

ZIRKONOLIT V MRAMORU U KRAHULOVA A STÁŘÍ HT/LP METAMORFÓZY MOLDANUBIKA V KONTAKTNÍ AUREOLE TŘEBÍČSKÉHO PLUTONU

ZIRCONOLITE IN MARBLE AT KRAHULOV AND AGE OF HT/LP METAMORPHISM
IN THE CONTACT AUREOLE OF THE TŘEBÍČ PLUTON (MOLDANUBIAN ZONE)

RENATA ČOPIJKOVÁ & STANISLAV HOUZAR

Abstract

Čopjaková, R., Houzar, S. (2008): Zirkonolit v mramoru u Krahulova a stáří HT/LP metamorfózy moldanubika v kontaktní aureole třebíčského plutonu. – Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 94, 67–76.

Zirconolite in marble at Krahulov and age of HT/LP metamorphism in the contact aureole of the Třebíč Pluton (Moldanubian zone)

Regional-scale contact metamorphism of the Třebíč Pluton led to the formation of distinct zoning manifested typically in dolomite marbles. Inside part of metamorphic aureole appears rare zirconolite as an accessory mineral in clinohumite-spinel-forsterite marble. The zirconolite-bearing assemblage contains calcite, dolomite, hydroxylclinohumite, spinel, forsterite, chlorite, phlogopite, fluorapatite, baddeleyite and ilmenite-geikielite. Zirconolite grains (<200 µm in size) sporadic overgrowth of baddeleyite or comprise its common relic. The chemical composition of zirconolite varies due to complex zoning of Hf (0.67–1.09 wt. % HfO₂), Th (0.38–12.76 wt. % ThO₂), U (0.11–9.57 wt. % UO₂), Fe (0.64–2.88 wt. % Fe₂O₃), Mg (0.20–1.92 wt. % MgO), Nb (0.56–1.01 wt. % Nb₂O₅), W (0.38–1.11 wt. % WO₃), and Y (0.15–0.84 wt. % Y₂O₃). The CHIME zirconolite dating yields average age 331 ± 11 Ma corresponding to post-peak HT/LP metamorphic phase in marbles and is in good agreement with the age of emplacement of the Třebíč Pluton.

Key words: zirconolite, baddeleyite, marble, metamorphism, CHIME dating, Moldanubicum, Czech Republic
Renata Čopjaková, Czech Geological Survey, Leitnerova 23, 658 69 Brno; and Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: copjakova@sci.muni.cz

Stanislav Houzar, Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic, shouzar@mzm.cz

1. Úvod

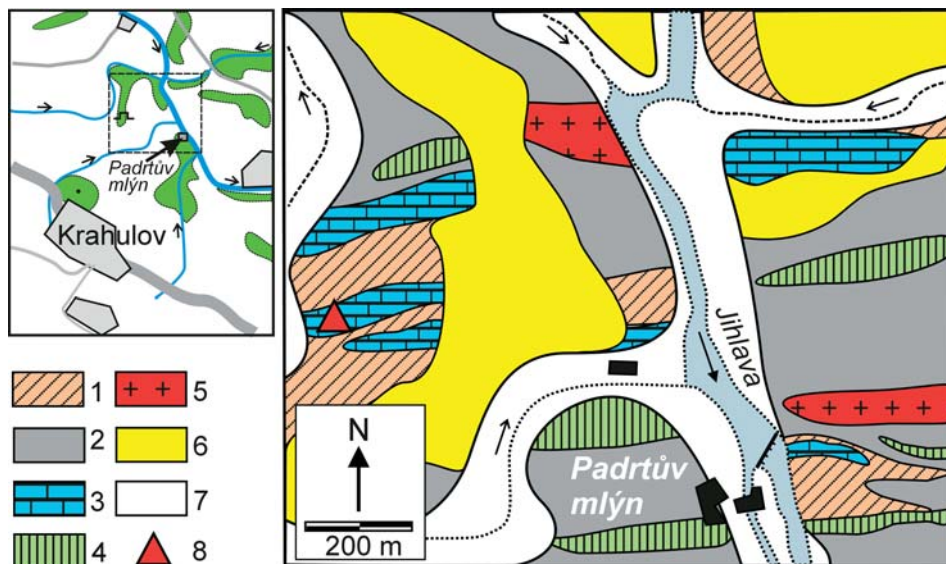
Zirkonolit – CaZrTi₂O₇ patří k charakteristickým akcesorickým minerálům hornin značně odlišného původu, jako jsou např. kimberlity, alkalické syenity, karbonatity, granulity, pegmatity, gabra a mramory; náleží většinou k velmi vzácným minerálům (WILLIAMS a GIERÉ 1996). Z našeho území byl dosud popsán pouze z klinohumit-spinel-forsteritových mramorů moldanubika v jižních Čechách – Velké Hydčice, vzácněji Rabí a Cudrovice (ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008). V současnosti je zirkonolit jedním z mála minerálů umožňujících datování některých minerálních asociací vzniklých metamorfózou mramorů, použit však byl dosud jen ojedinele (TROPPER *et al.* 2007, ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008).

Minerální asociace mramoru u Krahulova byla studována v opuštěném lůmku ve stráni na kraji lesa (trať U vápenné pece) 1 km SSV od obce. Záměrem studia asociace mramoru s akcesorickým zirkonolitem bylo diskutovat stáří variské metamorfózy v této části moldanubika.

2. Geologická situace a petrografie mramorové polohy

Mramory jsou součástí pestré jednotky moravského moldanubika při západním okraji třebíčského plutonu. Studovaná lokalita je od tohoto masivu vzdálena asi 3 km, vzhledem k úklonu hornin, které zapadají pod tento masiv, skutečná vzdálenost od kontaktu s durbachitem mohla být <1 km (srov. např. HOUZAR a NOVÁK 2006). Jednotlivé mramorové polohy o mocnosti <20 m tam vytvářejí nesouvislý pruh drobných samostatných těles v biotitických rulách s cordieritem, místy migmatitizovaných, a obsahujících ojedinělé vložky grafitických kvarců a amfibolitů. Naopak značně rozšířené jsou plagioklas-diopsidové (\pm wollastonit) skarnoidy v zónách intenzivní migmatitizace (obr. 1). Celá horninová sekvence je proniknuta drobnými žilami granitů, pegmatitů, ojedinělé jsou lamprofyry (HOUZAR 1982).

Studované těleso mramoru má směr přibližně VSV-ZJZ, úklon 30° JJV. Těleso je čokovitého tvaru, o maximální mocnosti asi 10 m (podloží není odkryto). Poloha mramoru je petrograficky značně variabilní. Ve směru do nadloží vystupuje při bázi lomu masivní šedý dolomitový mramor, takřka bez nekarbonátové příměsi (dolomit+kalcit+flogopit+forsterit, \pm chlorit). Jen lokálně obsahuje tenké ložní i pravé žíly infiltračních forsteritových skarnů (\pm flogopit, \pm diopsid, \pm mejonit). Na styku s 10 cm mocnou vložkou biotitického kvarcitu (křemen+biotit+sillimanit+plagioklas+Fe-spinel) je vyvinuta 2–5 cm mocná poloha dolomit-kalcitického mramoru s forsteritem, klinohytem a spinelem).



Obr. 1. Geologická pozice studované lokality.

Fig. 1. Geological situation of the locality studied.

1 - biotitická pararula, biotite paragneiss; 2 - migmatit (diatexit), migmatite (diatexite); 3 - mramor, marble; 4 - plagioklas-pyroxenové skarnoidy, calc-silicate rocks (skarnoide); 5 - granit, granite; 6 - kvartérní hlína, Quaternary loam; 7 - aluviální sedimenty, alluvial sediments; 8 - studovaná lokalita zirkonolitu, zirconolite locality studied.

V nadloži následují v mocnosti ~2 m hrubozrnné, téměř čisté kalcitické mramory (kalcit +flogopit+tremolit+apatit, ±forsterit, ±diopsid, ±křemen, ±Fe-sulfidy). Na styku s nadložní rulou jsou vápenatosilikátové horniny, střídající se s K-živce-diopsidovými kalcitickými mramory o mocnosti ~2 m. Zčásti jde o bimetasomatické reakční skarny s asociací kalcit+křemen+diopsid+wollastonit+plagioklas+K-živce, při jejichž nadloži je další, 15 cm mocná poloha klinohumit-spinel-forsteritového mramoru (±flogopit). Mramorem pronikají pegmatoidní žíly monzonitového až syenitového charakteru. V nadloži je odkryta biotická pararula (biotit+křemen+plagioklas+K-živce+cordierit±granát).

Zirkonolit byl zjištěn v dolomitickém mramoru s hojným forsteritem, spinelem a klinohumitem. Tyto mramory zde, stejně jako na jiných podobných lokalitách v moldanubiku, tvoří rozsahem pouze nevelké polohy, zaujímající maximálně několik % objemu mramorových těles. Vyskytují se zejména na okrajích, ale i uvnitř větších těles při kontaktech s vložkami pararul, příp. amfibolitů (HOUZAR 2004, ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008).

3. Metodika

Asociace se zirkonolitem byla studována na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 ve vlnové disperzním módu v Laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy, společném pracovišti Masarykovy univerzity a České geologické služby, Brno (operátoři R. Škoda a P. Gadas). Minerály byly analyzovány při urychlovacím napětí 15 kV. Zirkonolit byl analyzován při proudu svazku 80 nA, baddeleyit při 20 nA, velikosti svazku < 1 μm s použitím následujících standardů: Zr, Si - zirkon, Hf - HfO₂, Ti - titanit, Nb - columbit, Ta - Ta₂O₅, Th - ThO₂, U - U, Y - YAG, Ce - CeAl₂, Pr - PrF₃, Nd - NdF₃, Sm - SmF₃, Fe - andradit, Mn - rhodonit, Pb - PbSe, W - W, Ca - andradit, Mg - MgAl₂O₄, Al - sanidin. Silikáty byly analyzovány za následujících podmínek a použitých standardů: proud 10 nA, průměr svazku 5 μm; Si, Al, K - sanidin, Fe, Ca - andradit, Mg - forsterit, Mn - spessartin, Na - albit, Ti - Ti-hornblend, Cr - chromit, P - apatit, F - topaz, Cl - vanadinit. Spinelidy byly analyzovány při proudu svazku 20 nA, velikosti svazku < 1 μm a těchto standardech: Fe, Cr - chromit, Al, Mg - spinel, Ti - TiO, Zn - gahnit, Ni - NiO, V - V₂O₅, Mn - rhodonit, Si - sanidin, Ca - andradit. Hlavní prvky byly načítány 10-20 s, vedlejší 30-60 s, Pb v zirkonolitu 200 s. Geikielit a ilmenit byly analyzovány při proudu svazku 20 nA, velikosti svazku < 1 μm, za použití následujících standardů: Ti, Ca, Si - titanit, Zr - zirkon, Nb - columbit, Ta - Cr₂Ta₂O₆, Fe - andradit, Cr - chromit, Al - sanidin, Mg - MgAl₂O₄, Mn - rhodonit, Zn - ZnAl₂O₄, Ni - Ni, Sn - Sn, V - V₂O₅, W - W, Sc - ScVO₄, Y - YAG. Naměřená data byla korigována automatickou PAP korekcí (POUCHOU and PICHOR 1985).

Mikrosondových analýz zirkonolitu bylo využito pro tzv. chemické datování CHIME (CHemical Th-U-total Pb Isochron METHOD), které je založeno na obsahu U, Th a Pb v minerálu za předpokladu nulového obsahu neradiogenního Pb. Vzhledem k tomu, že analytická čára Pb Mα je částečně ovlivněná interferencí s čarou Y Lγ₂ a čarami Th Mζ₁ a Thζ₂, bylo potřeba provést korekci na interferenci Y a Th na obsah Pb stanoveného na čáře Mα. Homogenita dat je ověřována pomocí konstrukce isochron Th*-Pb, kde Th* je součet naměřeného obsahu Th a teoretického Th, které by vyprodukovalo stejné množství Pb jako stanovený obsah U. Tímto jsou zohledněny rozdílné rozpadové konstanty pro ²³²Th, ²³⁸U a ²³⁵U, tudíž vzorky stejného stáří musí ležet na jedné přímce, která prochází počátkem souřadnicového systému. Ačkoli tato metodika je hojně užívána zejména pro monazit, v posledních letech se ukázalo, že zirkonolit může být další vhodný minerál pro CHIME datování (TROPPEL *et al.* 2007, ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008). Vysoké obsahy U a Th a tedy i neradiogenního Pb jsou popisované právě v zirkonolitech z mramorů (WILLIAMS a GIERÉ 1996, TROPPEL *et al.* 2007, ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008). RASMUSSEN a FLETCHER

Tabulka 1. Chemické složení minerálů v asociaci se zirkonolitem (Krahulov).

Table 1. Chemical composition of minerals from zirconolite-bearing assemblage (Krahulov).

	Phl	Phl	Chl	Fo	Chu	Spl	Spl	Spl	Gkl	Mn-Ilm
SiO ₂	40,18	39,89	31,72	42,36	37,40	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
TiO ₂	0,97	0,84	0,13	0,02	2,82	0,01	0,05	0,08	61,29	52,72
Al ₂ O ₃	17,87	17,6	21,04	0,03	0,02	69,63	70,34	69,71	b.d.	b.d.
FeO	0,55	0,68	0,69	2,08	1,80	0,97	2,01	2,04	16,01	23,14
MnO	b.d.	0,04	0,02	0,04	0,07	0,05	0,04	0,02	0,67	22,19
MgO	25,8	26,56	33,21	55,28	54,69	27,25	26,5	26,37	20,86	1,41
CaO	0,10	0,04	0,04	0,09	0,01	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
BaO	0,36	0,08	b.d.	b.d.	0,04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
ZnO	0,26	0,06	b.d.	0,07	0,06	0,02	0,05	0,05	0,05	b.d.
Na ₂ O	1,31	1,40	0,03	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
K ₂ O	8,47	8,31	0,07	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
F	0,54	0,53	b.d.		2,04					
H ₂ O*	4,09	4,09	12,93		1,89					
O=F	-0,23	-0,22			-0,86					
Celkem	100,27	99,89	99,98	99,97	100,02	99,15	99,11	98,44	98,88	99,46
	12 O	12 O	18 O	4 O	18 O	4 O	4 O	4 O	3 O	3 O
Si ⁴⁺	2,772	2,757	2,939	1,002	3,918	-	-	-	-	-
Ti ⁴⁺	0,050	0,044	0,009	-	0,222	-	0,001	0,001	1,007	0,995
Al ³⁺	1,453	1,434	2,297	0,001	0,002	1,978	2,000	1,996		
Fe ²⁺	0,032	0,039	0,053	0,041	0,158	0,020	0,041	0,041	0,293	0,486
Mn ²⁺	-	0,002	0,002	0,001	0,006	0,001	0,001	-	0,012	0,472
Mg ²⁺	2,653	2,737	4,587	1,949	8,541	0,979	0,953	0,955	0,680	0,053
Ca ²⁺	0,007	0,003	0,004	0,002	0,001	-	-	-	-	-
Ba ²⁺	0,010	0,002	-	-	0,002	-	-	-	-	-
Zn ²⁺	0,013	0,003	-	0,001	0,005	-	0,001	0,001	0,001	-
Na ⁺	0,175	0,188	0,005	-	-	-	-	-	-	-
K ⁺	0,745	0,733	0,008	-	-	-	-	-	-	-
F ⁻	0,118	0,116			0,676					
H ⁺	1,882	1,884	7,992		1,324					
O ²⁻	11,882	11,884	17,992		17,324					
CATSUM	7,912	7,942	9,908	2,997	12,857	3,000	2,998	2,999	1,993	2,005

* vypočteno ze stechiometrie, determiner from stoichiometry.

b.d. pod mezí detekce, below detection limits

(2004) ověřili pomocí iontové mikrosondy, že obsah neradiogenního Pb v zirkonolitu je zanedbatelný (obvykle pod 0,1 % veškerého Pb).

Izotopické složení uhlíku a kyslíku kalcitu bylo zjištěno v akreditované laboratoři Českého geologického ústavu v Praze, přístroj MAT 251 (anal. I. Jačková, J. Hladíková).

4. Popis vzorku

Studovaný mramor je vedle převažujícího kalcitu a dolomitu tvořen nažloutlými zrny *forsteritu* velikosti ~ 1 mm. Je relativně chudý Fe (≤3,31 hm. % FeO), obsah Mn (≤0,04

hm. % MnO) a Ti ($\leq 0,02$ hm. % TiO_2) leží mírně nad hranicí detekce. Charakteristickým minerálem je *hydroxylklinohumit*, tvořící až 5 mm velká oranžová zrna. Má průměrný obsah Ti ($< 2,76$ hm. % TiO_2), Fe ($< 1,76$ hm. % FeO) a F ($F/(F+OH) = 0,34-0,40$). Hojným minerálem je barevně zonální *spinel* (modrozelený střed - úzké fialové okraje) v drobných krystalech oktaedrického habitu (< 5 mm). Jde o relativně čistý Mg-spinel chudý Fe (střed 1,10-1,13 hm. % Fe_2O_3 a 0,97-1,01 FeO; okraj 2,01-2,20 FeO), Mn ($< 0,06$ hm. % MnO), Zn ($< 0,08$ hm. % ZnO) a Cr ($< 0,06$ hm. % Cr_2O_3). K vedlejším minerálům náleží *flogopit* s relativně vyšším obsahem Na ($\leq 1,40$ hm. % Na₂O) a *chlorit I* chudý Fe ($< 0,67$ hm. % FeO). Reprezentativní analýzy jsou uvedeny v tabulce 1.

Z akcesorických minerálů je nejhojnější *fluorapatit* ($F/(F+OH) = 0,75-0,82$), vzácnější, ale typický je geikielit-ilmenit a baddeleyit. *Geikielit* byl zjištěn v zrnech velikosti 0,1-0,3 mm hnědočerné barvy, zarostlých ve spinelu nebo chloritu, vždy v asociaci s forsteritem. Je relativně bohatý Fe (< 16 hm. % FeO; $Mg/(Mg+Fe+Mn) = 0,68-0,70$); některé analýzy odpovídají až hořčnatému ilmenitu. Ve studovaném vzorku mají zrna geikielitu uzavíraná v chloritu na okraji úzký lem ilmenitu s vysokým obsahem Mn (22,19 hm. % MnO). *Baddeleyit* se vyskytuje v kalcitu, kde tvoří nejčastěji hypautomorfně omezená zrna velikostí ≤ 50 μm a vzácně drobné 2-3 μm inkluze (relikty?) v zirkonolitu. Jeho chemické složení je blízké teoretickému ZrO_2 s nízkým obsahem Hf ($\leq 2,85$ hm. % HfO_2) a Ti ($\leq 0,33$ hm. % TiO_2).

Retrogradní fázi reprezentuje *chlorit II* na kontaktu forsteritu se spinelem, nejmladší je zatlačování forsteritu *serpentinem*. Izotopické složení kalcitu bylo zjištěno na dvou vzorcích klinohumitem bohatého mramoru. Výsledky $\delta^{13}\text{C} = -2,7$ a $-2,2$ (‰ PDB) a $\delta^{18}\text{O} = 19$ a $19,1$ (‰ SMOW) nenaznačují infiltraci H_2O z vnějšího zdroje.

5. Charakteristika zirkonolitu

Zirkonolit je součástí klinohumit-forsteritového subtypu dolomitického mramoru, bohatého Mg-kalcitem (HOUZAR 2004). Tvoří v něm laločnatá až hypautomorfně omezená zrna velikostí ≤ 200 μm ; ve výbrusu jsou hnědé barvy. Časté jsou jeho srůsty s baddeleyitem, vůči němuž se jeví jako mladší (obr. 2a-d). Vzácněji se vyskytuje s forsteritem, se starším chloritem I, spinelem, kalcitem nebo je na kontaktu zrn kalcitu s dolomit. Na rozdíl od výskytů v moldanubiku jižních Čech (ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008) nebylo v Krahulově zjištěno více generací zirkonolitu ani srůsty zirkonolitu a zirkonu, běžné v metasomatických žilách v mramorech v kontaktní aureole plutonu Adamello i na jiných lokalitách zirkonolitu ve světě (TROPPER *et al.* 2007).

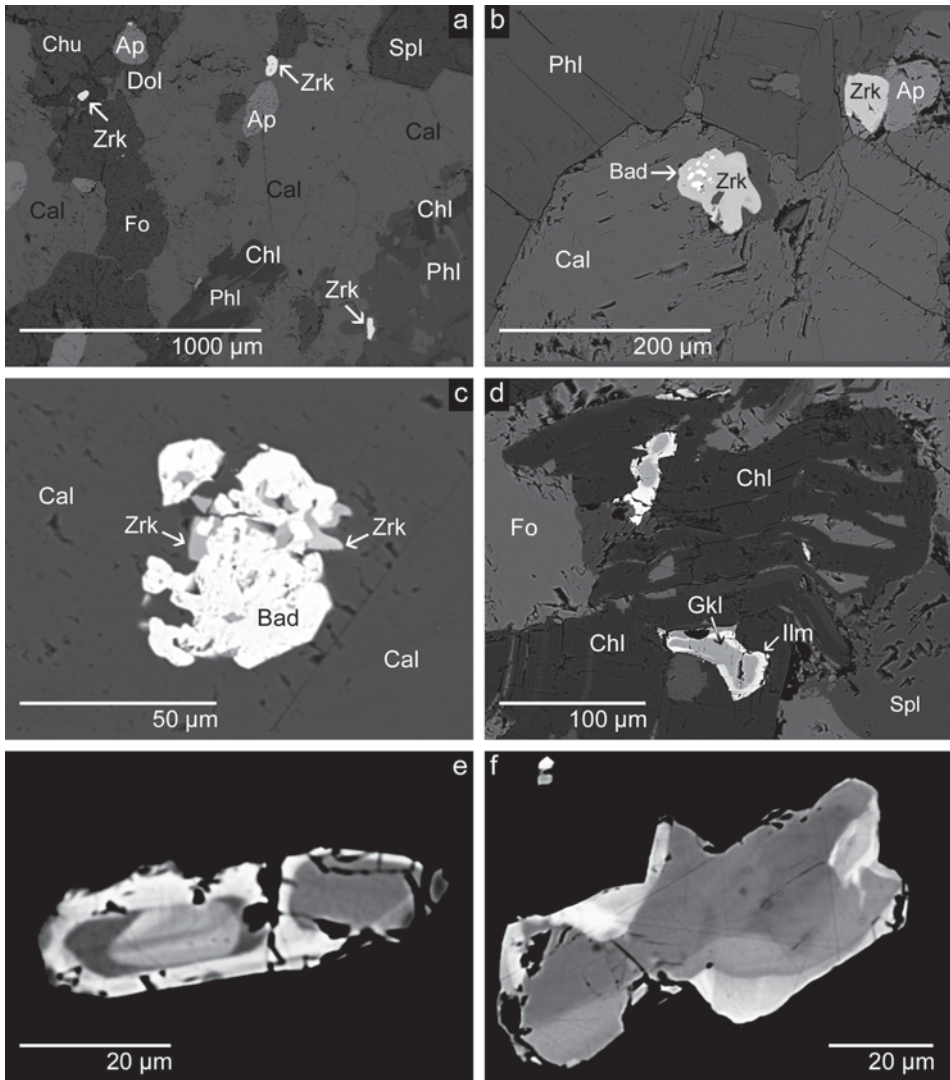
Větší zrna zirkonolitu vykazují v BSE obraze výraznou zonálnost (obr. 2e-f), centra krystalů jsou obvykle tmavá s nízkým obsahem Th a U, směrem k okraji krystalů bývá patrná nepravidelná růstová zonálnost, která je způsobena vysokým obsahem U a Th.

Analýzy zirkonolitů z mramorů jsou dobře stechiometrické a v souladu s obecným vzorcem ABC_2O_7 . Zirkonolit vykazuje velkou variabilitu v chemickém složení. Mírný deficit v sumě chemických analýz (95-99 hm. % oxidů) je v souladu s metamiktním charakterem zrn zirkonolitu.

V pozici A se v zirkonolitu vedle Ca uplatňuje hlavně Th a U, jejichž množství však silně kolísá (0,38-12,76 ThO₂; 0,005-0,196 apfu Th; 0,11-12,06 hm. % UO₂; 0,001-0,178 apfu U). Obsah Y (0,05-0,90 hm. % Y₂O₃; 0,002-0,030 apfu Y) a REE (do 1,26 hm. % $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$; 0,029 apfu ΣREE) je nízký. Lokálně zvýšený je podíl Pb ($\leq 0,64$ hm. % PbO; $\leq 0,011$ apfu Pb), v průměru je ale nižší, někdy až pod mezí detekce EMP.

Pozice B je obsazena převážně Zr, zatímco podíl Hf je poměrně nízký (0,67-1,09 hm. % HfO₂; 0,013-0,019 apfu Hf).

V pozici C je vedle Ti mírně zvýšený obsah Fe (0,58-2,72 hm. % FeO; 0,028-0,154 apfu Fe) a Al (0,52-0,86 hm. % Al₂O₃; 0,041-0,064 apfu Al). Zajímavý je také relativně



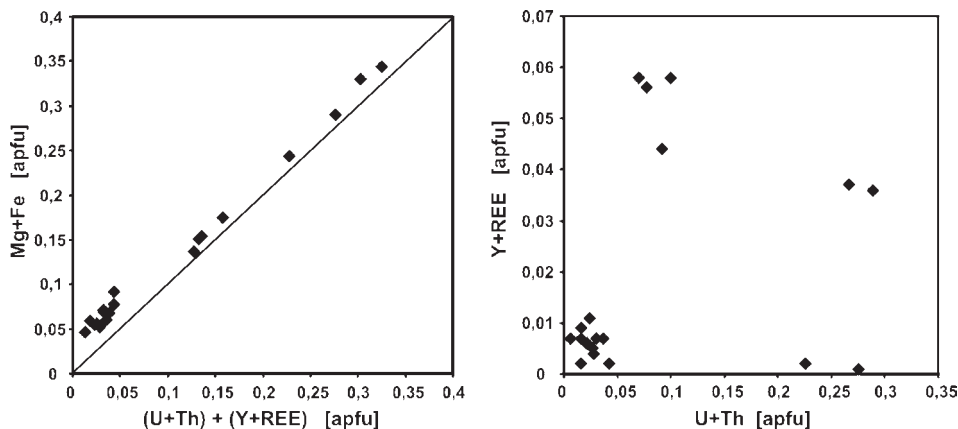
Obr. 2. Mikrofotografie zirkonolitu (odražené elektrony) a jeho minerální asociace, Krahulov.

A - celková minerální asociace zirkonolitu; B - relikty (?) baddeleyitu v zirkonolitu; C - srůsty zirkonolitu s baddeleyitem; D - geikielit v chloritu mezi spinelem a forsteritem; E, F - zonální zirkonolit, světlé okraje obohacené U a Th.

Fig. 2. BSE images of zirconolite and its mineral assemblage, Krahulov.

A - complete zirconolite-bearing mineral assemblage; B - relic (?) baddeleyite inside zirconolite; C - zirconolite intergrowths with baddeleyite; D - geikielite in chlorite between spinel and forsterite; E, F - zonal zirconolite, lighter rim is enriched in U+Th.

Cal - kalcit, calcite; Dol - dolomit, dolomite; Zrk - zirkonolit, zirconolite; Bad - baddeleyit, baddeleyite; Ap - fluorapatit, fluorapatite; Phl - flogopit, phlogopite; Fo - forsterit, forsterite; Chu - hydroxylklinolumit, hydroxylclinohumite; Spl - spinelel, spinel; Chl - chlorit, chlorite; Gkl - geikielite, geikielit; Ilm - ilmenit, ilmenite.



Obr. 3. Diagramy pozitivní korelace U+Th + (Y+REE) vs. Mg+Fe (A) a vztah U+Th vs REE+Y (B) v zirkonolitu z Krahulova.

Fig. 3. Plots of positive correlation between U+Th + (Y+REE) vs. Mg+Fe (A) and relation between U+Th vs REE+Y (B) in zirconolite at Krahulov.

vysoký obsah W (0,38–1,17 hm. % WO_3 ; 0,007–0,018 apfu W) a Nb (0,56–1,10 hm. % Nb_2O_5 ; 0,015–0,032 apfu Nb). Srovnatelný obsah W a naopak vysoký podíl Nb ($\leq 4,5$ hm. % Nb_2O_5) byl popsán ze zirkonolitu metasomatických žil v mramorech ve Štýrsku (TROPPEL *et al.* 2003).

Vstup U a Th do struktury zirkonolitu lze popsat pomocí substituce $(\text{U}, \text{Th})^{4+}(\text{Mg}, \text{Fe})^{2+}\text{Ca}^{2+}_{-1}\text{Ti}^{4+}_{-1}$. Avšak u některých analýz je patrný mírný přebytek Mg+Fe v pozici C nad obsahem U+Th v pozici A. Tento přebytek velice dobře koreluje s obsahem Y+REE v pozici A. Součet obsahu (U+Th) + (Y+REE) versus Mg+Fe vykazuje ideální závislost se směrnici regresní přímky blízkou 1 (viz. obr. 3a). Mezi obsahem (Y+REE) a (U+Th) není patrná žádná závislost (obr. 3b). Lze tedy předpokládat, že část Fe může být v zirkonolitu trojmocná a toto Fe^{3+} se účastní následující substituce $(\text{Y}, \text{REE})^{3+}(\text{Fe})^{3+}\text{Ca}^{2+}_{-1}\text{Ti}^{4+}_{-1}$, při níž jsou do zirkonolitu zabudovávány Y+REE. Reprezentativní analýzy zirkonolitu uvádí tabulka 2.

6. Geochronologie zirkonolitu

Variabilní a značně vysoké obsahy aktinoidů – U i Th (až 12,1 hm. % UO_2 a 12,8 hm. % ThO_2) a tedy i vysoký obsah radiogenního Pb (až 0,6 hm. % PbO) umožnily využití zirkonolitu pro stanovení stáří elektronovou mikrosondou (CHIME datování). Pro výpočet stáří byly využity převážně analýzy z okrajových částí zirkonolitu s vyššími obsahy U, Th a tedy i Pb. V centrálních částech zirkonolitu byly v některých případech extrémně nízké obsahy radiogenního Pb (kolem 0,03 hm.% Pb, někdy i pod mezí detekce EMP – 250 ppm Pb) v důsledku nízkého obsahu U i Th. Tyto analýzy při přepočtu stáří pro danou analýzu poskytovaly příliš vysokou chybu cca ± 240 Ma a neprojevíly se ani při výpočtu stáří zirkonolitu ani při výpočtu chyby datování. Stáří zirkonolitu bylo spočteno na 331 ± 11 Ma (95% interval spolehlivosti pro soubor 12 analýz). V grafu Th* versus Pb leží tyto analýzy ideálně na jedné přímce (obr. 4), což poukazuje na to, že nedošlo k narušení rovnováhy Th-U-Pb i přesto, že zirkonolit je s velkou pravděpodobností metamiktní. Metamiktnost byla potvrzena i u zirkonolitu z moldanubických mramorů v jihozápadních Čechách (ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008).

Tabulka 2. Reprezentativní chemické analýzy zirkonolitu z Krahulova.

Table 2. Representative chemical analyses of zirconolite from Krahulov.

	2 / 1 .	9 / 1 .	13 / 1 .	15 / 1 .	16 / 1 .
WO ₃	1,17	0,51	0,49	0,67	0,68
Nb ₂ O ₅	0,87	0,89	1,01	1,01	0,59
Ta ₂ O ₅	b.d.	0,07	0,18	0,13	b.d.
ZrO ₂	34,47	32,35	32,18	29,64	30,26
HfO ₂	1,07	0,87	0,86	0,76	0,83
TiO ₂	40,13	36,63	36,14	31,33	33,65
ThO ₂	1,35	2,36	4,21	8,16	6,58
UO ₂	0,95	3,09	2,18	9,57	8,80
Al ₂ O ₃	0,84	0,71	0,86	0,49	0,78
Y ₂ O ₃	0,14	0,83	0,71	0,55	0,06
Fe ₂ O ₃	0,83	1,96	1,74	2,88	1,89
Ce ₂ O ₃	b.d.	0,31	0,22	0,20	b.d.
Pr ₂ O ₃	b.d.	0,08	0,05	0,05	b.d.
Nd ₂ O ₃	0,13	0,60	0,45	0,37	b.d.
Sm ₂ O ₃	b.d.	0,24	0,19	0,15	b.d.
CaO	15,29	13,02	12,93	10,29	11,61
MgO	0,35	0,62	0,75	1,87	1,55
MnO	b.d.	b.d.	0,04	0,07	0,06
PbO	0,05	0,17	0,15	0,54	0,49
Celkem	97,74	95,33	95,34	98,73	97,88
	7 O				
Zr ⁴⁺	1,005	0,997	0,995	0,962	0,963
Hf ⁴⁺	0,018	0,016	0,016	0,014	0,015
	1,023	1,013	1,011	0,976	0,978
Th ⁴⁺	0,018	0,034	0,061	0,124	0,098
U ⁴⁺	0,013	0,043	0,031	0,142	0,128
Y ³⁺	0,004	0,028	0,024	0,019	0,002
Ce ³⁺	-	0,007	0,005	0,005	-
Pr ³⁺	-	0,002	0,001	0,001	-
Nd ³⁺	0,003	0,014	0,010	0,009	-
Sm ³⁺	-	0,005	0,004	0,003	-
Ca ²⁺	0,979	0,882	0,879	0,734	0,812
Pb ²⁺	0,001	0,003	0,003	0,010	0,009
	1,018	1,018	1,018	1,047	1,049
W ⁶⁺	0,018	0,008	0,008	0,012	0,012
Nb ⁵⁺	0,024	0,025	0,029	0,030	0,017
Ta ⁵⁺	-	0,001	0,003	0,002	-
Ti ⁴⁺	1,804	1,741	1,724	1,568	1,652
Al ³⁺	0,059	0,053	0,064	0,038	0,060
Fe ³⁺	0,037	0,093	0,083	0,144	0,093
Mg ²⁺	0,031	0,058	0,071	0,186	0,151
Mn ²⁺	-	-	0,002	0,004	0,003
	1,973	1,979	1,984	1,984	1,988
CATSUM	4,018	4,012	4,013	4,008	4,016

b.d. pod mezí detekce, below detection limits

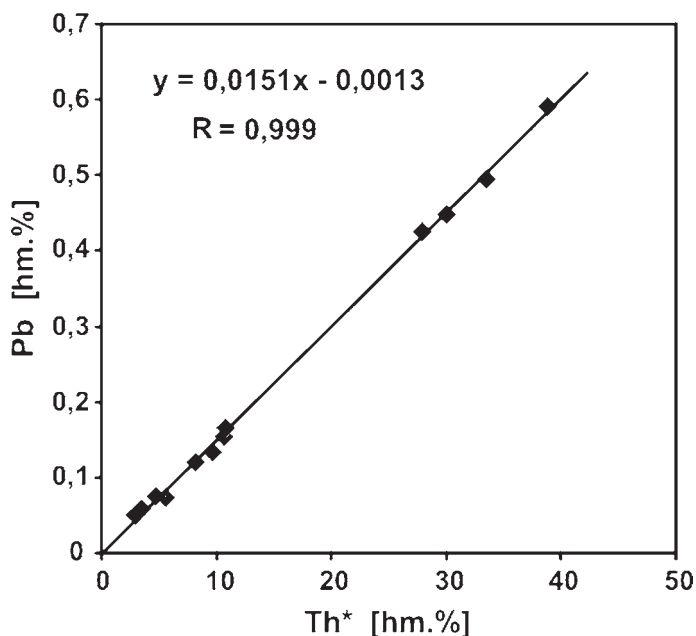
7. Diskuse

7.1. Metamorfóza mramoru

V dolomitických mramorech, tvořících vložky v pararulách a migmatitech v okolí třebíčského plutonu, byly rozlišeny tři hlavní metamorfnní fáze, produkující samostatné minerální asociace (NOVÁK 1988): (1) kalcit+dolomit+flogopit±amfiboly±diopsid; (2) kalcit +(dolomit)+forsterit+chlorit±spinel±klinohumit; (3) kalcit+dolomit+serpentin. Dominuje fáze (2), někdy označovaná jako metamorfóza M2, k níž náleží klinohumit-spinel-forsteritové mramory s geikielitem, baddeleyitem (NOVÁK 1988, NOVÁK a HOUZAR 1996) a pro kterou byly z minerálních asociací odhadnuty PTX metamorfnní podmínky. Vrchol metamorfózy odpovídá asociaci kalcit+dolomit+spinel+forsterit (±klinohumit) za podmínek P_{fluid} 3–4 kbar je $T = 660$ (700) – 710 (750) °C, X_{CO_2} 0,1–0,4. Kalcit-dolomitový termometr udává $T_{\text{max.}} \leq 730$ °C (HOUZAR 2004). Uvedeným maximálním podmínkám odpovídá asociace, vyznačující se zejména rovnovážnou asociací spinel-forsterit. Hydroxyklinohumit s $X_{\text{F}} < 0,4$ je stabilní při $X_{\text{CO}_2} < 0,2$ (RICE 1980) již od $T > 600$ °C, geikielit ($X_{\text{Mg}} = 0,7$) od $T > 610$ °C, baddeleyit od $T > 640$ ° (srov. FERRY 1996). Ve studovaném mramoru vznikla s největší pravděpodobností asociace zirkonolitu s hydroxyklinohumitem až v podmínkách mírného poklesu T a X_{CO_2} místo asociace forsterit+spinel+baddeleyit+geikielit. V souladu s tím jsou jak reliktky baddeleyitu v zirkonolitu i lokálně zjištěné obrůstání forsteritu mladším hydroxyklinohumitem na studované lokalitě, tak i výskyt zirkonolitu v moldanubiku, známý dosud pouze z klinohumit-forsteritových mramorů (ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008).

O stabilitě zirkonolitu v mramorech není mnoho známo. Podle TROPPERA *et al.* (2007) vzniká zirkonolit většinou reakcí baddeleyit+2geikielit+3kalcit+CO₂ = zirkonolit+2dolomit. V Krahulově však se zirkonolitem dolomit jako produkt této reakce zjištěn nebyl. V masivu Adamello uvažoval GIERÉ a WILLIAMS (1992) pro vznik metasomatických žil se zirkonolitem T

Obr. 4. Isochróna Th*-Pb pro zirkonolit od Krahulova. V grafu je uvedena rovnice přímky (isochrony) a hodnota Pearsonova korelačního koeficientu pro Th* a Pb. Fig. 4. Th* vs Pb isochron diagram of the zirconolite at Krahulov. Equation of straight-line (isochron) and value of Pearson's correlation coefficient are plotted.



~500–600 °C při P = 2 kbar a $P_{\text{total}} \sim 0,2$. Asociace zirkonolit+baddeleyit byla donedávna známa pouze z mramorů komplexu Ötztal-Stubai (Alpy), metamorfovaných za $T_{\text{max.}} \sim 650^\circ\text{C}$ při P ~5 kbar, kde zirkonolit lokálně obrůstá baddeleyit (PURTSCHELLER a TESADRI 1985). Naopak relativně běžná asociace zirkonolit+zirkon je stabilní při spíše vyšším X_{CO_2} a hlavně při vyšší a_{SiO_2} (TROPPEL *et al.* 2007).

7.2. Stáří metamorfózy v kontaktní aureole třebíčského plutonu

Vypočtené hodnoty stáří zirkonolitu z Krahulova relativně dobře korespondují se stářími třebíčského plutonu, příp. melagranitů-melasyenitů (durbachitů) v jiných částech Českého masivu. To bylo v poslední době studováno několika autory, kteří na základě různých metod udávají stáří intruze durbachitů většinou v rozmezí 338–335 Ma (KOTKOVÁ *et al.* 2003, 2007, FINGER *et al.* 2007, JANOUŠEK a HOLUB 2007). Na prostorový vztah progradní variské HT/LP metamorfózy mramorů moldanubika západní Moravy k třebíčskému plutonu upozornil již NOVÁK (1988), později NOVÁK a HOUZAR (1996), a to zejména v případě vzniku asociací s klinohumitem (klinohumitové izogrady). Předkládané údaje o stáří zirkonolitu poprvé dokládají i vztah časový. I přes větší rozptyl hodnot toto stáří (331 ± 11 Ma) odpovídá této metamorfóze a to nejspíše jejímu pozdějšímu stadiu. Zdrojem tepla nebyl přímo kontakt durbachitu, ale jeho zdroj souvisel se složitými procesy spojenými s interakcí horkého pláště a kůry (HOUZAR 2004, srov. též JANOUŠEK a HOLUB 2007). Uvedená metamorfóza mramorů v kontaktní aureole třebíčského masivu (za $T \geq 600^\circ\text{C}$) musela být ukončena před ~325 Ma, neboť v této době byly již valouny durbachitů, i když pocházející zřejmě ze strukturně vyšší tektonické úrovně, součástí konglomerátů mysljeovického souvrství moravskoslezského kulmu (KOTKOVÁ *et al.* 2007).

6. Poděkování

Za spolupráci při identifikaci minerálů a studiu chemického složení minerální asociace děkujeme pracovníkům společného pracoviště elektronové mikrosondy ÚGV MU

a ČGS v Brně Mgr. P. Gadasovi a Dr. R. Škodovi. Recenzentům práce dr. S. Vránovi a dr. I. Broskovi děkujeme za připomínky k rukopisu práce. Práce byla financována institucionálním záměrem MK00009486201.

LITERATURA

- ČOPIJKOVÁ, R., VRÁNA, S., HOUZAR, S., ČERVENÝ, A., MALEC, J. 2008: Zirkonolit, baddeleyit a geikielit v klinohumit-spinel-forsteritových mramorech v okolí Horažďovic a Prachatic, jihozápadní Čechy. - *Acta Mus. Morav., Sci. geol.*, 93, 37-51.
- FERRY, J. M., 1996: Three novel isograds in metamorphosed siliceous dolomites from the Ballachulish aureole, Scotland. - *Amer. Mineralogist*, 81, 485-494.
- FINGER, F., GERDES, A., JANOUŠEK, V., RENÉ, M., RIEGLER, G. 2007: Resolving the Variscan evolution of the Moldanubian sector of the Bohemian Massif: the significance of the Bavarian and the Moravo-Moldanubian tectonometamorphic phases. - *J. Geosci.*, 52, 1, 9-28.
- GIERÉ, R., WILLIAMS, C. T. 1992: REE-bearing minerals in a Ti-rich vein from the Adamello contact aureole (Italy). - *Contrib. Mineral. Petrology*, 112, 83-100.
- HOUZAR, S. 1982: Příspěvek k poznání výskytů mramorů u Sokolí. - *Přírod. Sbor. Západomor. muz.*, 12, 3-12.
- HOUZAR, S. 2004: Metamorfované karbonátové horniny v geologické stavbě a vývoji jihovýchodní části Českého masívu. - *MS, Doktorská disertační práce, Ústav geologických věd PřF Masarykovy university v Brně*, 155 p.
- HOUZAR, S., NOVÁK, M. 2006: Clintonite-bearing assemblage in chondrodite marbles from the Moldanubian Zone, western Moravia, Bohemian Massif. - *J. Czech geol. Soc.*, 51, 3-4, 249-258.
- JANOŠEK, V., HOLUB, F. V. 2007: The causal link between HP-HT metamorphism and ultrapotassic magmatism in collisional orogens: case study from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif. - *Proceed. Geolog. Association*, 118, 75-86.
- KOTKOVÁ, J., SCHALTEGGER, U., LEICHMANN, J. 2003: 338-335 Ma old intrusions in the E Bohemian Massif. - a relic of the orogen-wide durbachitic magmatism in European Variscides. - *J. Czech geol. Soc.*, 48, 80-81.
- KOTKOVÁ, J., GERDES, A., PARRISH, R. R., NOVÁK, M. 2007: Clasts of Variscan high-grade rocks within Upper Viséan conglomerates - constraints on exhumation history from petrology and U-Pb chronology. - *J. metamorphic Geol.*, 25, 781-801.
- NOVÁK, M. 1988: Petrologie metamorfovaných dolomitických hornin při severovýchodním okraji moldanubika. - *MS, Kandidátská disertační práce, Př.f. UK Praha*. 1-127.
- NOVÁK, M., HOUZAR, S. 1996: The HT/LP metamorphism of dolomite marbles in the eastern part of the Moldanubicum; a manifestation of heat flow related to the Třebíč Durbachite Massif. - *J. Czech geol. Soc.*, 41, 3-4, 139-146.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F. 1985: "PAP" procedure for improved quantitative microanalysis. - *Microbeam Analysis*, 20, 104-105.
- PURTSCHELLER, F., TESSADRI, R., 1985: Zirconolite and baddeleyite from metacarbonates of the Ötztal-Stubai complex (northern Tyrol, Austria). - *Mineral. Mag.*, 49, 523-529.
- RASMUSSEN, B., FLETCHER, I. R. 2004: Zirconolite: A new U-Pb chronometer for mafic igneous rocks. - *Geology*, 32, 9, 785-788.
- RICE, J. M. 1980: Phase equilibria involving humite minerals in impure dolomitic limestones: Part I. Calculated stability of clinohumite. - *Contrib. Mineral. Petrology*, 71, 219-235.
- TROPPER, P., RHEDE, D., BERNHARD, F., 2003: Trace element mobility in contact metamorphic rocks from the Austroalpine basement: baddeleyite-zirconolite (-zircon) veins in marbles from the (Stubenberg Granite contact aureole, Styria, Austria). - *Geophys. Res. Abstr.*, 5, (02236).
- TROPPER, P., HARLOV, D., KRENN, E., FINGER, F., RHEDE, D., BERNHARD, F., 2007: Zr-bearing minerals as indicators for the polymetamorphic evolution of the eastern, lower Austroalpine nappes (Stubenberg Granite contact aureole, Styria, eastern Alps, Austria). - *Lithos*, 95, 1-2, 72-86.
- WILLIAMS, C. T., GIERÉ, R., 1996: Zirconolite: a review of localities worldwide, and a compilation of its chemical composition. - *Bull. nat. Hist. Mus. Lond. (Geol.)*, 52, 1, 1-24.