

MINERÁLNÍ ASOCIACE GEIKIELIT-BADDELEYIT V DOLOMITICKÝCH MRAMORECH MORAVSKÉHO MOLDANUBIKA V KONTAKTNÍ AUREOLE TŘEBÍČSKÉHO PLUTONU

GEIKIELITE-BADDELEYITE IN MINERAL ASSEMBLAGE OF DOLOMITE MARBLES
FROM THE CONTACT AUREOLE OF THE TŘEBÍČ PLUTON (MOLDANUBIAN ZONE)

STANISLAV HOUZAR, PETR GADAS & RENATA ČOPJAKOVÁ

Abstract

Houzar, S., Gadas, P., Čopjaková, R., (2010): Minerální asociace geikielit-baddeleyit v dolomitických mramorech moravského moldanubika v kontaktní aureole třebíčského plutonu. – Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 1, 95, 71-82.

Geikielite-baddeleyite in mineral assemblage of dolomite marbles from the contact aureole of the Třebíč Pluton (Moldanubian zone)

Within the inner part of metamorphic aureole of the Třebíč Pluton, geikielite-ilmenite and baddeleyite occur as accessory minerals in spinel-forsterite marbles. The most abundant is geikielite (or Mg-ilmenite) which forms opaque grains up to 1 mm long in dolomite, calcite, forsterite and spinel. Chemical composition of geikielite ($X_{\text{Mg}} \sim 0.55-0.78$) varies in contents of Mg (0.557-0.770 apfu), Fe (0.212-0.400 apfu) and Mn (0.004-0.015 apfu), only trace contents of Ca (0.024 apfu), W (~ 0.001 apfu) and Nb (~ 0.002 apfu) were found. Baddeleyite occurs mainly as microscopic grains (<0.1 mm) in calcite or as intergrowths with zirconolite (<0.2 mm). Chemical composition of baddeleyite is simple, as minor elements it contains only Hf (0.013-0.018 apfu) and Ti (0.001-0.025 apfu). Mineral assemblages and mutual relations among the minerals indicate their origin during replacement of phlogopite by spinel and forsterite (\pm clinohumite). The source of Ti for geikielite was in phlogopite, the source of Zr for baddeleyite remains unknown (probably zircon?). In some cases, geikielite and baddeleyite were most probably consumed during subsequent reactions forming zirconolite and Ti-clinohumite. Zirconolite is, with few exceptions, characteristic for the clinohumite-rich marble. Although provenance of Ti and Zr is more likely inside the marble, their import into the marble from the host rocks can not be excluded due to their increased mobility in K- P- and F-rich fluid.

Key words: baddeleyite, geikielite, zirconolite, marble, mineral assemblage, Moldanubian zone, Czech Republic.

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

Petr Gadas, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: pgadas@centrum.cz

Renata Čopjaková, Czech Geological Survey, Leitnerova 23, 658 69 Brno; and Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: copjakova@sci.muni.cz

Úvod

Výzkum forsteritových typů mramorů moldanubika v posledních letech prokázal, že obsahují relativně běžně geikielit - MgTiO_3 , baddeleyit - ZrO_2 , případně zirkonolit -

$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, tedy minerály, které jsou jako velmi vzácné akcesorie (<0,01 obj. %) známy i z některých jiných mramorů ve světě. Přesnější popis těchto minerálních asociací v mramorech je vzhledem k jejich vzácnosti dosud ojedinělý, stejně jako úvahy o jejich genezi (srov. PURTSCHELLER a TESSADRI 1985, KATO a MATSUBARA 1991, FERRY 1996, WILLIAMS a GIERÉ 1996, FERRY *et al.* 2002b, TROPPER *et al.* 2007, ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008). Předkládaná práce doplňuje tyto poznatky o podmínky výskytu geikielitu, baddeleyitu a omezeně též zirkonolitu v mramorech moldanubika západní Moravy.

Geikielit u nás poprvé popsal NOVÁK (1988, 1989), a to z jediného vzorku klinohumit-spinelového mramoru od Studnic (u Nového Města na Moravě), kde byl v asociaci s rutilem, dolomit, kalcitem, klinohumitem, chloritem, spinelem, ryzím Sb a blíže neurčeným Ca, Ti, Zr, Th-oxidem. NOVÁK a ŠREIN (1997) uvádějí v této asociaci navíc forsterit, flogopit, wolframový stibiobetafit; zmíněný Ti-Zr oxid pokládají za zirkelit. Ve stejné době popsal další výskyt v Nové Vsi u Třebíče HOUZAR (1988a), který zaznamenal asociaci geikielit + spinel, s forsteritem, dolomit, kalcitem a flogopitem, příp. s klinohumitem. Geikielit z obou lokalit obsahuje ~ 30 % ilmenitové složky. Později HOUZAR a NOVÁK (2006) zaznamenali v mramoru z vrtu u Tasova (u Třebíče) vzácný **baddeleyit** v asociaci s kalcitem a chondroditem. Společný výskyt geikielitu, baddeleyitu a zirkonolitu popsali ČOPIJKOVÁ *et al.* (2008) z mramorů šumavského moldanubika, hlavně na Sušicku. U Velkých Hydčic se geikielit vyskytuje s forsteritem, spinelem, apatitem, Ba-flogopitem, zirkonolitem a zirkonem, u Rabí je baddeleyit, rutil a geikielit se zirkonem, forsteritem, spinelem, klinohumitem a apatitem. V Modlenicích u Vimperka byl vzácně zjištěn baddeleyit a zirkon s chondroditem a u Malenic (u Volyně) je v klinohumitovém mramoru s forsteritem hojný baddeleyit se zirkonem a Mg-ilmenitem (ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008). V Krahulově u Třebíče byl zjištěn relativně hojný baddeleyit, zirkonolit a geikielit s klinohumitem, spinelem a forsteritem (ČOPIJKOVÁ a HOUZAR 2009), z Třebenic je znám ojedinělý geikielit s klinohumitem a spinelem v neobvyklé asociaci s kasiteritem (HOUZAR a ŠREIN 2008). Ukazuje se, že akcesorické Ti- a Zr- oxidy se vyskytují i v dalších mramorech na západní Moravě (tato práce).

Geologická situace

Dolomitické mramory studované oblasti jsou součástí pestré jednotky moravského moldanubika, vystupující při západním okraji třebíčského plutonu. Jednotlivé polohy mramorů v biotitických pararulách (Qtz + Bt + Pl + Sil + Kfs ± Crd ± Grt) dosahují převážně mocnosti 10–30 m (ojediněle i >50 m). Pararuly jsou lokálně migmatitizované a obsahují ojedinělé vložky grafitických kvarcitů, leukokratních rul a amfibolitů. Z petrografického hlediska jde v případě mramorů o tělesa, složená z různých typů dolomitických, kalcitických a silikátových mramorů (HOUZAR 2004), doprovázená diopsidovými rulami (Qtz + Pl + Di ± Cal) a při kontaktech dolomitických mramorů a rul v zónách intenzivní migmatitizace také skarnoidy (Di + Pl ± Kfs ± Wo ± Grs ± Scp). Celá horninová sekvence je proniknuta malými žilami pegmatitů, včetně ultradraselných syenitoidních typů, aplitů a ojediněle i lamprofyřů (HOUZAR 1982, ČOPIJKOVÁ a HOUZAR 2009). Intruze třebíčského durbachitového plutonu stáří 335 ± 3 Ma (KOTKOVÁ *et al.* 2010), spojená s přínosem tepla do střední kůry, vedla k relativně vyšeteplovní a nízkotlaké metamorfóze v regionálním měřítku, které odpovídají mladší minerální asociace mramorů v jeho okolí (NOVÁK 1988, 1989, NOVÁK a HOUZAR 1996, HOUZAR a NOVÁK 2006, ČOPIJKOVÁ a HOUZAR 2009). Podrobněji je problematika minerálních asociací, metamorfózy a geologické pozice mramorů moldanubika západní Moravy předmětem nepublikované práce HOUZARA (2004) a celková geologická situace je nověji diskutována v publikaci FINGERA *et al.* (2007).

Metodika

Asociace minerálů byla studována na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 ve vlnově 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. 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 - almandin, Cr - chromit, Al - sanidin, Mg - MgAl₂O₄, Mn - rhodonit, Zn - ZnAl₂O₄, Ni - Ni, Pb - PbS, Sn - Sn, V - V₂O₅, W - W, Sc - ScVO₄, Y - YAG. Baddeleyit byl analyzován při proudu svazku 20 nA, velikosti svazku <1 μm s použitím následujících standardů: Zr - zirkon, Hf - HfO₂, Si, Ti - titanit, Nb - columbit, Ta - Ta₂O₅, Th - ThO₂, U - U, Y - YAG, Fe a Ca - andradit, P - fluorapatit, Al - sanidin, F - topaz, Mn - rhodonit, As - InAs, Bi - Bi, Sc - ScVO₄, W - W. Podmínky analýzy silikátů uvádí ČOPIJKOVÁ a HOUZAR (2009). Hlavní prvky byly načítány 10-20 s, vedlejší 30-60 s. Naměřená data byla korigována automatickou PAP korekcí (POUCHOU a PICHOU 1985).

Studované lokality

Čihalín

V malém kamenolomu v trati „Padělky“ přibližně 500 m jižně od obce je odkryta menší vložka kalciticko-dolomitických mramorů v cordieritických migmatitech moldanubika. Jde o mramory chudé silikáty, s forsteritem, spinelem a flogopitem, doprovázené wollastonit-diopsidovými skarnoidy.

Krahulov

Mramory jsou odkryté v opuštěném lůmku ve stráni na kraji lesa (trať U vápenné pece) 1 km ssv. od obce Krahulov. Mramory zde tvoří petrograficky komplikované těleso v migmatitizovaných cordierit-biotitických rulách s vložkami diopsid-plagioklasových rul (ČOPIJKOVÁ a HOUZAR 2009).

Sokolí - Šedův lom

Převážně kalcitické, ale i dolomitové mramory, proniknuté četnými pegmatity, tvoří asi 15 m mocnou vložku v rulách a migmatitech (diatexitech), na jejichž kontaktu jsou vyvinuty wollastonit-diopsidové skarnoidy. Jde o petrograficky složité těleso, přičemž detailně byl studován spinel-klinohumitový mramor (vložka asi 10-15 cm mocná) při nadloží na styku se skarnoidy (srov. HOUZAR 1982).

Sokolí - Padrťův mlýn

Výchoz mramorů se nachází na levém břehu řeky Jihlavy proti Padrťovu (dříve Wolfovu) mlýnu, z. od obce. Dolomitický i kalcitický mramor, lokálně bohatý klinohumitem a doprovázený diopsidovým skarnem tvoří vložku o mocnosti asi 1 m v migmatitizované ruli (HOUZAR 1982).

Třebíč-Borovina

Vzorky dolomitického mramoru bohatého klinohumitem pocházejí ze zaniklého kamenolomu v místech dnešní silnice (Třebíč-Stařeč) proti vjezdu do (bývalé) továrny na obuv. Dolomitový mramor zatlačovaný forsteritovým a diopsidovým Mg-skarnem, proniknutý žilami pegmatitů, je uložen na hranici migmatitů a leukokratních granitoidů při okraji trebičského masivu (HOUZAR a TRNKA 1983).

Lukov - Lukovská hora

Mramory vystupují v opuštěném lomu v lese na jv. okraji Lukovské hory, 2 km z. od obce. Jde převážně o čisté dolomitové mramory uložené v biotitické pararule (\pm Sil), s žilami infiltračních forsteritových a forsterit-flogopitových Mg-skarnů (ŠVÁBENSKÝ 1933, HOUZAR 1988b).

Minerální asociace

Minerální asociace s geikielitem a baddeleyitem je kromě kalcitu a dolomitu tvořena převážně silikáty a relativně hojným spinelem (obr. 1., tab. 1). Typická jsou bezbarvá nebo nazelenalá zrna *forsteritu* velikosti ~ 1-2 mm. Forsterit obsahuje 1,07-3,95 hm. % FeO, má obvykle nízký obsah Mn $\leq 0,04$ hm. % MnO (výjimečně na lokalitě Třebíč-Borovina $\leq 1,39$ hm. % MnO) a nepatrný podíl Ti ($\leq 0,03$ hm. % TiO₂). Typickým minerálem je fialový a zelený *spinel* v zrnech a drobných krystalech oktaedrického habitu (< 5 mm). Jde převážně o relativně čistý Mg-spinel chudý Fe ($< 2,70$ hm. % FeO), Mn ($< 0,13$ hm. % MnO) a Cr ($< 0,13$ hm. % Cr₂O₃), obsah Zn silně kolísá od $< 0,08$ hm. % ZnO (Sokolí, Borovina) až po $\leq 5,69$ hm. % ZnO (Mg-skarn, Lukov). Vzácným minerálem, v přímé asociaci s baddeleyitem a geikielitem, je *klinohumit* (*hydroxyklinohumit*), tvořící až 5 mm velká oranžová zrna. Má zvýšený obsah Ti ($\leq 3,76$ hm. % TiO₂) a relativně nízký podíl F (1,78-2,77 hm. % F; F/F+OH $< 0,50$). K vedlejším minerálům náleží *flogopit*, lokálně s vyšším obsahem Na ($\leq 1,40$ hm. % Na₂O) a Ti (~ 0,90 hm. % TiO₂) a *chlorit I* chudý Fe ($< 0,67$ hm. % FeO) a Ti ($< 0,15$ hm. % TiO₂). Z akcesorických minerálů je nejběžnější *fluorapatit* (F/F+OH = 0,60-0,75), jehož množství na některých lokalitách přesahuje až 1 % (Borovina, Lukov), méně hojný je naopak *zirkon*, obvykle ve srůstech s apatitem, baddeleyitem, ilmenitem, dolomitem a kalcitem. Obsahuje pouze ~ 1,5 hm. % HfO, obsahy ostatních analyzovaných prvků (As, Fe, P, Th, U) jsou na hranici detekce. Vzácný je *rutil*, tvořící xenomorfní zrna velikosti $< 10 \mu\text{m}$ (Sokolí - Šedův lom), výjimečně i zrna až několik mm velká v kalcitu nebo inkluze v geikielitu (Čihalín), ojedinělý je Th-uraninit srůstající s baddeleyitem (Krahulov).

Charakteristickým minerálem je metamiktní *zirkonolit*, typický převážně pro klinohumitový subtyp mramoru. Na základě jeho datování metodou CHIME je stáří minerální asociace s klinohumitem 331 ± 11 Ma (ČOPIJKOVÁ a HOUZAR 2009). V asociaci s geikielitem a forsteritem bez klinohumitu se zirkonolit vyskytuje v Čihalíně (obr. 2). V dalších mramorech bez klinohumitu, s flogopitem, byl zirkonolit dále zjištěn v Lukově (tato práce) a to ve dvou asociacích: hojněji s apatitem a baddeleyitem v mramoru na kontaktu s rulou a ojediněle ve forsteritové zóně Mg-skarnů. Tvoří laločnatá až hypautomorfně omezená zrna velikosti $\leq 50 \mu\text{m}$. Zirkonolit z mramoru je značně bohatý Th (15,23-16,81 hm. % ThO₂), při nižším obsahu U (3,50-5,54 hm. % UO₂), ojedinělá analýza zirkonolitu z forsteritového skarnu poskytla 6,66 hm. % ThO₂ a 9,97 hm. % UO₂, což odpovídá zirkonolitu z Krahulova (ČOPIJKOVÁ a HOUZAR 2009) a zirkonolitům z mramorů z jižních Čech (ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008).

Rudní akcesorické minerály zastupuje většinou pyrhotin a pyrit, vzácněji galenit, sfalerit a chalkopyrit. Pestrá je jejich asociace v Třebíči-Borovině, kde jsou klinohumitové mramory sdruženy prostorově se zrudněnými skarny (HOUZAR a TRNKA 1983): löllingit, Ni-löllingit, arzenopyrit, chalkopyrit, galenit, pyrhotin, pyrit.

Retrogradní minerály reprezentuje chlorit II na styku spinelu a forsteritu a serpentin po forsteritu; vzácné jsou Mg-Al hydrokarbonáty, podle chemického složení odpovídající skupině mannaseit-hydrotalkitu? nebo quintinitu?

Tabulka 1. Minerální asociace dolomitických mramorů s geikielitem a baddeleyitem.

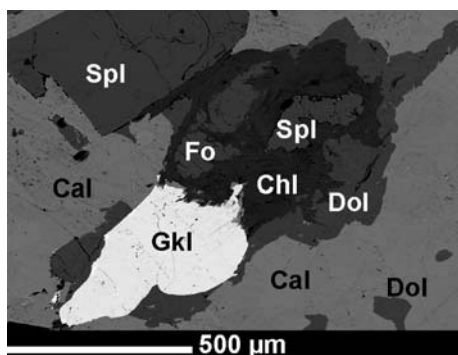
Table 1. Geikielite- and baddeleyite-bearing mineral assemblage of dolomite marbles.

Lokalita	prográdní asociace	vzácné akcesorické minerály
locality	prograde assemblage	rare accessory minerals
Čihalín	forsterit, spinel, fluorapatit	geikielit>>rutil>zirkonolit>baddeleyit, zirkon
Krahulov	forsterit, spinel, klinohumit, fluorapatit, chlorit I	geikielit, baddeleyit, zirkonolit; >>zirkon
Lukov	forsterit, spinel, flogopit, fluorapatit	baddeleyit, zirkonolit
Sokolí – Padrtův mlýn	forsterit, spinel, klinohumit, chlorit I	baddeleyit
Sokolí – Šedův lom	forsterit, spinel, klinohumit	baddeleyit>>zirkonolit, zirkon, Mg-ilmenit
Tasov*	klinohumit, chondroit, spinel, pargasit, fluorapatit	baddeleyit
Třeбенice**	forsterit, spinel, klinohumit	geikielit>>kassiterit
Třebíč-Borovina	forsterit, spinel, klinohumit, chlorit I	baddeleyit>>zirkonolit, zirkon, Mg-ilmenit

na všech lokalitách jsou převládající fázemi kalcit a dolomit
dominant phases are calcite and dolomite at all localities

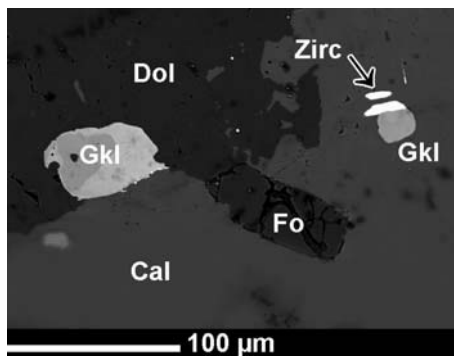
* Houzar a Novák (2006)

** Houzar a Šrein (2008)



Obr. 1. Asociace geikielit + spinel + forsterit, s mladším chloritem II, Čihalín (BSE foto); zkratky minerálů podle Kretze (1983), Gkl = geikielit.

Fig. 1. Mineral assemblage geikielite + spinel + forsterite with younger chlorite II (BSE photo); abbreviations for minerals follow Kretz (1983), Gkl = geikielite.



Obr. 2. Geikielit s dolomitem, zirkonolitem a forsteritem, Čihalín (BSE foto), Zirc = zirkonolit.

Fig. 2. Geikielite with dolomite, zirconolite and forsterite, Čihalín (BSE photo), Zirc = zirconolite.

Charakteristika geikielitu a baddeleyitu

Geikielit tvoří zrna velikosti <1 mm (většinou 0,1–0,3 mm) hnědočerné barvy, zarostlá v dolomitu, forsteritu, spinelu nebo v chloritu. Ojedinele obsahuje inkluze (relikty?) rutilu, většinou v centru zrn, ale i při okrajích (obr. 4).

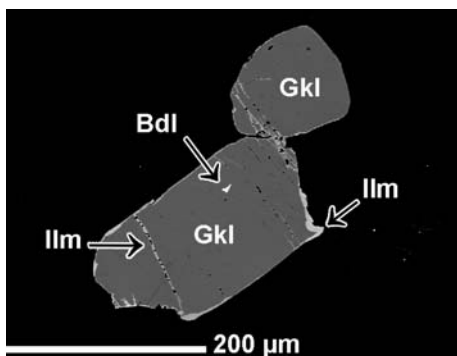
Pouze v několika případech byly zjištěny srůsty geikielitu, příp. hořečnatého ilmenitu se zirkonem a zirkonolitem a v jediném případě byla zaznamenána specifická asociace pyrit + ilmenit + rutil, zjištěná v kalcitu v Sokolí (Šedův lom). Chemické složení geikielitu kolísá v rozmezí 16,76–24,57 hm. % MgO (0,557–0,770 apfu Mg; $Mg/(Mg + Fe + Mn) = 0,55–0,78$); 11,59–21,46 hm. % FeO (0,212–0,400 apfu Fe) a 0,24–0,82 hm. % MnO (0,004–0,015 apfu Mn), dále Ca (<0,024 apfu), W (~ 0,001 apfu) a Nb (~ 0,002 apfu); obsahy Bi, Ni, Sn, Zr, Ta, Zn byly pod mezí detekce (tab. 2). Některá zrna jsou zonální, jen s menšími nepravidelnými relikty geikielitu v centru, zatímco okraje odpovídají složením hořečnatému ilmenitu, v němž MgO kolísá v širokém rozmezí 3,82–13,38 hm. %

(0,140–0,458 *apfu* Mg) a výjimečně bylo zjištěno až 22,19 hm. % MnO; 0,471 *apfu* Mn (Krahulov). Ojedinelé jsou úzké žilky ilmenitu vyhojující zrna geikielitu (obr. 3).

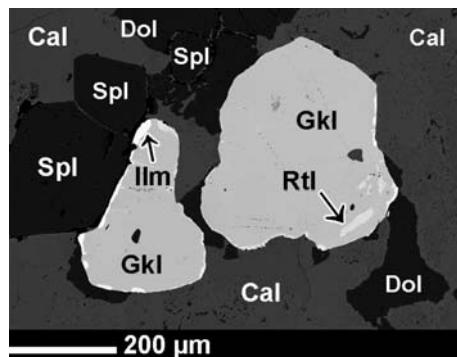
Tabulka 2. Reprezentativní analýzy geikielitu a ilmenitu (analýzy jsou přepočtené na 3O). b.d. – pod mezí detekce.

Table 2. Representative analyses of geikielite and ilmenite (analyses are calculated on 3O). b.d. – below detection limit.

lokalita	Krahulov				Sokoli			Čihalín				
	Gkl	Gkl	Ilm	Gkl	Gkl	Ilm	Ilm	Gkl	Gkl	Gkl	Gkl	Ilm
TiO ₂	61,95	62,70	52,72	61,35	59,86	58,5	54,75	61,55	63,00	63,31	63,48	55,98
WO ₃	0,06	0,11	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,14	-	-	-	-	-
Nb ₂ O ₅	0,11	0,10	0,09	0,07	0,10	b.d.	b.d.	0,16	0,14	0,16	0,09	0,04
FeO	15,70	13,75	23,14	15,65	21,46	25,91	37,69	15,83	12,89	12,23	12,29	34,6
MnO	0,70	0,90	22,19	0,63	0,82	0,55	2,40	0,65	0,46	0,33	0,31	2,29
MgO	20,82	21,63	1,41	20,98	16,76	13,38	3,82	21,71	23,87	24,30	24,57	6,61
CaO	0,32	0,46	0,03	0,55	0,65	0,66	0,31	0,49	0,02	0,03	b.d.	0,08
Celkem	99,75	99,88	99,58	99,23	99,65	99,00	99,11	100,39	100,38	100,36	100,74	99,60
Ti ⁴⁺	1,009	1,013	0,994	1,004	1,004	1,009	1,012	0,996	1,003	1,005	1,003	1,010
W ⁶⁺	-	0,001	-	-	-	-	0,001	-	-	-	-	-
Nb ⁵⁺	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	-	-	0,002	0,001	0,002	0,001	-
Fe ²⁺	0,284	0,247	0,485	0,285	0,400	0,497	0,775	0,285	0,228	0,216	0,216	0,694
Mn ²⁺	0,013	0,016	0,471	0,012	0,015	0,011	0,050	0,012	0,008	0,006	0,006	0,047
Mg ²⁺	0,672	0,693	0,053	0,681	0,557	0,458	0,140	0,696	0,753	0,764	0,770	0,236
Ca ²⁺	0,007	0,011	0,001	0,013	0,016	0,016	0,008	0,011	-	0,001	-	0,002
Catsum	1,988	1,983	2,005	1,995	1,994	1,991	1,986	2,002	1,995	1,993	1,995	1,989
Mg/Mg+Fe+Mn	0,69	0,72	0,05	0,69	0,56	0,47	0,14	0,69	0,76	0,77	0,78	0,24



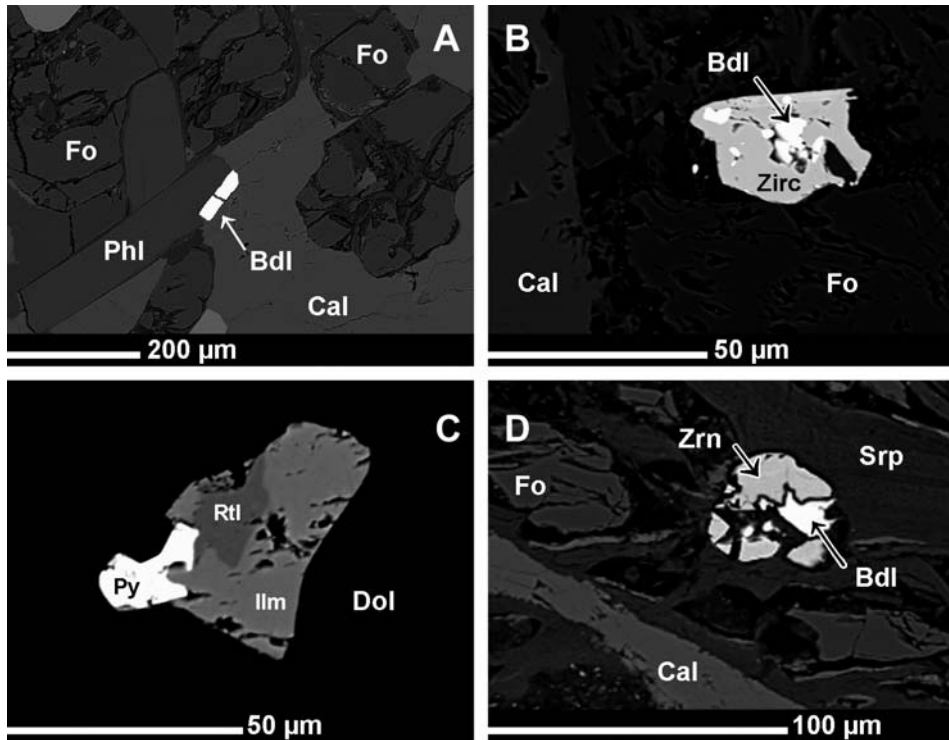
Obr. 3. Geikielit s inkluzí baddeleyitu a žilkami Mg-ilmenitu, Čihalín (BSE foto), Bdl = baddeleyit.
Fig. 3. Geikielite with inclusion of baddeleyite and small Mg-ilmenite veins, Čihalín (BSE photo), Bdl = baddeleyite.



Obr. 4. Geikielit s inkluzemi rutilu se spinelem, Čihalín (BSE foto), Rtl = rutil
Fig. 4. Geikielite containing rutile inclusions with spinel, Čihalín (BSE photo), Rtl = rutile

Baddeleyit se vyskytuje převážně v kalcitu, kde tvoří nejčastěji hypautomorfně omezená zrna velikosti $\leq 50 \mu\text{m}$ a vzácně drobné agregáty velikosti $\sim 20 \mu\text{m}$. Běžně ho můžeme dále nalézt jako drobné $< 5 \mu\text{m}$ inkluze (relikty?) v zirkonolitu. Výjimečný je v asociaci s baddeleitem Mg-ilmenit (velikost $< 3 \mu\text{m}$ neumožňuje přesně stanovit jeho složení), zatímco geikielit ($X_{\text{Mg}} > 0,50$) s ním byl zjištěn jen v Čihalíně (obr. 3). V Lu-

kově se vyskytl baddeleyit jak v mramoru s flogopitem, kalcitem, forsteritem a apatitem nedaleko kontaktu s rulou (obr. 5A), tak v čistém dolomitovém mramoru bez doprovodu jiných minerálů. Na lokalitě Krahulov byly navíc zjištěny sporadické inkluze baddeleyitu se zirkonolitem a zirkonem ve forsteritu (obr. 5B, D) a ojediněle srůst baddeleyitu s „Th-uraninitem“ (56,51 UO₂ a 37,69 ThO₂ a 3,19 % PbO, vše v hm. %).



Obr. 5. Minerální asociace s baddeleyitem a rutilem (BSE foto)

A - baddeleyit s flogopitem a forsteritem, kontakt ruly a mramoru, Lukov; B - baddeleyit se zirkonolitem ve forsteritu, Krahulov; C - rutil s lemem Mg-ilmenitu a s pyritem, Sokolí-Šedův lom; D - baddeleyit se zirkonem v serpentinizovaném forsteritu, Krahulov.

Fig. 5. Mineral assemblage with baddeleyite and rutile (BSE photo)

A - baddeleyite with phlogopite and forsterite, marble-gneiss contact, Lukov; b - baddeleyite and zirconolite within forsterite, Krahulov; C - rutile with Mg-ilmenite rim and pyrite, Sokolí; D - baddeleyite in serpentinized forsterite, Krahulov.

Chemické složení baddeleyitu je jednoduché. Vedle podstatného podílu ZrO₂ (94,57–97,57 hm. %; 0,983–0,984 *apfu* Zr), obsahuje HfO₂ (2,16–3,20 hm. %; 0,013–0,018 *apfu* Hf) a TiO₂ (0,05–1,63 hm. %; 0,001–0,025 *apfu* Ti). Obsahy ostatních analyzovaných prvků (As, Fe, Mn, P, Sc, Th a U) byly na hranici detekce. Mírně zvýšený obsah U (0,11 hm. % UO₂) byl zjištěn v baddeleyitu srůstajícím se zirkonem v Borovině (tab. 3).

lokality	Krahulov	Krahulov	Krahulov	Sokoli	Sokoli	Sokoli	Lukov	Lukov	Lukov	Borovina	Borovina
P ₂ O ₅	0,01	0,02	b.d.	b.d.	0,02	0,01	0,03	0,03	b.d.	0,04	0,03
ZrO ₂	95,09	93,14	94,57	95,05	96,99	96,37	95,55	96,67	97,57	95,75	95,78
HfO ₂	3,20	2,40	2,51	2,18	2,43	2,22	2,25	2,31	2,51	2,16	2,27
TiO ₂	0,40	0,34	0,05	1,63	0,42	0,18	0,25	0,35	0,05	0,19	0,37
Fe ₂ O ₃	0,15	0,33	b.d.	0,02	0,02	0,08	0,07	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Sc ₂ O ₃	b.d.	b.d.	0,03	0,03	0,02	b.d.	b.d.	b.d.	0,03	b.d.	b.d.
Celkem	98,85	96,8	97,22	98,96	99,94	98,91	98,15	99,41	100,16	98,25	98,5
P ⁴⁺	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	-	0,001	0,001
Zr ⁴⁺	0,976	0,971	0,983	0,961	0,978	0,983	0,981	0,980	0,984	0,983	0,98
Hf ⁴⁺	0,018	0,015	0,015	0,013	0,014	0,013	0,014	0,014	0,015	0,013	0,014
Ti ⁴⁺	0,006	0,004	0,001	0,025	0,007	0,003	0,004	0,005	0,001	0,003	0,006
Fe ³⁺	0,002	0,005	-	-	-	0,002	0,001	-	-	-	-
Sc ³⁺	-	-	0,001	0,001	-	-	-	-	0,001	-	-
Catsum	1,002	0,995	1	1	0,999	1,001	1,001	1	1,001	1	1,001

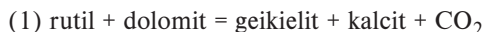
lokality	Krahulov	
	Th-uraninit	
SiO ₂	0,05	Si ⁴⁺ 0,002
UO ₂	56,51	U ⁴⁺ 0,573
ThO ₂	37,69	Th ⁴⁺ 0,391
ZrO ₂	0,05	Zr ⁴⁺ 0,001
Al ₂ O ₃	0,01	Al ³⁺ 0,001
FeO	0,25	Fe ²⁺ 0,010
CaO	0,24	Ca ²⁺ 0,012
PbO	3,19	Pb ²⁺ 0,039
P ₂ O ₅	0,04	P ⁴⁺ 0,002
Celkem	98,09	Catsum 1,031

Tabulka 3. Reprezentativní analýzy baddeleyitu a uraninitu (analýzy jsou přepočtené na 2O).

Table 3. Representative analyses of baddeleyite and uraninite (analyses are calculated on 2O).

Diskuse

Geikielit je typickým akcesorickým minerálem vznikajícím v mramorech jak při izochemické metamorfóze (EHLERS a HOINKES 1987, NOVÁK 1988, HOUZAR 1988a, FERRY 1996), tak při infiltrační metasomatóze (GIERÉ 1987, 1990). Konkrétní údaje o podmínkách jeho vzniku nejsou vesměs známy. Pouze FERRY (1996) popsal vznik geikielitu z rutilu v kontaktní aureole masivu Ballachulish ve Skotsku známou reakcí:



Vymezil tam geikielitovou izograda odpovídající $P = 3 \text{ kbar}$, $T = 640\text{--}655 \text{ }^\circ\text{C}$ a $X_{\text{CO}_2} = 0,76\text{--}0,80$. Analogická reakce (1) patrně probíhala i v mramorech na Sušicku, její podmínky však detailně určeny nebyly (ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008). FERRY *et al.* (2002a) se teoreticky i experimentálně zabývali podobnou reakcí vzniku geikielitu z magnezitu:



a potvrdili podmínky vzniku geikielitu ve zmíněné aureole ve Skotsku, zejména vyšší $X_{\text{CO}_2} > 0,54$.

Kromě reakcí (1) a (2) může geikielit teoreticky vznikat i z TiO₂ uvolněného metamorfními reakcemi z jiných minerálů, např. Ti-obtuhujících silikátů, odpovídající reakce

však nebyly dosud popsány. Pouze NOVÁK (1988, 1989) předpokládal vznik geikielitu při zatlačování flogopitu chloritem, forsteritem a spinelem v případech, kde jako produkt nevznikal (Ti-)klinohumit, reakcí, kterou lze schematicky psát:

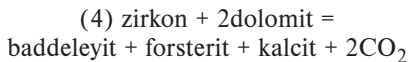


Reakci rozkladu flogopitu popsal v mramorech strážeckého moldanubika na několika lokalitách na základě reakčních textur. Jde o dealkalizační a dehydratační reakci, při níž se do fluidní fáze dostává K, H₂O a Ti, příp. Na a F (NOVÁK 1988). Draslíkem bohatá fluida jsou navíc příznivá pro migraci Ti a Zr (GIERÉ 1990 a literatura tam citovaná). Ve skutečnosti probíhá zatlačování flogopitu pravděpodobně ještě složitěji, přičemž mezistupněm může být chlorit.

Reakce (1) byla v moravské části moldanubika dosud doložena pouze na lokalitě Studnice (NOVÁK 1988, NOVÁK a ŠREIN 1997), kde vznikl úzký lem geikielitu na styku 1 cm velkého zrna rutilu a dolomitu; srůst reliktního rutilu s Mg-ilmenitem, resp. geikielitem byl ojediněle zjištěn i na lokalitách Sokolí – Šedův lom (obr. 5C) a Číhalín (obr. 4).

Uplatnění reakce (3) při vzniku geikielitu je podpořeno jednak vymizením staršího flogopitu z minerální asociace a rovněž velmi nízkým podílem Ti v chloritu (spinelu) a forsteritu (na hranici detekce) koexistujících s geikielitem, který na úkor flogopitu vznikají. Obsah Ti (0,50–1,02 hm. % TiO₂) ve flogopitech studovaných mramorů je přitom relativně stálý (HOUZAR 2004). V souladu s výše uvedeným je poznotek, že geikielit chybí tam, kde je stabilní flogopit (Lukov) a v mramorech primárně bez flogopitu (Třebíč-Borovina). Nevyskytuje se ani, až na výjimky, v mramorech bohatších hydroxyklinohumitem (Třebíč-Borovina, Sokolí-Šedův lom, zčásti Krahulov), což je způsobeno vstupem Ti do klinohumitu podle substituce TiO₂ Mg₋₁F₋₂, odpovídající známé negativní korelaci Ti-F v klinohumitech (např. EHLERS a HOINKES 1987). V asociaci s klinohumitem (X_F > 1) se geikielit vzácně vyskytuje v Třebenicích (HOUZAR a ŠREIN 2008).

Na rozdíl od geikielitu byl baddeleyit v mramorech donedávna pokládán za zcela výjimečnou akcesorii (PURTSCHELLER a TESSADRI 1985, TROPPER *et al.* 2007, ČOPJAKOVÁ *et al.* 2008). Podmínky jeho vzniku a výskytu studoval FERRY (1996), který popsal jeho vznik reakcí:



při P ~ 3 kbar za T ~ 660–710 °C a X_{CO₂} = 0,76–0,95 (viz geikielit, tato práce).

Později popsali FERRY *et al.* (2002a) obdobnou reakci za účasti magnezitu:

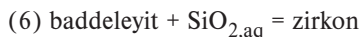


Ve studovaných mramorech se vyskytují tři asociace minerálů zirkonia, a to samotný baddeleyit + kalcit (± dolomit), dále baddeleyit + zirkon a baddeleyit + zirkonolit (srov. ČOPJAKOVÁ *et al.* 2008, ČOPJA-

Tabulka 4. Reprezentativní analýzy zirkonu (analýzy jsou přepočtené na 4O).
Table 4. Representative analyses of zircon (analyses are calculated on 4O).

lokality	Sokolí	Krahulov	Lukov
SiO ₂	32,27	32,36	32,36
ZrO ₂	65,27	64,53	64,53
HfO ₂	1,51	1,42	1,42
ThO ₂	0,09	0,01	0,01
UO ₂	0,26	0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,06	0,03	0,03
As ₂ O ₅	0,03	0,04	0,04
CaO	0,05	0,06	0,06
FeO	0,04	0,09	0,09
Celkem	99,58	98,55	98,55
Si ^{iv}	0,997	1,006	1,006
Zr ^{iv}	0,983	0,978	0,978
Hf ^{iv}	0,013	0,013	0,013
Th ^{iv}	0,001	-	-
U ^{iv}	0,002	-	-
P ^{vi}	0,002	0,001	0,001
As ^v	-	0,001	0,001
Ca ⁱⁱ	0,002	0,002	0,002
Fe ⁱⁱ	0,001	0,002	0,002
Catsum	2,001	2,002	2,002

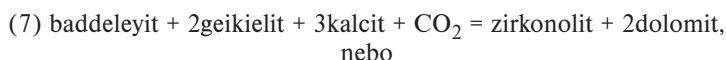
KOVÁ a HOUZAR 2009). V prvním, relativně častém případě, není zdroj Zr jasný. Až na několik málo výjimek nebyl dosud v této asociaci zjištěn zirkon a nejsou ani známy zvýšené obsahy Zr v žádném koexistujícím minerálu. Druhá asociace je rovněž vzácná a zirkon v ní bývá mladší minerál, což nasvědčuje zvýšené aktivitě SiO_2 ve fluidech a možné reakci:



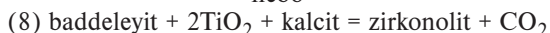
(srov. TROPPER *et al.* 2007).

Pro tuto reakci mohou svědčit také reliкты baddeleyitu v zirkonu na jihočeských lokalitách (ČOPIJKOVÁ *et al.* 2008) nebo baddeleyit v zirkonu u Krahulova (obr. 5D). Chemické složení zirkonu udává tabulka 4.

Pro studované lokality je nejtýpčtější srůst baddeleyitu a zirkonolitu, který býval z mramorů naopak uváděn jen zcela výjimečně (PURTSCHELLER a TESSANDRI 1985, KATO a MATSUBARA 1991). V klinohumitových subtypech mramorů, pro něž je charakteristický zirkonolit, zatímco geikielit a baddeleyit obvykle chybí, lze předpokládat reakci:



nebo



Vzhledem k tomu, že jako produkt reakce nebyl zjištěn dolomit, je reálnější jednodušhá reakce č. 8, které se dolomit nezúčastňuje. Titan u této reakce může pocházet, stejně jako v případě geikielitu (NOVÁK 1988, tato práce) z Ti obsaženého ve flogopitu zatlačovaném forsteritem a chloritem (spinelem).

O konkrétních PTX podmínkách vzniku, koexistence a mobility uvedených vzácných Ti-, Zr(\pm U, Th)-fází není dosud mnoho známo, což platí i pro studované lokality. Geikielit a baddeleyit byly dosud zjištěny jen v asociaci se spinelem + forsteritem, které ve studovaných mramorech vznikly za $T \sim 650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ a mírně vyšších (při $P = 3\text{--}4$ kbar). To není v rozporu s údaji známými z literatury (srov. FERRY 1996), avšak v případě, kdy je forsterit v rovnováze s (hydroxy)klinohumitem (NOVÁK 1988, 1989) je nutno uvažovat $X_{\text{CO}_2} < 0,4$, i nižší, což je v protikladu s vysokým X_{CO_2} uváděným v asociacích geikielitu (FERRY *et al.* 2002a). Rozpor může spočívat v rozdílu mezi teoretickými výpočty a experimenty provedenými za přesně vymezených podmínek, a složitějšími podmínkami v přírodě. Konkrétní podmínky vzniku geikielitu při rozkladu flogopitu (NOVÁK 1988, tato práce) nejsou známy vůbec. Vysvětlit původ baddeleyitu v mramorech v případech, kde chybí reliкtní zirkon, není zatím rovněž možné.

Závěr

Spinel-forsteritový typ mramoru, tvořící objemově nepodstatnou část těles mramorů v rulách a migmatitech moravského moldanubika na západní Moravě, obsahuje charakteristickou asociaci vzácných akcesorických oxidů Ti a Zr (geikielit, baddeleyit a zirkonolit). Nejhojnější z nich, geikielit (příp. hořečnatý ilmenit) tvoří zrna velikosti až 1 mm v dolomitu, kalcitu, forsteritu a spinelu. Baddeleyit se vyskytuje převážně jako mikroskopická hnědá zrna ($< 0,1$ mm) v kalcitu nebo ve srůstech se zirkonolitem ($< 0,2$ mm), přičemž zirkonolit je až na výjimky (Čihalín, Lukov) charakteristický pouze pro mramory bohaté klinohumitem (Krahulov, Sokolí). Minerální asociace a vzájemné texturní vztahy mezi těmito minerály odpovídají jejich vzniku při komplexní reakci zatlačování (dealkalizaci a dehydrataci) flogopitu spinelem + forsteritem (\pm klinohumitem), přičemž zdrojem Ti pro geikielit byl flogopit. Původ zdroje Zr pro baddeleyit není znám,

zčásti se může jednat o zirkon. Geikielit mohl být následnými reakcemi spotřebován při reakcích vzniku zirkonolitu a (části) klinohumitu. Při reakcích vzniku zirkonolitu se uplatnil i U, Th, W, Nb a další prvky. Patrně všechny pocházejí z akcesorických příměsí nebo silikátů, přítomných v protolitu mramorů. Vzhledem ke zvýšené mobilitě Ti a Zr ve fluidech bohatých K (srov. možnou dealkalizaci flogopitu), P a F (viz hojný fluorapatit) však nelze zcela vyloučit ani jejich přínos do mramorů z okolních hornin. V asociacích typických infiltračních metasomatických forsterit-flogopitových žil a koexistujících ultra-draselných syenitoidních žil však zatím tyto akcesorické oxidy Ti a Zr nebyly zjištěny.

Poděkování

Za spolupráci při identifikaci minerálů a studiu chemického složení minerální asociace děkujeme Dr. R. ŠKODOVI ze společného pracoviště elektronové mikrosondy ÚGV MU a ČGS v Brně. Recenzentům práce dr. S. Vránovi a dr. A. Šťastné děkujeme za pročetí rukopisu a připomínky. Práce byla financována institucionálním záměrem MK00009486201 (HS).

LITERATURA

- ČOPIJKOVÁ, R., HOUZAR, S., 2009: Zirkonolit v mramoru u Krahulova a stáří HT/LP metamorfózy moldanubika v kontaktní aureole třebičského plutonu. - *Acta Mus. Morav., Sci. geol.*, 94, 67-76.
- 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.
- EHLERS, K., HOINKES, G., 1987: Titanian Chondrodite and Clinohumite in Marbles from the Ötztal Crystalline Basement. - *Mineral. Petrol.*, 36, 13-25.
- FERRY, J. M., 1996: Three novel isograds in metamorphosed siliceous dolomites from the Ballachulish aureole, Scotland. - *Amer. Mineral.*, 81, 485-494.
- FERRY, J. M., NEWTON, R. C., MANNING, C. E., 2002a: Experimental determination of the equilibria: rutile + magnesite = geikielite + CO₂ and zircon + 2 magnesite = baddeleyite + forsterite + 2CO₂. - *Amer. Mineral.*, 87, 1 342-1 350.
- FERRY, J. M., WING, B. A., PENNISTON-DORLAND, S. C., RUMBLE, D., 2002b: The direction of fluid flow during contact metamorphism of siliceous carbonate rocks: new data for the Monzoni and Predazzo aureoles, northern Italy, and a global review. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 142, 679-699.
- FINGER, F., GERDES, A., JANOUŠEK, V., RENÉ, M., AND 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., 1987: Titanian clinohumite and geikielite in marbles from the Bergel contact aureole. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 496-502.
- GIERÉ, R., 1990: Hydrothermal mobility of Ti, Zr, and REE: examples from the Bergell and Adamello Contact aureoles (Italy). - *Terra Nova*, 2, 60-67.
- HOUZAR, S., 1982: Příspěvek k poznání výskytů mramorů u Sokolí. - *Přírod. Sbor. Západomor. muz.*, 12, 3-12.
- HOUZAR, S., 1988a: Geikielit v dolomitických mramorech u Nové Vsi na západní Moravě. - *Acta Mus. Morav., Sci. nat.*, 73, 219-220.
- HOUZAR, S., 1988b: Metasomatické reakční žíly v dolomitických mramorech moravského moldanubika. - *Přírod. Sbor. Západomorav. muz.*, 16, 1-10.
- HOUZAR, S., 2004: Metamorfované karbonátové horniny v geologické stavbě a vývoji jihovýchodní části Českého masivu. - *MS, Doktorská disertační práce, Ústav geologických věd PrF 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.
- HOUZAR, S., ŠREIN, V., 2008: Asociace geikielitu s kasiteritem ve spinelovém mramoru z Třebenic na západní Moravě, Moldanubikum. - *Acta Rerum natur.*, 4, 1-6.

- HOUZAR, S., TRNKA, M., 1983: Hořečnatý skarn s indiciemi polymetalického zrudnění z Třebíče-Boroviny. – *Sbor. Geol. průzkumu Ostrava*, 27, 8, 139–149.
- KATO, A., MATSUBARA, S., 1991: Geikielite, baddeleyite and zirconolite in dolomitic marble from Neichi mine, Miyako City, Iwate Prefecture, Japan. – *Bull. Nat. Sci. Mus. Tokyo*, Ser. C, 17, 1, 11–20.
- KOTKOVÁ, J., SCHALTEGGER, U., LEICHMANN, J., 2010: Two types of ultrapotassic plutonic rocks in the Bohemian Massif – coeval intrusions at different crustal levels. – *Lithos*, 115, 1–4, 163–176.
- KRETZ, R., 1983: Symbols for rock-forming minerals. – *Amer. Mineral.*, 68, 277–279.
- NOVÁK, M., 1988: Petrologie metamorfovaných dolomitických hornin při severovýchodním okraji moldanubika. – *MS, Kandidátská disertační práce*, PíF UK Praha, 1–127.
- NOVÁK, M., 1989: Metamorfóza dolomitických hornin při severovýchodním okraji moldanubika. *Acta Mus. Morav., Sci. nat.*, 74, 7–51.
- 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.
- NOVÁK, M., ŠREIN, V., 1997: Ryzí antimon v rutilu z dolomitického mramoru od Studnic u Nového Města na Moravě. – *Mineral*, 5, 4, 265–266.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F., 1985: “PAP” procedure for improved quantitative microanalysis. – *Microbeam Analysis*, 20, 104–105.
- PURTSCHHELLER, F., TESSADRI, R., 1985: Zirconolite and baddeleyite from metacarbonates of the Ötztal-Stubai complex (northern Tyrol, Austria). – *Mineral. Mag.*, 49, 523–529.
- ŠVÁBENSKÝ, L., 1933: Příspěvek k petrografii okolí Moravských Budějovic. – *Spisy přírodověd. Fak. Masaryk. Univ. Brno*, 173, 29 p.
- 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.