárním uranovým mikrolitům.

Studiem krystalochemie byla zjištěna záporná závislost mezi titanem a tantalem plus niobem (obr. 21a), mezi křemíkem a tantalem plus niobem (obr. 21b), mezi křemíkem a niobem (obr. 21c) a záporná korelace mezi sumou Ti+Si a Ta+Nb (obr. 21d).

V pozici A má vápník (max. 1,553 apfu) vedoucí postavení, obsahy dalších prvků izomorfně jej zastupujících jsou nízké. Hodnoty uranu jsou blízké meze detekce (většinový uran je zkoncentrován do uranem bohatých mikrolitů primárního a sekundárního původu). Obsah sodíku je snížený (0,033-0,081 apfu) a jeho deficit je obdobný jako v případě uranu. Obsahy Fe a Mn jsou relativně nízké, pouze vzorek 13 ukazuje na mírně zvýšený obsah manganu. Byla zjištěna negativní korelace mezi Ca a sumou Fe+Mn (obr. 21e). Podobně jako u uranových mikrolitů by optimální suma kationtů vstupujících do pozice A měla být rovna 2. Sekundární mikrolity ve srovnání s primárním mikrolitem ukazují na výrazně nižší obsazenost pozice A (míra vakance až přibližně 33% odpovídající 0,670 apfu). Obsahy dalších prvků jako např. Bi, Y, Sc, U, Pb jsou blízké meze detekce. Vzhledem k nízkému až téměř detekčnímu obsahu substituentů Ca nemohl být stanoven substituční mechanismus kationtů v této pozici.

Fluor dosahuje vysokých obsahů (oscilačně zonální- max. 0,384 apfu a homogenní mikrolit max. 0,436 apfu) a vstupuje do pozice X a Y substitucí za kyslík. Byla zjištěna pozitivní závislost mezi fluorem a sumou titanu a křemíku a negativní korelace se sumou tantalu a niobu (obr. 21f, g).

Mechanismus vstupu křemíku a titanu do sekundárního mikrolitu (oscilačně zonálního i homogenního) je patrný z následujících heterovalentních substitucí:

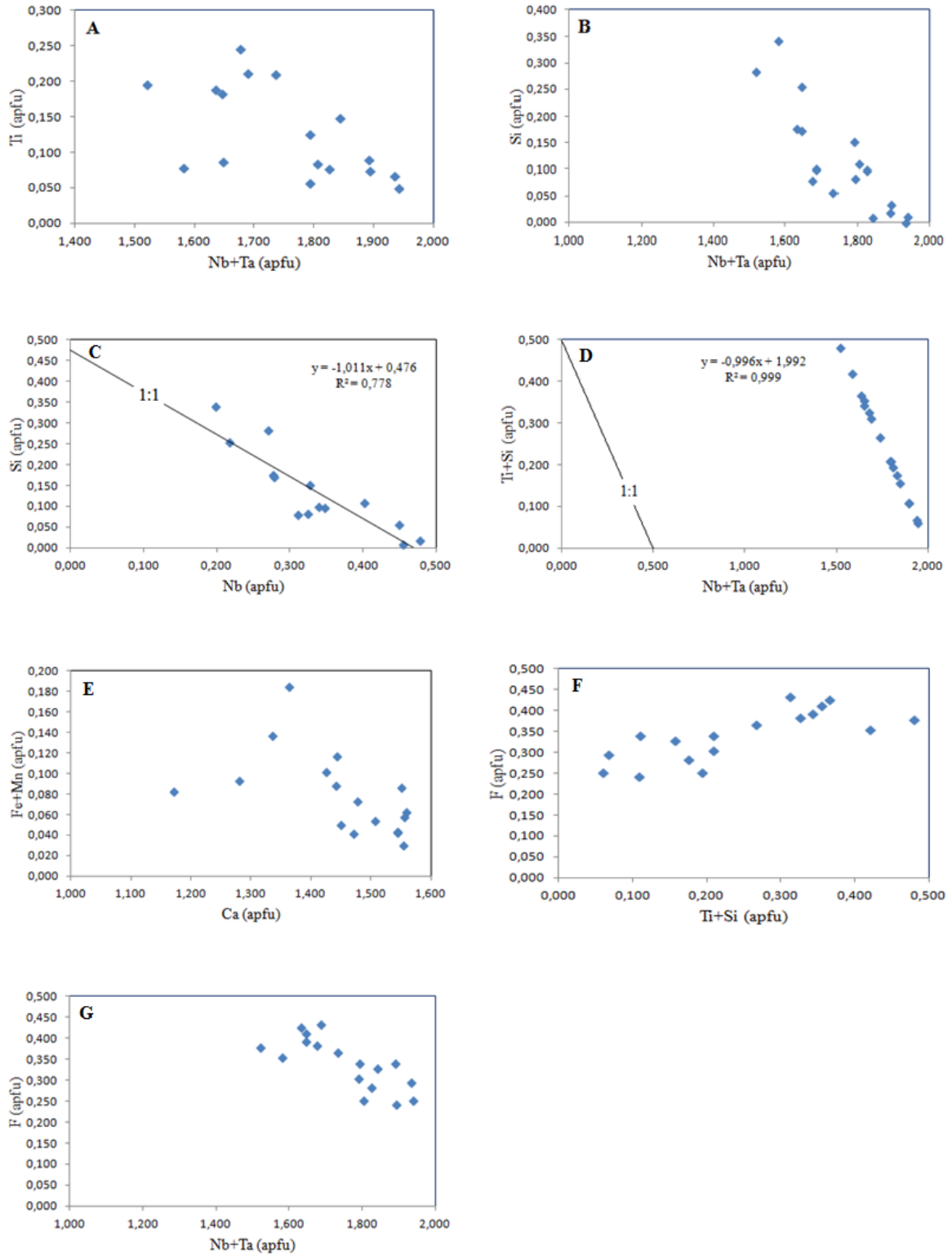


Problémem je OH⁻, které není analyticky určeno.

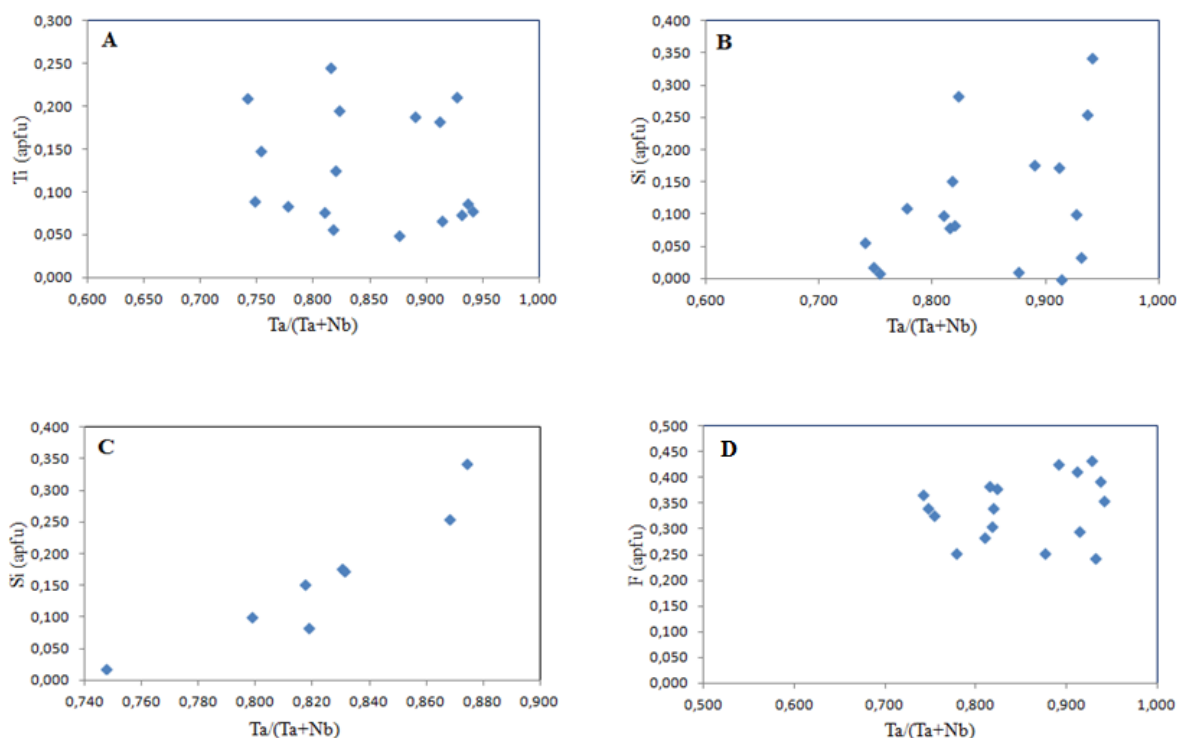
Geochemické studium prokázalo zápornou závislost titanu vůči frakcionačnímu poměru Ta/(Ta+Nb), naopak nevýrazně pozitivní je vztah křemíku s frakcionací (obr. 22a, b), který je patrný především u homogenního mikrolitu (obr. 22c). Fluor má nevýrazně pozitivní vztah k poměru Ta/(Ta+Nb) (obr. 22d).

Podle současné klasifikace pyrochlorové superskupiny minerálů (Atencio et al. 2010) lze studované sekundární oscilačně zonální a homogenní mikrolity označit jako oxycalciummikrolit.

Obr. 21. Krystalochemické korelace pro sekundární mikrolit: A- záporná korelace Ti vs. Nb+Ta, B- záporná korelace Si vs. Nb+Ta, C- záporná korelace Si vs. Nb, D- záporná korelace Ti+Si vs. Nb+Ta, E- záporná korelace Fe+Mn vs. Ca, F- pozitivní korelace F vs. Ti+Si, G- záporná korelace F vs. Nb+Ta.

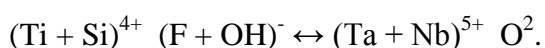


Obr. 22. Geochemické korelace pro sekundární mikrolit: A- nevýrazná záporná korelace Ti vs. Ta/(Ta+Nb), B- nevýrazná pozitivní korelace Si vs. Ta/(Ta+Nb), C- pozitivní korelace Si vs. Ta/(Ta+Nb) pro homogenní mikrolit, D- nevýrazná pozitivní korelace F vs. Ta/(Ta+Nb).



Oscilační zonalita sekundárního mikrolitu

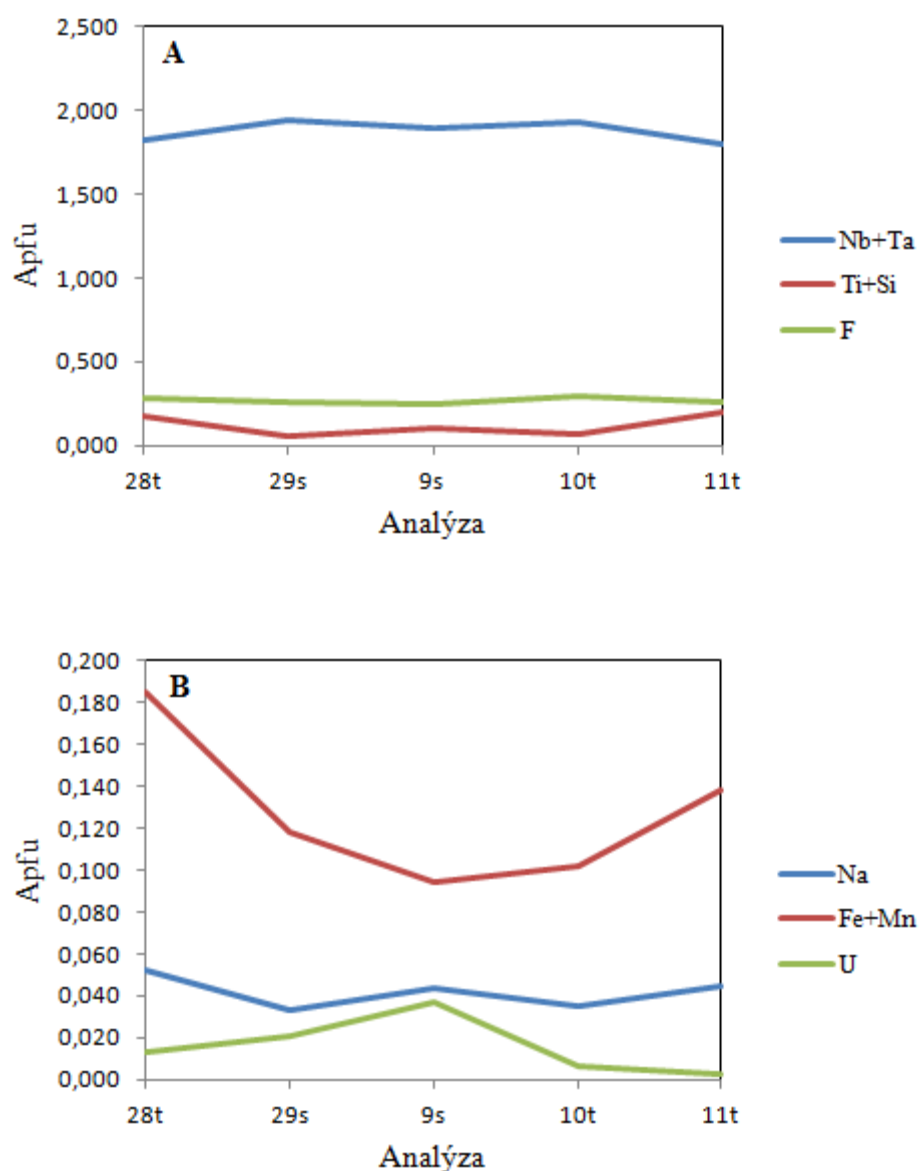
Studium zonality mikrolitu bylo zaměřeno na výrazně oscilačně zonální mikrolit ve vzorku 13. Bylo zjištěno, že světlejší zóny mikrolitu vykazují vyšší obsahy tantalu, než tmavé zóny. Opačný trend je zřejmý u niobu. U titanu se nepodařilo vzhledem k jeho konstantnímu obsahu stanovit preferenci určitého typu zóny. Křemík se o výrazně vyšším obsahu koncentruje do tmavších zón a směrem k okraji zrna mikrolitu jeho obsah narůstá. Se shodností jako tantal se chová také poměr Ta/(Ta+Nb), kdy je patrné, že nejvyššího stupně frakcionace je dosaženo ve světlých zónách. Z obr. 23a je patrná oscilační zonalita sekundárního mikrolitu spojená s různou intenzitou substituce



V rámci oscilační zonality sekundárního mikrolitu byl řešen také přednostní vstup prvků kationové pozice A do světlých či tmavých zón. U dominantního vápníku se nepodařilo zjistit preferenci určitého typu zóny, jeho obsahy jsou v různých zónách vyrovnané. Podobně

se chová i sodík. Bylo zjištěno, že obsah Fe+Mn se mění v rámci zón, přičemž existuje jasná preference tmavých zón a směrem k okraji zrna mikrolitu jeho obsah narůstá. Zcela opačný trend vykazuje uran, koncentrující se ve světlých zónách (obr. 23b).

Obr. 23. Oscilační zonalita sekundárního mikrolitu: A- související se změnou substituce $(\text{Ti} + \text{Si})^{4+} (\text{F} + \text{OH})^{-} \leftrightarrow (\text{Ta} + \text{Nb})^{5+} \text{O}^2$, B- odrážející se v obsahu minoritních prvků vstupujících do pozice A, (pozn. s/t odpovídá světlé/tmavé zóně, vzorek 13).



7.5.2 Fersmit

Majoritní prvky

Majoritní prvky jsou ve fersmitu reprezentovány **Nb**, Ta, (Ti) a **Ca**.

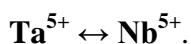
Minoritní prvky

Obsah minoritních prvků (W, Si, Sn, Zr, Al, Mg) vstupujících do pozice B je nízký (0,001-0,139 apfu). Do pozice A vstupuje U, Th, Bi, Y, Sc, As, Fe, Mn, Pb, Na (jejich suma nabývá intervalu 0,016-0,149 apfu).

Klasifikace, krystalochemie a geochemie

Kromě hlavních prvků (Nb, Ca) do různých pozic vstupuje velké množství nejrozličnějších minoritních prvků. Klasifikačně je mikrolit zaznačen v c-t diagramech (pro $Mn/(Mn+Fe) = 1$) na obr. 15a. Reprezentativní výsledky WDX analýz se nachází v tab. 3a-d. Chemismus fersmitu je znázorněn v ternárních klasifikačních diagramech pro koncové členy složení pozic A a B (obr. 18). Hodnoty frakcionačního poměru $Ta/(Ta+Nb)$ jsou nízké ($Nb > Ta$). Rozsah hodnot $Ta/(Ta+Nb)$ je 0,114-0,429.

V pozici B je ve studovaném fersmitu dominantním prvkem niob (1,088-1,730 apfu), který je zastupován tantalem (0,223-0,819 apfu). Byla zjištěna negativní korelace mezi Ta a Nb (obr. 24a). Mechanismus zastupování tantalu a niobu v pozici B se děje homovalentní substitucí



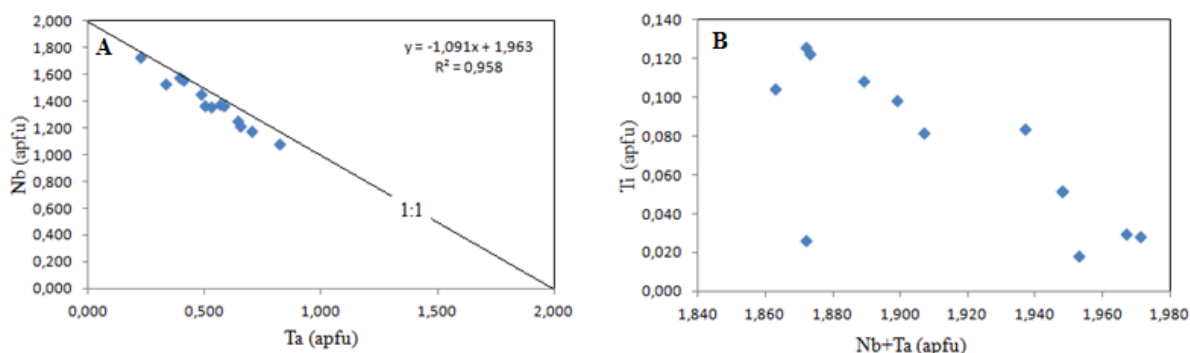
Nejhojnějším minoritním prvkem v pozici B je titan (0,019-0,126 apfu), jeho obsah je ve srovnání s mikrolitem snížený. Vztah mezi titanem a sumou Nb+Ta je záporný (obr. 24b). Obsahy dalších B-kationtů jsou blízké meze detekce, např. Si, Sn a Zr byly zjištěny na hranici detekce.

Vápník je v pozici A fersmitu majoritním prvkem (0,933-1,035 apfu), který je substituován dalšími minoritními prvky. V proměnlivém množství do pozice A vstupuje mangan (max. 0,02 apfu) a Fe (0,05, ojediněle max. 0,107 apfu). Hodnoty dalších substituentů vápníku, např. Y, Ce nepřekračují hodnotu 0,02 apfu. Na hranici detekce nebo pod její mezí se objevuje U, Bi, Sc, Sb, As, Na aj. Vzhledem k nízkým obsahům minoritních prvků se nepodařilo stanovit jejich mechanismus vstupu do struktury fersmitu.

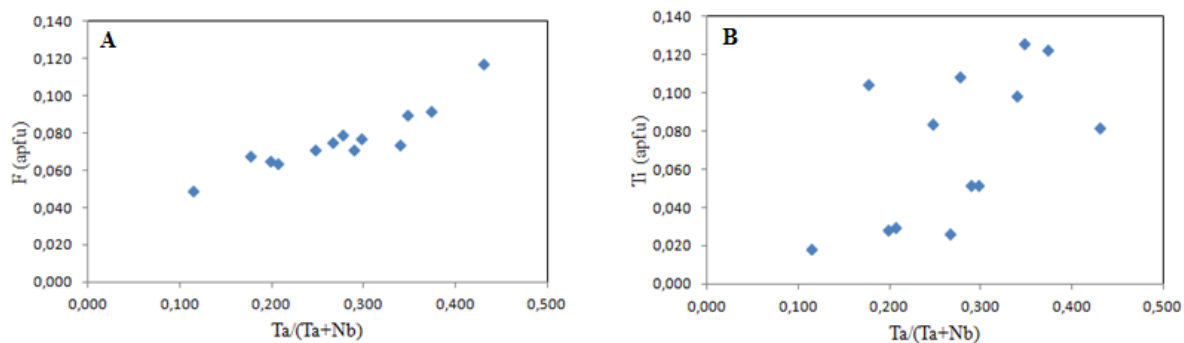
Obsah F je relativně nízký v porovnání s mikrolitem (max. 0,117 apfu).

Geochemické studium zjistilo pozitivní korelaci Mezi F a Ta/(Ta+Nb) (obr. 25a). Pozitivní je i vztah mezi Ti a Ta/(Ta+Nb) (obr. 25b).

Obr. 24. Krystalochemické korelace pro fersmit: A- negativní korelace Ta vs. Nb, B- negativní korelace Ti vs. Nb+Ta.



Obr. 25. Geochemické korelace pro fersmit: A- pozitivní korelace F vs. Ta/(Ta+Nb), B- pozitivní korelace Ti vs. Ta/(Ta+Nb).



8 Diskuze

8.1 Texturní variabilita Nb, Ta oxidických minerálů

Pro primární columbit-tantalit je charakteristický široký rozsah texturních rysů. Zonalita jednotlivých individuí columbitu je proměnlivá a jsou patrné přechody oscilační zonality po nevýraznou až téměř homogenní texturu i v rámci jednoho jedince. Automorfně omezené columbity vykazují výraznou oscilační zonalitu oproti hypautomorfně až xenomorfně omezeným zrnům tantalitu, která jsou nevýrazně zonální až homogenní. Columbit-tantalit není příliš deformován, podél trhlin je však silně rekrystalizován.

Primární uranový mikrolit je vzácný, vyskytuje se v asociaci s téměř homogenním tantalitem, ale byl zjištěn také v blízkosti columbitu-(Mn). Mikrolit je zachován ve formě reliktní, které jsou téměř homogenní. Vzhledem k texturním rysům a asociaci je zřejmé, že uranový mikrolit reprezentuje pozdní fázi krystalizace primárních Nb,Ta-oxidů.

Sekundární mikrolit a fersmit jsou produkty rekrystalizace primárních Nb,Ta-oxidických fází. V závislosti na texturních rysech minerální asociace lze pozorovat změny v jejich zonalitě. Spolu s oscilačně zonálním columbit-tantalitem se vyskytuje oscilačně zonální mikrolit a nevýrazně zonální fersmit, zatímco asociace homogenního columbit-tantalitu je doprovázena relativně homogenním mikrolitem a sektorově oscilačně zonálním fersmitem. V této asociaci se vyskytuje také oscilačně zonální mikrolit. Změny v zonalitě zejména mikrolitu v rámci jednotlivých zrn jsou velmi pozvolné až nepatrné, nelze učinit nějaký obecný závěr o závislosti typu zonality na minerální asociaci. Ojedinele bylo pozorováno zrno mikrolitu postižené střížnou deformací.

Uvedená primární a sekundární asociace Nb,Ta-oxidických minerálů je předmetamorfní. Žíla Maršíkov I je pouze slabě deformovaná a Černý et al. (1992b) popisují v asociaci sekundárních Nb,Ta-oxidů columbit-tantalit sekundárního původu, který byl zjištěn spolu s mikrolitem a fersmitem a primárním columbit-tantalitem. Sekundární columbit-tantalit zřetelně obklopuje a zatlačuje starší fáze a jeho vznik je spjat s pozdně metasomatickou fází vývoje pegmatitového tělesa.

Tab. 4. Sukcesní schéma Nb,Ta-oxidických minerálů v žíle Maršíkov I, zkratky: P- primární, S- sekundární, U- s podstatným obsahem uranu.

	Magmatická	Metasomatická
Columbit-(Fe,Mn) P	—————	
Tantalit-(Mn) P	—————	
Oxycalciumikrolit P (U)	— · · ———	
Oxycalciumikrolit S (U)		——— · ·
Oxycalciumikrolit S		· · ——— · ·
Fersmit S		· · ——— · ·
Columbit-tantalit S		· · ———

8.2 Krystalochemie primárního columbit-tantalitu

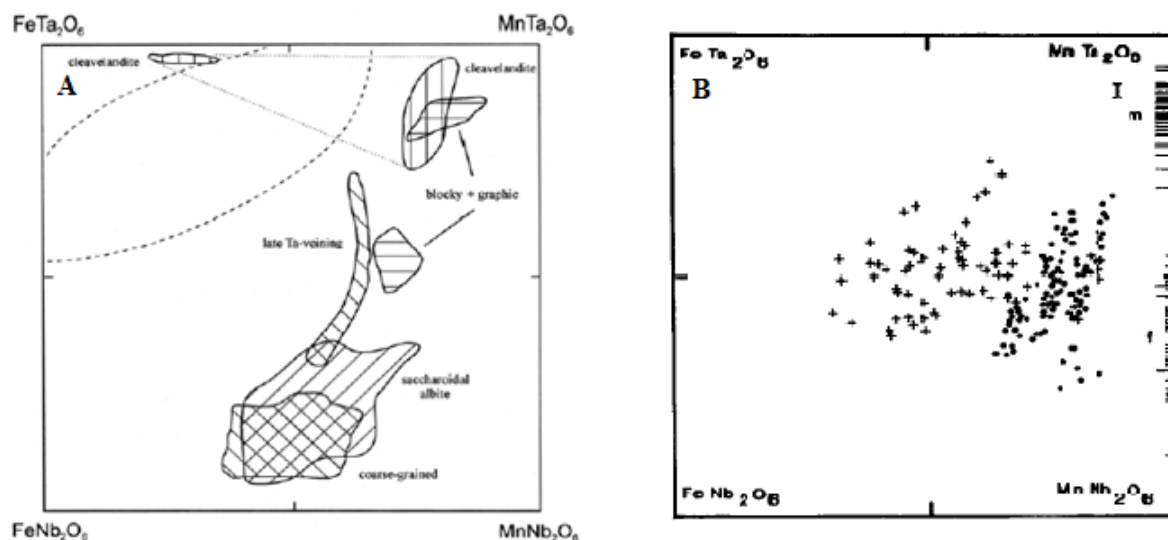
Majoritní prvky Ta, Nb a Mn, Fe se zastupují ve struktuře zkoumaných columbit-tantalitů homovalentními substitucemi $Ta^{5+} \leftrightarrow Nb^{5+}$ a $Mn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$. Uvedené homovalentní substituce jsou typické pro většinu vzácnoprvkových pegmatitů beryl-columbitového subtypu silezika (Urbánek 2003). Obsahy minoritních prvků jsou nízké až blízké meze detekce, z toho vyplývá ztížení nalezení substitučních mechanismů jejich vstupu do struktury columbit-tantalitu. Obecně nízké obsahy minoritních prvků jsou typickým rysem columbit-tantalitů z většiny beryl-columbitových pegmatitů Hrubého Jeseníku. Nejhojnějším minoritním prvkem v pozici B je titan, vstupující do struktury columbit-tantalitu jako Ti^{4+} . Substituční mechanismus titanu nebyl s určitostí zjištěn, je však pravděpodobné, že titan podobně jako u většiny ostatních columbit-tantalitů vstupuje do struktury rutilovým typem substituce ($3Ti^{4+} \leftrightarrow 1(Fe,Mn)^{2+} 2(Nb,Ta)^{5+}$). Tuto skutečnost podporují i výrazné záporné korelace Ti se sumami Ta+Nb a Mn+Fe. Tímto mechanismem mohou vstupovat do struktury columbitu i další čtyřmocné kationty (např. Sn^{4+}). Obsahy Sn^{4+} a W^{6+} jsou blízké meze detekce, což je další typický rys pegmatitové populace silezika (např. Černý et al. 1992, Novák et al. 2003a). Obsahy prvků vstupujících do pozice A jsou nízké (Ca, Y, Sc), pouze nepatrně zvýšené hodnoty vykazuje Mg (max. 0,07 apfu). Mechanismem vstupu hořčíku do struktury columbit-tantalitu se jeví homovalentní substituce $Mg^{2+} \leftrightarrow Mn^{2+}$.

8.3 Geochemie primárního columbit-tantalitu

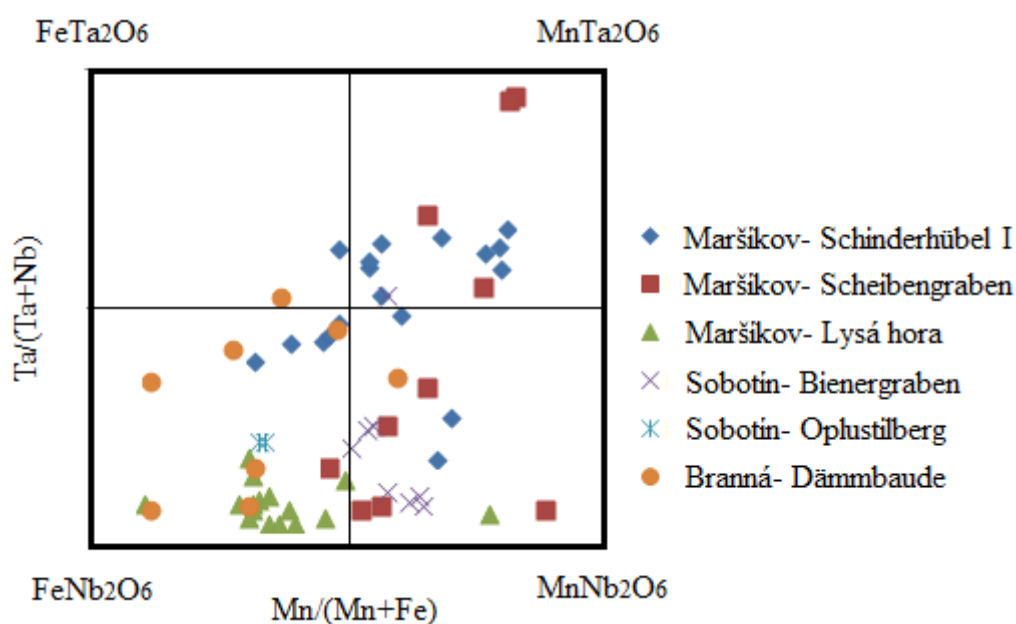
Frakcionace Ta/Nb a Mn/Fe vyjádřené poměry frakcionace Ta/(Ta+Nb) a Mn/(Mn+Fe) jsou charakteristické pro columbit-tantalit z nejrůznějších LCT pegmatitů. Frakcionační trendy studovaných columbit-tantalitů jsou reprezentovány výraznými frakcionacemi Ta/Nb a Mn/Fe. Rozsah frakcionace je široký a kolísá od FeNb přes MnNb a nejvyšším dosaženým stupněm je MnTa. Urbánek (2003) se zabývá stupněm frakcionace columbit-tantalitu na vybraných lokalitách berylových pegmatitů v sileziku. Columbity v oblasti České Vsi, Písečné, Salisova aj. v širším okolí Jeseníku se vyznačují nízkým stupněm frakcionace FeNb. Růst frakcionace do pole FeTa byl zaznamenán na lokalitách u Šumperka, kde byl zjištěn také mikrolit a triplit (Procházka 1966). Izolovaný výskyt beryl-columbitového pegmatitu na lokalitě Dämmbaude u Branné ukazuje na nízký stupeň frakcionace FeNb (Novák et al. 2003b). Frakcionace MnNb a MnTa je výrazně zastoupena v columbit-tantalitech z oblasti Maršíkova a Sobotína. Nízkého až středního stupně frakcionace bylo dosaženo na lokalitě Bienergraben u Sobotína (FeNb-MnNb- Štosová a Zimák 2006) a na lokalitě Lysá hora u Maršíkova (FeNb-MnNb- Chládek 2011). Extrémní rozsah frakcionace byl zjištěn v pegmatitu na lokalitě Scheibengraben u Maršíkova (Novák et al. 2003a, viz obr. 26a), který také vykazuje ojediněle zvýšené obsahy B, P a F (Maršíkov - Scheibengraben- přítomnost turmalínu, topazu, triplitu- Pokorný a Staněk 1951). Celková míra frakcionace ve skupině columbit-tantalitu z klasických beryl-columbitových pegmatitů silezika a z Lysé hory u Maršíkova je patrná na obr. 27.

Obr. 26a. Chemismus minerálů skupiny columbit-tantalitu a tapiolitu v klasifikačním c-t diagramu, Scheibengraben u Maršíkova (Novák et al. 2003a), upraveno.

Obr. 26b. Chemismus minerálů skupiny columbit-tantalitu na lokalitě Schinderhübel I u Maršíkova, pozn. tečka odpovídá primárnímu columbit-tantalitu, křížek odpovídá sekundárnímu columbitu, m- mikrolit, f- fersmit (Černý et al. 1992b), upraveno.



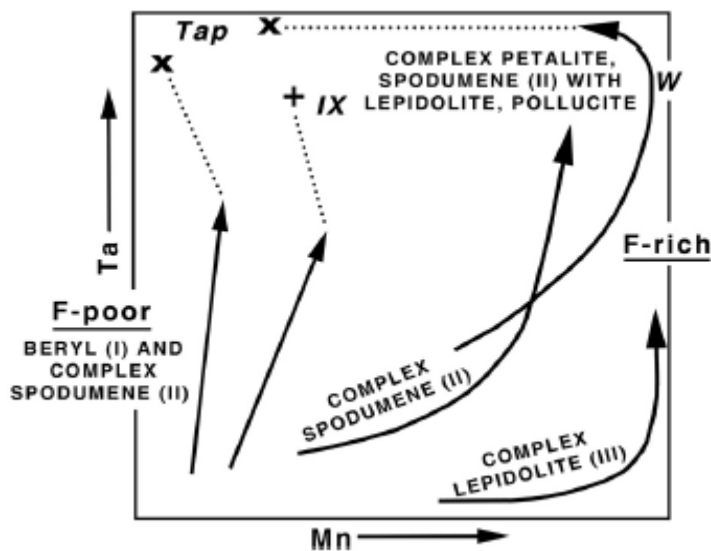
Obr. 27. Klasifikační diagram minerálů skupiny columbit-tantalitu z vybraných beryl-columbitových pegmatitů silezika, Maršíkov - Scheibengraben (Novák et al. 2003a), Maršíkov - Lysá hora (Chládek 2011), Sobotín - Bienergraben a Oplustilberg (Štosová 2009), Branná - Dämmbaude (Novák et al. 2003b).



Dalším studiem byly zjištěny výrazné záporné korelace titanu a frakcionace (vyjádřené $Ta/(Ta+Nb)$ a $Mn/(Mn+Fe)$). To znamená, že s rostoucí frakcionací columbit-tantalitu klesá obsah titanu. To je ve shodě s běžnou kompatibilitou titanu, který je obvykle koncentrován do nejstarších fází, případně do jádra zonálních krystalů (Ercit 1994). Podobně s rostoucí frakcionací klesá výrazně obsah hořčíku. Podle Urbánka (2003) zvýšené obsahy Mg v columbitech z lokalit Salisov, Písečná aj. souvisí s kontaminací Mg z okolní horniny.

Těkavé látky (H_2O , P, B, F) a vzácné alkálie (Li, Cs, Rb) v tavenině snižují teplotu solidu a liquidu (Tuttle a Bowen 1958). Jejich přítomnost redukuje viskozitu, a tím výrazně roste celková mobilita taveniny (Černý 1991), která migruje ve směru regionálního teplotního gradientu. Linnen a Keppeler (1997) se zabývali rozpustností systému $MnNb_2O_6$ - $MnTa_2O_6$ a došli k závěru, že snižování frakcionace Nb/Ta souvisí s nižší rozpustností MnNb komponenty oproti MnTa, což vede k obohacení zbytkové taveniny tantalem. Přítomnost fluoru ve zbytkové tavenině vede ke vzniku F komplexů s Ta a Mn a jejich přetrvávání do nižších teplot (Černý 1989, obr. 28). Podle Nováka et al. (2003a) může mít fluor vliv na frakcionaci ve skupině columbit-tantalitu.

Obr. 28. Frakcionační trendy ve fluorem bohatých/chudých pegmatitech (Černý 1989).



Texturní rysy a asociace Nb-Ta oxidických minerálů podporují tuto skutečnost. Ta-bohaté fáze (tantalit-(Mn) a primární uranový mikrolit) byly zjištěny společně v okrajových partiích zonálních columbit-tantalitových krystalů, jádra těchto krystalů jsou relativně obohacená FeNb komponentou. Druhým zjištěním jsou zvýšené obsahy fluoru ve studovaných columbit-tantalitech (max. 0,1 apfu) a patrná pozitivní korelace fluoru a frakcionace ukazující na skutečnost, že fluor mohl mít vliv na růst frakcionace. Nicméně, obsahy fluoru jsou ve

studované pegmatitové žíle Maršíkov I deficitní, což odráží absenci F-bohatých minerálů (turmalín, topaz aj.).

8.4 Krystalochemie mikrolitu a fersmitu

Komplexnost kubické struktury minerálů pyrochlorové superskupiny umožňuje vstup širokého spektra minoritních prvků různých valencí do strukturních pozic A, B, Y a X (Atencio et al. 2010). Ve skupině mikrolitu je pozice B obsazena dominantně pětimocnými kationty (Ta^{5+} a Nb^{5+}), které jsou izomorfně zastupovány většinou čtyřmocnými kationty, např. Ti^{4+} a Zr^{4+} . Pozice A je obsazována kationty různých valencí (např. Ca^{2+} , Na^+ , U^{4+}). Proto většina mechanismů jejich vstupu do struktury mikrolitu je možná cestou heterovalentních substitucí.

V primárním uranovém mikrolitu je pozice A obsazena Ca, U a Na. Vakance v této pozici je minimální (max. 10%), zatímco v sekundárním uranovém mikrolitu dochází až k ztrojnásobení vakance v důsledku ztráty především Na. Přítomnost vakance v aniontových pozicích a strukturně vázané OH^- skupiny nemohla být prověřena, jelikož H_2O nebylo analyticky stanoveno. Pětimocné kationty (Ta^{5+} a Nb^{5+}) jsou zastupovány Ti^{4+} , obsahy Si^{4+} jsou v uranovém mikrolitu blízké meze detekce. Substituční mechanismus kationtů u uranového mikrolitu je neznámý.

Sekundární mikrolit, který je produktem rekrystalizace primárních Nb,Ta-oxidů se v pozici A vyznačuje dominancí Ca^{2+} , obsahy jeho substituentů (s výjimkou ojediněle zvýšeného Mn) jsou nízké. Pro sekundární mikrolit je charakteristický deficit Na a U a až 1/3 pozice A je vakantní. Mechanismus vstupu minoritních prvků do této pozice z důvodu jejich velmi nízkých obsahů nebyl stanoven. Pozice B je obsazena majoritním Ta^{5+} a dále Nb^{5+} , které jsou zastupovány ve struktuře mikrolitu čtyřmocnými kationty (Ti^{4+} a Si^{4+}). Sekundární mikrolit se vyznačuje vysokými obsahy fluoru (až 0,430 apfu). Mechanismus vstupu Si a Ti do struktury mikrolitu je možný skrze heterovalentní substituci

$(\text{Ti}+\text{Si})^{4+} (\text{F}+\text{OH})^- \leftrightarrow (\text{Ta}+\text{Nb})^{5+} \text{O}^{2-}$, která popisuje nahrazení dominantní M^{5+} (Ta, Nb) komponenty za M^{4+} (Ti, Si) komponentu přímoúměrnou rostoucímu obsahu fluoru.

Krystalochemické vystupování křemíku ve struktuře mikrolitu není objasněno. Někteří autoři vysvětlují přítomnost Si ve formě rozptýlené krystalické nebo amorfni silikátové fáze (Hogarth 1977, Voloshin et al. 1989). Bonnazzi et al. (2006) předpokládá, že křemík není

dominantně strukturně vázán, ale že jeho větší podíl (50-70%) je zkoncentrován v záření zničené části vzorku. Sekundární studované mikrolity však ukazují na silně deficitní uran (často pod mezí detekce), obsahy Th a Pb jsou blízko meze detekce, nelze tedy předpokládat, že by mohly být metamiktní. Naproti tomu primární a sekundární uranový mikrolit neobsahuje téměř žádný Si. Uvedená zjištění podporují skutečnost, že křemík je strukturně vázán a měl by být v klasifikaci zahrnut v M^{4+} dominantní valenci pozice B.

Podle současné platné klasifikace (Atencio et al. 2010) lze všechny studované mikrolity na základě krystalochemického studia označit jako oxycalciummikrolit.

Hlavním mechanismem zastupování Ta^{5+} a Nb^{5+} v sekundárním fersmitu se jeví homovalentní substituce $Ta^{5+} \leftrightarrow Nb^{5+}$. Obsahy dalších kationtů vstupujících do pozice B jsou nízké. Pouze mírně zvýšené obsahy vykazuje titan. Pozice A je obsazena dominantně Ca^{2+} . Substituční mechanismy kationtů vstupujících do této pozice nebyly objasněny z důvodu jejich nízkého obsahu.

8.5 Geochemie mikrolitu a fersmitu

Primární uranový mikrolit reprezentuje pozdní fázi krystalizace zbytkové pegmatitové taveniny. Míra dosažené frakcionace je střední (max. 0,77). Titan dosahuje vysokých obsahů. Podobně U a Na jsou v pozici A ve vedlejším množství. Obsah uranu a titanu s rostoucí frakcionací klesá. Zbytková tavenina byla po krystalizaci FeNb, MnNb dominantních fází obohacena o alkálie a patrně i o uran a titan. Aktivita fluoru byla v pozdně magmatické zbytkové tavenině nízká. Obohacení uranem je primární znak mikrolitu, jeho zdroj je buď externí, nebo také v podobě inkluzí uraninitu v jádru jeho homogenních zrn. Vysoké obsahy titanu mohou mít svůj původ v reakci pozdně magmatických fluid s primárním columbit-tantalitem obsahujícím titan v minoritním množství, nebo jeho zdrojem je okolní horninové prostředí. Primární alterace uranového mikrolitu je patrně spojená s mírně zvýšenou aktivitou fluoru v pozdně magmatických až raně metasomatických fluidech.

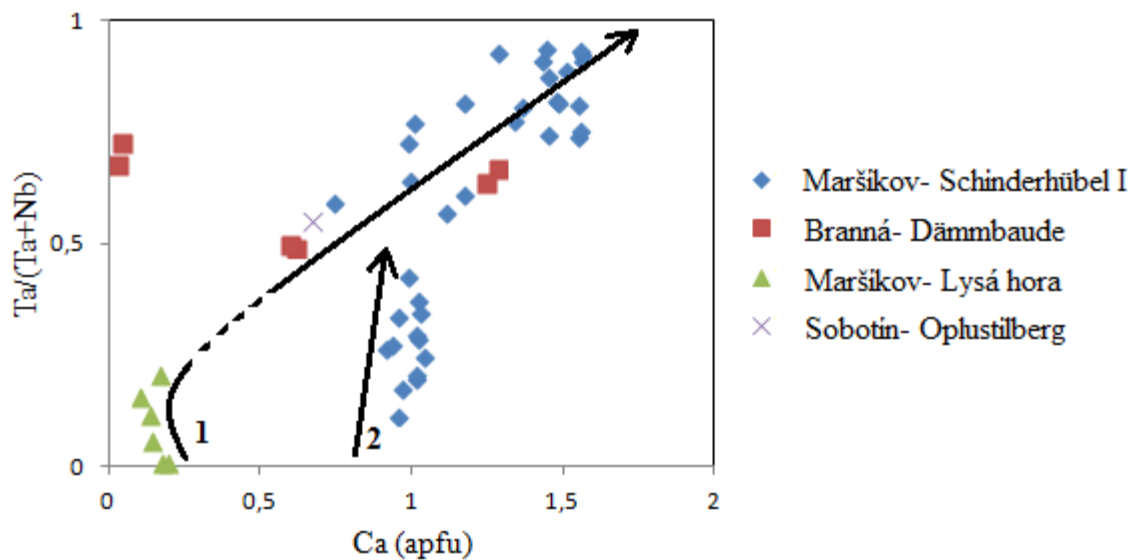
Sekundární mikrolity a fersmity se formovaly během odlišné fáze hydrotermální alterace primárního columbit-tantalitu a mikrolitu. Nástrojem rekrystalizace primárních fází byla fluida metasomatického původu obohacená F, jak dokládají relativně vysoké obsahy F v sekundárním mikrolitu. Během sekundární rekrystalizace primárních fází došlo k výrazné heterogenitě frakcionace Nb/Ta kontrolované krystalizací mikrolitu a fersmitu. Tantal se

přednostně koncentroval do mikrolitu a niob do fersmitu. Podle Ercita (1986), Lumpkina a Ewinga (1992) aj. je frakcionace Nb/Ta v hydrotermálně formovaných pozdních fázích spíše stabilní a srovnatelná s jejich primárními prekursory. Nicméně výrazný růst frakcionace v sekundárním mikrolitu ($Ta/(Ta+Nb)$ - max. 0,93) oproti primárnímu columbit-tantalitu a mikrolitu podporovaný pozitivní korelací s F je pozoruhodný. Pozitivní korelace fluoru a sumy Ti+Si umožňuje předpokládat zdroj Ti a Si v interakci hydrotermálních fluid obohacených F s primárními Nb,Ta-oxidickými minerály nebo se jejich zdroj nachází v okolním horninovém prostředí, zejména zdrojem křemíku mohou být hydrotermální fluida metasomatického původu, která jsou spjata s krystalizací „mladých“ silikátů typu alpské parageneze. Hydrotermální metasomatická fluida byla ochuzená alkáliemi, což indikují nízké obsahy Na v sekundárních fázích.

Obecně minerálům pyrochlorové superskupiny, Ta-bohatým fázím (ryneronit) nebo fersmitu byla v beryl-columbitových pegmatitech silezika věnována mnohem menší pozornost než skupině columbit-tantalitu. Relativně nízký stupeň frakcionace minerálů pyrochlorové superskupiny byl zjištěn na lokalitě Lysá hora u Maršíkova, kde Chládek (2011) popsal minerál ze skupiny betafitu, dále zde byla zcela ojediněle zjištěna Ca-dominantní fáze (ryneronit). Vyšší stupeň frakcionace vykazuje Ca-dominantní mikrolit z lokality Oplustilberg u Sobotína (Štosová 2009). Na lokalitě Dämmbaude u Branné Novák et al. 2003b uvádějí Ca a Pb-dominantní mikrolit a dále ryneronit. Na lokalitě Scheibengraben a Schinderhübel u Maršíkova byly popsány jak Ca, tak U-dominantní mikrolit, ryneronit aj. (např. Pokorný a Staněk 1951, Černý et al. 1992b, 1995).

Nejvyššího stupně frakcionace bylo dosaženo u Ca-dominantních mikrolitů na studované žíle Maršíkov I (frakcionační trend 1), poněkud nižší je stupeň frakcionace u fersmitu (frakcionační trend 2) (obr. 29).

Obr. 29. Frakcionační trendy ve vývoji minerálů pyrochlorové superskupiny (1) a fersmitu (2) z vybraných beryl-columbitových pegmatitů silezika. Výrazně odchýlené body z lokality Branná jsou reprezentovány Pb-dominantním mikrolitem. Branná - Dämmbaude (Novák et al. 2003b), Maršikov - Lysá hora (Chládek 2011), Sobotín - Oplustilberg (Štosová 2009).



9 Závěr

Předmětem diplomové práce bylo studium Nb-Ta oxidických minerálů v beryl-columbitovém pegmatitu Schinderhübel I u Maršíkova zaměřené na jejich vývoj v magmatické (primární trendy vývoje) a hydrotermální (sekundární trendy vývoje) fázi vývoje pegmatitového tělesa.

Závěry:

- 1) minerály skupiny columbit-tantalitu vykazují široký rozsah frakcionace FeNb-MnTa
- 2) u columbit-tantalitu jsou převládajícími substitučními mechanismy homovalentní substituce $\text{Ta}^{5+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+}$ a $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$
- 3) byly rozlišeny 2 generace sekundárního mikrolitu formované během odlišné etapy metasomatického vývoje pegmatitu
- 4) mechanismem vstupu Si a Ti do sekundárního mikrolitu je heterovalentní substituce $(\text{Ti}+\text{Si})^{4+} (\text{F}+\text{OH})^{-} \leftrightarrow (\text{Ta}+\text{Nb})^{5+} \text{O}^{2-}$
- 5) u fersmitu je převládajícím substitučním mechanismem homovalentní substituce $\text{Ta}^{5+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+}$
- 6) výrazný nárůst frakcionace u sekundárního mikrolitu je způsoben patrně zvýšeným množstvím fluoru v hydrotermálních metasomatických fluidech.

Cílem diplomové práce bylo rozšířit znalosti o mineralogii skupiny columbitu, superskupiny pyrochloru a fersmitu na klasické lokalitě Schinderhübel I u Maršíkova a tohoto cíle bylo podle mého názoru dosaženo.

Literatura

Aichler, J., Fišera, M., Jilemnická, L., Zoubková, L. (1986): Metapegmatit s berylem z Videl, Hrubý Jeseník. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 71, 22-33. Brno.

Atencio, D., Andrade, B., Christy, A., Gieré, R., Kartashov, P. (2010): The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature. – *Canadian Mineralogist*, 48, 673-698.

Bernard, J. H., ed. (1981): Mineralogie Československa. – Academia Praha. 645 stran.

Brugger, J., Gieré, R. (1999): As, Sb, Be and Ce enrichment in minerals from metamorphosed Fe–Mn deposit, Val Ferrera, Eastern Swiss Alps. – *Canadian Mineralogist*, 37, 37-52.

Bonazzi, P., Bindi, L., Zoppi, M., Capitani, G. C., Olmi, F. (2006): Single-crystal diffraction and transmission electron microscopy studies of “silicified” pyrochlore from Narssârssuk, Julianehaab district, Greenland. – *American Mineralogist*, 91, 794-801.

Burkart, E. (1953): Mährens Minerale und ihre Literatur. – Nakladatelství ČSAV Praha.

Čech, F. (1963): Příspěvky k mineralogii Moravy a Slezska. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 49, 31-42.

Čech, F. (1973): Manganoan tapiolite from Northern Moravia. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, Czechoslovakia. 37-45.

Černý, P. (1989): Characteristics of pegmatite deposits of tantalum. – in: Möller P., Černý P., Saupé F., eds. (1989): „Lanthanoides, Tantalum and Niobium“, *Springer-Verlag*, Heidelberg, 195-239.

Černý, P. (1991a): Rare-element granitic pegmatites. I. Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. – *Geoscience Canada*, 18, 49-67.

Černý, P. (1991b): Rare-element granitic pegmatites. II. Regional to global environments and Petrogenesis. – *Geoscience Canada*, 18, 68-81.

Černý, P., Ercit, T. S. (1989): Mineralogy of Niobium and Tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. – in: Möller P., Černý P., Saupé F., eds. (1989): „Lanthanoides, Tantalum and Niobium“, *Springer-Verlag*, Heidelberg, 27-79.

Černý, P., Ercit, T. S., Wise, M. A. (1992a): The tantalite-tapiolite gap: natural assemblages vs. experimental data. – *Canadian Mineralogist*, 30, 587-598.

Černý, P., Novák, M., Chapman, R. (1992b): Effects of sillimanite-grade metamorphism and shearing on Nb,Ta-oxide minerals in granitic pegmatites: Maršíkov, northern Moravia, Czechoslovakia. – *Canadian Mineralogist*, 30, 699-718.

Černý, P., Novák, M., Chapman, R., (1995): The Al (Nb,Ta) Ti₂ substitution in titanite: the emergence of a new species? – *Mineral. Petrology*, 52, 61-73.

Dostál, J. (1964): Pegmatity z okolí Maršíkova. – Diplomová práce, MS UK, Praha, 114 stran.

Dostál, J. (1966): Mineralogische und Petrographische Verhältnisse von Chrysoberyll-Sillimanit Pegmatit von Maršíkov. – *Acta Univ. Carol., Geol.*, 271-287.

Ercit, T. S. (1986): The simpsonite paragenesis: the crystal chemistry and geochemistry of extreme tantalum fractionation. – Ph.D. Thesis, Univ. Manitoba, Winnipeg.

Ercit, T. S. (1994): The geochemistry and crystal chemistry of columbite-group minerals from granitic pegmatites, southwestern Grenville Province, Canadian Shield. – *Canadian Mineralogist*, 32, 421-438.

Ercit, T. S., Wise, M. A., Černý, P. (1995): Compositional and structural systematics of the columbite group. – *American Mineralogist*, 80, 613-619.

Ewing, C. R. (1974): Spherulitic recrystallization of metamict polycrase. – *Science*, 184, 561-562.

Foord, E. E. (1982): Minerals of tin, titanium, niobium and tantalum in granitic pegmatites. in *Granitic Pegmatites in Science and Industry* (P. Černý, ed.). – *Mineral Assoc. Can., Short Course Handbook*, 8, 187-238.

Foord, E. E., Mrose, M. E. (1978): Rynersonite, $\text{Ca}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$, a new mineral from San Diego County, California. – *American Mineralogist*, 63, 709-714.

Franz, G., Morteani, G. (1984): The formation of chrysoberyl in metamorphosed pegmatites. – *Journ. Petrol.*, 25, 27-52.

Hatert, F., Burke, E. A. J. (2008): The IMA-CNMNC dominant-constituent rule revisited and extended. – *Canadian Mineralogist*, 46, 717-728.

Hawthorne, C. F. (1986): Structural hierarchy in ${}^{\text{vi}}\text{M}_x{}^{\text{iii}}\text{T}_y\text{O}_z$ minerals. – *Canadian Mineralogist*, 24, 625-642.

Hegner, E., Kröner, A. (2000): Review of Nd isotopic data and xenocrystic and detrital zircon ages from the pre-Variscan basement in the eastern Bohemian Massif: speculations on palinspatic reconstruction. – In: Franke, W., Haak, V., Oncken, O., Tanner, D. (eds). *Orogenic Processes: Quantification and Modelling in the Variscan Belt*. Geological Society, London, Special Publications, 179, 113-129.

Henderson, S. J., Shebanova, O., Hector, A. L., McMillan, P. F. & Weller, M. T. (2007): Structural variations in pyrochlore-structured $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ solid solutions as a function of composition and temperature by neutron and x-ray diffraction and raman spectroscopy. – *Chemistry of Materials*, 19, 1712-1722.

Hogarth, D. D. (1977): Classification and nomenclature of the pyrochlore group. – *American Mineralogist*, 62, 403-410.

Hruschka, W. (1824): Vorkommen und Krystallization einiger mähr. Fossilien. (Mit 6 Krystallzeichnungen). – *Mitt. Der mähr. Schles. Gesell.*, 52, 413-415, Brno.

Hutton, O. C. (1958): Notes on tapiolite, with special reference to tapiolite from southern Westland, New Zealand. – *American Mineralogist*, 43, 112-119.

Cháb, J., Fišera, M., Fediuková, E., Novotný, P., Opletal, M., Skácelová, D. (1984): Problémy tektonického a metamorfního vývoje východní části Hrubého Jeseníku. – *Sbor. Geol. věd, Geol.*, 39, 27-72.

Cháb, J., Fediuková, E., Fišera, M., Novotný, P., Opletal, M. (1990): Variscan orogeny in the Silesicum (ČSFR). – *Sbor. Geol. věd, Ložisk. geol., mineral.*, 29, 9-39.

Chládek, Š. (2011): Mineralogická charakteristika pegmatitu na Lysé hoře u Maršíkova v Hrubém Jeseníku. – Bakalářská práce, PřF UP, Olomouc, 45 stran.

Jelínek, E., Souček, J. (1981): Geochemie Jesenického a Sobotínského amfibolitového masivu. – *Acta Univ. Carol., Geol.*, 4, 379-411.

Komkov, A. I. (1970): Relationship between the X-ray constants of columbites and composition. – *Doklady Akademie Nauk, SSSR*, 195, 117-119.

Komkov, A. I., Dubik, O. Yu. (1974): Experimental examination of polymorphic and isomorphic relationships in the system FeNb_2O_6 - FeTaO_6 - MnTa_2O_6 - MnNb_2O_6 . In *Crystal Chemistry and Structural Mineralogy* (V. A. Frank-Kamenetskyi, ed.). – *Nauka*, Leningrad, Russia, 82-93.

Kretschmer, F. (1911): Über den chrysoberyll von Marschendorf u. seine Begleiter. – *Tschermak's min. u. petr. Mitt.*, 30, 104.

Kröner, A., O'Brien, P. J., Nemchin, A. A., Pidgeon, R. T. (2000): Zircon ages for high pressure granulites from South Bohemia, Czech Republic, and their connection to Carboniferous high temperature processes. – *Contrib. Mineral. Petrology*, 138, 127-142.

Kruťa, T. (1966): Moravské nerosty a jejich literatura 1940-1965. – Moravské museum, Brno.

Kruťa, T. (1973): Slezské nerosty a jejich literatura. – Moravské museum, Brno.

- Lahti, S. I., Johanson, B., Virkkunen, M. (1983): Contributions to the chemistry of tapiolite-manganotapiolite, a new mineral. – *Geol. Soc., Finland, Bull*, 55, 101-109.
- Linnen, R. L., Keppler, H. (1997): Columbite solubility in granitic melts: consequence for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. – *Contrib. Mineral. Petrology*, 128, 213-227.
- Lumpkin, G. R., Ewing, R. C. (1992): Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: microlite subgroup. – *American Mineralogist*, 77, 179-188.
- Lumpkin, G. R., Ewing, R. C. (1995): Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: pyrochlore subgroup. – *American Mineralogist*, 80, 732-743.
- Maluski, H., Rajlich, P., Souček, J. (1995): Pre-Variscan, Variscan, and Early alpine thermo-tectonic history of the north-eastern Bohemian Massif: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ study. – *Geologische Rundschau*, 84, 345-358.
- Mísař, Z. (1959): Geologické vztahy mezi sériemi v okolí Zlatého Chlumu u města Jeseníku. – *Sbor. UÚG*, 26, 397-425.
- Mísař, Z. (1974): The Ransko gabbro-peridotite massif and its mineralization. – Univ. Karlova, Praha, 215 s.
- Mísař, Z., Dudek, A., Havlena, V., Weiss, J. (1983): Geologie ČSSR I, Český masív. – SPN Praha, 333 stran.
- Nickel, E. H., Rowland, J. F., McAdam, R. C. (1963): Ixiolite-A columbite substructure. – *American Mineralogist*, 48, 961-979.
- Novák, M. (1988): Granáty z pegmatitů Hrubého Jeseníku (severní Morava). – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 73, 3-28.
- Novák, M. (2002): Lokalita č. 9. Maršíkov- Schinderhübel. – In. Zimák J.: Exkurzní průvodce po mineralogických lokalitách na Sobotínsku, 34-37, UP v Olomouci.

Novák, M. (2005): Granitické pegmatity Českého masivu (Česká republika), mineralogická, geochemická a regionální klasifikace a geologický význam. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 90, 3-74. Brno.

Novák, M., Rejl, L. (1993): Vztah muskovitických pegmatitů ke geofyzikálním polím v oblasti Hrubého Jeseníku. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 77, 49-61.

Novák, M., Staněk, J., Černý, P., (1994): Incommensurate fractionation trends in the Scheibengraben beryl-columbite pegmatite at Maršíkov, Northern Moravia, Czech Republic, the role of a (F₂). Joint Meeting of German and Czech Geological Society. – *J. Czech Geol. Soc.*, 39, 78-79.

Novák, M., Černý, P., Uher, P. (2003a): Extreme variation and apparent reversal of Nb-Ta fractionation in columbite-group minerals from the Scheibengraben beryl-columbite pegmatite, Maršíkov, Czech Republic. – *Eur. J. Miner.*, 15, 565-574.

Novák, M., Nepejchal, M., Škoda, R., Urbánek, B. (2003b): Beryl-columbitový pegmatit z Branné, Hrubý Jeseník. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 88, 113-122.

Pokorný, J., Staněk, J. (1951): Berylový pegmatit ze Scheibengraben u Maršíkova. – *Práce Moravskoslez. Akad., Vědy přír.*, 7, 247-258.

Procházka, J. (1966): O nových pegmatitech a jejich minerálech z okolí Šumperka. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 51, 43-60.

Rouse, R. C., Dunn, P. J., Peacor, D. R., Wang Liping (1998): Structural studies of the natural antimonian pyrochlores. I. Mixed valency, cation site splitting, and symmetry reduction in lewisite. – *Journal of Solid State Chemistry*, 141, 562-569.

Sekanina, J. (1928): Nerosty moravských pegmatitů. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 26, 1-113.

Schulmann, K., Gayer, R. (2000): A model for continental accretionary wedge developed by oblique collision: the NE Bohemian Massif. – *Journal of geological society*, London, 157, 401-416.

Souček, J. (1978): Metabazity vrbenské a rejtízské série, Hrubý Jeseník. – *Acta Univ. Carol., Geol.*, Kratochvíl vol., 323-349, Praha.

Staněk, J. (1981): Pegmatity Moravy. – In. Bernard: Mineralogie Československa (druhé vydání), 132-174.

Sturdivant, J. H. (1930): The crystal structure of columbite. – *Zeit. Krist., Abt. A*, 75, 88-108.

Svoboda, J., ed. (1966): Regional geology of Czechoslovakia. I. Bohemian massif. – Nakl. ČSAV, Praha.

Štosová, V. (2009): Mineralogie beryl-columbitových pegmatitů severovýchodní části Českého masivu. – MS Diplomová práce, 61 str., PřF UP Olomouc.

Štosová, V., Zimák, J. (2006): Mineralogie beryl-columbitového pegmatitu na lokalitě Bienergraben u Sobotína. – *Sborník „Mineralogie Českého masivu a Západních Karpat 2006“*, 48-51. Olomouc.

Turnock, A. C. (1966): Synthetic wodginite, tapiolite and tantalite. – *Canadian Mineralogist*, 8, 461-470.

Tuttle, O. F., Bowen, N. L. (1958): Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. – *Geol. Soc. Am.*, 74.

Urbánek, B. (2003): Frakcionace Nb/Ta a Fe/Mn v minerálech skupiny columbitu z granitických pegmatitů Hrubého Jeseníku. – Diplomová práce, MU, Brno, 2003, 57 stran.

Van Wambeke, L. (1970): The alteration processes of the complex titano-niobo-tantalates and their consequences. – *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 112, 117-149.

Van Breemen, O., Aftalion, M., Bowes, D. R., Dudek, A., Mísař, Z., Povondra, P., Vrána, S. (1982): Geochronological studies of the Bohemian massif, Czechoslovakia, and their significance in the evolution of Central Europe. – *Transactions of Royal Society of Edinburgh, Earth Science*, 73, 89-108.

Voloshin, A. V., Pakhomovskiy, Ya. A., Pushcharovskiy, L. Yu., Nadezhina, T. N., Bakhchisaraytsev, A. Y. & Kobyashev, Yu. S. (1989): Strontium pyrochlore: composition and structure. – *Novye Dannye Mineral, SSSR*, 36, 12-24 (in Russian).

Weitzel, H. (1976): Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten. – *Zeitschrift für Kristallographie*, 144, 238-258.

Wise, A. M., Turnock, A. C., Černý, P. (1985): Improved unit cell dimensions for ordered columbite-tantalite end-members. – *N. Jahrb. Mineral Monatsch*, 372-378.

Wise, A. M., Leroux, M., Černý, P., Turnock, A. C. (1988): The $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{-TiO}_2$ and $\text{FeTa}_2\text{O}_6\text{-TiO}_2$ systems: phase relationships at 1 atm. pressure. – *Geol. Assoc. Can. – Mineral. Assoc. Can., Program Abstr.*, 13, 136.

Wise, A. M., Černý, P. (1996): The crystal chemistry of the tapiolite series. – *Canadian Mineralogist*, 34, 631-647.

Zachovalová, K., Leichmann, J., Švancara, J. (2002): Žulová Batolith: a post-orogenic, fractionated ilmenite-allanite I-type granite. – *J. Czech Geol. Soc.*, 47, 1-2.

Zimák, J., Chládek, Š. (2008): Beryl-columbitový pegmatit na Lysé hoře u Maršíkova. – *Minerál*, 16, No. 6, 491-493.