MINERÁLNÍ ASOCIACE FOSFÁTOVÝCH NODULÍ Z GRANITICKÉHO PEGMATITU OD CYRILOVA U VELKÉHO MEZIŘÍČÍ, MOLDANUBIKUM; ČÁST I – PRIMÁRNÍ A EXSOLUČNÍ FÁZE

MINERAL ASSEMBLAGES OF THE PHOSPHATE NODULES FROM THE GRANITIC PEGMATITE AT CYRILOV NEAR VELKÉ MEZIŘÍČÍ, MOLDANUBICUM; PART I - PRIMARY AND EXSOLUTION PHASES.

RADEK ŠKODA, JOSEF STANĚK & RENATA ČOPJAKOVÁ

Abstract

Škoda, R., Staněk, J., Čopjaková, R., 2007: Minerální asociace fosfátových nodulí granitického pegmatitu od Cyrilova u Velkého Meziříčí, Moldanubikum; část I-primární a exsoluční fáze. Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 92, 59-74.

Mineral assemblages of the phosphate nodules from the granitic pegmatite at Cyrilov near Velké Meziříčí, Moldanubicum; part I-primary and exsolution phases.

Granitic pegmatite near Cyrilov, the type locality of cyrilovite belongs to the beryl-columbite-phosphate subtype of the REL-Li type, despite the absence of the beryl. The primary phosphates and associate minerals occur in two assemblages: i) zwieselite nodule minerals – zwieselite, uraninite, ilmenite, ixiolite and Nb-rich ferberite and ii) graftonite nodule minerals – graftonite, sarcopside, wolfeite, triphylite, harrisonite, monazite-(Ce) and xenotime-(Y). The triphylite is completely altered to ferrisicklerite and heterosite. Crystallization of zwieselite decreased the content of F in the melt; this allowed consequent graftonite crystallization. Graftonite crystallized as Li,OH-rich precursor. In the graftonite nodule assemblage, exsolution proceeds in (at least) two stages: i) a Li,OH-rich precursor unmixed to wolfeite, sarcopside I, graftonite II and to the precursor of triphylite and sarcopside II, ii) a further decrease of temperature induces an exsolution of triphylite-sarcopside II from they precursor. The genetic position of harrisonite is not clear. Subhedral monazite-(Ce) associated with wolfeite, graftonite II and sarcopside I and "worm"-like monazite-(Ce) from triphylite-sarcopside II intergrowths is rich in Nd ($\leq 20,35$ wt.% Nd₂O₃) and Sm ($\leq 10,47$ wt.% Sm₂O₃). Based on the chemical composition of primary phosphates and Nb-Ta-Ti-W oxides examined, the assemblage crystallize from Li-poor melt with moderate content of F and low degree of Fe/Mn and Nb/Ta fractionation.

Key words: zwieselite, graftonite, sarcopside, wolfeite, triphylite, harrisonite, ixiolite, Nb-rich ferberite, Nd,Sm-rich monazite-(Ce), granitic pegmatite, Moldanubicum.

Radek Škoda, Renata Čopjaková, Institute of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic, Czech Geological Survey, e-mail: rskoda@sci.muni.cz, copjakova@sci.muni.cz

Josef Staněk, Institute of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

1. Úvod

Fosfátová mineralizace pegmatitu z Cyrilova je známá déle než 100 let a od té doby byla intenzivně studována. Na výskyt železnato-manganatých fosfátů z pegmatitu u Cyrilova upozornil jako první JOHN (1900), který odtud zanalyzoval v té době dva zcela neznámé fosfáty. Kovář a Slavík (1900, 1901) popsali z této lokality triplit a produkty jeho přeměny - dufrenit a triploidit. Podle MASONA (1940, 1941) jedna z chemických analýz cyrilovského triplitu, publikovaných Kovářem a Slavíkem odpovídá triploiditu a Johnova analýza jednoho ze dvou nepojmenovaných cyrilovských fosfátů dobře koresponduje s částečně zoxidovaným graftonitem. FRONDEL (1949) ztotožnil cyrilovský triploidit s novým minerálem, izostrukturním wolfeitem. Zcela nový fosforečnan z Cyrilova popsali Novot-NÝ a STANĚK (1953) a podle lokality mu dali jméno cyrilovit. O celé asociaci tamějších Fe-Mn fosfátů pojednal STANĚK (1955). Z primárních minerálů uvádí graftonit a triplit, ze sekundárních heterozit, frondelit, strengit, fosfosiderit, cyrilovit a nejistý fairfieldit. Nepodařilo se mu zjistit wolfeit a identifikovat několik dalších fosfátů. Zevrubnou studii o zwieselitu (dřívějším triplitu) a graftonitu z Cyrilova publikovali ČECH et al. (1964). O Fe-Mn fosfátech z Cyrilova a dalších tří blízkých lokalit - Vídně, Dolních Borů a Rousměrova pojednal STANĚK (1968). Další publikace, vážící se k této lokalitě, je věnována sekundárním Fe-Mn fosfátům (STANĚK 1971). O roli Fe-Mn fosfátů z okolí Borů, tedv i z Cvrilova, informoval STANĚK (1994).

Dosavadní výzkum cyrilovských fosfátů se soustředil na detailní popis jednotlivých minerálních fází. Tato práce přináší přehlednou charakteristiku primárních minerálních asociací založenou převážně na datech z elektronové mikrosondy.

2. Geologická situace a popis pegmatitu

Lokalita granitického pegmatitu s Fe-Mn fosfáty u Cyrilova v blízkosti Velkého Meziříčí je situována na Požárově mezi, asi 200 metrů západně od obce (obr. 1). V posledních letech 19. století byl pegmatit otevřen malým lomem, z něhož se dobýval živec a křemen. Dnes je místo bývalé těžby zcela zakryto, jeho přítomnost dokládají jen nevysoké odvaly a malá haldička. Pegmatit vystupuje v granulitech borského masivu v sousedství migmatitů strážeckého moldanubika. Vytváří těleso žilného tvaru ve směru SSZ-JJV, přibližně kolem 100 m dlouhé a 2-5 m mocné. Jde pravděpodobně o žílu s nepříliš výraznou zonální stavbou, na níž se, jak lze usuzovat z nalezených vzorků, podílejí následující pegmatitové jednotky: granitická, grafická, zóna blokového K-živce, albitová a blokový křemen. Pegmatit by mohl být svou stavbou podobný některým pegmatitům v nedalekých Hatích u Dolních Borů (STANĚK 1954, 1991). Získané vzorky pocházejí pouze z haldového materiálu a postrádají proto spolehlivou genetickou informaci. Obvykle se vyskytují jako samostatné úlomky bez asociujících minerálů, ojediněle byly nalezeny srůsty s křemenem,



Obr. 1. Fotografie studované lokality, situace z roku 1975. Foto J. STANĚK. Fig. 1. View of studied locality. (J. STANĚK, 1975).

K-živcem, albitem, muskovitem a skorylem. Jejich přesná genetická pozice není známá. Na základě klasifikace granitických pegmatitů podle ČERNÉHO a ERCITA (2005) je možno toto těleso klasifikovat jako pegmatit třídy vzácných prvků (REL), podtřídy REL-Li (LCT), berylového typu a beryl-columbit-fosfátového subtypu, avšak bez přítomnosti berylu, který chybí ve všech pegmatitech celého borského pegmatitového pole (Novák 2005). Podle Nováka (2005) by se mohlo jednat o pegmatit primitivního typu, fosfátového subtypu.

3. Metodika výzkumu

Chemické složení bylo zkoumáno na elektronové mikrosondě Cameca SX100 ve vlnově disperzním režimu za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud 10-60 nA, průměr svazku 1-10 μ m. Rozdílné analytické podmínky (proud a průměr elektronového svazku) byly voleny k minimalizování poškození zkoumaných fází vlivem elektronového svazku; 1 μ m a 60 nA pro monazity, 1 μ m a 20 nA pro Nb-Ta-Ti-W oxidy, 5-10 μ m a 10 nA pro Fe-Mn fosfáty. Jako standardy byly použity dobře definované homogenní minerály a syntetické fáze. Změřená data byla upravena automatickou PaP korekcí (POUCHOU a PICHOIR, 1986).

Chemické vzorce minerálů byly převzaty z publikace ANTHONY *et al.* (2000). Chemické analýzy fosfátů a zirkonu byly přepočteny na počet kyslíků daný strukturním vzorcem, množství OH bylo dopočteno na základě stechiometrie. Ixiolit a ferberit byly přepočteny na 12 kationů a 24 kyslíků, množství Fe³⁺ bylo dopočteno na základě valenčního vyrovnání.

4. Texturně paragenetické vztahy

Fosfátové akumulace mají tvar nepravidelných nodulí, které v okrajových částech srůstají s křemenem, K-živcem, muskovitem, albitem a skorylem. Krystalové plochy primárních fosfátů nebo jejich pseudomorfóz pozorovány nebyly. Od okrajů jsou tyto nodule značně alterované na sekundární fosfáty, případně oxidy a hydroxidy Mn a Fe (Mn>Fe). Velikost nalezených úlomků nodulí nepřesahuje 10 cm. Převažující barva těchto fosfátů je v různých odstínech hnědé.

Primární minerály fosfátových akumulací můžeme rozdělit do dvou paragenezí:

- 1) minerály vázané na akumulace zwieselitu.
- 2) minerály vázané na akumulace graftonitu

4.1 Primární minerály vázané na akumulace zwieselitu

V těchto nodulích je **zwieselit** jediným minerálem zastoupeným v podstatném množství. Barva zwieselitu je tmavohnědá, v tenkých třískách prosvítá červenohnědě. Lesk má smolný, lom lasturnatý, je na něm patrná štěpnost. Ve zwieselitu nebo v jeho alteračních produktech byla nalezena převážně mikroskopická zrna uraninitu, ilmenitu, ixiolitu, ferberitu, kasiteritu a zirkonu.

Uraninit se vyskytuje v podobě drobných krystalků (do 5 μ m), kolem nichž je obvykle vyvinut lem fluorapatitu. Šířka tohoto lemu je 10-15 μ m (obr. 2a). Ilmenit vytváří ve zwieselitu automorfně omezené tabulkovité krystaly dosahující až 50 μ m. V centrech zwieselitových nodulí se vyskytují tabulkovité až jehlicovité krystaly **ixiolitu**, nepřesahující 20 μ m. Uraninit, ilmenit a ixiolit často společně srůstají. V lemech vzniklých alterací primárního zwieselitu, tedy v okrajových partiích zwieselitových nodulí, jsou hojně rozptýlené automorfně omezené krystaly **ferberitu** a ixiolitu, dosahující velikosti několika mm. Ferberit často srůstá s ixiolitem, bylo pozorováno i zatlačování ixiolitu ferberitem (obr. 2b). Ojediněle se vyskytuje i **kasiterit** v podobě hypautomorfně omezených jedinců v asociaci s ixiolitem a ferberitem. V přeměněných okrajích se vyskytují také automorfně omezené



- Obr. 2. BSE fotografie minerálů ze zwieselitových nodulí. a) srůsty uraninitu a ixiolitu, kolem uraninitu je vytvořena zóna poškození vlivem α-rozpadu, b) Nb-bohatý ferberit narůstající na W-bohatý ixiolit, c) značně alterované zirkony ve společnosti ixiolitu zarostlé ve směsi lipscombitu a leukofosfitu, d) frondelit, leukofosfit a benyacarit jako produkty alterace zwieselitu. U uraninit, Fa fluorapatit, Ix ixiolit, Zw zwieselit, Fb ferberit, Z zirkon, Be benyacarit, Lf leukofosfit, Fr frondelit.
- Fig. 2. BSE picture of zwieselite nodule minerals. a) intergrowths of uraninite and ixiolite, the halo is produced by α-particle induced radiation damage of zwieselite structure, b) intergrowths of Nb-rich ferberite and W-rich ixiolite, c) highly altered zircons associated with ixiolite are enclosed in the host mixture of lipscombite and leucophosphite, d) frondelite, leucophosphite and benyacarite as an alteration product of zwieselite. U - uraninite, Fa - fluorapatite, Ix - ixiolite, Zw - zwieselite, Fb - ferberite, Z - zircon, Be - benyacarite, Lf - leucophosphite, Fr - frondelite.

krystaly **zirkonu**, jejichž jádra jsou značně alterovaná (obr. 2c). Zirkony dosahují velikosti až 1 mm. Uraninit a ilmenit se vyskytují pouze v nealterovaném zwieselitu, v přeměněných partiích tyto minerály nalezeny nebyly.

Alterací zwieselitových nodulí vznikly tyto sekundární fosfáty: frondelit, leukofosfit, benyacarit (obr. 2d), lipscombit, fluorapatit, barbosalit, strengit, fosfosiderit, natrodufrenit a řada dalších, ne zcela jednoznačně identifikovaných minerálů.

4.2 Primární a exsoluční fosfáty vázané na akumulace graftonitu

Asociace s graftonitem je produktem několika typů exsoluce, pravděpodobně z jediného prekurzoru, který byl destabilizován s poklesem teploty. Byly zjištěny tyto typy exsolučních srůstů:

- I. graftonit I + wolfeit + Ca,Mn-graftonit II + sarkopsid I ± harrisonit
- II. graftonit I + prekurzor trifylínu a sarkopsidu II
- III. sarkopsid I + trifylin + monazit-(Ce) + xenotim-(Y)

Základní hmotu těchto nodulí tvoří **graftonit I**, který se na základě pozorování výbrusů v polarizačním mikroskopu jeví jako srůsty několika jedinců. Čerstvý graftonit má narůžověle hnědou barvu, skelný lesk, lasturnatý lom a vyvinutou štěpností podle (010).

<u>Exsoluční srůst typ I</u> – graftonit I + Ca,Mn-graftonit II + wolfeit + sarkopsid I \pm harrisonit \pm monazit-(Ce) \pm xenotim-(Y)

Wolfeit vytváří hojné, nepravidelně omezené až laločnaté uzavřeniny, tvořící protáhlé útvary v graftonitu I. Jejich šířka dosahuje až 200 μ m. V některých partiích může zaujímat až 1/4 objemu graftonitových akumulací. Graftonit II vytváří drobné, nepravidelné odmíšeniny v graftonitu I (obr. 3a), které jsou svým výskytem často vázané na okolí wolfeitu (obr. 3b). V podobě nepravidelných uzavřenin (do 200 μ m) byl ve společnosti wolfeitu ojediněle nalezen harrisonit (obr. 3b). Výrazně štěpné odmíšeniny v graftonitu I patří sarkopsidu I (obr. 3c), který je však ve srovnání s wolfeitem drobnější a vyskytuje se v menší míře. Monazit-(Ce) a xenotim-(Y) jsou obvykle vázány na wolfeit a sarkopsid I, v graftonitu I se objevují pouze ojediněle. Automorfní krystaly monazitu-(Ce) dosahují velikosti až 100 μ m, obvykle jsou však drobnější (5-20 μ m). Kolem velkých jedinců monazitu-(Ce) je často vyvinut cca 10-15 μ m široký lem alteračních produktů, vzniklých rozkladem hostitelského graftonitu I či wolfeitu (obr. 3d). Krystaly xenotimu-(Y) mají automorfní omezení a dosahují velikosti 20 μ m. Kolem xenotimu-(Y) alterační lem pozorován nebyl.

<u>Exsoluční srůsty typ II a III</u> – graftonit I + prekurzor trifylínu a sarkopsidu II sarkopsid I + trifylín + monazit-(Ce) + xenotim-(Y)

Trifylín, který je většinou zcela rozložen na heterozit, ferrisicklerit a další sekundární minerály, se vyskytuje v podobě tenkých (do 100 μ m) paralelních, až 30 mm dlouhých, často automorfně omezených lamel (obr. 3e). Lamely trifylínu jsou uzavřeny v graftonitu I a mají v kolmém řezu podobu krátce sloupcovitých (do 500 μ m) krystalů (obr. 3f). Lamely jsou často pozorovatelné i pouhým okem. Objemový poměr trifylín/graftonit I může být až 1:1, obvykle je však zastoupení trifylínu mnohem menší. **Sarkopsid II** je přítomen v podobě odmíšenin v trifylínu (heterozitu). Vytváří tenké lamely od 1 do 20 μ m nebo čočkovité odmíšeniny dosahující rozměrů až 100 μ m. Úzké lamely sarkopsidu II jsou často krystalograficky orientované (obr. 3e). V některých případech zaujímají až kolem 30 % "trifylínových odmíšenin" (obr. 3f). Monazit-(Ce) a xenotim-(Y) se vyskytují v trifylínu (heterozitu) či sarkopsidu II v podobě červíkovitých uzavřenin bez vyvinutého alteračního lemu (obr. 3f).

Ze sekundárních minerálů vznikajících z graftonitových nodulí byly identifikovány: ferrisicklerit, heterozit, leukofosfit, mitridattit, cyrilovit, kryptomelan a blíže nespecifikované oxidy a hydroxidy Mn a Fe. Nb-bohatý ferberit je intenzivně zatlačován mladšími Nb, W, Ti, Fe³⁺ oxidy.

Asociací sekundárních minerálů z cyrilovského pegmatitu a jejich genetickými vztahy se bude zabývat publikace ŠKODY *et al.* (in prep.).

5. Chemické složení studovaných fází

zwieselit $Fe^{2+}{}_2PO_4F$

Všechny analýzy spadají do pole zwieselitu, protože Fe (0,96–1,09 apfu; 32,45–35,72 hm.% FeO) převažuje nad Mn (0,65–0,85 apfu; 21,52–27,71 hm.% MnO) a hodnoty F se pohybují v rozsahu 0,62–0,77 apfu (5,47–6,68 hm.% F). Obsah Mg kolísá od 0,05 do 0,30 apfu (0,85–5,63 hm.% MgO). Typické jsou zvýšené obsahy Ti (do 0,02 apfu; 0,85 hm.% TiO_2). Množství Ca nepřesahuje 0,04 apfu (0,92 hm.% CaO). Poměr Mn/(Mn+Fe) se pohybuje v rozmezí 0,38–0,44.

graftonit (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca)₃(PO_4)₂

Chemické složení **graftonitu I** je poměrně homogenní. Obsahy Fe (1,65-1,70 apfu; 33,36-34,95 hm.% FeO) převažují nad Mn (0,91-0,98 apfu; 18,51-19,68 hm.% MnO).



- Obr. 3. BSE fotografie minerálů graftonitových nodulí. a) graftonit II uzavřený v graftonitu I, bílé tečky jsou monazit-(Ce) a xenotim-(Y), b) asociace wolfeitu, harrisonitu a graftonitu II uzavřená v graftonitu I, c) sarkopsid I uzavřený v graftonitu I, d) alterační lem kolem monazitu-(Ce) vyvolaný porušením struktury okolních minerálů vlivem α-záření e) lamely trifylínu zcela alterovaného na heterozit v graftonitu I a lamely sarkopsidu II v heterozitu, f) příčný řez lamelou trifylínu s odmíšeným sarkopsidem II. Trifylín je zcela alterován na heterozit. Monazit-(Ce) a xenotim-(Y) vytvářejí světlé červíkovité útvary v heterozitu a sarkopsidu, GI graftonit I, GII graftonit II, H heterozit, SI sarkopsid I, SII sarkopsid II, Ha harrisonit, W wolfeit, Mnz monazit-(Ce).
- Fig. 3. BSE picture of graftonite nodule minerals. a) graftonite II enclosed in graftonite I, bright dots are monazite-(Ce) and xenotime-(Y), b) association of wolfeite, harrisonite and graftonite II enclosed in graftonite I, c) sarcopside I enclosed in graftonite I, d) alteration halo surrounding monazite-(Ce) is produced by α-particle radiation damage of the host minerals structures, e) lamellae of triphylite with exsolved sarcopside II. Triphylite is completly altered to heterosite, f) cross section of triphylite lamella with exsolved sarcopside II, triphylite is altered to heterosite. Bright worm-like objects are monazite-(Ce) and xenotime-(Y). GI – graftonite I, GII – graftonite II, H – heterosite, SI – sarcopside I, SII – sarcopside II, Ha – harrisonite, W – wolfeite, Mnz – monazite-(Ce).

Množství Ca se pohybuje v rozmezí 0,33-0,44 apfu (5,22-7,03 hm.% CaO), Mg nepřesahuje 0,05 apfu (0,56 hm.% MgO). Tetraedrická pozice je plně obsazena P, byly detekovány pouze stopy Si (pod 0,01 apfu). Poměr Mn/(Mn+Fe) je 0,35-0,37.

Pro **graftonit II** je v BSE obraze typická tmavší barva (oproti převládajícímu graftonitu I), která je způsobena vyššími obsahy Ca (0,76-0,92 apfu; 12,47-15,04 hm.% CaO). Množství Fe (1,06-1,22 apfu; 22,34-25,89 hm.% FeO) těsně převažuje nad Mn (0,94-1,09 apfu; 19,68-22,64 hm.% MnO). Obsahy Mg jsou do 0,03 apfu (0,32 hm.% MgO). Pozoruhodný je zvýšený obsah Zn (do 0,02 apfu; 0,38 hm.% ZnO). Poměr Mn/(Mn+Fe) je ve strovnání s graftonitem I vyšší (0,44-0,49). Analýzy spadají velmi blízko hranice s beusitem.

sarkopsid (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg)₃(PO_4)₂

Pro **sarkopsid I** uzavřený v graftonitu I jsou typické nízké obsahy Ca (do 0,01 apfu; 0,14 hm.% CaO) a Mg (do 0,06 apfu; 0,66 hm.% MgO). Množství Fe (2,06–2,13 apfu; 41,44–42,15 hm.% FeO) převažuje nad Mn (0,89–0,92 apfu; 17,39–18,38 hm.% MnO). Poměr Mn/(Mn+Fe) je 0,30.

Sarkopsid II odmíšený z trifylínu vykazuje vyšší hodnoty Mg (0,11 apfu; 1,26 hm.% MgO) než v případě sarkopsidu I. Množství Fe (2,36–2,38 apfu; 47,84–47,94 hm.% FeO) převažuje nad Mn (0,51–0,54 apfu; 10,27–10,69 hm.% MnO). Poměr Mn/(Mn+Fe) je 0,18.

trifylín LiFe²⁺PO₄

Nealterovaný trifylín se nepodařilo nalézt, byl většinou zcela přeměněn na heterozit, pouze ojediněle byl zjištěn meziprodukt této přeměny, ferrisicklerit. Z tohoto důvodu nemohlo být chemické složení přímo zkoumáno. Pravděpodobný chemismus trifylínu je diskutován v kapitole 6.1.

wolfeit $Fe^{2+}{}_{2}PO_{4}(OH)$

V analýzách wolfeitu výrazně převládá Fe (1,47-1,50 apfu; 46,90-48,10 hm.% FeO) nad Mn (0,41-0,45 apfu; 12,79-14,14 hm.% MnO). Obsahy Ca (do 0,01 apfu; 0,23 hm.% CaO) a Mg (do 0,09 apfu; 1,56 hm.% MgO) jsou nízké. Množství F nepřesahuje 0,02 apfu (0,14 hm.% F). Obsahy Zn jsou nejvyšší ze všech studovaných minerálů (do 0,01 apfu; 0,42 hm.% ZnO). Poměr Mn/(Mn+Fe) se pohybuje v rozmezí 0,21-0,23.

harrisonit $Ca(Fe^{2+}, Mg)_6(PO_4)_2(SiO_4)_2$

Harrisonit je homogenní, obsahy Ca jsou 0,99 apfu (7,42-7,56 hm.% CaO) a Fe (5,51-5,43 apfu; 51,79-53,81 hm.% FeO) výrazně převládá nad Mn (0,30-0,36 apfu; 2,81-3,45 hm.% MnO) a Mg (do 0,07 apfu; do 0,41 hm.% MgO). Zdánlivý deficit Si (1,78-1,84 apfu; 14,63-15,07 hm.% SiO₂) je dobře kompenzován přebytkem P (2,16-2,24 apfu; 20,67-21,71 hm.% P_2O_5). Suma P a Si se pohybuje v rozmezí 4,00-4,05.

monazit-(Ce) CePO₄

I když jsou jednotlivá zrna monazitu v BSE obraze zcela homogenní, chemické složení jednotlivých zrn je značně variabilní; mění se obsah U a také zastoupení jednotlivých REE. Nejvyšší obsahy U (do 0,09 apfu; 10,84 hm.% UO₂) mají velká zrna (100 μ m), nejnižší hodnoty byly zjištěny u malých izometrických zrn nebo v červíkovitých agregátech v heterozitu (0,01 apfu; 1,58 hm.% UO₂). Ze vzácných zemin ve všech případech převládá Ce (0,28–0,37 apfu; 19,60–26,01 hm.% Ce₂O₃). Nd je druhým nejvíce zastoupeným prvkem vzácných zemin a jeho množství výrazně kolísá (0,18–0,29 apfu; 13,20–20,35 hm.% Nd₂O₃), přičemž nejvyšší poměr Nd:Ce je 0,28:0,29. Množství Pr a Sm se pohybuje v rozmezí 0,05–0,07 apfu Pr (3,51–4,64 hm.% Pr₂O₃) a 0,06–0,14 apfu Sm (4,63–10,47 hm.% Sm₂O₃). Obsahy Ca kolísají od 0,01 do 0,10 apfu (0,33–2,51 hm.% CaO). Hodnoty Th a Si nepřesahují 0,01 apfu (0,41 hm.% ThO₂, 0,34 hm.% SiO₂).

Tabulka 1. Chemické složení studovaných Fe-Mn fosfátů. ZWI - zwieselit, GRFI - graftonit I, GRFII - graftonit II, SRCI - sarkopsid I, SRCII - sarkopsid II, HRS - harrisonit, WLF - wolfeit, TRI - triplit. Analýza č. 15, triplit z Vídně u Velkého Meziříčí (ČEcH et al. 1964), dále obsahuje 3,79 hm.% Fey.O, a 0,32 hm.% nerozpustného zbytku. Analýza č.16, zwieselit z Dolních Borů (STANĚK 1983), dále obsahuje 3,96 hm.% Fe₂O₃.

Chemical composition of studied minerals. ZWI - zwieselite, GRFI - graftonite I, GRFII - graftonite II, SRCI - sarcopside I, SRCII - sarcopside II, HRS harrisonite, WLF - wolfeite, TRI - triplite. Analysis 15 - triplite from Videň near Velké Meziřičí (ČECH et al. 1964), note, the analysis contains 3.79 wt.% Fe₂O₃ and 0.32 wt,% of LOI. Analysis 16 - zwieselite from Dolní Bory (SrANĚK 1983), note the analysis contains 3.79 wt,% Fe₂O₃. Table 1.

	-	0	С	4	S	9	7	œ	6	10	1	12	13	14	15	16
	ZWI	IMZ	GRFI	GRFI	GRFII	GRFII	SRCI	SRCI	SRCII	SRCII	HRS	HRS	WLF	WLF	IHI	ZWI
P_2O_5	32,36	32,98	40,61	40,16	41,37	41,05	39,17	38,57	39,95	40,09	20,85	21,71	32,63	31,92	31,54	31,10
SiO ₂	0,00	0,06	0,06	0,10	0,09	0,19	0,12	0,09	0,13	0,08	15,07	14,63	0,09	0,11		0,14
TiO ₂	0,67	0,84	00'00	0,00	00'00	0,00	0,00	00'00	00'0	0,00	00'00	00'0	00'0	0,00	,	,
FeO	33,42	34,56	34,91	34,34	22,76	24,70	41,44	42,15	48,16	47,84	53,81	53,32	48,07	48,38	19,49	30,87
MnO	22,41	21,99	18,73	18,97	20,38	19,76	18,38	17,39	10,59	10,27	3,45	3,23	13,12	13,69	38,61	21,30
ZnO	0,06	0,11	0,12	0,14	0,37	0,19	0,08	00'00	00'0	0,02	0,04	0,07	0,38	0,36	0,12	
MgO	5,00	4,23	0,54	0,48	0,30	0,23	0,66	0,45	1,19	1,26	0,34	0,41	1,51	1,41	0,72	3,58
CaO	0,89	0,71	5,37	5,38	15,04	13,45	0'09	0,14	0,02	0,03	7,49	7,56	0,16	0,23	0,59	2,13
Na₂O	0,05	0,01	00'0	00'00	00'0	00'00	00'00	00'00	00'0	0,00	00'00	00'0	00'0	00'00	,	,
ш	6,02	5,58	00'0	00'00	00'0	00'0	00'0	00'0	00'0	00'00	00'0	00'0	0,09	0,06	7,98	6,71
H ₂ O *	1,31	1,55	ı	·	ı	ı	ı	ı	ı	ı	ı	·	4,06	4,08	0,78	2,86
0=F	-2,53	-2,35	,	,	,	,	,	,	,	,	,	,	-0,04	-0,03	-3,34	-2,82
Σ	99,82	100,27	100,34	99,57	100,31	99,57	99,94	98,79	100,04	99,59	101,1	100,9	100,08	100,22	100,63	100,12
P5+	0,986	0,998	1,996	1,992	1,989	1,992	1,972	1,970	1,992	2,002	2,160	2,240	1,009	0,992		
Si ⁴⁺	0,000	0,002	0,003	0,006	0,005	0,011	0,007	0,005	0,008	0,005	1,844	1,783	0,003	0,004		
Ti ⁴⁺	0,018	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Fe ²⁺	1,006	1,033	1,695	1,682	1,081	1,184	2,061	2,126	2,372	2,360	5,507	5,434	1,468	1,486		
Mn ²⁺	0,683	0,666	0,921	0,941	0,980	0,959	0,926	0,889	0,528	0,513	0,358	0,333	0,406	0,426		
Zn ²⁺	0,002	0,003	0,005	0,006	0,016	0,008	0,004	0,000	0,000	0,001	0,004	0,006	0,010	0,010		
Mg ²⁺	0,268	0,225	0,047	0,042	0,025	0,020	0,059	0,040	0,104	0,111	0,062	0,074	0,082	0,077		
Ca ²⁺	0,034	0,027	0,334	0,338	0,915	0,826	0,006	0,009	0,001	0,002	0,982	0,987	0,006	0,009		
Na⁺	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Ŀ	0,685	0,631	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,007		
ţ	0,315	0,369	,	,	,	,	,	,	,	,	,	,	066'0	1,000		
Σ cat.	3,008	2,978	5,002	5,007	5,011	5,001	5,034	5,040	5,005	4,993	10,916	10,858	2,984	3,004		
05-	4,315	4,369	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	16,000	16,000	4,990	4,993		
Mn/(Mn+Fe)	0,404	0,392	0,352	0,359	0,475	0,448	0,310	0,295	0,182	0,179	0,061	0,058	0,217	0,223		

ilmenit FeTiO₃

Obsah Fe (0,71 apfu; 32,98 hm.% FeO) výrazně převládá nad Mn (0,14 apfu; 6,35 hm.% MnO) a Mg (0,12 apfu; 3,14 hm.% MgO), poměr Mn/(Mn+Fe) je 0,16. Zastoupení Nb, Ta a W je nízké, do 0,1 apfu. Poměr Ta/(Nb+Ta) je 0,19.

ixiolit (Ta,Nb,Sn,Fe,Mn)O₂

Chemické složení ixiolitu je variabilní, liší se zejména zastoupením Nb (5,27-6,61 apfu; 48,60-65,57 hm.% Nb₂O₅) a W $(0,02-1,14 \text{ apfu}; 0,31-18,33 \text{ hm}.\% \text{ WO}_3).$ Množství Ti a Ta se pohybují od 0,37 do 1,18 apfu Ti (2,08-7,21 hm.% TiO₂) a 0,46-0,66 apfu Ta (7,37-10,66 hm.% Ta₂O₅). Obsah Fe²⁺ (1,95-2,91 apfu; 10,75-14,66 hm.% FeO) převládá nad Mn (0,72-1,00 apfu; 3,90-4,97 hm.% MnO). Zastoupení Fe³⁺ kolísá od 0,25 do 0,98 apfu (1,37-6,00 hm.% Fe₂O₃). Ve větší míře vstupuje také Zr (0,02-0,32 apfu; 0,18-2,97 hm.% ZrO₂), Sn (0,02-0,12 apfu; 0,24-1,27 hm.% SnO₂) a Sc (0,02-0,28 apfu; 0,10-1,46 hm.% Sc₂O₃). Množství Pb nepřesahuje 0,02 apfu (0,24 hm.% PbO). Podle chemického složení se jedná o značně neuspořádaný ixiolit až W-bohatý ixiolit.

ferberit FeWO₄

Pro chemické složení ferberitu jsou typické zvýšené obsahy Nb $(0,59-0,94 \text{ apfu}; 4,47-6,99 \text{ hm}.\% \text{ Nb}_2\text{O}_5)$, množství W kolísá od 5,22 do 4,57 apfu (69,60-59,60 hm.% WO₃). S rostoucím obsahem Nb klesá obsah Fe²⁺ (3,76-2,81; 15,53-11,53 hm.% FeO), roste množství Fe³⁺ (0,84-1,63 apfu; 3,86-7,33 hm.% Fe₂O₃) a klesá celková suma. Zvýšené jsou obsahy Ti (do 0,21 apfu; 0,93 hm.% TiO₂), Zr (do 0,10 apfu; 0,71 ZrO₂) a Sn (do 0,07 apfu; 0,59 hm.% SnO₂).

zirkon ZrSiO₄

Zirkon je značně alterován, v BSE obraze jsou patrná značně rozložená jádra, uzavřená zachovalým lemem. Chemické

- Tabulka 2. Chemické složení monazitu-(Ce). G monazit-(Ce) uzavřený mezi graftonitem I a II, T - monazit-(Ce) uzavřený v heterozitu nebo sarkopsidu II, L - monazit s lemem vyvolanám α-zářením.
- Table 2. Chemical composition of monazite-(Ce). G - monazite-(Ce) enclosed between graftonite I and II, T - monazite-(Ce) enclosed in heterosite or sarcopside II, L - monazite with α-particle radiation halo.

	CY 07	CY 01	CY 01	CY 07	CY 07
	G	T	Т	L	L
······	-				
P_2O_5	30,31	29,21	29,86	30,56	30,19
As ₂ O ₅	0,11	0,18	0,13	0,10	0,08
SiO,	0,10	0,28	0,23	0,13	0,13
UO,	4,96	1,60	1,79	10,83	9,34
ThO	0,10	0,06	0,13	0,28	0,35
La,O,	4,42	3,84	4,04	5,65	5,68
Ce ₂ O ₂	22,68	21,60	20,69	24,02	23,90
Pr.O.	4.17	4.29	3.95	3.51	3.62
Nd Q	16.48	20.65	19.56	13.20	13.52
Sm O	7.02	9.78	10.47	4.63	4.84
Gd O	3.07	3.23	3 48	2 10	1.95
Dv.O.	1 21	0.86	0.99	0.87	0.87
$E_{12}C_{3}$	0.12	0.03	0.06	0.02	0.04
Υ Ω	2.06	1 11	1.03	1 54	1.51
MnO	0.15	0.45	0.61	0.10	0.08
FeO	0,13	1.38	2.13	0,40	0.36
PbO	0,27	0,07	0,06	0,52	0,41
CaO	1,20	0,44	0,49	2,51	2,16
Σ	98,85	99,05	99,68	100,97	99,03
D ⁵⁺	1 006	0.082	0 080	0 008	1 002
Ας ⁵⁺	0.002	0,902	0,909	0,002	0.002
Si⁵⁺	0.004	0.011	0.009	0.005	0.005
Σ	1,012	0,997	1,001	1,005	1,009
U ⁴⁺	0,043	0,014	0,016	0,093	0,082
Th4+	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003
La ³⁺	0,064	0,056	0,058	0,080	0,082
Ce ³⁺	0,326	0,314	0,296	0,339	0,343
Pr ³⁺	0,059	0,062	0,056	0,049	0,052
NO ³⁺	0,231	0,293	0,273	0,182	0,189
Gh ³⁺	0,095	0,134	0,141	0,062	0,065
Dv ³⁺	0,040	0,042	0,043	0,027	0,020
Er ³⁺	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
Y ³⁺	0,043	0,023	0,021	0,032	0,032
Mn ²⁺	0,005	0,015	0,020	0,003	0,003
Fe ²⁺	0,014	0,046	0,070	0,013	0,012
Pb ²⁺	0,003	0,001	0,001	0,005	0,004
Ca²⁺	0,050	0,019	0,021	0,104	0,091
Σ Ω ²⁻	0,991	1,031	1,033	1,003	0,995
<u> </u>	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000

složení těchto lemů je homogenní, Zr (0,94-0,96 apfu; 62,51-63,35 hm.% ZrO₂) výrazně převažuje nad Hf (0,03 apfu; 2,99-3,32 hm.% HfO₂), poměr Hf/(Zr+Hf) je 0,03. Neobvyklé je vyšší množství Fe (0,02-0,04 apfu; 0,71-1,64 hm.%). Obsahy ostatních prvků jsou nízké, P (do 0,02 apfu; 0,72 hm.% P_2O_5), Sc (do 0,01 apfu; 0,46 hm.% Sc_2O_3) a U (do 0,001 apfu; 0,11 hm.% UO₂). Rozložená jádra vykazují vyšší zastoupení P, U, Th, Ti, Y, Sc,

Tabulka 3. Chemické složení ixiolitu (Ix) a ferberitu (Fb).

	CY7	CY7	CY8	CY8
	lx	Ix	Fb	Fb
WO_3	3,58	18,15	69,60	61,64
Ta₂O₅	10,45	7,64	0,64	1,04
Nb ₂ O ₅	60,59	48,11	4,47	6,26
P_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	3,23	2,19	0,23	0,77
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00
SnO_2	0,41	1,26	0,38	0,65
ZrO_2	1,02	1,00	0,62	0,55
UO ₂	0,05	0,09	0,00	0,00
Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00
Sc ₂ O ₃	0,20	0,21	0,09	0,12
Sb_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,25
As ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,16
Fe ₂ O ₃	3,69	4,46	3,86	6,91
FeO	12,20	12,57	15,53	11,96
MnO	4,87	4,85	5,50	5,53
PbO	0,24	0,14	0,00	0,02
CaO	100 70	100.04	0,00	0,08
<u></u>	100,70	100,04	100,92	93,94
W ⁶⁺	0,215	1,138	5,217	4,736
Ta⁵⁺	0,658	0,503	0,050	0,084
Nb⁵⁺	6,348	5,265	0,585	0,839
P⁵⁺	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti⁴⁺	0,564	0,398	0,050	0,172
SI ^{**}	0,000	0,000	0,000	0,000
511 7r ⁴⁺	0,038	0,121	0,044	0,077
ZI 11 ⁴⁺	0,113	0,110	0,087	0,000
ΔI ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,000
Sc ³⁺	0.040	0.044	0.023	0.031
Sb³⁺	0,000	0,000	0,000	0,031
As ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,029
Fe ³⁺	0,644	0,812	0,840	1,542
Fe ²⁺	2,364	2,545	3,756	2,965
Mn ²⁺	0,956	0,995	1,348	1,389
Pb ^{2™}	0,015	0,009	0,000	0,002
Carr	0,041	0,046	0,000	0,025
∠ cai. Ω²-	12 24	12 24	12 24	12 24

Table 3.Chemical composition of ixiolite (Ix) and
ferberite (Fb).

- Tabulka 4. Distribuční koeficienty Fe, Mn, Mg a Ca pro minerály odmíšené z graftonitu I (GRFI): graftonit II (GRFII), sarkopsid I (SI) a wolfeit (W).
- Table 4. Distribution coefficients of Fe, Mn, Mg and Ca for minerals exsolved from graftonite I (GRFI): graftonite II (GRFII), sarcopside I (SI) and wolfeite (W).

-					
		K _D			
		Fe	Mn	Mg	Ca
GI/GII	min	1,31	0,84	1,20	0,35
	max	1,61	1,04	3,87	0,58
GI/SI	min	0,76	1,05	0,83	37,03
	max	0,84	1,07	0,86	74,95
GI/W	min	0,70	1,35	0,25	24,15
	max	0,77	1,56	0,51	147,12

Al, Fe, Mn, Ca a F, zároveň však nižší Si a celkovou sumu.

Reprezentativní chemické analýzy zwieselitu, graftonitu I, graftonitu II, sarkopsidu I, sarkopsidu II, wolfeitu a harrisonitu jsou uvedeny v tabulce 1, jejich analýzy jsou vyneseny ve dvou trojúhelníkových diagramech na obr. 4a, b. Chemické analýzy monazitu-(Ce) jsou uvedeny v tabulce 2 a reprezentativní chemické analýzy ixiolitu a ferberitu v tabulce 3.

6. Diskuse

6.1 Chemické složení fosfátových nodulí

Agregáty zwieselitu a graftonitu jsou chemicky homogenní, žádná výrazná chemická zonálnost nebyla pozorována. Ve zwieselitu a graftonitu I je poměr Mn/(Mn+Fe) srovnatelný (0,38-0,44 pro zwieselit a 0,35-0,37 pro graftonitu I). V sarkopsidu I a wolfeitu odmíšených

v graftonitu I, je poměr Mn/(Fe+Mn) mírně vyšší pro sarkopsid I (0,30) než pro wolfeit (0,21-0,23). Nejvyšší poměr Mn/(Fe+Mn) vykazuje graftonit II (0,44-0,49). V harrisonitu je tento poměr nejnižší (0,05-0,06). U graftonitu I a II je patrná pozitivní korelace mezi obsahem Ca a poměrem Mn/(Mn+Fe), viz obr. 5. Pro sarkopsid II (0,18) a heterozit (0,17-0,19) je poměr Mn/(Fe+Mn) téměř shodný. Vypočítané distribuční koeficienty K_D Mg, Mn a Fe pro graftonit I a II, sarkopsid I a wolfeit jsou uvedeny v tab. 4. Za předpokladu, že během oxidace trifylínu nedošlo k výrazným změnám poměru Fe/Mn, můžeme usuzovat na shodné rozdělení Fe a Mn během exsoluce sarkopsidu II od trifylínu. Podobné K_D Mn a K_D Fe mezi trifylínem a odloučeným sarkopsidem (SMEDS *et al.* 1998) tento předpoklad potvrzují.

Mg je nejvíce zastoupen ve zwieselitu (0,05-0,30 apfu), zvýšené obsahy vykazuje rovněž sarkopsid II (0,11 apfu). V heterozitu je množství Mg nižší (do 0,07 apfu). SMEDS

Obr. 4. Chemické složení studovaných fosfátů a) ternární diagram Mn-Ca-Fe, b) ternární diagram Mg-Ca-(Fe+Mn). Fig. 4. Chemical composition of studied minerals. a) ternary plot Fe-Ca-Mn, b) ternary plot Mg-Ca-(Fe+Mn).



et al. (1998) uvádějí distribuční koeficienty K_DMg pro trifylín/sarkopsid (1,37–1,65) a pro trifylín/graftonit (3,93–4,75). Na jejich základě lze předpokládat množství Mg v trifylínu mezi 0,17–0,22 apfu. Nižší obsah Mg v heterozitu je pravděpodobně způsoben tím, že se Mg vyskytuje pouze v oxidačním stavu M^{2+} , kdežto struktura heterozitu upřednostňuje iony s oxidačním stavem M^{3+} . V ostatních primárních fosfátech jsou obsahy Mg pod 0,06 apfu.

6.2 Nb-Ta-Ti-W oxidy

LINNEN (1998) experimentálně prokázal, že obsah Li_2O zvyšuje rozpustnost Nb a Ta (Ta>Nb) v tavenině. Vykrystalování trifylínu, potažmo jeho prekurzoru – Li-bohatého graftonitu výrazně sníží obsah Li v tavenině, což by mělo mít za následek krystalizaci Nb-Ta



Obr. 5. Pozitivní korelace mezi obsahem Ca a poměrem Mn/(Mn+Fe) pro graftonit I a graftonit II. Fig. 5. Positive correlation between Ca content and Mn/(Mn+Fe) ration in graftonite I and graftonite II.

minerálů. V blízkosti trifylínu nebo v graftonitu žádné Nb-Ta minerály pozorovány nebyly. V nealterovaných centrech zwieselitových nodulí se vyskytuje ilmenit a ixiolit a v okrajových částech, které jsou obvykle již zcela alterovány, se vyskytuje ixiolit a Nb-bohatý ferberit. Přítomnost Nb-Ta-Ti minerálů ve zwieselitu potvrzuje experimentální zjištění KEPP-LERA (1993), že významný vliv na rozpustnost Nb-Ta-Ti minerálů má rovněž F. Ve studovaném pegmatitu měl F zřejmě zásadní vliv na rozpustnost Nb, Ta a Ti. Krystalizace zwieselitu postupně snižovala obsah F v tavenině, čímž došlo k precipitaci Nb, Ta a Ti. Vliv malého množství Li ve zbytkové tavenině zůstal pravděpodobně potlačen.

Poměr Ta/(Ta+Nb) je srovnatelný pro ixiolit i ferberit (0,08–0,12), nebyl pozorován žádný vývoj v rámci jednoho krystalu nebo od středu do kraje zwieselitové nodule. Poměry Mn/(Mn+Fe_{tot}) v ixiolitu (0,20–0,24), Nb-bohatém ferberitu (0,20–0,27) a ilmenitu (0,16) jsou ve srovnání se zwieselitem (0,38–0,44) výrazně nižší. Na základě těchto údajů je patrné, že struktura zwieselitu upřednostňuje vstup Mn více než struktury ferberitu, ixiolitu či ilmenitu.

6.3 Chemické složené monazitu

Obsah Ca v monazitu-(Ce) pozitivně koreluje s obsahem U a Th, což dokládá vstup těchto prvků brabantitovou substitucí $(U,Th)_1Ca_1REE_2$. Chondritem normalizované obsahy REE a Y vykazují některé anomální rysy: 1) výrazné nopuzitivní Sm anomálii; 2) výrazné ochuzení o nejlehčí REE (La a Ce) a s tím související 3) maximum křivky REE nad Pr (pokud neuvažujeme Sm anomálii), viz obr. 6. S rostoucím obsahem brabantitové komponenty klesá velikost všech tří anomálií a křivky mají tendenci se navracet k "běžnému tvaru". Podobný trend vykazují i data publikovaná o monazitu-(Sm) (MASAU *et al.* 2002). Nejvyšší hodnoty brabantitové komponenty mají velké krystaly, zatímco malé krystaly a červíkovité útvary jsou chudé U a vykazují nejvýraznější REE anomálie.

Běžné obsahy Nd v monazitu-(Ce) z granitických hornin se pohybují mezi 8–12 hm.% Nd_2O_3 . V některých případech však byly zaznamenány i obsahy výrazně vyšší: z peraluminických granitů ve Španělsku (18,8 hm.% Nd_2O_3), v Rusku (18,3 hm.% Nd_2O_3) a z granitického pegmatitu Gloserheia, Norsko (20,8 hm.% Nd_2O_3). Nejvyšší zjištěné obsahy Nd v monazitu-(Ce) (21,5 hm.% Nd_2O_3) pocházejí z peraluminického S-typového granitu z Schlema-Alberoda, Erzgebirge, Německo (všechny údaje Förster 1998). Obsahy Nd v monazitu-(Ce) z granitického pegmatitu z Cyrilova (až 20,35 hm.% Nd_2O_3) paObr. 6. Chondritem (TAYLOR a MCLENANN 1985) normalizovaná křivka REE pro monazit-(Ce). V pozadí je vyneseno pole pro běžné monazity z granitických hornin. Fig. 6. Chondrite (TAYLOR and MCLENANN 1985) normalized REE pattern of monazite-(Ce). The gray area stands for common granitic monazite-(Ce).



tří tedy mezi nejvyšší známé hodnoty. Monazit-(Nd) zmiňují bez dalších údajů SMEDS et al. (1998) z fosfátových pegmatitů Švédska.

Nejvyšší známé obsahy Sm v monazitech jsou z REL-Li pegmatitu (lepidolitového subtypu) Annie Claim #3, Manitoba, Kanada, kde dosahují až 14,29 hm.% Sm₂O₃ (MA-sAU *et al.* 2002) a vzhledem k poměrně vysokým obsahům brabantitové komponenty (až 23 %) se stává Sm dominujícím prvkem v příslušné strukturní pozici. Tento minerál již odpovídá monazitu-(Sm). Druhé nejvyšší známé obsahy Sm jsou publikovány pro monazit-(Nd) z alpských hydrotermálních žil v Mt. Cervandone, Piemont, Itálie, kde dosahují 9,7 hm.% Sm₂O₃ (GRAESER a SCHWANDER 1987, DEMARTIN *et al.* 1991). Obsahy Sm v Cyrilově, až 10,47 hm.% Sm₂O₃, jsou zatím nejvyšší známé obsahy Sm v monazitu-(Ce) a druhé nejvyšší známé obsahy Sm v minerálech skupiny monazitu.

Důvody, které vedly k tak anomálnímu obsahu REE nejsou zřejmé. Vliv frakcionace na základě fluoridové komplexace (GRAMACCIOLI *et al.* 1999, 2000) je nepravděpodobný, protože při krystalizaci monazitu-(Ce) byla již aktivita F velmi nízká. Naopak, důležitou roli mohou hrát fosforové ligandy (GRAMACCIOLI *et al.* 2000). Jednou z možností je také inkorporace stopových množství La a Ce do dominujících okolních fosfátů. Neobvykle strmý pokles obsahu těžkých vzácných zemin (obr. 6) lze vysvětlit hojně asociujícím xenotimem-(Y).

Kolem dvou monazitů-(Ce) s obsahem U 9,34 hm.% UO₂ a 10,83 hm.% UO₂ je vyvinut lem s alteračními produkty primárních fosfátů. Mocnost alteračního lemu je konstantní, cca 10 µm, což odpovídá dráze doletu α -částic v zirkonu (NASDALA *et al.* 2005). Tento alterační lem je ve shodě se zjištěním NASDALY *et al.* (2005) na příkladě zirkonu s možností trvalého poškození struktury vlivem akumulace defektů způsobených α -zářením. Monazity-(Ce) s obsahem U 4,96 hm.% UO₂ a nižším již tento jev nevykazují; dávka absorbovaného záření byla menší než jsou kritické hodnoty pro graftonit, wolfeit a sarkopsid. Podobný alterační lem se objevuje i kolem zrn uraninitu.

6.4 Vznik asociace graftonit-zwieselit

Vznik graftonitu-beusitu vyžaduje nízkou aktivitu Li a F; vysoká aktivita Li stabilizuje trifylín-lithiofilit, při vysoké aktivitě F je stabilizován triplit-zwieselit (ČERNÝ *et al.*1998). Množství Li v tavenině bylo v případě studovaného pegmatitu nízké (nepřítomnost Li silikátů a Li,Al-fosfátů, velmi malé množství Li,Fe-fosfátů). Přítomnost graftonitu společně se zwieselitem, jako je tomu v případě cyrilovského pegmatitu, může být způsobena několika procesy:

- současná krystalizace s lokálním snížením/zvýšením aktivity F během krystalizace fosfátů
- výskyt asociací v různých segmentech pegmatitového tělesa s rozdílným obsahem F v tavenině
- střední aktivita F během krystalizace fosfátů. Ranější krystalizace zwieselitu spotřebovala veškerý F, zbytek F, Mn, Ca a P a určité množství Li krystalizovalo v podobě Li-OH- bohatého prekurzoru graftonitu.

Pro lokální ochuzení/nabohacení F v rámci jednoho krystalizujícího systému fosfátů není logické vysvětlení. Naproti tomu jsou v granitických pegmatitech poměrně časté velké rozdíly v aktivitě prvků v různých částech jednoho tělesa (Novák *et al.* 1998). Nálezy zwieselitu srůstajícího s graftonitem a malá mocnost cyrilovského pegmatitu hovoří proti krystalizaci ve dvou částech pegmatitu s rozdílnou aktivitou F. Nejpravděpodobnější se zdá být poslední možnost. Pro střední aktivitu F svědčí i nepříliš vysoký poměr F/(F+OH) ve zwieselitu (0,62–0,77). Snížení aktivity F krystalizací fluorapatitu a triplitu a následnou krystalizací graftonitu-beusitu uvádějí ČERNÝ *et al.* (1998). Pokud bychom uvažovali o této možnosti, můžeme krystalizaci fosfátů ve zkoumaném pegmatitu popsat takto:

Nejprve začala krystalizace zwieselitu, která spotřebovala většinu F. Poté následovala krystalizace Li,OH-bohatého prekurzoru graftonitových nodulí. S poklesem teploty došlo z tohoto prekurzoru k odmíšení wolfeitu, Ca,Mn-bohatého graftonitu II, sarkopsidu I a prekurzoru trifylínu a sarkopsidu II. Po odmíšení těchto fází se ustavilo chemického složení graftonitu I.

Struktura prekurzoru trifylínu a sarkopsidu II odpovídá značně neuspořádanému sarkopsidu nebo graftonitu, která je stabilní pouze za vysokých teplot (SMEDs *et al.* 1998). Jeho chemické složení by se dalo vyjádřit vzorcem (Fe,Mn,Li,Mg)_X(PO₄)_Y, tedy jako Li-deficitní trifylín nebo Li-bohatý sarkopsid či graftonit. Další pokles teploty vyvolal rozpad tohoto prekurzoru na trifylín a sarkopsid II. Krystalizace červíkovitého monazitu-(Ce) a xenotimu-(Y) proběhla ještě před rozpadem prekurzoru na trifylín a sarkopsid II, protože se vyskytují jak v trifylínu (heterozitu), tak v sarkopsidu II.

Přestože se nepodařilo trifylín analyticky potvrdit, pro jeho existenci hovoří přítomnost ferrisickleritu, jako Li- obsahujícího meziproduktu alterace trifylínu, kontrakční trhliny způsobené zmenšením objemu po odnosu Li a také podobná exsoluční a alterační schémata popsaná řadou autorů. Exsoluční schéma Li-bohatého prekurzoru graftonitu-beusitu na graftonit-beusit + Li-bohatý sarkopsid s následnou exsolucí Li-bohatáho sarkopsidu na trifylín a sarkopsid popisují např. SMEDs *et al.* (1998) z fosfátových pegmatitů Švédska. MOORE (1982) nepovažuje sarkopsid za samostatnou primární fázi, ale za produkt odmíšení trifylínu či graftonitu. Trifylín-lithiofilit alterující na ferrisicklerit-sicklerit a následně na heterozit-purpurit z granitických pegmatitů oblasti Damara, Namíbie uvádí KEL-LER (1991). O heterozitu a ferrisickleritu jako produktech alterace trifylínu z pegmatitů v oblasti Fregeneda, Španělsko uvažují RODA *et al.* (1996).

Izometrické krystaly monazitu-(Ce) a xenotimu-(Y) jsou svým výskytem obvykle vázány na wolfeit; z tohoto důvodu lze předpokládat jejich vznik v časovém období blízko odmíšení wolfeitu.

Cyrilov je druhou známou lokalitou harrisonitu. Jeho typová lokalita je ostrov Arcedeckne, Kanada, kde se vyskytuje v Fe a P bohatých horninách metamorfovaných v granulitové facii (ROBERTS *et al.* 1993). U harrisonitu z Cyrilova nelze jednoznačně určit zda vznikl odmíšením z graftonitového prekurzoru nebo se jedná o současnou či ranější krystalizaci.

Minerály skupiny triplit-zwieselit jsou na jiných lokalitách hojně od okrajů zatlačovány lemem fluorapatitu, graftonit-beusit je často zatlačován alluauditem, např. Yellowknife pegmatite field, Kanada (WISE a ČERNÝ 1990), Fregeneda, Španělsko (RODA *et al.* 1996), Dolní Bory (STANĚK 1991). Na fosfátech z Cyrilova významné zatlačování apatitem pozorováno nebylo; naopak, apatit je v Cyrilově řídký. Metasomatické procesy po vykrystalizování fosfátů musely tedy vykazovat nízkou aktivitu Ca. Nepřítomnost alluauditu (Na,Ca) $Mn^{2+}(Fe^{3+},Mn^{2+},Fe^{2+},Mg)_2(PO_4)_3$ svědčí rovněž o nízké aktivitě Na během metasomatických procesů.

6.5 Využití studovaných minerálů ke zjištění stupně frakcionace pegmatitu

Na základě chemického složení studovaných minerálů cyrilovského pegmatitu, můžeme částečně usuzovat na stupeň frakcionace pegmatitové taveniny. Nízké poměry Mn/(Fe+Mn) u ixiolitu, ferberitu, ilmenitu a primárních fosfátů, nízký poměr Ta/(Nb+Ta) u ixiolitu a ferberitu a malé množství Hf v zirkonu svědčí o nízkém stupni diferenciace pegmatitové taveniny. Nízký obsah F ve zwieselitu (0,62-0,77 apfu) a koexistence zwieselitu a graftonitu hovoří pro střední obsah F v tavenině. Ta byla rovněž chudá Li, což dokládá nejen nepřítomnost Li-silikátů, ale také nepřítomnost Li,Al-fosfátů, např. skupiny amblygonitu-montebrasitu. Malé množství Li však zůstalo ve P bohaté tavenině a krystalovalo až v podobě Li, OH bohatého graftonitu. K podrobnější charakteristice pegmatitu od Cyrilova by bylo nutné studium dalších minerálů, jako jsou živce, slídy a turmalíny.

6.6 Srovnání s lokalitami Fe-Mn fosfátů u Vídně a Dolních Borů

ČECH *et al.* (1964) uvádějí chemické složení triplitu (tab. 1) z blízkého pegmatitu u Vídně. Podle obsahu F a poměru Mn/(Mn+Fe) krystalizoval triplit na této lokalitě z mnohem frakcionovanější taveniny. Tavenina s větším zastoupením Li byla při krystalizaci fosfátů v blízkých Hatích u Dolních Borů. STANĚK (1983) odtud popisuje neobyčejně vzácný trifylín jako samostatné, až 1 cm velké subhedrální krystaly nebo jako nepravidelná hnízda dosahující velikosti několika cm. Trifylín je prvním Li minerálem krystalizujícím v tamních pegmatitech.V trifylínu jsou hojné odmíšeniny sarkopsidu. Zwieselit, který se vyskytuje odděleně od trifylínu vykazuje srovnatelný poměr Mn/(Mn+Fe) 0,40. Vedle zmiňovaných fosfátů je přítomen také graftonit-beusit. Trifylín bývá zatlačován alluauditem, což svědčí o zvýšené aktivitě Na během metasomatických procesů.

Poděkování:

Autoři tohoto článku děkují J. Cempírkovi a M. Novákovi za cenné komentáře a kritické zhodnocení rukopisu, které výrazně pomohly zlepšit kvalitu příspěvku.

POUŽITÁ LITERATURA:

- ANTHONY, J. W., BIDEAUX, R. A., KENNETH, W. B., MONTE, C. N., 2000: Handbook of mineralogy, Arsenates, Phosphates, Vanadates, vol. 5. 680 p.p., Tuscon, Arizona
- ČECH, F., POVONDRA, P., STANĚK, J., 1964: Studium triplitu, zwieselitu a graftonitu ze západomoravských pegmatitů. - Acta Univ. Carol., Geol., 2., 97-116.
- ČERNÝ, P., SELWAY J. B., ERCIT, T. S., BREAKS, F. W., ANDERSON, A., J., ANDERSON, S. D., 1998: Graftonite-beusite minerals in granitic pegmatites of the Superior Province: a study in contrast. - Canad. Mineral., 36, 367-376.

ČERNÝ, P., ERCIT, T. S., 2005: The classification of granitic pegmatites revisited. - Canad. Mineral., 43, 2005-2026.

DEMARTIN, F., PILATI, T., DIELLA, V., DONZELLI, S., GRAMACCIOLI, C. M., 1991: Alpine monazite: further data. - Canad. Mineral., 29, 61-67.

- FÖRSTER, H. J., 1998: The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce) - brabantite solid solution series. - Amer. Mineral. 83, 259-272.
- FRONDEL, C., 1949: Wolfeite, xanthoxenite and whitlockite from the Palermo mine, New Hampshite. Amer. Mineral., 34, 692-705.
- GRAESER, S., SCHWANDER, H., 1987: Gasparite-(Ce) and monazite-(Nd): two new minerals to the monazite group from the Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 67, 1-2, 103-113.

- GRAMACCIOLI, C. M., DIELLA, V., DEMARTIN, F., 1999: The role of fluoride comlexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: some examples in minerals. - *Eur. J. Mineral.*, 11, 983-992.
- GRAMACCIOLI, C. M., PEZZOTTA, F., 2000: Geochemistry of Yttrium with respect to rare-earth elements in pegmatites. - Soc. Ital. Sci. Nat. Milano, Spec. Vol., 30, 111-115.
- JOHN VON, C., 1900: Über einige neue Mineralvorkommen aus Mähren. Verh. geol. R.-A. 1900, 335-341.
- KELLER, P., 1991: The occurrence of Li-Fe-Mn phosphates in granitic pegmatites of Namibia. Comm. geol. Surv. Namibia, 7, 21-34.
- KEPPLER, H., 1993. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks. - Contrib. Mineral. Petrol., 114, 479-488.
- KOVÁŘ, F., SLAVÍK, F., 1900: Úber Triplit von Wien und Cyrillhof in M\u00e4hren und seine Zersetzungsprodukte. -Verh. Geol. R.-A., 397-404.
- KOVÁŘ, F., SLAVÍK, F., 1901: Triplit a nerosty z něho vzniklé z Cyrilova u Třebíče na Moravě. Chem. listy, 25, 3, 63-71.
- LINNEN, R. L., 1998: The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li+F; constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites. – *Econ. Geol.*, 7, 1013-1025.
- MASAU, M., ČERNÝ, P., COOPER, M. A., CHAPMAN, R., GRICE, J. D., 2002: Monazite-(Sm), a new member of the monazite group minerals from the Annie claim #3 granitic pegmatite, southeastern Manitoba. - Canad. Mineral. 40, 1649-1655.
- MASON, B., 1940: Triploidite and varulite from the pegmatite at Skrumpetorp in Sweden. *Geol. För.*, Förh., 62, 373-379.
- MASON, B., 1941: Minerals of the Varuträsk pegmatite XXIII. Some iron-manganese phosphate minerals and their alteration products, with references to mineral from Varuträsk. - *Geol. För.*, Förh. 63, 117-175.
- MOORE, P. B., 1982: Sarcopside: its atomic arrangement. Amer. Mineral. 57, 24-35.
- NASDALA, L., HANCHAR, J., M., KRONZ, A., WHITEHOUSE, M., 2005: Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon. - Chem. geol., 220, 1-2, 83-103.
- NOVÁK, M., 2005: Granitické pegmatity Českého masivu (Česká republika); mineralogická, geochemická a regionální klasifikace a geologický vývoj. - Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 90, 3-74.
- 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, 83, 3-48.
- NOVOTNÝ, M., STANĚK, J., 1953: Nový minerál, fosforečnan cyrilovit. Práce Mor. akad. věd přír. 25, 11, 8, 325-336.
- POUCHOU, J. L., PICHOIR, F., 1985: "PAP" procedure for improved quantitative microanalysis. *Microbeam Anal.* 20, 104-105.
- ROBERTS, A. C., STIRLING, J., A.-R, GRICE, J. D., FRISCH, T., HERD, R. K., JAMBOR, J. L., 1993: Harrisonite, a new calcium iron silicate-phosphate from Arcedeckne Island, District of Franklin, Artictic Canada. - Canad. Mineral., 31, 775-780.
- RODA, E., FONTAN, F., PESQUERA, A., VELASCO, F., 1996: The phosphate mineral association of the granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain). - *Miner. Mag.*, vol. 60, 767-778.
- SMEDS, A. S., UHER, P., ČERNÝ, P., WISE, M. A., GUSTAFSSON, L., PENNER, P., 1998: Graftonite-beusite in Sweden: primary phases, product of exsolution, and distribution in zoned populations of granitic pegmatites. – *Canad. Mineral.*, 36, 377–394.
- STANĚK, J., 1954: Petrografie a mineralogie pegmatitových žil u Dolních Borů. Práce Brněn. zákl. ČSAV, 26, 7, 1-43.
- STANĚK, J., 1955: K paragenezi fosfátů z Cyrilova u Velkého Meziříčí. Čas. Mor. mus., 40, 69-80.
- STANĚK, J., 1968: Železnato-manganaté fosfáty západomoravských pegmatitů. Nepubl. habil. spis, 1–102, UJEP, Brno.
- STANĚK, J., 1971: Studium sekundárních fosfátů železa a manganu z pegmatitu od Cyrilova. Folia Přír. fak. UJEP v Brně, geol. 9, 25-48.
- STANĚK, J., 1983: Iron-manganese phosphate minerals from the Dolni Bory pegmatite. Acta Mus. Moraviae, 68, 7-22.
- STANĚK, J., 1991: Paragenese minerálů pegmatitových žil z Hatí u Dolních Borů na západní Moravě. Acta Mus. Moraviae, Sci. nat., 76, 19-49.
- STANĚK, J., 1994: Fe-Mn Phosphatminerale und ihre Role in den Pegmatiten aus der Umgebung von Bory in Westmähren, Tschechische Republik. - Mitt. d. Österr. Mineral. Gesell. 139, 373-374.
- TAYLOR, S. R., MCLENNAN, S. M., 1985: The Continental Crust: its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell, 312 pp.
- WISE, M. A., ČERNÝ, P., 1990: Beusite-triphylite intergrowths from the Yellowknife pegmatite field, Northwest Territories. - Canad. Mineral, 28, 133-139.