

STUDIE ZIRKONU Z ALKALICKÉHO SYENITU OD NALOUČAN, MOLDANUBIKUM

STUDY OF ZIRCON FROM ALKALI SYENITE NEAR NALOUČANY, MOLDANUBICUM,
CZECH REPUBLIC

RADEK ŠKODA & MARIANA KLEMENTOVÁ & RENATA ČOPIJKOVÁ

Abstract

Škoda, R., Klementová, M., Čopjaková, R., 2009: Studie zirkonu z alkalického syenitu od Naloučan, moldanubikum. *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 94, 47-59.

Study of zircon from alkali syenite near Naloučany, Moldanubicum, Czech Republic

The fine-grained part of alkali-feldspar syenite near Naloučany is extremely enriched in Zr, Th and U. In these parts the zircon content reach 5 %. The zircon forms euhedral crystals 100 do 350 μm in size with uniform typology. Among crystal faces dominate prism (100) and pyramid (101). The prism (110) and pyramids (301), (211), and (121) are less evolved. According Pupins classification studied zircons fall into S24-S25 indicated crystallization temperature about 850 $^{\circ}\text{C}$ and confirmed high alkalinity. In the BSE four different parts of zircon were observed: i) central part with inclusions of thorite, ii) dark parts propagating along fractures, iii) homogeneous rim, and iv) bright zones between central part and rim. The dark parts contain higher concentrations of Ca, Fe, Al and Ti. Based on the U and Th content the radiation damage was calculated. The highest degree of radiation damage shows bright parts (0.38-0.66 dpa) and the lowest was recorded in the rim (0.07-0.31 dpa). The dark parts exhibit lower damage (0.11-0.38 dpa) than central parts (0.17-0.46 dpa). Metamict state was confirmed by HRTEM. The first percolation point was reached about 0.11 dpa. Low calculated radiation damage in the most altered dark parts suggest loss of $\text{U} > \text{Th}$ during mineral-fluid interaction.

Keywords: zircon, typology, radiation damage, metamictisation, fluid interaction.

Radek Škoda, Renata Čopjaková, Institute of Geological Science, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: rskoda@sci.muni.cz

Mariana Klementová, Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Science, Řež 1001, 250 68

1. Úvod

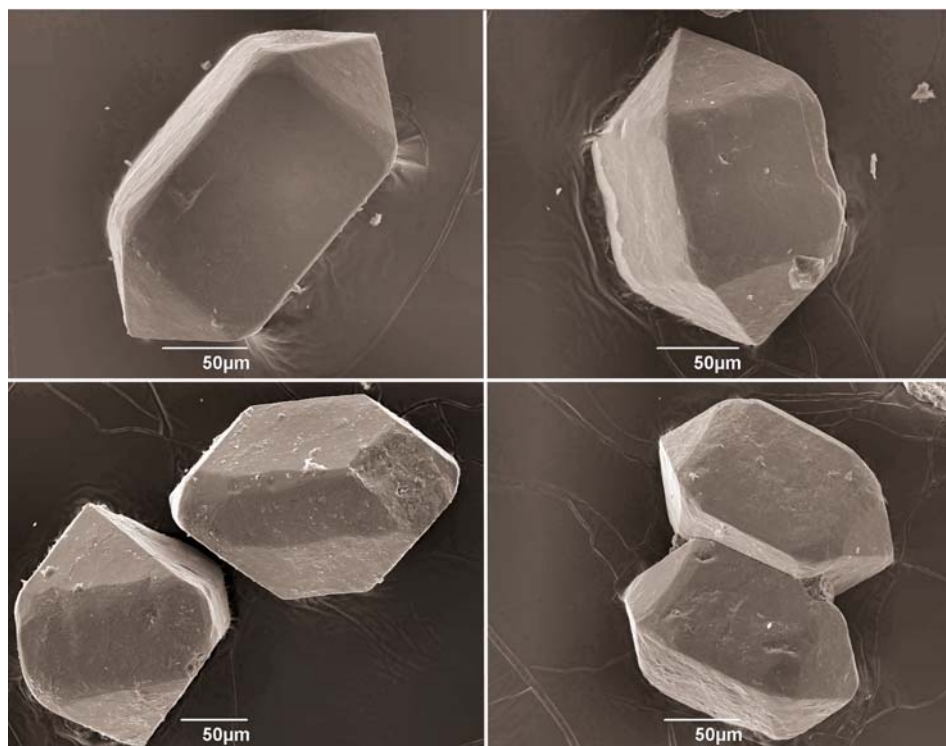
Zirkon, ZrSiO_4 , je jedním z nejvyhledávanějších akcesorických minerálů vzhledem k jeho použití např. jako geochronometru či geotermometru pro různé petrologické interpretace. Dále je také intenzivně studován jako jeden z kandidátů na imobilizaci vysoce radioaktivního, vyhořelého jaderného paliva (EWING *et al.* 1995, LUMPKIN 2001). V posledních letech byly zaznamenány vyšší obsahy nevtorcových prvků (Fe, Al, Ca) v zirkonech z celé řady geologických prostředí (GEISLER *et al.* 2002, 2007, UTSUNOMIYA *et al.* 2007, BREITER *et al.* 2006). Vstup těchto prvků do zirkonu je obvykle spojován s procesem metamiktární přeměny a následné interakce amorfizovaných částí s hydrotermálními fluidy (GEISLER *et al.* 2002, 2007). Zirkon z alkalického syenitu od Naloučan byl pro svoje chemické složení, stupeň metamiktární přeměny, velikost a hojnost krystalů vybrán jako vstup

ní materiál k hydrotermálním experimentům pro potřeby výzkumu ke grantu: Interakce metamiktických minerálů s hydrotermálními fluidy a její význam v geologickém prostředí (GAAV-KJB301630801). Na základě chemické a strukturní charakteristiky vstupního materiálu (zirkonu) vznikla tato publikace.

2. Geologická situace

Dvě drobná tělesa alkalicko-živcového syenitu (do 100 m) vystupují v údolí Oslavy SSZ od Naloučan u Náměště nad Oslavou. Tyto syenity intrudovaly do biotitických migmatitů a rul gřohlské jednotky a jsou vzdáleny pouze několik set metrů od třebíčského durbachitového plutonu (HOLUB *et al.* 1997).

Detailní petrologickou studii provedli LEICHMANN *et al.* (1998) a LEICHMANN (2004). Alkalický syenit má oranžovou barvu a je převážně hrubě zrnitý. Modální složení je: K-živce (77-92 obj. %), amfibol (2-17 obj. %), křemen (0,1-5 obj. %), plagioklas (0,1-2,8 obj. %), chloritizovaný biotit (0,1-1,1 obj. %), zirkon (0,3-5 obj. %), ilmenit (0-1,6 obj. %), titanit (do 0,5 obj. %), z akcesorických minerálů je přítomen ještě thorit a apatit. V hrubozrnném syenitu je amfibol rovnoměrně rozmístěn (obsah kolem 10 %), může tvořit také až 5 cm velké nodule (až 17 %) nebo bylo pozorováno střídání tenkých pásků (do 1 cm) bohatých amfibolem s pásy K-živce. Vedle převažujícího hrubě zrnitého syenitu je v centrální části vyvinut i jemně zrnitý, felsický syenit. V jemnozrnné centrální části jsou obsahy amfibolu nízké (kolem 5 %), naopak vyšší jsou obsahy K-živce (88 %) a zir-



Obr. 1. SE fotografie zirkonu z alkalického syenitu od Naloučan.

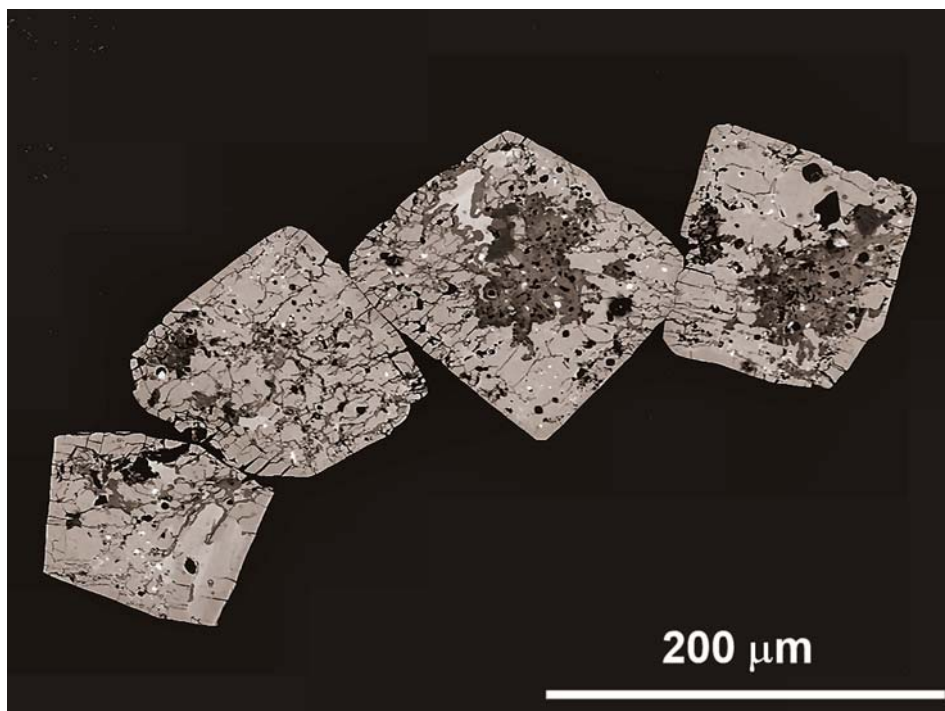
Fig. 1. SE pictures of zircon from alkali syenite near Naloučany.

konu (až 5 %). Tělesa syenitu jsou protkány křemennými žilami o mocnosti až 10 cm mající směr paralelní s bitešským zlomem, který probíhá asi 150 m západně od syenitových těles (WEISS 1974).

Z chemického hlediska vykazuje hrubozrnný syenit nižší obsahy SiO_2 (60–65 hm. %) a K_2O (10,7–11,0 hm. %) než jemnozrnný syenit (64–66 hm. % SiO_2 a 11,3–12,0 hm. % K_2O). V hrubozrnném syenitu jsou naopak zvýšené obsahy $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ (0,8–5,5 hm.%), TiO_2 (0,4–1,3 hm. %), MgO (0,1–0,6 hm.%), CaO (1,0–1,7 hm. %) a Na_2O (1,8–2,1 hm. %) ve srovnání s jemnozrnnou facií $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ (0,8–1,2 hm.%), TiO_2 (0,3–0,4 hm. %), MgO (<0,07 hm.%), CaO (0,3–0,4 hm. %) a Na_2O (1,7 hm. %). Obsahy radioaktivních prvků jsou v hrubozrnném syenitu 10–40 ppm U a 44–98 ppm Th, v jemnozrnném syenitu dosahují hodnot až 390 ppm U a 700 ppm Th. V jemnozrnném syenitu se ve vysoké koncentraci vyskytuje také Ba (~3600 ppm), Rb (516–536 ppm), Sr (562–569 ppm), Zr (1381–17398 ppm), Hf (383 ppm), Y (50–106 ppm) (LEICHMANN *et. al.* 1998, LEICHMANN 2004).

3. Metodika

Vzorky jemnozrnného syenitu byly podrceny a síťovány na frakci 64–512 μm . Z této frakce byl pomocí tetrabrommethanu získán těžký podíl. Morfologie vyseparovaných zirkonů byla studována elektronovým scanovacím mikroskopem Jeol 6490 LV v BSE a SE obraze za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 1 nA a pracovní vzdálenost 10 mm. Z jemnozrnného syenitu byly zhotoveny leštěné výbrusy pro stu-



Obr. 2. BSE fotografie srůstajících krystalů zirkonu s patrnou nehomogenitou jednotlivých krystalů.
Fig. 2. BSE pictures of intergrown zircon crystals. Note the inner structure heterogeneity.

dium chemického složení a katodové luminescence (CL) na elektronové mikrosondě Cameca SX 100 (oba přístroje v laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy, Ústav geologických Věd, PříF MU a ČGS, Brno). Byly použity následující podmínky: urychlovací napětí 15 kV, proud 20 nA pro analýzu a 60 nA pro CL a průměr svazku 1 μm . V zirkonech bylo ve vlnově disperzním módu analyzováno 22 prvků. Pro analýzu byly použity následující standardy a analytické linie: Na K_{α} (albit); Si, Ti K_{α} (CaTiSiO_5); K, Al K_{α} (sainidin); Cl K_{α} (NaCl); P, Ca K_{α} (fluorapatit); Fe K_{α} (andradit); Mn K_{α} (rodonit); F K_{α} (topaz); Sc K_{α} (ScVO_4); Mg K_{α} (olivín); Zr L_{α} (ZrSiO_4); Y L_{α} (YAG); As L_{α} (InAs); Nb L_{α} (columbit, Ivigut); W L_{α} (W); Hf M_{α} (HfO_2); Th M_{α} (ThO_2); Pb M_{α} (PbS); U M_{α} (U). Naměřené hodnoty byly upraveny automatickou PAP korekcí (POUCHOU a PITCHOIR, 1985).

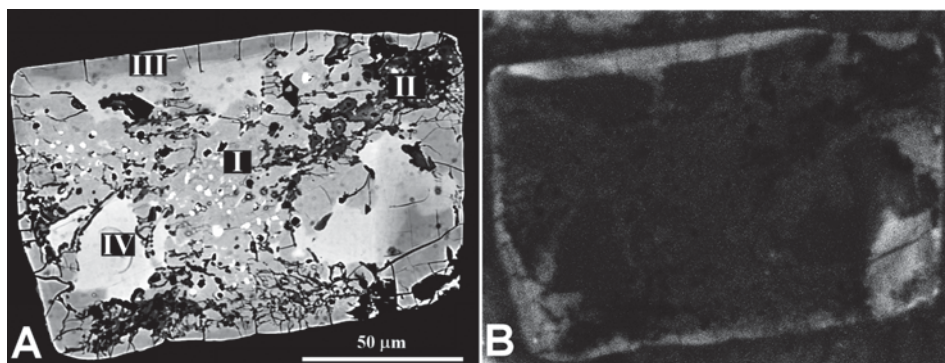
Chemické analýzy byly přepočteny na 1 vzorcovou jednotku (*apfu*) normalizací na 4 aniony (O^{2-} , F⁻, Cl⁻). Vzhledem k metamiktinému stavu a následné hydrataci některých partií zirkonu a přítomnosti nebyly jednotlivé prvky v tabulce rozděleny do strukturních pozic.

Vnitřní uspořádání zirkonu bylo studováno na transmisním elektronovém mikroskopu JEOL JSM 3010 při urychlovacím napětí 300 kV v režimu HRTEM (High Resolution TEM) a SEAD (SElected Area Diffraction) na pracovišti elektronové mikroskopie Ústavu anorganické chemie AVČR v Řeži u Prahy. Krystaly zirkonu byly pomlety v achátové misce na frakci cca 0,5–1 μm a jejich suspenze s ethanolem byla nanášena na měděnou mřížku. Chemická identifikace fragmentů byla provedena pomocí EDX připojeného k TEM.

4. Výsledky

4.1 Studium morfologie zirkonů

Morfologie studovaných zirkonů je značně uniformní. Velikost krátce sloupcovitých euhedrálních krystalů se pohybuje od 100 do 350 μm . Vyskytují se samostatně, často také jednotlivé krystaly srůstají, viz obr. 1, 2. Je u nich vyvinuto základní prisma (100), podřadně se může vyskytnout nepříliš vyvinuté deuteroprisma (110). Z pyramidálních ploch dominuje (101), často se také vyskytují méně zřetelné (301), (211) a (121), viz obr. 1. Podle PUPINOVY (1980) klasifikace je můžeme zařadit do skupin S25–S24.



Obr. 3. A) Detailní BSE fotografie řezu zirkonem. I) středová partie, II) tmavá partie, III) lem a IV) světlé partie. B) Katodová luminescence stejného krystalu zirkonu.

Fig. 3. A) Detailed BSE picture of the zircon crosscut. I) central part, II) dark part, III) rim, IV) bright part. B) Cathodoluminescence of the same zircon crystal.

4.2 BSE

V BSE obraze jsou zirkony z Naloučan značně heterogenní, byly v nich pozorovány čtyři odlišné partie, viz obr. 2, a zejména obr. 3b. I) Střed zirkonu tvoří nehomogenní alveolární **jádro** uzavírající hojně inkluze thoritu (obvykle do 10 μm). V jádru se často vyskytují II) **tmavé** hydratované **partie**, které postupují podél trhlin. Okraj zrna ohraničuje III) úzký homogenní **lem** (většinou do 10 μm), který může ojediněle zbytnět (až na 30 μm). Mezi středem a lemem jsou v mnoha zrnech vyvinuty IV) **světlé** homogenní nebo slabě zonální **partie**. V lemu ani ve světlých partiích nebyly uzavřeny thoritu nalezeny. Lem zirkonu je značně rozpraskan.

4.3 Katodová luminiscence

Vedle zpětně odražených elektronů je dobrým ukazatelem růstové zonálnosti magmatických i metamorfních zirkonů také katodová luminiscence (např. CORFU *et al.*, 2003) Zirkony s vyšším obsahem radioaktivních prvků mohou ovšem vlivem rostoucího stupně metamiktní přeměny intenzitu CL ztrácet. Intenzita CL u zirkonu s Naloučan je velmi nízká. Nejvyšší intenzity CL dosahuje lem, intenzita CL ostatních partií je na hranici pozorovatelnosti, viz obr. 3b. Zcela nejnižší intenzitu vykazují tmavé hydratované partie a světlé partie.

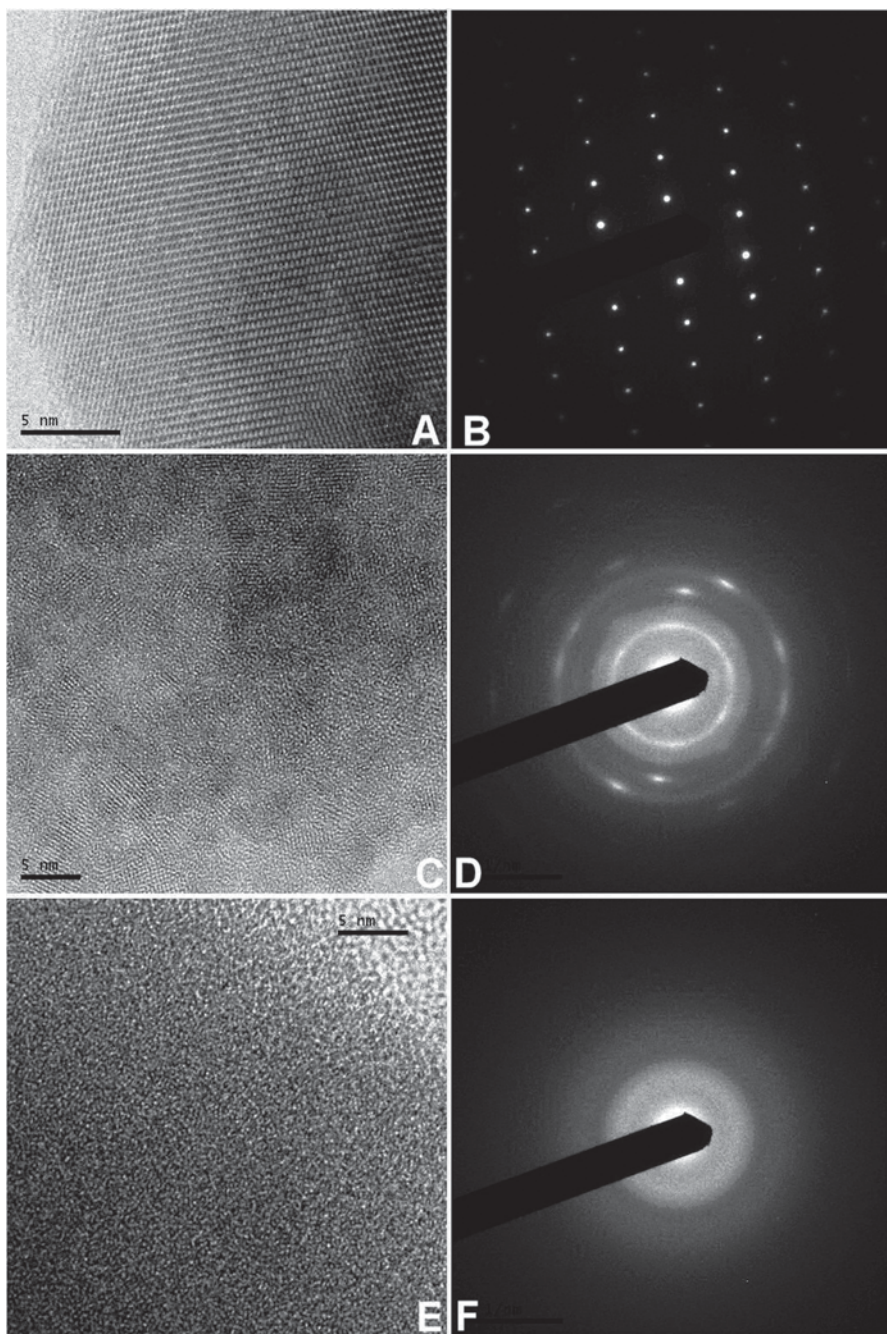
4.4 HRTEM

Pozorování transmisním elektronovým mikroskopem prokázalo, že převážná část zirkonu je postižena radiačním poškozením. Vzhledem k charakteru preparátu nebylo možné vzájemně identifikovat jednotlivé odlišné partie zirkonu. Nejméně fragmentů vykazovalo pravidelné strukturní uspořádání a ostrý difrakční záznam (obr. 4a, b). Velké množství fragmentů poskytovalo difrakční záznam podobný polykrystalickému agregátu. Ve vysokorozlišovací fotografii se jeví jako krystalické ostrůvky s náhodnou orientací uzavřené v amorfni matrix (obr. 4c, d). Další podstatná část se jeví jako zcela amorfni, ve vysokorozlišovací fotografii je patrně zcela chaotické uspořádání mřížky bez přítomnosti reliků původní struktury (obr. 4e). Difrakční záznam postrádá body či kružnice a jeví se difúzní (obr. 4f). Asociující thorit se rovněž choval zcela amorfne.

4.5 Chemické složení

Obsahy Hf kolísají v rozsahu 0,008–0,013 apfu (0,81–1,47 hm. % HfO_2), přičemž nejvyšší hodnoty byly zaznamenány v lemu. Množství radioaktivních prvků je pro jednotlivé partie mírně odlišné: středová partie 0,002–0,007 apfu U (0,35–0,96 hm. % UO_2) a 0,000–0,005 apfu Th (0,00–0,71 hm. % ThO_2), světlé partie 0,004–0,010 apfu U (0,54–1,38 hm. % UO_2) a 0,002–0,009 apfu Th (0,23–1,32 hm. % ThO_2), lem 0,001–0,004 apfu U (0,15–0,64 hm. % UO_2) a 0,000–0,003 apfu Th (0,00–0,38 hm. % ThO_2) a tmavé partie 0,002–0,006 apfu U (0,22–0,80 hm. % UO_2) a 0,005–0,027 apfu Th (0,61–3,60 hm. % ThO_2).

Zastoupení Y se pohybuje od 0,001–0,010 apfu (0,08–0,55 hm. % Y_2O_3). Obsah P je velmi nízký, do 0,003 apfu, ojediněle v tmavých partiích až 0,064 apfu. U tmavých partií byly rovněž pozorovány vyšší obsahy nevtorcových prvků jako: Fe do 0,335 apfu (11,20 hm. % FeO), Al do 0,085 apfu (2,13 hm. % Al_2O_3) a Ca do 0,071 (1,97 hm. % CaO). V ostatních partiích zastoupení těchto prvků nepřesahuje 0,005 apfu. Pro lem, středové a světlé partie se suma oxidů pohybuje kolem 100 hm. %, zastoupení prvků v jednotlivých strukturních pozicích odpovídá stechiometrii. U tmavých partií suma oxidů klesá až k 89 hm. %, a stechiometrie je porušena. Ve strukturní pozici se Zr je přebytek (až 0,3 apfu) a v pozici s Si je deficit (až 0,2 apfu). Reprezentativní analýzy všech partií zirkonu jsou uvedeny v tabulce 1.



Obr. 4. HRTEM fotografie a mikrodifrakční záznam zirkonu z Naloučan. A, B) dobře krystalický fragment, C, D) částečně metamiktzní fragment, E, F) zcela metamiktzní fragment.

Fig. 4. HRTEM pictures and micro-diffraction patterns of zircon examined. A, B) perfect crystalline fragment, C, D) partly metamictized fragment, E, F) completely metamictized fragment.

4.6 Vypočtené radiční poškození

Dané množství U a Th vyprodukuje za určitý čas kumulativní dávku záření (D_α), jenž lze spočítat podle rovnice uvedené např. EWINGEM *et al.* (2003).

$$D_\alpha = 8 \cdot (C_U \cdot N_A \cdot 0,9928) / (M_{238} \cdot 10^6) \cdot (e^{\lambda_{238} \cdot t} - 1) + 7 \cdot (C_U \cdot N_A \cdot 0,0072) / (M_{235} \cdot 10^6) \cdot (e^{\lambda_{235} \cdot t} - 1) + 6 \cdot (C_{Th} \cdot N_A) / (M_{232} \cdot 10^6) \cdot (e^{\lambda_{232} \cdot t} - 1),$$

kde C_U a C_{Th} představují množství U a Th v ppm, N_A je Avogadrovo číslo, M_{238} , M_{235} a M_{232} jsou molární hmotnosti ^{238}U , ^{235}U a ^{232}Th ; λ_{238} , λ_{235} a λ_{232} jsou příslušné rozpadové konstanty a t odpovídá času. Uvedená rovnice počítá se současným poměrem izotopů U na 99,28 % ^{238}U a 0,72 % ^{235}U . Míra poškození radioaktivním rozpadem je však závislá na množství vzniklých defektů. Na základě Monte-Carlo simulací programem TRIM (the Transport of Ions in Matter) produkují u zirkonu recoil¹⁾ atomy asi 7× více defektů než α -částice (NASDALA *et al.* 2001). Z Monte-Carlo simulací dále vyplývá, že počet generovaných defektů na 1 rozpadový event se pro každou rozpadovou řadu mírně liší. NASDALA *et al.* (2001) uvádí ke zjištění míry radioaktivního poškození rovnici vyjadřující počet defektů na 1 atom v základní buňce zirkonu:

$$\text{Poškození [dpa]} = (912 \cdot D_{\alpha 238} + 992 \cdot D_{\alpha 235} + 989 D_{\alpha 232}) \cdot M / (N_A \cdot 6),$$

kde 912, 992 a 989 je průměrný počet vygenerovaných defektů během 1 rozpadu $^{238}\text{U} \rightarrow ^{236}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} \rightarrow ^{237}\text{Pb}$ a $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{238}\text{Pb}$, respektive. $D_{\alpha 238}$, $D_{\alpha 235}$ a $D_{\alpha 232}$ je množství vyprodukovaných rozpadových eventů v příslušných rozpadových řadách a M je molární hmotnost ZrSiO_4 (183,3 g/mol). Vzhledem k možné chybě při výpočtu množství defektů lze uvedenou rovnici zjednodušeně vyjádřit i v následující formě:

$$\text{Poškození [dpa]} = (940 D_\alpha \cdot M) / (N_A \cdot 6).$$

Při výpočtu radičního poškození byl uvažován věk trebičského plutonu 343 Ma uváděný HOLUBEM *et al.* (1997) s chybou ± 6 Ma. Nejnižších hodnot radičního poškození dosahuje lem zirkonových krystalů 0,07–0,31. Naopak nejvyšší hodnoty vykazují tmavé světlé partie 0,38–0,66. Radiční poškození středu (0,17–0,46) je mírně vyšší ve srovnání s tmavými partiemi (0,11–0,38).

5. Diskuze

5.1 Typologie zirkonu

Na základě vyvinutých ploch můžeme studované zirkony zařadit do skupin S25–S24 ve smyslu klasifikace dle PUPINA (1980), což indikuje značný stupeň alkalinity taveniny a poměrně vysoké teploty krystalizace (850 °C). Hyperalkalické prostředí upřednostňuje (101) a napomáhá vývinu (301) (PUPIN, 1980). Uniformní populace dokládá jednu generaci zirkonů.

5.2 Chemické složení a stupeň frakcionace a vnitřní stavba zirkonu

Z hlediska frakcionace Hf/Zr je studovaný zirkon značně primitivní, hodnoty Hf/(Hf+Zr) mají malý rozptyl se pohybují v rozmezí 0,009–0,013 bez významného vztahu k zonalitě zirkonu. Tento poměr je prakticky totožný s poměrem Hf/(Hf+Zr) zirkonů trebičského plutonu 0,003–0,017 (nepubl. data R. Škody a K. Breitera) a durbachitových těles v okolí Nového Města na Moravě 0,010–0,016 (DOSBABA, 2004).

U/(U+Th) je značně variabilní pro jednotlivé partie, průměrné hodnoty jsou: 0,95 pro středové partie, 0,55 pro světlé partie, 0,29 pro tmavé partie a 0,75 pro lem. V důsledku frakcionace by mělo docházet ke zvyšování poměru U/(U+Th) od středu k okraji.

¹⁾ Při α -rozpadu je emitována α -částice (jádro He) o energii mezi 4–8 MeV. Část kinetické energie (70–160 keV) získá i dceřinný produkt α -rozpadu a pohybuje se opačným směrem než α -částice. Takto pohybující se částice je v anglické literatuře nazývána recoil atom.

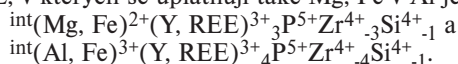
Tabulka I. Chemické složení zirkonu a asociujícího thoritu z alkalického syenitu u Naloučanu. Sv. P. – světlé partie, Str. P. – středové partie, Lem – lem, Tm. P. – tmavé partie, Tho – thorit.

Table I. Chemical composition of zircon and associate thorite. Sv. P. – bright parts, Str. P. – central parts, Lem – rim, Tm. P. – dark parts, Tho – thorite.

	Sv.P.	Sv.P.	Sv.P.	Sv.P.	Sv.P.	Str.P.	Str.P.	Str.P.	Str.P.	Lem	Lem	Lem	Lem	Lem	Tm.P.	Tm.P.	Tm.P.	Tm.P.	Tho	Tho		
WO ₃	0,24	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,08	0,03	0,00	0,02	0,04	0,03	2,10	0,06	0,44	0,27	0,07	0,08				
As ₂ O ₅	0,03	0,03	0,02	0,04	0,05	0,00	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04	0,06	0,00	0,00				
SiO ₂	31,75	31,61	31,58	31,63	31,83	32,22	32,39	32,14	32,30	32,19	32,22	32,01	23,15	27,93	27,11	26,68	17,93	17,87				
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,11	0,13	0,07	0,04	0,02	0,00				
ZrO ₂	63,09	63,00	62,60	62,94	65,50	65,65	66,21	65,19	65,60	65,76	65,44	65,47	47,27	49,39	57,23	54,15	0,00	0,00				
HfO ₂	1,06	1,07	1,04	1,05	1,03	0,99	1,09	1,15	1,47	1,30	1,17	1,20	0,92	0,81	1,12	0,99	0,00	0,00				
ThO ₂	1,23	1,32	1,28	0,87	0,00	0,05	0,04	0,07	0,05	0,00	0,23	0,23	0,90	3,60	0,97	2,53	58,66	58,95				
UO ₂	1,34	1,35	1,38	1,07	0,49	0,63	0,48	0,35	0,14	0,15	0,44	0,44	0,59	0,22	0,55	0,80	11,62	9,09				
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	1,79	1,05	0,63	0,37	0,00	0,00				
Sc ₂ O ₃	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,03	0,02	0,00	0,03				
Y ₂ O ₃	0,43	0,35	0,42	0,26	0,11	0,24	0,14	0,08	0,00	0,00	0,26	0,17	0,32	0,30	0,25	0,41	0,25	0,25				
MgO	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,07	0,00	0,04	0,00	0,04				
CaO	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,02	0,05	0,02	0,02	0,63	0,88	0,50	0,65	2,03	1,58				
MnO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	0,04	0,00	0,02	0,03				
FeO	0,05	0,07	0,13	0,16	0,11	0,04	0,05	0,08	0,06	0,29	0,25	0,00	11,20	6,54	4,45	6,23	0,28	0,93				
PbO	0,00	0,00	0,25	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,46				
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,06	0,12	0,00	0,06	0,00	0,00				
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,52				
Cl	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02				
O=F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
O=Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
celkem	99,32	98,93	98,97	98,34	99,23	99,95	100,59	99,13	99,69	99,81	100,19	99,64	89,26	91,21	93,43	93,30	91,60	89,63				

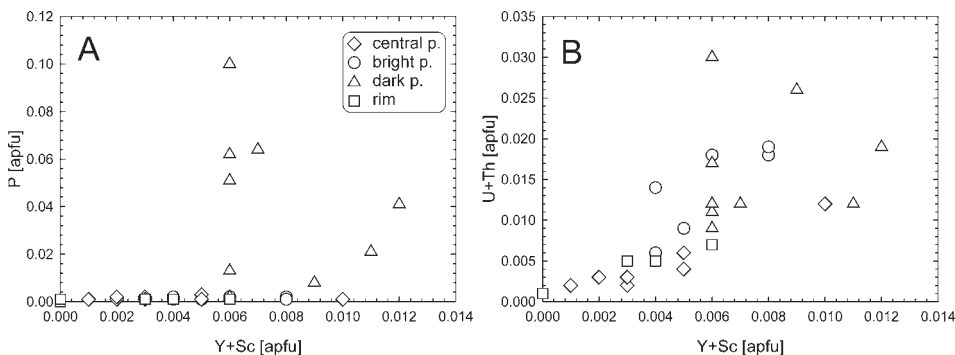
Teoretická rozpustnost Th v $ZrSiO_4$ je podle XIE *et al.* (2005) okolo 5 hm. % ThO_2 a tyto hodnoty jsou ze zirkonu běžně uváděny (např. PÉREZ-SOBA 2007, WANG *et al.* 2000). Zminky o vyšších obsazích jsou řídké (XIE *et al.* 2005, 2006), takovéto zirkony však představují směs zirkonu s mikrometrovými thority. Na druhou stranu, FÖRSTER (2006) popsal zirkon se 40 hm.% ThO_2 z německé strany Krušných hor, jež představuje pevný roztok zirkonu s thoritem téměř 1:1. U zirkonu z Naloučan se z BSE fotografií zdá, že střed s hojnými inkluzemi thoritu vznikl odmišením $(Th,U)SiO_4$ fáze. Světlé partie by mohly představovat zbytky původního Th, U-bohatého zirkonu, který se neodmísil. Poměr $U/(U+Th)$ v inkluzích thoritu uzavřených ve středových partiích je v průměru 0,10. Vlivem odmišení thoritu ve středových partiích došlo k přerozdělení poměru U/Th . Středové partie jsou v důsledku odmišení oproti světlým partiím značně ochuzeny o Th a mírně ochuzeny o U, což dokládají i obsahy a poměry U a Th.

Vstup Y^{3+} a $HREE^{3+}$ do zirkonu je obvykle doprovázen P^{5+} v poměru 1:1, který vyrovnává náboj k zachování elektroneutality. Obecně je tento mechanismus označován jako xenotimová substituce $(Y, REE)PZr_{-1}Si_{-1}$. Vstup Y (a pravděpodobně také HREE) do zirkonu z Naloučan nekoreluje s P, viz obr. 5a, množství Y, REE však pozitivně koreluje s U a Th, obr. 5b. HOSKIN (2000) uvádí další dvě možné substituce umožňující vstup Y, REE, v kterých se uplatňují také Mg, Fe v Al jež jsou v intersticiálních pozicích:



Tyto substituce ve studovaných zirkonech nefungují. Substituční mechanismus vstupu YREE zůstává neobjasněn. Je otázkou, do jaké míry má na to vliv metamiktiní stav a odnos a přínos prvků během alterace.

Lem zirkonu je značně rozpraskan, zřejmě kvůli bobtnání metamiktiních (až 5,5 %, SALJE *et al.* 1999) a hydratovaných partií.



Obr. 5. A) Graf vztahu Y+Sc na P a B) Y+Sc na U+Th.

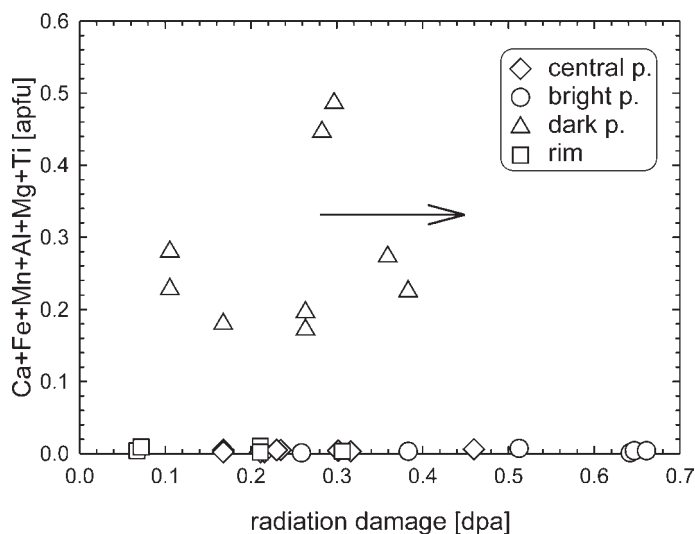
Fig. 5. A) Behavior of Y+Sc vs. P and B) Y+Sc vs. U+Th.

5.3 Bod první perkolace, metamiktizace

S rostoucím množstvím radiačního poškození roste i objem amorfní hmoty. Okamžik propojení amorfních domén je nazýván prvním perkolačním bodem. Tím jsou otevřeny cesty pro vstup nevzorových prvků (Fe, Al, Ca, Ti,...) do zirkonu (SALJE, *et al.* 1999). Hodnoty dpa potřebné k dosažení perkolačního bodu zirkonu se podle různých autorů liší: GEISLER *et al.* (2003a) - 0,95 dpa, UTSUNOMIYA *et al.* (2007) - 0,76 dpa, DAVIS a KROGH (2000) - 0,07 dpa, HOSKIN (2005) - 0,05 dpa. Tyto hodnoty budou pravděpodobně silně závislé na termální historii zirkonu (GEISLER 2003a) a množství migrujících fluid. S rostoucí teplotou stoupá i schopnost struktury se vyhojit. Překročením kritické teploty pře-

vládají samohojící vlastnosti struktury a k amorfizaci již nedochází, MELDRUM *et al.* (2000) uvádějí pro zirkon kritickou teplotu ~300°C. Podle EWINGA *et al.* (2003) již teploty kolem 100–200 °C prodlužují dobu potřebnou k amorfizaci. MELDRUM *et al.* (1998) pozorovali nižší dávku potřebnou k amorfizaci u laboratorně ozářených zirkonů než u přírodních vzorků. LUMPKIN a EWING (1988) popisují u různě starých zirkonů pozitivní korelaci mezi dávkou potřebnou k amorfizaci a stářím zirkonu, což vysvětlují možností delšího termálního vyhojení starších zirkonů.

Obr. 6. Graf závislosti obsahu nevezorcových prvků na radiačním poškození. Šipka naznačuje směr posunu bodů, kdyby nedošlo k odnosu U z tmavých partií.
Fig. 6. Dependence of non-formula elements content on the radiation damage. The arrow indicates the shift direction of points standing for dark parts if not for U remobilization.



Obecně pozorovaný trend je postupný nárůst nevezorcových prvků se zvyšující se mírou radiačního poškození (po překročení prvního bodu perkolace), viz GEISLER (2003a), UTSUNOMIYA *et al.* (2007) a další. V zirkonech z Naloučan nastupují nevezorcové prvky (Fe, Ca, Al a Ti) skokově při 0,11 dpa, viz obr.6. To může být způsobeno: 1) malým počtem analytických bodů, 2) nízkou aktivitou pozdních hydrotermálních fluid 3) pozdním odnosem radioaktivních prvků z tmavých partií zirkonu. Odnos U a Th z metamiktických partií popisuje např. GEISLER *et al.* (2003b). Pro odnos především U svědčí i zdánlivě nižší vypočtené radiační poškození více alterovaných tmavých partií a nízký poměr $U/(U+Th)$. LEICHMANN (2004) vysvětluje hydrotermální aktivitou hematitizací živeců, chloritové žilky, a zatlačení amfibolů a plagioklasů. K uvedeným procesům muselo pravděpodobně dojít ještě před dosažením perkolačního bodu. Dosažení perkolačního bodu při 0,11 dpa by mohlo svědčit o rychlém ochlazení.

Největší stupeň radiačního poškození (0,38–0,66 dpa) byl pozorován u světlých partií, přičemž jejich složení odpovídá ideálně stechiometrickému zirkonu a suma oxidů je 98–100 hm. %. Z toho je zřejmé, že pokud neuvažujeme snižování obsahu U a Th a nárůst Pb vlivem samovolného radioaktivního rozpadu, tak samotný proces metamiktizace nemá vliv na změnu chemického složení a porušení stechiometrie. K tomu dochází až interakcí s hydrotermálními fluidy, kdy část prvků vstupuje od roztoku (např. Si, U,...) a naopak část prvků z roztoku je do metamiktické hmoty inkorporována (např. Fe, Al, Ca).

Poděkování

Tato studie byla podpořena grantem KJB301630801 Grantové agentury AV ČR. Poděkování rovněž patří s recenzentům P. Uherovi a J. Filipovi za kritické pročtení rukopisu a množství cenných připomínek, které výrazně pomohly zlepšit tento manuskript.

LITERATURA

- BREITER, K., FÖRSTER, H. J., ŠKODA, R., 2006: Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U-, and F-rich zircon from fractionated perphosphorus granites: The peraluminous Podlesí granite system, Czech Republic. - *Lithos*, 88, 15-34.
- CORFU, F., HANCHAR, J. M., HOSKIN, P. W. O., KINNY, P., 2003: Atlas of zircon textures. - In J. M. Hanchar and P. W. O. Hoskin, Eds., *Zircon. - Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 469-500.
- DAVIS, D. W., KROGH, T. E., 2000: Preferential dissolution of ²³⁴U and radiogenic Pb from a-recoil-damaged lattice sites in zircon: implications for thermal histories and Pb isotopic fractionation in the near surface environment. - *Chem. Geol.* 172, 41-58.
- DOSBABA, M., 2004: Geologická pozice, petrologie a geochemie durbachitových těles v okolí Nového města na Moravě. - *MS Diplomová práce*, Katedra mineralogie, petrologie a geochemie PřF MU, Brno.
- EWING, R. C., LUTZE, W., WEBER, W. J., 1995: Zircon: a host phase for disposal of weapons plutonium. - *J. Mater. Research.*, 10, 243-246.
- EWING, R. C., MELDRUM, A., WANG, L. M., WEBER, W. J., and CORRALES, L. R., 2003: Radiation effects in zircon. In J. M. Hanchar and P. W. O. Hoskin, Eds., *Zircon. - Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 388-425.
- FÖRSTER, H. J., 2006: Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. - *Lithos*, 88, 35-55.
- GEISLER, T., PIDGEON, R. T., VAN BRONSWIJK, W., KURTZ, R., 2002: Transport of uranium, thorium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions. - *Chem. Geol.*, 191, 141-154.
- GEISLER, T., PIDGEON, R. T., KURTZ, R., VAN BRONSWIJK, W., SCHLEICHER, H., 2003a: Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon. - *Am. Mineral.*, 88, 1496-1513.
- GEISLER, T., RASHWAN, A. A., RAHN, M. K. W., POLLER, U., ZWINGMANN, H., PIDGEON, R. T., SCHLEICHER, H., TOMASCHEK, F., 2003b: Low-temperature hydrothermal alteration of natural metamict zircons from the Eastern Desert, Egypt. - *Mineralogical Magazine* 67: 485-508.
- GEISLER, T., SCHALTEGGER, U., and TOMASCHEK, F., 2007: Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. - *Elements*, 3, 43-50.
- HOLUB, F. V., COCHERIE, A., ROSSI, P., 1997: Radiometric dating of granitic rocks from the Central Bohemian Plutonic Complex (Czech Republic): constraints on the chronology of thermal and tectonic events along the Moldanubian-Barrandian boundary. - *C. R. Acad. Paris, Earth and Planet. Sci.*, 325, 19-26.
- HOSKIN, P. W. O., 2000: Patterns of chaos: Fractal statistics and the oscillatory chemistry of zircon. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 1905-1923.
- HOSKIN, P. W. O., 2005: Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 69, 637-648.
- LEICHMANN, J., ŠTELCL, J., ZOCHOVALOVÁ, K., 1998: The correlation between radioactivity and mineral assemblages: an example from alkali feldspar syenites; Gföhl unit, Moldanubian zone. - *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 83, 73-84.
- LEICHMANN, J., 2004: Stop IV. Naloučány: alkali feldspar syenite with enigmatic origin. - International workshop on petrogenesis of granulites and related rocks, Náměšť nad Oslavou, 2004, excursion guide and abstract volume.
- LUMPKIN, G. R., EWING, R. C., 1988: Alpha-decay damage in minerals of pyrochlore group. - *Phys. Chem. Materials*, 16, 2-20.
- LUMPKIN, G. R., 2001: Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems. - *J. of Nuclear Materials*, 289, 136-166.
- MELDRUM, A., BOATNER, L. A., EWING, R. C., 1998: Radiation damage in zircon and monazite. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 2509-2520.
- MELDRUM, A., BOATNER, L. A., EWING, R. C., 2000: A comparison of radiation effects in crystalline ABO₄-type phosphates and silicates. - *Mineral. Mag.*, 64, 185-194.
- NASDALA, L., WENZEL, M., VAVRA, G., IRMER, G., WENZEL, T., KOBER, B., 2001: Metamictization of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. - *Contrib. Mineral. Petrol.* 141, 125-144.

- Pérez-Soba, C., Villaseca, C., González del Tánago, J. 2007: The composition of zircon in the peraluminous Hercynian granites of the Spanish central system batholith. - *Canad. Mineral.*, 45, 509-527.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F., 1985: „PAP“ procedure for improved quantitative microanalysis. - *Microbeam Analysis*, 20, 104-105.
- PUPIN, J. P., 1980: Zircon and granite petrology. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 73, 207-220.
- SALJE, E. K. H., CHROSC, J., EWING, R. C., 1999: Is “metamictization” of zircon a phase transition? - *Am. Mineral.*, 84, 1107-1116.
- UTSUNOMIYA, S., VALLEY, J. W., CAVOSIE, A. J., WILDE, S. A., EWING, R. C., 2007: Radiation damage and alteration of zircon from a 3.3 Ga porphyritic granite from the Jack Hills, Western Australia. - *Chemical Geology*, 236 (1-2), pp. 92-111.
- XIE, L., WANG, R. C., CHEN, X. M., QIU, J. S., WANG, D. Z., 2005: Th-rich zircon from peralkaline A-type granite: mineralogical features and petrological implications. - *Chinese Science Bulletin*, 50, 809-817.
- XIE, L., WANG, R. C., WANG, D. Z., QIU, J. S., 2006: A survey of accessory mineral assemblage in peralkaline and more aluminous A-type granites of the southeast coastal area of China. - *Mineral. Magazine*, 70, 709-729.
- WANG, R. C., ZHAO, G. T., LU, J. J., CHEN, X. M., XU, S. J., WANG, D. Z., 2000: Chemistry of Hf-rich zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China”. - *Mineral. Mag.*, 64, 867-877.
- WEISS, J., 1974: Amfibolické aplosyenity severně od Naloučan a jejich vztah k durbachtitům třebečského. - *Věst. Ústř. Úst. Geol.*, 49, 227-230.

