ISSN 1211-8796

Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.
LXXXXI (2006): 79–88, 2006

HYDROXYLHERDERIT A SDRUŽENÉ BERYLOFOSFÁTY Z PEGMATITU ROŽNÁ-BOROVINA

HYDROXYLHERDERITE AND ASSOCIATED BERYLLOPHOSPHATES FROM PEGMATITE ROŽNÁ-BOROVINA

JAN CEMPÍREK & MILAN NOVÁK

Abstract

Cempírek J., Novák M., 2006: Hydroxylherderit a sdružené berylofosfáty z pegmatitu Rožná-Borovina. Acta Mus. Moraviae, Sci. Geol., 91, 79–88.

Hydroxylherderite and associated beryllophosphates from pegmatite Rožná-Borovina

In lepidolite pegmatite Rožná, hydroxylherderite was known since 1950 in pseudomorphs after unknown mineral of pseudocubic shape and the original mineral remained unknown up to now. New samples available for this study confirmed rather monoclinic symmetry. Recent study of this material (powder X-ray diffraction, electron microprobe, cathodoluminiscence) revealed that several beryllium minerals occur within pseudomorphs in two distinct assemblages involving hydroxylherderite as a dominant mineral. The assemblage I consists of beryllonite + hurlbutite + hydroxylherderite + fluorapatite, whereas assemblage II contains bertrandite + quartz + hydroxylherderite + fluorapatite. In both assemblages, small inclusions of unknown Ba- or Sr-phosphates occur; stoichiometrically they best correspond to Ba- and Sr- equivalents of hurlbutite. Beryllonite was very likely the primary mineral of pseudomorphs with the assemblage I, whereas in the case of the assemblage II the primary mineral might be beryllonite or beryl. The herderite pseudomorphs from Rožná are a good example of complicated polyphase replacement of Be-dominant primary mineral (beryllonite and/or beryl) in highly variable activities of Ca, P, F and Si, producing various beryllophosphates versus Be-silicates.

Key words: lepidolite pegmatite, beryllophosphates, beryllium, Moldanubicum, Czech Republic.

Jan Cempírek, Moravské zemské muzeum, Mineralogicko-petrografické oddělení, Zelný trh 6, 659 37 Brno. E-mail: jcempirek@mzm.cz

Milan Novák, Ústav geologických věd, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

1. Úvod

V roce 1950 popsal J.Sekanina z lepidolitového pegmatitu Rožná-Borovina herderit, respektive jeho běžnější OH-ekvivalent, hydroxylherderit $CaBe(PO_4)(OH)$. Tento relativně vzácný minerál byl původně nalezen v drobných krystalech v dutinách miarolitických pegmatitů v Ehrenfriedersdorfu, Sasko (HAIDINGER 1828). Výskyt hydroxylherderitu z Rožné je ale odlišný; podle SEKANINY (1950) je „herderit" pseudomorfózou po neznámém minerálu pseudokubického habitu. Původ pseudomorfóz diskutoval SEKANINA (1950), NĚMEC (1993) a CEMPÍREK (2001), nebo byl uveden jako neznámý (např. STANĚK 1981, NOVÁK *et al.* 1992, 1998). SEKANINA (1950) na základě tvaru krystalů zmiňuje granát a popřípadě i turmalín jako možné prekurzory, zatímco NĚMEC (1993) uvádí jako nejpravděpodobnější kubický borát rhodizit. Ten se ale vyskytuje pouze ve vysoce frakciono-

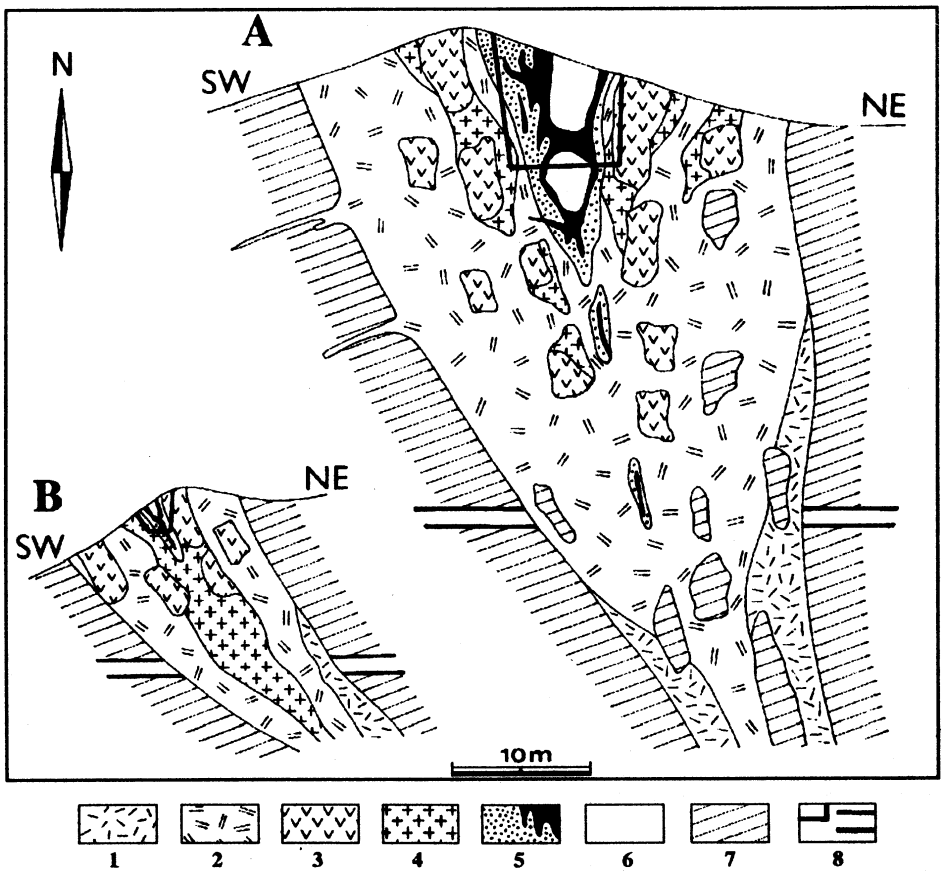
vaných, bórem bohatých pegmatitech elbaitového subtypu (SIMMONS *et al.* 2001) a jeho výskyt v lepidolitovém pegmatitu v Rožné je velmi nepravděpodobný. CEMPÍREK (2001) popsal ze základní hmoty pseudomorfóz vzácné fosfáty babefit, nastrofit a olgit, nicméně na základě nekvalitních analytických dat; nové výzkumy identických vzorků přítomnost těchto fází v pseudomorfózách vyloučily.

V minulých letech se autoři pokusili vyřešit problematiku vzniku „herderitu" z Rožné. Počáteční studium pomocí práškové RTG-difrakce prokázalo přítomnost hydroxylherderitu, fluorapatitu a křemene, v některých vzorcích s malým množstvím bertranditu. Až pozdější výzkum s pomocí katodoluminiscenčního mikroskopu a především elektronové mikrosondy s mimořádně kvalitním rozlišením obrazu v BSE přinesl konkrétní výsledky týkající se geneze. V této práci přinášíme detailní popis pseudomorfóz, nová data k chemickému složení minerálů a především informace o jejich vzájemných paragenetických vztazích.

2. Popis pegmatitu

Žíla lepidolitového pegmatitu v Rožné se nachází ve strážeckém moldanubiku, poblíž hranice se svrateckým krystalinikem. Pegmatit proráží biotitické leukokratní ruly s polohami amfibolitů, tvoří těleso o délce cca 1 km a mocnosti až 35 m, ukloněné cca 60° k JZ. Žíla má směr SSZ–JJV, který je paralelní s foliací okolních metamorfitů. Pegmatit se skládá ze tří segmentů (od severu k jihu to jsou bloky „Za zlatkovskou silnicí", Hradisko a Borovina), které se liší vnitřní stavbou, zastoupením jednotlivých texturně-parageneticky jednotek (zón) a částečně i mineralizací. Segmenty Borovina a především Hradisko byly v minulosti detailně prostudovány, zatímco severní segment „Za zlatkovskou silnicí" je dodnes relativně málo prozkoumán (viz. NOVÁK *et al.* 1998). Pegmatit v Rožné byl těžen především lomem na Hradisku, kde se nachází nejvíce diferencovaná centrální část celé žíly. Druhý, méně odkrytý výchoz na Borovině představuje pravděpodobně odlišný erozivní řez téže žíly, nebo část žíly s poněkud odlišným texturním a geochemickým vývojem (NOVÁK *et al.* 1998, NOVÁK a ČERNÝ 2001).

Téměř symetricky zonální pegmatit v Rožné (obr. 1) je tvořen následujícími texturně parageneticky jednotkami: (1) velmi vzácná, hrubozrnná biotitická okrajová granitická jednotka (křemen + K-živec + plagioklas + biotit); (2) hojný hrubozrnný skorylový pegmatit (křemen + K-živec + plagioklas + skoryl + muskovit), lokálně s bloky (3) grafické jednotky (K-živec + křemen + albit + pérovitý muskovit + skoryl) a masivní (nebo žilnou?) (4) jemně až středně zrnitou granitickou jednotkou (křemen + K-živec + albit + skoryl + muskovit); (5) relativně vzácná bloková zóna (K-živec + křemen ± amblygonit); a (6) albit-lepidolitová jednotka s lokálně hojným elbaitem a vzácným amblygonitem-montebrasitem, která obklopuje a částečně proráží (7) křemenné jádro. Albit-lepidolitová jednotka (6) je texturně a mineralogicky velmi heterogenní. Ve vnější zóně albit-lepidolitové jednotky – (6a) albitová podjednotka – převládá albit a typicky se zde objevuje zelenavý až bezbarvý muskovit až Li-muskovit, černý až zelený (modrý) turmalín, kasiterit, apatit a vzácný amblygonit-montebrasit. Vnitřní část albit lepidolitové jednotky – (6b) lepidolitová subjednotka – přímo sousedí s křemenným jádrem. Převládá zde jemnozrnný fialový a zelený lepidolit, který lokálně obsahuje hojný albit, křemen, relativně hojný růžový, červený, zelený, modrý až bezbarvý elbait až rossmanit a akcesorický fluorapatit, topaz, beryl, amblygonit-montebrasit, manganokolumbit a kasiterit. Kompletní zonální sled, zahrnující všechny výše uvedené jednotky, je vyvinutý pouze v segmentu Hradisko. Pro segment Borovina je typický především malý objem křemenného jádra a lepidolitové subjednotky (obr. 1) s proměnlivým výskytem masivního, jemnozrnného Li-muskovitu až lepidolitu fialové nebo zelené barvy (NOVÁK *et al.* 1992, 1998).



Obr. 1. Příčné řezy pegmatitem v Rožné, segmenty Hradisko (A) a Borovina (B). Pegmatitové jednotky: 1 – hrubozrnná jednotka s biotitem; 2 – hrubozrnná jednotka se skorylem; 3 – grafická jednotka; 4 – granitická jednotka; 5 – albit-lepidolitová jednotka (černě – lepidolitová podjednotka); 6 – křemenné jádro; 7 – okolní horniny a jejich enklávy; 8 – těžba a důlní díla. Podle NOVÁKA *et al.* (1992).

Fig. 1. Cross sections of the Rožná pegmatite, segments Hradisko (A) and Borovina (B). Pegmatite units: 1 – coarse-grained biotite-bearing unit; 2 – coarse-grained schorl-bearing unit; 3 – graphic unit; 4 – granitic unit; 5 – albite-lepidolite unit (black – lepidolite subunit); 6 – quartz core; 7 – host rocks and their enclaves; 8 – mining. From NOVÁK *et al.* (1992).

3. Minerální asociace s Be-minerály

Minerály obsahující v podstatném množství berylium byly zjištěny pouze na Hradisku a na Borovině; informace o mineralogii segmentu „Za zlatkovskou silnicí" chybí. Minerální asociace se mezi jednotlivými segmenty liší. Na **Hradisku** se objevuje beryl na kontaktu albit-lepidolitové jednotky a křemenného jádra v mléčně bílých, výjimečně i narůžovělých, dlouze prismatických nebo stébelnatých krystalech až 8 cm dlouhých. Tabulkovité krystalky bertranditu a jejich srůsty byly nalezeny v malých dutinkách v masivním křemeni spolu s fluorapatitem, albitem a zeleným lepidolitem (SEKANINA 1948). Na **Borovině** se beryl vyskytuje velmi vzácně v zrnech až 2 cm velkých, v blokové jednotce (K-živec + křemen ± amblygonit) spolu s K-živcem, albitem a muskovitem. Poněkud hojněj-

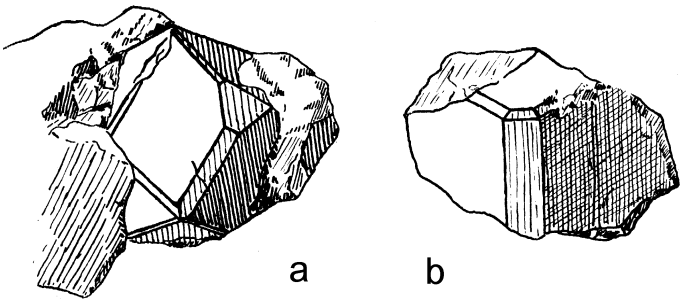
ší „herderitové“ pseudomorfózy byly nalezeny v albitové subjednotce spolu s křemenem, albitem, jemnozrnným nazelenalým muskovitem až Li-muskovitem, zeleným lepidolitem, hojným tmavě modrým turmalínem a fluorapatitem, vzácným kasiteritem, ixiolitem a amblygonit-montebrasitem. Objevují se rovněž v křemenném jádře a vzácně i v dutinkách, obrostlé bílými krystalky apatitu. Lokálně mohou být zrna pseudomorfóz nahromaděna; na jednom vzorku bylo na ploše cca 4×2 cm zjištěno více než 50 zrn o velikosti od 2 do 5 mm.

4. Popis pseudomorfóz

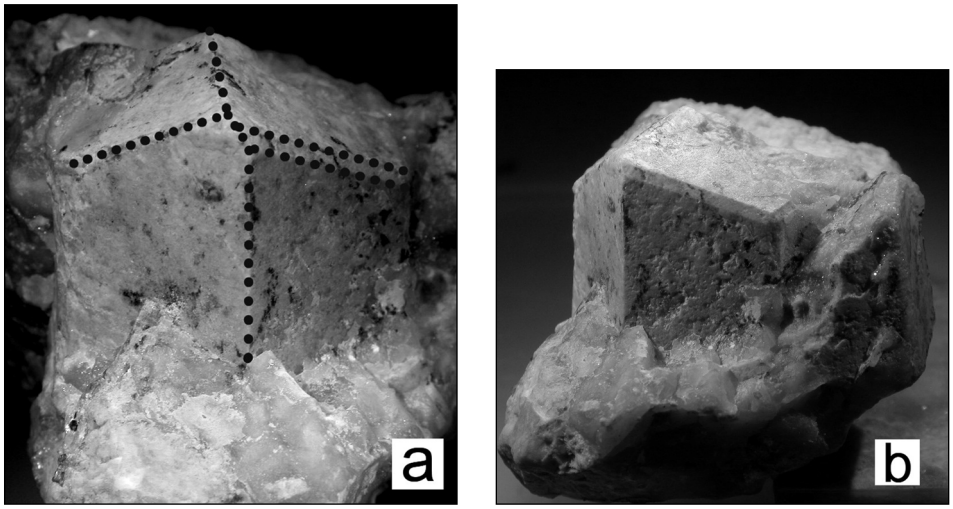
„Herderitové“ pseudomorfózy, až 4 cm velké, jsou tvořeny agregátem jemně zrnitého hydroxylherderitu a fluorapatitu, světle hnědé, žlutavé nebo šedé barvy, v některých případech rovněž narůžovělé barvy, zbarvené malým množstvím hematitového pigmentu. Barva pseudomorfóz je velmi podobná okolním živcům a proto je lze snadno přehlédnout. SEKANINA (1950) popsal tvar dvou pseudomorfóz s matnými plochami. Jím studované vzorky vykazují pseudokubický až pseudotrigonální habitus (obr. 2a, b). Autoři měli k dispozici ke studiu více vzorků, jednak ze sbírek Moravského zemského muzea v Brně, jednak ze soukromých sbírek J. Mazucha a A. Kašpárka. Zrna mají někdy pseudokubický tvar (obr. 3) nebo obrys, nicméně ve většině případů jsou zrna oválná a „krystaly“ jsou spíše monoklinické (obr. 4a, b, c; rovněž obrázek na str. 219 in SEJKORA a KOUŘIMSKÝ 2005).

Ve výbruse mají „herderitové“ pseudomorfózy oproti okolním slídám a/nebo křemeni téměř vždy ostrý okraj (obr. 5). Jsou složeny z xenomorfních zrn hydroxylherderitu, apatitu a křemene, které jsou jedinými opticky rozeznatelnými minerály na základě odlišných optických vlastností. Jeden typ pseudomorfóz obsahuje především hydroxylherderit (střední dvojlom), který je od okraje zatlačován apatitem (nízký dvojlom), zatímco druhý typ pseudomorfóz obsahuje především apatit a inkluze křemene (menší indexy lomu a mírně vyšší dvojlom než apatit) a bertranditu (střední dvojlom, vysoké indexy lomu). Zatímco Be-minerály se vyskytují pouze uvnitř jednotlivých pseudomorfóz, fluorapatit je běžný i ve světle zelené jemnozrnné matrix tvořené především Li-muskovitem.

Pomocí elektronové mikrosondy a práškové RTG difrakce bylo možné rozeznat jednotlivé minerály a upřesnit jejich asociace. **Asociace I** se skládá z nepravidelných reliktů beryllonitu, které jsou někdy lemovány sekundárním hurlbutitem, dále z dominantního hydroxylherderitu s kolísajícím obsahem fluóru, fluorapatitu, inkluzí dvou neznámých Ba-, Sr-fosfátů, křemene a vzácného bertranditu (obr. 6). Ojediněle byla v pseudomorfovaném zrnu nalezena ostře ohraničená zrnka berylu obrůstaná Ba-fosfátem a křemenem. **Asociace II** se skládá především z fluorapatitu a agregátů bertranditu a křemene, objemově méně zastoupený je hydroxylherderit (obr. 7). V obou asociacích lze nalézt inkluze Li-muskovitu a turmalínu, který je někdy obrůstán bertranditem. Obě asociace se objevují odděleně



Obr. 2. „Herderitové“ pseudomorfózy s (a) pseudokubickou a (b) pseudotrigonální symetrií. Podle SEKANINY (1950).
Fig. 2. Hydroxylherderite pseudomorphs with (a) pseudocubic and (b) pseudotrigonal symmetry. From SEKANINA (1950).



Obr. 3. Hydroxylherderitové pseudomorfózy s pseudokubickou nebo pseudomonoklinickou symetrií. Oba obrázky (a, b) pochází ze dvou stran stejného vzorku. Velikost „krystalu" je přibližně 4 cm.

Fig. 3. Hydoxylherderite pseudomorph of pseudocubic or pseudomonoclinic symmetry. The both pictures (a,b) are taken from two sides of the same sample. Size of the "crystal" is approximately 4 cm.

v izolovaných zrnech, nicméně oba typy pseudomorfóz byly nalezeny vedle sebe, na ploše jednoho výbrusu (obr. 5).

5. Analytické metody

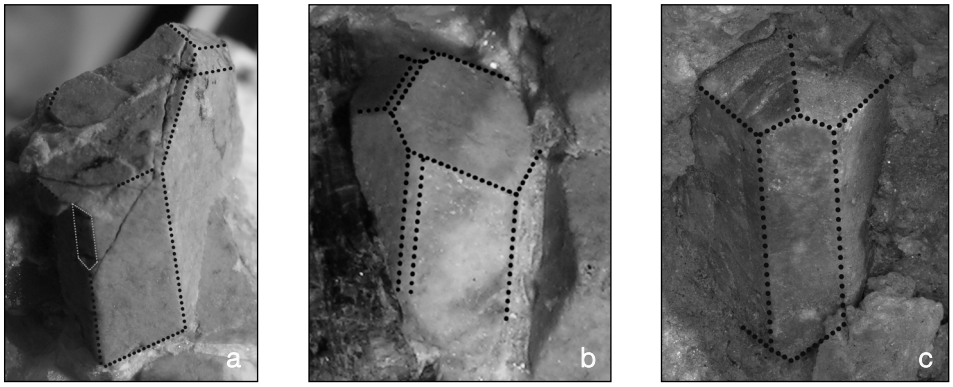
Chemické analýzy byly provedeny na elektronové mikrosondě Cameca SX 100 v Ústavu geologických věd, Masarykova univerzita, Brno. Podmínky analýzy: vlnově-disperzní mód, urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 10 nA, velikost bodu 10-5 μm. Použité standardy: fluorapatit (P, F), albit (Na), sanidin (Al, Si, K), InAs (As), olivín (Mg), andradit (Fe, Ca), rodonit (Mn), vanadinit (Cl), $SrSO_4$ (Sr), benitoit (Ba), baryt (S), dioptas (Cu), TiO (Ti), ZnO (Zn), chromit (Cr). Katodová luminiscence byla studována v Ústavu geologických věd, Masarykova universita, Brno, na zařízení s technologií „horké" luminiscence na přístroji HC2-LM s mikroskopem Simon–Neuser.

XRD-práškové analýzy byly provedeny na difraktometru Stadi-P (Stoe & Cie Co.), na Ústavu geologických věd, MU v Brně. Analytické podmínky: transmisní uspořádání s Co-Kα1 zářením (30 kV, 40 mA, primární monochromátor Ge 111) s pozičně citlivým detektorem. Vyhodnocení záznamu bylo provedeno programem Visual X^{POW} firmy Stoe.

6. Mineralogie

Pomocí elektronové mikrosondy a práškové RTG difrakce se podařilo v „herderitových" pseudomorfózách určit následující minerály.

Beryllonit $NaBe(PO_4)$ je primární minerál v asociaci I. Objevuje se jako velmi malé inkluze (vždy menší než 100 μm) v hurlbutitu nebo hydroxylherderitu. Někdy se v jeho těsné blízkosti vyskytují malá zrnka dvou neznámých fosfátů Ba a Sr (obr. 6). Chemické složení beryllonitu odpovídá stechiometrii ideálního vzorce (Tab. 1, č. 1–3), analýzy obsahují navíc pouze malé množství Ca, které vzhledem k malé velikosti zrn beryllonitu může do analytických bodů zasahovat z okolních Ca-fosfátů. Sumy analýz s dopočítaným



Obr. 4. Hydroxylherderitové pseudomorfózy s (a, b) pseudomonoklinickou a (c) pseudorombickou symetrií. Velikost „krystalů" je přibližně 2 cm (a) a 0.5 cm (b,c).

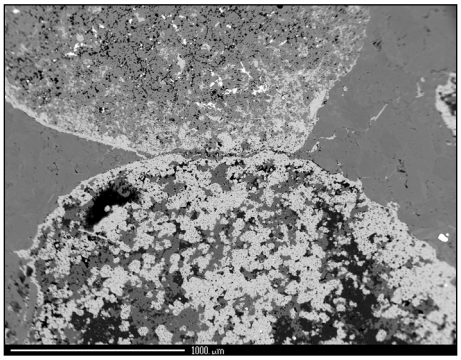
Fig. 4. Hydoxylherderite pseudomorphs of (a, b) pseudomonoclinic and (c) pseudorhombic symmetry. Size of "crystals" is approximately 2 cm (a) and 0.5 cm (b,c).

stechiometrickým obsahem BeO jsou poněkud vyšší (102–105 hm. %). Abychom předešli chybné identifikaci, testovali jsme i možnost, že se jedná o další možný minerál se stejným poměrem Na/P = 1 (nalipoit, $NaLi_2PO_4$); v tomto případě dosahovaly sumy oxidů po dopočtení stechiometrického Li_2O ještě vyšších hodnot (106–109 hm. %).

Hurlbutit $CaBe_2(PO_4)_2$ je v pseudomorfózách poměrně vzácný, byl nalezen v zrnech až 50 μm velkých. Obvykle obklopuje beryllonit a nebo tvoří inkluze v hydroxylherderitu (obr. 6). Sumy mikrosondových analýz s dopočítaným obsahem BeO se pohybují velmi blízko 100 hm. % (Tab. 1, č. 4–6). Složení hurlbutitu je takřka stechiometrické, s nízkým obsahem Na a Sr.

Hydroxylherderit $CaBe(PO_4)(OH, F)$ je nejrozšířenější berylofosfát, spolu s fluorapatitem je hlavní složkou obou asociací. Vždy je jemnozrnný, většinou tvoří zrna o velikosti do 200 μm. Obvykle tvoří jemnozrnnou matrix, která uzavírá ostatní minerály berylia (obr. 6); pouze apatit je mladší a zatlačuje hydroxylherderit v obou asociacích (obr. 7). V CL mikroskopu nebo pod elektronovým svazkem má sytě modrou luminiscenci. Hydroxylherderit obou asociací je poměrně chudý na cizí kationy, nicméně má proměnlivý obsah fluóru – v běžném hydroxylherderitu od 0.07 do 0.18 apfu, v F-bohatých partiích pak od 0.38 do 0.44 apfu (Tab. 1, č. 7–10), což patří mezi nejvyšší zjištěné hodnoty na světě (srovnej např. Leavens *et al.* 1978, Charoy 1999).

Fluorapatit $Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$ je nejmladší součástí obou asociací, obvykle za-



Obr. 5. BSE fotografie kontaktu dvou zrn pseudomorfóz, které jsou uzavřené v Li-slídě. Horní zrno obasahuje asociaci I (bílý fluorapatit, šedý hydroxylherderit), spodní zrno obsahuje asociaci II (bílý fluorapatit, šedý křemen a hydroxylherderit, tmavě šedý bertrandit). Délka měřítka je 1 mm.

Fig. 5. BSE photo of contact of two pseudomorph grains enclosed in Li-mica, upper grain with the assemblage I (white fluorapatite, grey hydroxylherderite), lower grain with assemblage II (white fluorapatite, grey quartz and hydroxylherderite, dark grey bertrandite). Scale bar is 1 mm long.

Tabulka 1. Chemické složení minerálů; beryllonit (1–3), hurlbutit (4–6), hydroxylherderit (7–10), fluorapatit (11), neznámý Ba-fosfát (12, 13) a neznámý Sr-fosfát (14, 15). V některých případech bylo detekováno stopové množství Ti, Si, S, Mg, Cu, K a Zn, suma jejich oxidů ale nepřesahuje 0,5 hm. %. BeO a H_2O dopočítáno podle stechiometrie jednotlivých minerálů.

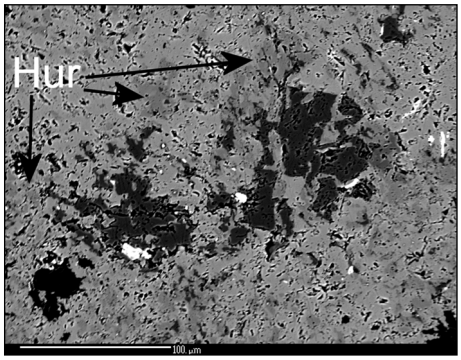
Table 1. Chemical composition of minerals; beryllonite (1–3), hurlbutite (4–6), hydroxylherderite (7–10), fluorapatite (11), Ba-phosphate (12, 13) and Sr-phosphate (14, 15). Trace amounts of Ti, Si, S, Mg, Cu, K and Zn detected in some cases, sum of all their oxides always lower than 0.5 wt.%. BeO and H_2O calculated for stoichiometric formulas.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
P_2O_5	57,26	58,78	57,49	56,24	56,52	56,80	43,77	43,71	43,62	43,48	42,48	41,67	40,90	50,44	49,04
CaO	0,17	0,20	0,19	22,63	20,11	21,26	33,54	34,16	32,96	33,69	53,64	0,72	0,62	5,22	2,63
Na_2O	24,74	25,24	25,39	0,40	2,17	0,13	0,06	0,02	0,07	0,01	0,14	0,29	0,08	0,49	0,09
Al_2O_3	0,00	0,02	0,04	0,01	0,02	0,05	0,12	0,03	0,01	0,00	0,04	0,71	0,32	0,06	0,04
FeO	0,00	0,00	0,05	0,01	0,03	0,00	0,09	0,05	0,06	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,02	0,07	0,04	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,04	0,04	0,12	0,90	1,54	1,71	0,09	0,14	1,38	0,65	0,33	0,15	0,43	23,92	27,07
BaO	0,08	0,12	0,07	0,02	0,08	0,16	0,00	0,04	0,00	0,01	0,01	40,71	44,23	0,39	1,85
BeO*	20,18	20,71	20,26	19,82	19,92	20,02	15,43	15,40	15,37	15,32	–	14,69	14,41	17,78	17,28
H_2O*	–	–	–	–	–	–	5,16	4,98	3,09	3,44	0,11	–	–	–	–
F	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,84	1,20	5,15	4,38	3,51	0,00	0,00	0,00	0,00
O=F	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	-0,01	-0,35	-0,51	-2,17	-1,84	-1,48	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	102,48	105,11	103,61	100,05	100,39	100,14	98,92	99,24	99,61	99,18	99,55	98,94	100,99	98,30	98,00
P^{5+}	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000	2,000	1,000	1,000	1,000	1,000	3,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Ca^{2+}	0,004	0,004	0,004	1,018	0,901	0,947	0,970	0,989	0,956	0,981	4,795	0,044	0,038	0,262	0,136
Na^{+}	0,990	0,983	1,011	0,033	0,176	0,010	0,003	0,001	0,004	0,001	0,023	0,032	0,009	0,044	0,008
Al^{3+}	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002	0,004	0,001	0,000	0,000	0,004	0,047	0,022	0,003	0,002
Fe^{2+}	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn^{2+}	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,002	0,001	0,039	0,000	0,000	0,000	0,000
Sr^{2+}	0,000	0,000	0,001	0,022	0,037	0,041	0,001	0,002	0,022	0,010	0,016	0,005	0,014	0,650	0,756
Ba^{2+}	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,904	1,001	0,007	0,035
Be^{2+}	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000	2,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000	2,000	2,000	2,000	2,000
OH^{-}	–	–	–	–	–	–	0,928	0,897	0,559	0,624	0,063	–	–	–	–
F^{-}	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,003	0,072	0,103	0,441	0,376	0,926	0,000	0,000	0,000	0,000
O^{2-}	4,000	3,997	4,014	8,055	8,030	7,998	3,985	3,994	3,983	3,993	11,88	8,040	8,091	7,946	7,934
Σ Cat	2,995	2,988	3,019	5,073	5,117	5,003	2,984	2,994	2,985	2,993	7,892	5,032	5,084	4,966	4,937
Σ An	4,000	3,997	4,014	8,059	8,030	8,001	4,985	4,994	4,983	4,993	12,87	8,040	8,091	7,946	7,934

tlačuje mladší Be-fosfáty. Běžně se vyskytuje v okrajových částech pseudomorfóz, často je obrůstá. Někdy tvoří žilky na prasklinách turmalínu a nebo podél ploch štěpnosti slíd. Chemicky je spíše homogenní, blízko ideálnímu vzorci fluorapatitu, s nízkými obsahy Mn, Sr a Na (Tab. 1, č. 11). V CL-mikroskopu nebo pod elektronovým svazkem (elektronová mikrosonda) má intenzivní žlutou luminiscenci.

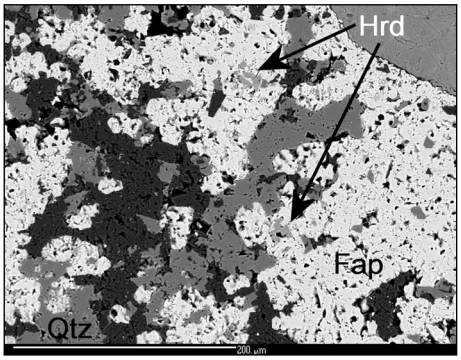
Dva neznámé minerály, fosfát Ba a fosfát Sr, se vyskytují jako drobné inkluze, až 20 μm velké, často v blízkosti beryllonitu (obr. 6). Sr-fosfát často srůstá s Ba-fosfátem. V jednom případě byly inkluze Ba-fosfátu nalezeny spolu s křemenem, kdy obrůstaly zrno berylu. Oba minerály tvoří podlouhlé krystaly až stébla. Analýzy obou fosfátů ukazují poměr Ba/P nebo Sr/P blízko 1/2 a zároveň mají analýzy nízké sumy oxidů. Po dopočtu možných chybějících komponent (Be, Li, OH) se jako nejlepší výsledky ukázaly vzorce $BaBe_2(PO_4)_2$ a $SrBe_2(PO_4)_2$ – Ba a Sr ekvivalenty hurlbutitu (Tab. 1, č. 12–15).

Bertrandit $Be_4Si_2O_7(OH)_2$ obvykle tvoří agregáty s křemenem v asociaci II, někdy se ale objevuje i samostatně, obklopený hydroxylherderitem nebo fluorapatitem (obr. 7), v jednom případě pak byl nalezen spolu s křemenem, jak obrůstá zrna turmalínu. Jeho složení je stechiometrické, suma analýzy se po dopočtu BeO a H_2O pohybuje velmi blízko 100 hm. %. Bertrandit byl v pseudomorfózách již dříve identifikován pomocí práškové RTG difrakce (Cempírek 2001).



Obr. 6. BSE fotografie asociace I. Relikty beryllonitu (černošedý) jsou obklopené hurlbutitem (Hur; tmavší šedá) a hydroxylherderitem (světlejší šedá), spolu s inkluzemi neznámého Ba-fosfátu (bílý). Délka měřítka je 0.1 mm.

Fig. 6. BSE photo of the assemblage I. Relics of beryllonite (grey to black) are rimmed by hurlbutite (Hur; darker grey) and hydroxylherderite (lighter grey), together with inclusions of unknown Ba-phosphate (white). Scale bar is 0.1 mm long.



Obr. 7. BSE fotografie části pseudomorózy s asociací II: bertrandit (tmavě šedý), křemen (Qtz; šedý), hydroxylherderit (Hrd; světle šedý) a fluorapatit (Fap; bílý). V pravém horním rohu je okolní Li-slída. Délka měřítka je 0.2 mm.

Fig. 7. BSE photo of a pseudomorph with assemblage II: bertrandite (dark grey), quarz (Qtz; grey), hydroxylherderite (Hrd; pale grey) and fluorapatite (Fap; white). In upper right corner, the surrounding mica matrix is visible. Scale bar is 0.2 mm long.

7. Diskuse

Fakt, že tvar některých „herderitových“ pseudomorfóz připomíná krystaly granátu (např. obr. 2, 3) byl hlavním důvodem, proč byl původní minerál hledán vždy mezi minerály s kubickou symetrií. Sekanina (1950) konstatuje: *„Mezi většími plochami jsou vnější úhly hran 60°, což by – nehledě ke speciálním případům jiných soustav – ukazovalo na soustavu šesterečnou nebo krychlovou. ... Ze šesterečné soustavy by po chemické stránce přicházel v úvahu jako původní nerost beryl. Změřené úhly stran však berylovým tvarům neodpovídají. ... Nejvíce nasvědčují obě měřené pseudomorfosy krychlové kombinaci převládajícího dvanáctistěnu kosočtverečného (110) s tvary (211) a (111). ... Který krychlový nerost to původně byl, těžko říci. Snad granát, snad nějaký vzácnější nerost.“* Sekanina měl k dispozici pouze dva vzorky pseudokubického habitu (obr. 2 a, b). U těchto vzorků není patrná monoklinická, popř. rombická symetrie, na kterou upozornily až později nalezené vzorky (obr. 4a, b, c).

Zatímco „krystal“ na obr. (4a) odpovídá monoklinické symetrii, vzorek na obr. (4c) naznačuje spíše symetrii rombickou. Symetrie „krystalů“ na obr. (2a, b, 3, 4b) by mohla být trigonální nebo hexagonální, stejně tak ale mohou představovat pouze tvarově bohaté monoklinické krystaly. Všechny „krystaly“ pseudomorfóz mají vertikální rovinu symetrie. O přítomnosti nebo nepřítomnosti dvojčetné osy kolmé na rovinu souměrnosti chybí přímý důkaz, symetrie tedy odpovídá buď bodové grupě 2/m (spadají do ní monoklinické prostorové grupy č. 10–15) nebo bodové grupě m (monoklinické prostorové grupy č. 6–9; Clegg *et al.* 2001). Z minerálů asociace pseudomorfóz spadají do monoklinické symetrie všechny tři berylofosfáty (beryllonit, hurlbutit, hydroxylherderit), jejichž struktura odpovídá prostorové grupě č. 14 ($P2_1/a$, resp. $P2_1/n$). Pseudomorfóza se zdánlivě rombickou symetrií (obr. 4c) je pravděpodobně jen atypicky vyvinutý jedinec nebo apatitem pokrytá pseudomorfóza po jiném minerálu (např. topazu).

Hydrotermální alterace při nichž vznikají asociace berylofosfátů jsou poměrně časté také na ostatních světových lokalitách, např. komplexní pegmatit s pollucitem v Newry, Ma-

ine, USA (PALACHE a SHANNON 1928), pegmatit amblygonitového-subtypu ve Viitaniemi, Finsko (VOLBORTH 1954, LAHTI 1981), fosfátové pegmatity Norrö a Ranö, Švédsko (NYSTEN 1992, NYSTEN a GUSTAFSSON 1993), BeP pegmatit v Manitobě, Kanada (ČERNÁ *et al.* 2002) nebo v granitu Beauvoir, Francie (CHAROY 1999). Nicméně, jednotlivé lokality se poněkud liší typem alterace. V Newry, Maine, USA, je primární beryllonit nahrazován vláknitým herderitem (PALACHE a SHANNON 1928). Naproti tomu VOLBORTH (1954) popsal poněkud komplexnější alteraci primárního beryllonitu z Viitaniemi, podle schématu

beryllonit ⇒ hurlbutit ⇒ hydroxylherderit ⇒ väyrynenit

zatímco NYSTEN (1992) uvádí jako prekurzor podobné asociace beryl:

beryl ⇒ (beryllonit) ⇒ hurlbutit ⇒ hydroxylherderit ⇒ väyrynenit

Minerály berylia doprovází chlorit a několik generací fluorapatitu (NYSTEN 1992). ČERNÁ *et al.* (2002) nalezli beryllonit a hydroxylherderit na puklinkách v berylu. V granitu Beauvoir se pak uplatňují obě výše uvedená schémata, primární beryllonit a beryl jsou zde zatlačovány hurlbutitem a hydroxylherderitem (CHAROY 1999). Ve všech případech vznikaly asociace berylofosfátů reakcí primárních i sekundárních minerálů s Ca,P-bohatými fluidy, jejichž složení bylo v některých případech ovlivněno rozkladem jiných primárních fosfátů [např. triplitu; to vedlo ke zvýšenému obsahu Mn ve fluidech a vzniku väyrynenitu, $MnBe(PO_4)(OH,F)$].

V případě Be-minerálů v Rožné se u asociace I jeví jako nejpravděpodobnější primární minerál beryllonit. Vznikl pravděpodobně během primární krystalizace spolu s albitem a křemenem (srovnej např. CHAROY 1999), i když nelze zcela vyloučit jeho vznik během hydrotermálních procesů. Nicméně, tvar a velikost pseudomorfóz, okolní minerály a celková parageneze berylofosfátů spíše naznačují primární vznik. Beryllonit byl postupně přeměněn na hurlbutit a hydroxylherderit až F-bohatý hydroxylherderit. V pozdější fázi pak byla zrna pseudomorfóz od okrajů částečně zatlačována fluorapatitem. Během této přeměny došlo k uvolnění berylia a ke vzniku bertranditu na okraji nebo mimo pseudomorfózy.

Původní minerál asociace II je diskutabilní. Není zde příliš jasná sekvence krystalizace a nebyly zde nalezeny relikty beryllonitu, z Be-minerálů to byly pouze bertrandit a hydroxylherderit. Jako primární minerál se nabízí beryl, který je běžně zatlačován hydrotermálními fluidy za vzniku páru bertrandit + křemen (přehled uvádí ČERNÝ 1968, 2002). Nicméně asociace II může rovněž představovat finální produkt apatitového zatlačování pseudomorfóz po beryllonitu, kdy došlo k rozkladu berylofosfátů (beryllonit, hurlbutit, hydroxylherderit) a uvolnění berylia, které bylo stabilizováno reakcí s SiO_2 ve fluidní fázi. To by zároveň vysvětlovalo přítomnost hydroxylherderitu a fakt, že v některých případech se fluorapatit zdá být starší než bertrandit a křemen.

Přítomnost neznámých Ba, Sr – berylofosfátů s beryllonitem a berylem je patrně pouze výsledkem počátečního obsahu těchto prvků v reagujících fluidech. Výskyt Ba, Sr- fází je v hydrotermálních asociacích pegmatitů poměrně běžný, nejčastěji ve formě minerálů goyazit-gorceixitové řady (např. NĚMEC 1981, STANĚK 1991, NĚMEC 1998). Pozorované obrůstání berylu Ba-fosfátem ovšem naznačuje, že beryl byl v této asociaci stabilní, jinak by sloužil jako zdroj Al a pravděpodobně by vznikl spíše gorceixit. Přítomnost Ba- a Sr-analogu hurlbutitu je zajímavá, nicméně vzhledem k velikosti jejich inkluzí nebude jejich bližší charakterizace snadná.

Poděkování

Autoři srdečně děkují J. Mazuchovi a ing. A. Kašpárkovi za poskytnutí vzorků ke studiu morfologie pseudomorfóz. Dále jsou zavázáni prof. J. Staňkovi, J. Filipovi a R. Ško-

dovi za kritické pročtení práce. Tato práce byla podpořena výzkumnými projekty MK00009486201 (JC) a MSM0021622412 (MN).

LITERATURA

CEMPÍREK, J., 2001: Hydroxylherderit z Rožné. – *Minerál*, 9, 5, 328–329.

CLEGG, W., BLAKE, A. J., GOULD, R. O., MAIN, P., 2001: Crystal Structure Analysis. *Principles and Practice.* – *IUCR texts on crystallography*; 6. Oxford University Press.

ČERNÁ, I., ČERNÝ, P., SELWAY, J.B., CHAPMAN, R., 2002: Paragenesis and origin of secondary beryllophosphates: beryllonite and hydroxylherderite from the BEP granitic pegmatite, southeastern Manitoba, Canada. – *Canad. Mineralogist* 40, 1339–1345.

ČERNÝ, P., 1968: Berylliumwandlungen in Pegmatitem – Verlauf und Produkte. – *Neu. Jb. Mineral.*, Abh., 108, 166–180.

ČERNÝ, P., 2002: Mineralogy of Beryllium in Granitic Pegmatites. – in Grew E. [ed.]: Beryllium: Mineralogy, petrology and geochemistry. *Reviews in Mineralogy*, 50.

HAIDINGER, W., 1828: On herderite, a new mineral species. – *Phil. Mag.*, 4, 1–3.

CHAROY, B., 1999: Beryllium speciation in evolved magmas: phosphates versus silicates. – *Eur. J. Mineral.*, 11, 135–148.

LAHTI, S. I., 1981: On the granitic pegmatites of the Eräjärvi area in Orivesi, southern Finland. – *Bull. Geol. Surv. Finland*, 314, 1–82.

LEAVENS, P. B., DUNN, P. J., GAINES, R. V., 1978: Compositional and refractive index variations of the herderite – hydroxyl-herderite series. – *Amer. Mineralogist*, 63, 913–917.

NĚMEC, D., 1981: Ein Pegmatit mit Li-Mineralisierung von Dolní Bory, Westmähren (ČSSR). – *Chem. d. Erde*, 40, 146–177.

NĚMEC, D., 1993: Some exotic mineral assemblages of West-Moravian pegmatites. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 78:13–19.

NĚMEC, D., 1998: The Rožná pegmatite field, western Moravia (Czech Republic). – *Chem. d. Erde*, 58, 233–246.

NOVÁK, M., ČERNÝ, P., 2001: Distinctive compositional trends in columbite-tantalite from two segments of the lepidolite pegmatite at Rožná, western Moravia, Czech Republic. – *Journ. Czech. Geol. Soc.*, 46, 1–8.

NOVÁK, M., ČERNÝ, P., ČECH, F., STANĚK, J., 1992: Granitic pegmatites in the territory of the Bohemian and Moravian Moldanubicum. – *Lepidolite 200,* International Symposium on Mineralogy, Petrology and Geochemistry of Granitic Pegmatites, Nové Město na Moravě, Field trip guidebook, 11–20.

NOVÁK, M., HOUZAR, S., PFEIFEROVÁ, A., 1998: Přehled mineralogie, petrografie a historie klasické lokality lepidolitového pegmatitu v Rožné u Bystřice nad Pernštejnem, západní Morava. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 83: 3–48.

NYSTEN, P., 1992: Beryllium phosphates from the Proterozoic granitic pegmatite at Norrö, southern Stockholm archipelago, Sweden. – *Lepidolite 200*, International Symposium on the Mineralogy, Petrology and Geochemistry of Granitic Pegmatites, Nové Město na Moravě, Abstracts of Papers, 58.

NYSTEN, P., GUSTAFFSON, L., 1993: Beryllium phosphates from the Proterozoic granitic pegmatite at Norrö, southern Stockholm archipelago, Sweden. – *GFF*, 115, 159–164.

PALACHE, C., SHANNON, E. V., 1928: Beryllonite and other phosphates from Newry, Maine. – *Amer. Mineralogist* 13, 392–396.

SEJKORA, J., KOUŘIMSKÝ, J., 2005: Atlas minerálů České a Slovenské republiky. – Academia, Praha 2005.

SEKANINA, J., 1948: Bertrandit od Rožné. – *Sbor. Klubu přírodověd. v Brně za rok 1947*, roč. 28, 1–4.

SEKANINA, J., 1950: Amblygonit a herderit z Rožné. – *Práce Mor. Akad. Věd přír.*, svazek XXII, spis 7, sešit 6, 211–218.

SIMMONS, W. B., PEZZOTTA, F., FALSTER, A. U., WEBBER, K. L., 2001: Londonite: the new Cs-analog of rhodizite. – *Canad. Mineralogist* 39, 3, 747–755.

STANĚK, J., 1981: Pegmatity Moravy. – in: Bernard, J. H., a kol., 1981: *Mineralogie Československa*. – Academia, Praha.

STANĚK, J., 1991: Parageneze minerálů pegmatitových žil z Hatí u Dolních Borů na západní Moravě. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 76, 19–49.

VOLBORTH, A., 1954: Phosphatminerale aus dem Lithiumpegmatite von Viitaniemi, Eräjärvi, Zentralfinnland. – *Ann. Acad. Scient. Fennicae*, A III, Geol. geogr. 39, 5–90.