

ZIRKONOLIT, BADDELEYIT A GEIKIELIT V KLINOHUMIT-SPINEL-FORSTERITOVÝCH MRAMORECH Z OKOLÍ HORAŽĎOVIC A PRACHATIC, JIHOZÁPADNÍ ČECHY

ZIRKONOLITE, BADDELEYITE AND GEIKIELITE IN CLINOHUMITE-SPINEL-FORSTERITE
MARBLES NEAR HORAŽĎOVICE AND PRACHATICE IN SOUTHWESTERN BOHEMIA

RENATA ČOPIJKOVÁ, STANISLAV VRÁNA, STANISLAV HOUZAR,
ALEŠ ČERVENÝ & JAN MALEC

Abstract

Čopjaková, R., Vrána, S., Houzar, S., Červený, A., Malec, J., 2008: Zirkonolit, baddeleyit a geikielit v klinohumit-spinel-forsteritových mramorech z okolí Horažďovic a Prachatic, jihozápadní Čechy. *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 93, 37-51.

Zirconolite, baddeleyite and geikielite in clinohumite-spinel-forsterite marbles near Horažďovice and Prachatice in southwestern Bohemia

Zirconolite, baddeleyite and geikielite are described from two localities in marbles of the Horažďovice-Sušice belt in SW Bohemia and another localities near Prachatice in southern Bohemia. All the localities belong to the Varied Group, Moldanubian Zone. The zirconolite-bearing samples are the first occurrences of this mineral in the Bohemian Massif; baddeleyite and geikielite were described previously from some localities in western Moravia. Zirconolite in forsterite-spinel marble from the Velké Hydčice quarry forms red-brown pseudohexagonal platy crystals up to 0.5 mm. Associated accessory minerals include geikielite, rutile, apatite, zircon, baryte, pyrite and pyrrhotite. Zirconolite from inactive quarry 2 km SW of Rabí occurs in spinel-hydroxylclinohumite marble as rare crystals to 0.4 mm. The assemblage of accessory minerals is similar as in the sample from Velké Hydčice, but minute baddeleyite is also present. The zirconolite crystals from Velké Hydčice and Rabí are completely metamict, show a complex zoning due to variation in U (2.00-7.49 wt. % UO_2) and Th (0.96-3.17 wt. % ThO_2). Narrow rims of zirconolite II, rich in U and Th (7.9-14.6 UO_2 and 3.1-5.5 ThO_2), are present around zirconolite I from Rabí. REE and Y contents are low and zirconolite has a regular stoichiometry. The sample of dolomite-calcite marble with forsterite and hydroxylclinohumite from Cudrovice near Prachatice contains rare zirconolite, which shows composition similar to zirconolite II from Rabí. Calcite marble with chondrodite, phlogopite from Modlenice near Vimperk contains rare zircon with baddeleyite and accessory tremolite, Zn-spinel, apatite, sphalerite, fluorite and ilmenite. Somewhat similar occurrence of baddeleyite is recorded from clinohumite-rich calcite marble from Malenice near Volyně. Geikielite from Velké Hydčice and Rabí contains dominantly ca. 60 mol. % geikielite and 40 % ilmenite, ilmenites from Cudrovice and Malenice are magnesian ilmenites. Hydroxylclinohumite, forsterite and spinel marbles from Rabí and Velké Hydčice carrying zirconolite are confined to local narrow domains (zones) about 1 metre wide, which may suggest possible role of fluid import associated with granitoid intrusions. However, the evidence available is not sufficient to accept this interpretation as proved. The CHIME zirconolite dating yields age 339 ± 10 Ma, which is consistent with crystallization age of magmatic rocks of the Southern part of the Central Bohemian Pluton (c. 336-346 Ma).

Key words: zirconolite, baddeleyite, geikielite, marble, Moldanubicum, Czech Republic.

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

Stanislav Vrána, Jan Malec, Czech Geological Survey, Klárov 3, 118 21 Praha 1, e-mail: stanislav.vrana@geology.cz, jan.malec@geology.cz

Stanislav Houzar, Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, e-mail: shouzar@mzm.cz

Aleš Červený, Municipal Museum Horažďovice, Zámek 11, 341 01 Horažďovice, e-mail: muzeumhd@seznam.cz

1. Úvod

Zájem o výskyty klínohumitu v podobě krystalů přesahujících 2 cm v okolí Rabí, a následně o vzorky mramorů s hojným Mg-Al spinelem, vedl ke studiu několika výbrusů s použitím elektronové mikrosondy. Ve vzorcích silikát-kalcitických a dolomit-kalcitických mramorů z kamenolomů jz. od Rabí a u Velkých Hydčic byl vedle běžných minerálů zjištěn zirkonolit - $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, baddeleyit - ZrO_2 a geikielit - $(\text{Mg, Fe})\text{TiO}_3$, tj. minerály, které nebyly z mramorů této oblasti známy. Ojedinelé nálezy těchto minerálů pocházejí i z Cudrovic a Modlenic v širším okolí Prachatic. Zjištěné výskyty zirkonolitu jsou prvními lokalitami tohoto minerálu v České republice, baddeleyit a geikielit byly již dříve popsány z mramorů moldanubika na západní Moravě (NOVÁK 1988, HOUZAR 1988, 2004).

Zirkonolit - $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ patří k minerálům, které se v posledních 20 letech v různých zemích poměrně podrobně studovaly. Důvodem byla také jeho strukturní složitost, protože je známo několik polytypů (WHITE *et al.* 1984). Přesto není dosud jednoznačně vysvětlen vztah zirkonolitu v mineralogickém systému k dříve popsanému zirkelitu (Bulakh *et al.* 2006). Termín zirkonolit se používá pro fázi $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, která je metamiktiní, případně jejíž struktura nebyla stanovena, termín zirkonolit-3O pro její třívrstvý orthorhombický polytyp, zirkonolit-3T pro třívrstvý trigonální polytyp a zirkonolit-2M pro dvouvrstvý monoklinický polytyp (BAYLISS *et al.* 1989). Termín zirkelit je používán pro kubický minerál $(\text{Ti,Ca,Zr})\text{O}_{2-x}$. Dokonce tři různé polytypy (monoklinický, kosočtverečný a triklinický) se vyskytly společně ve foiditickém tufu v oblasti Latium v Itálii (BELLATRECCIA *et al.* 2002).

Struktura zirkonolitu umožňuje celou řadu různých substitucí. Mezi hlavní kationy, které vstupují do zirkonolitu patří: Y, REE, U, Th, Hf, Nb, Ta, Fe, Mn, Mg, W a Al. Vstup U a Th umožnil využití některých vzorků pro geochronologické datování (např. TROPPER *et al.* 2006). Dalším typem výzkumu byly experimenty zaměřené na využití značně stabilní struktury zirkonolitu jako media pro ukládání radioaktivních odpadů - keramika Synroc.

Značná je pestrost geologických podmínek výskytu zirkonolitu; nejčastěji je popisovaný z karbonátů, syenitů a nefelinických syenitů. Dále byl nalezený v kimberlitech, ultrabazických kumulátech, mramorech, skarnech, ale i granulitech, alnöitech, pegmatitech derivovaných z gaber a lunárních bazaltech (WILLIAMS a GIERÉ 1996). Z mramorů byl zirkonolit dosud popsán na pěti lokalitách; Ötztal-Stubai komplex, Rakousko (PURTSCHELLER a TESSADRI 1985), Adamello, Itálie (GIERÉ 1990), Neichi mine, Japonsko (KATO a MATSABURA 1991), Sør Rondane, Antarktida (GREW *et al.* 1989) a Stubenberg, Štýrsko, Rakousko (TROPPER *et al.* 2006). Pouze na třech z nich byl popsán zirkonolit společně s baddeleyitem.

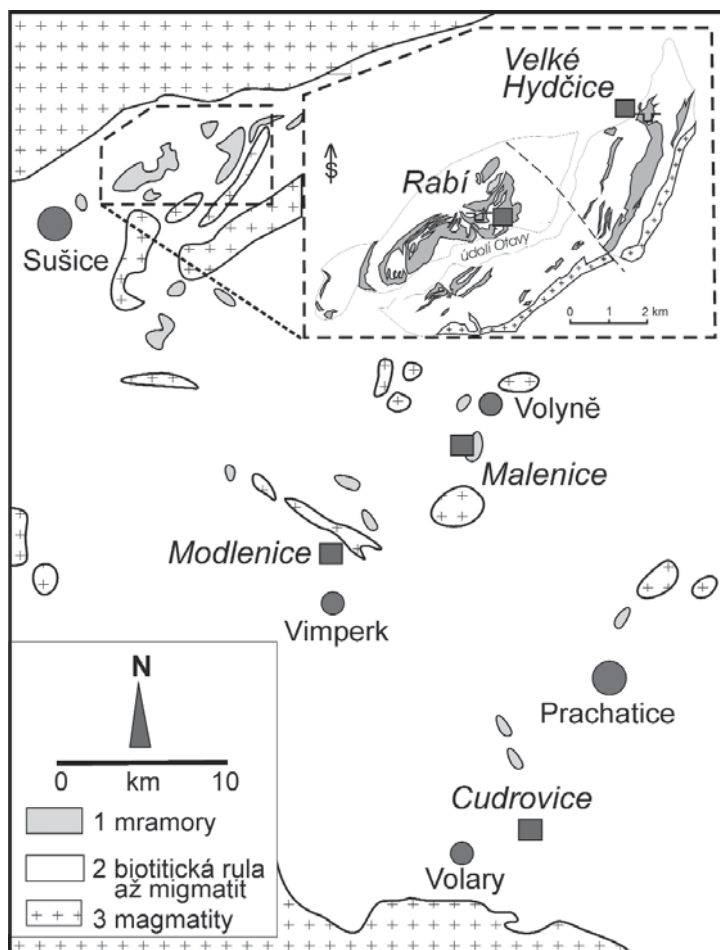
Baddeleyit - ZrO_2 , vedle relativně známých výskytů v různých horninách (např. karbonatity, alkalické a bazické komplexy, meteority), byl zjištěn jako vzácný akcesorický minerál mramorů (PURTSCHELLER a TESSADRI 1985, EHLERS a HOINKES 1987, FERRY 1996, TROPPER *et al.* 2006). U nás byl v metamorfovaných horninách poprvé zjištěn v chondritových mramorech u Tasova na západní Moravě (HOUZAR a NOVÁK 2006).

Geikielit - MgTiO_3 byl původně pokládán za relativně vzácný akcesorický minerál dolomitických mramorů (WISE 1959, CRESSEY 1986, GIERÉ 1987). S rozšířením mikro-

sondy se jeho výskyty, zejména v mramorech s forsteritem, ukazují být častější, i když je převládající Ti-fází spíše hořečnatý ilmenit, příp. rutil. O podmínkách výskytu baddeleyitu a geikielitu v mramorech je známo velmi málo; většinou je jejich výskyt v asociacích pouze zaznamenán. FERRY (1996) oba minerály využil k vymezení izográd aureoly komplexu Ballachulish ve Skotsku. V asociacích s forsteritem a dolomitem stanovil $T = 640-655\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $X_{\text{CO}_2} = 0,76-0,80$ (geikielitová izográda) a $T = 660-710\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $X_{\text{CO}_2} = 0,76-0,95$ (baddeleyitová izográda, blíže plutonu) pro $P_{\text{celk.}} = 300\text{ MPa}$.

2. Geologická situace výskytů

Zirkonolit, baddeleyit a geikielit ve vzorcích klinohumit-spinel-forsteritových mramorů byly studované na několika lokalitách v pásmu mramorů mezi Horažďovicemi a Sušicí a v širším okolí Prachatic (viz obr. 1).



Obr. 1. Schematická geologická mapa s vyznačením lokalit (čtverce) studovaných mramorů v pásmu Horažďovice-Sušice a v okolí Prachatic (podle podrobné mapy MALECHY *et al.* 1960).

Fig. 1. Schematic geological map with marble location (squares) in Horažďovice-Sušice belt and near Prachatic (according to detailed map of MALECHA *et al.* 1960).

Podrobné informace o tělesech mramorů v pásmu Horažďovice-Sušice (studované lokality Rabí a Velké Hydčice) poskytují MALECHA *et al.* (1960). V té době, i v dalších desetiletích, byly tyto krystalické vápence obvykle interpretované jako součást tzv. sušicko-voctické pestré skupiny (KODYM a SUK 1958). Přehled informací z novějších období publikovali HOUZAR a NOVÁK (2001). Mramory tohoto pásma, označované již MALECHOU *et al.* (1960) jako metamorfované pravděpodobně původně rifové akumulace vápenců, se výrazně odlišují od mramorů ostatních dílčích (lokálních) jednotek pestré skupiny v mol-danubiku Čech a z. Moravy (HOUZAR a NOVÁK 2001). CHLUPÁČ (1992) upozornil, že mramory sušicko-horažďovické pestré skupiny o mocnostech až 300 m připomínají svrchně silurské až devonské mramory v sedlčanském metamorfovaném ostrově (zbirovské souvrství). V následném období se však neobjevily práce, které by tuto možnost sledovaly pomocí vhodných metod. Převládající horninou v okolí těles mramorů jsou biotitické pararuly (\pm sillimanit, cordierit), v malém rozsahu migmatitizované, s vložkami erlanu a lokálních grafitických rul. Kvarcitické ruly a kvarcity tvoří pouze tenké vložky přímo v mramoru.

Studované mramory v širším okolí Prachatic (lokality Cudrovice, s. od Volar; Modlenice u Vimperka; Malenice u Volyně) jsou součástí poněkud odlišné sekvence metamorfovaných hornin v okolí křišťanovského a prachatického granulitového masivu. Převládají lokálně migmatitizované sillimanit-biotitické pararuly s cordieritem, střídající se s leukokratními rulami až anatektickými migmatity s ojedinělými vložkami amfibolitu a kvarcitu. Mramory tvoří menší tělesa o mocnosti ~ 10 – 20 m, tvořená středně zrnitými až hrubozrnými kalcitickými mramory, které se střídají s kalcit-dolomitickými mramory (místy i s čistými dolomity), s vyšším obsahem serpentizovaného forsteritu, flogopitu a chloritu, lokálně s minerály humitové skupiny, spinelem a diopsidem. Uvedené mramory jsou proniknuty četnými menší žilami pegmatoidního charakteru (metatekty ?), na jejichž kontaktu jsou vyvinuty lemy wollastonitu (+ diopsid, plagioklas a titanit).

3. Petrografický popis vzorků

Spinel-forsteritový mramor se vyskytl během několika let jako cca. 0,5 m mocná poloha na dvou různých patrech lomu ve Velkých Hydčicích. Vzorek (č. 319) má značně variabilní složení. V převládající matrix kalcitu vynikají porfyroblasty světle šedého forsteritu až 10 mm dlouhé, dobře omezené oktaedry šedého Mg–Al spinelu až 6 mm velké a drobné lupínky Ba-bohatého flogopitu. Analýzy většiny minerálů z této asociace jsou uvedené v tabulce 1. Z akcesorií dominuje apatit, pyrrhotin a pyrit, běžný je zde zirkonolit, zirkon a baryt.

Podobně také klinohumit-spinelový mramor v opuštěném lomu jz. od Rabí zde má lokální a omezený výskyt. Jde tedy o minoritní typy hornin v převládajících poměrně čistých kalcitických mramorech. Vzorek (č. 309) je světle šedý, středně zrnitý kalcitický mramor s porfyroblasty forsteritu okolo 10 mm, oktaedry šedého spinelu do 6 mm a nepravidelnými krystaly žlutohnědého hydroxylklinohumitu ($X_F = 16$ – 28) velké obvykle 7 až 15 mm. Z akcesorií dominuje rovněž apatit a pyrrhotin, dále je přítomen zirkon a baddeleyit a ojediněle zirkonolit.

Vzorek Cud-1 pochází z Cudrovic (zaniklá obec nedaleko Zbytin, s. od Volar), z malého opuštěného podzemního lomu na levém břehu Blanice proti zřícenině hradu Hus. Jde o světle šedý dolomit-kalcitický mramor s forsteritem, hydroxylklinohumitem, chloritem a tremolitem (velikost zrn ~ 2 mm), vzácnějším spinelem a akcesorickým apatitem, pyrrhotinem, ilmenitem a rutilem, ojedinělý je zirkonolit.

Vzorek Mod-1 byl nalezen v Modlenicích (zaniklá obec s. od Vimperka), a to v opuštěném lomku na mramor v. od obce v údolí potoka tekoucího směrem k Volyňce. Šedobílý kalcitický mramor obsahuje až 3 mm velká zrna žlutého chondroditu, flogopit (pře-

Tabulka 1. Chemické složení hlavních horninotvorných minerálů mramorů. Lokality: BD309 – Rabi, BD319 – Velké Hydčice, Cud – Cudrovice, Mod – Modlenice, Mal – Malenice; a) silikáty, b) spinelidy.

Table 1. Chemical composition of major rock-forming minerals from marbles. Localities: BD309 – Rabi, BD319 – Velké Hydčice, Cud – Cudrovice, Mod – Modlenice, Mal – Malenice; a) silicates, b) spinelides.

a)

lokality minerál	BD309 Chu	BD309 Chu	BD309 Fo	BD309 Fo	BD319 Fo*	Cud Chu	Cud Chu	Cud Fo	Mod Chn	Mod Chn	Mal Chu	Mal Fo
SiO ₂	38,23	38,01	42,43	43,00	42,15	38,97	37,99	42,95	35,46	35,49	38,01	41,93
TiO ₂	3,49	3,63	0,00	0,00	0,00	1,30	1,25	0,00	0,83	0,04	0,33	0,00
FeO	2,53	2,48	2,28	2,25	3,00	2,35	2,76	2,45	2,09	2,55	2,87	4,36
MnO	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,17	0,20	0,27	0,24
MgO	53,21	53,08	54,92	55,05	54,71	55,23	54,70	55,21	56,32	56,35	54,62	52,70
H ₂ O*	2,42	2,06				2,11	2,08		2,95	2,74	1,39	
F	0,97	1,71				1,65	1,64		4,88	5,29	3,06	
O=F	-0,41	-0,72				-0,69	-0,69		-2,05	-2,23	-1,29	
total	100,50	100,24	99,63	100,30	99,87	100,95	99,77	100,62	100,69	100,52	99,26	99,23
Si ⁴⁺	3,982	3,971	1,006	1,012	1,002	4,034	3,992	1,009	2,019	2,029	4,015	1,007
Ti ⁴⁺	0,273	0,285	0,000	0,000	0,000	0,101	0,099	0,000	0,036	0,002	0,026	0,000
Fe ²⁺	0,220	0,217	0,045	0,044	0,060	0,203	0,243	0,048	0,100	0,122	0,254	0,088
Mn ²⁺	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,001	0,008	0,010	0,024	0,005
Mg ²⁺	8,263	8,270	1,942	1,932	1,938	8,523	8,569	1,933	4,780	4,802	8,600	1,887
H ⁺	1,680	1,435				1,460	1,455		1,121	1,044	0,978	
F ⁻	0,320	0,565				0,540	0,545		0,879	0,956	1,022	
O ²⁻	17,680	17,435				17,460	17,455		9,121	9,044		
catsum	12,744	12,743	2,994	2,988	3,000	12,865	12,908	2,991	6,945	6,969		2,987
ansum	18	18	4	4	4	18	18	4	10	10	18	4
XF	16	29	-	-	-	27	28	-	44	48	51	-

* Determined from stoichiometry

b)

	BD319 Spl*	Mod Spl	Mod Spl	Mal Spl	Mal Spl	Cud Spl
TiO ₂	0,00	0,01	0,03	0,03	0,00	0,04
Al ₂ O ₃	70,60	66,63	55,80	62,48	57,65	68,90
Cr ₂ O ₃	na	0,01	0,25	0,04	0,04	0,36
V ₂ O ₃	na	0,03	0,02	0,02	0,05	0,05
Fe ₂ O ₃	0,67	1,34	0,60	0,00	0,00	1,30
FeO	2,06	1,53	0,18	2,62	1,69	1,35
MnO	0,05	0,09	0,03	0,09	0,04	0,00
MgO	26,74	22,16	3,63	12,28	4,26	26,91
ZnO	0,30	7,32	37,48	21,82	35,21	0,09
total	100,43	99,12	98,02	98,86	98,37	99,00
B-site						
Al	1,988	1,973	1,979	2,008	2,011	1,967
Cr	na	0,000	0,006	0,001	0,001	0,007
Fe ³⁺	0,012	0,025	0,014	0,000	0,000	0,024
Fe ²⁺	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001
V ³⁺	na	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001
subtotal	2,000	2,000	2,000	2,011	2,013	2,000
A-site						
Mg	0,952	0,830	0,163	0,499	0,188	0,972
Fe ²⁺	0,041	0,032	0,003	0,059	0,042	0,026
Mn ²⁺	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,000
Zn ²⁺	0,005	0,136	0,833	0,439	0,769	0,002
Ti ⁴⁺	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001
subtotat	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
ansum	4	4	4	4	4	4

vážně na plochách foliace), vzácněji chlorit, tremolit a Zn-spinel. K akcesorickým minerálům náleží apatit, vzácněji sfalerit, fluorit, ilmenit, výjimečně zirkon a baddeleyit. Retrogradní fázi reprezentuje serpentin.

Vzorek z Malenic u Volyně pochází z opuštěného lomku na vrchu Bethán asi 1 km S od obce. Jde o kalcitický mramor bohatý klinohumitem, s vedlejším zastoupením forsteritu, Zn-spinelu a diopsidu. Lokálně se vyskytuje flogopit a chlorit. Z akcesorií je hojnější pouze apatit, vzácný je Mg-ilmenit, sfalerit, zirkon, baddeleyit a arzenopyrit.

4. Metodika práce

Analýzy chemického složení zirkonolitu, baddeleyitu, zirkonu, klinohumitu a forsteritu (spinely, chondroit a ilmenit z Modlenic, Cudrovic a Malenic) byly provedeny na elektronové mikrosondě CAMEXA SX100 ve vlnově disperzním módu. Minerály byly analyzovány při urychlovacím napětí 15 kV. Proud a průměr svazku pro Zr-fáze byly: 80 nA a <1 μm pro zirkonolit, 20 nA a <1 μm pro baddeleyit a zirkon. Hlavní prvky byly načítány na 10–20 s, vedlejší na 30–60 s, Pb na 200 s. Pro Zr-fáze byly použity následující standardy: Zr, Si - zirkon, Hf - HfO₂, Ti - titanit, Nb - columbit, Ta - Ta₂O₅, Th - ThO₂, U - U, Y - YAG, La - LaB₆, Ce - CeAl₂, Pr - PrF₃, Nd - NdF₃, Sm - SmF₃, Fe, Ca - andradit, Mn - rhodonit, Pb - PbSe, W - W, Mg - MgAl₂O₄, Al - sanidin, P - fluorapatit, F - topaz.

Silikáty byly analyzovány při proudu 10 nA a průměru svazku 5 μm. Použité standardy pro silikáty: Si, Al, K - sanidin, Fe, Ca - andradit, Mg - forsterit, Mn - rhodonit, Na - albit, Ti - Ti-hornblend, Cr - chromit, P - apatit, F - topaz, Cl - vanadinit. Obsahy prvků byly přepočteny PAP korekcí (POUCHOU a PICHOU 1985). Analýzy ostatních minerálů (označené v tabulkách 1 a 3 * u čísla analýzy) byly pořízeny energiově disperzním analyzátozem v České geologické službě, Praha.

Analýzy zirkonolitu byly přepočtené na 7 O. Veškeré Fe bylo uvažováno jako Fe²⁺, ačkoli v zirkonolitu může být přítomno Fe²⁺ i Fe³⁺ v závislosti na oxidačně-redukčních podmínkách (WILLIAMS a GIERÉ 1996).

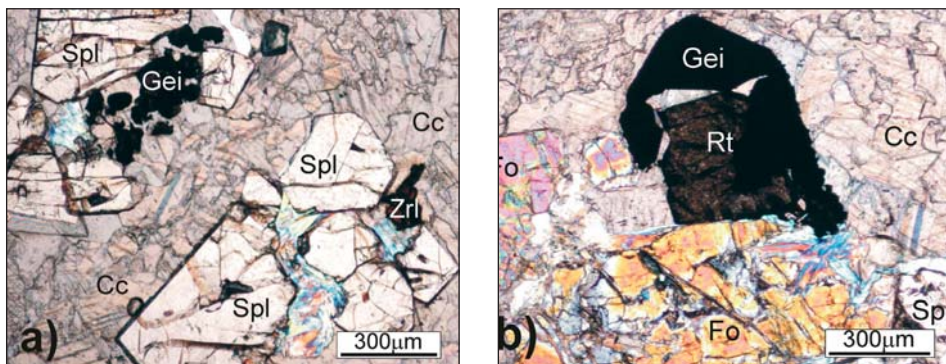
Rentgenová prášková difrakce zirkonolitu byla provedena na difraktografu Philips X'pert, (uspořádání Bragg-Brantano, záření Cu Kα, sekundární grafitový monochromátor, rozsah měření 3–65° (2Θ) za použití následujících podmínek: step scanning - krok 0,05° (2Θ), čas měření 5 s, napětí 40 kV, proud 10 mA.

5. Minerální asociace a chemické složení studovaných fází

5. 1. Zirkonolit

Zirkonolit je akcesorický minerál, zastížený ve výbrusech v množství menším než 0,5 obj. %. Tomu odpovídá i kontrolní měření kusových vzorků horniny přenosným gama spektrometrem s výslednými hodnotami obsahů U a Th na úrovni pozadí. Minerál tvoří nápadná, pseudohexagonální, tabulkovitá, jasně hnědá, ve výbruse poloprůsvitná zrna a agregáty od 20 μm do 0,5 mm (Velké Hydčice) (Obr. 2a) nebo prismatický krystal 0,4 mm dlouhý (Rábi). Obvykle vzniká při hranici zrn, nejčastěji kalcitu a dolomitu, případně i chloritu a forsteritu. Zirkonolit z Cudrovic byl zjištěn dosud jen jako jediné zrna velikosti 30 μm v kalcitu v asociaci s forsteritem, spinelem, hydroxylklinohumitem (X_F = 27–31) a Mg-ilmenitem (X_{Mg} ~ 36).

Zirkonolit je v BSE obraze výrazně zonální (Obr. 3a, b), v centrech krystalů se většinou jedná o složitou nepravidelně skvrnitou zonálnost, při okraji krystalů je lokálně patrná růstová oscilační zonálnost. Zonálnost je způsobená variabilním obsahem zejména U



Obr. 2. Mikrofotografie klinohumit-spinel-forsteritových mramorů v procházejících světle; (a) Drobné agregáty zirkonolitu (Zrl) a geikielitu (Gei) v blízkosti krystalů spinelu (Spl) v kalcitickém mramoru (Cc), lokalita Velké Hydčice; (b) Vztah geikielitu (Gei) k rutilu (Rt) v kalcitickém mramoru (Cc) s forsteritem (Fo) a spinelem (Spl), lokalita Rabi.

Fig. 2. Thin section microphotography of clinohumit-spinel-forsterite marbles. Small aggregates of zirconolite (Zrl) and geikielite (Gei) near spinel (Spl) crystal in calcite marble (Cc); Geikielite (Gei) and rutile (Rt) in calcite marble (Cc) with forsterite (Fo) and spinel (Spl), locality Rabi.

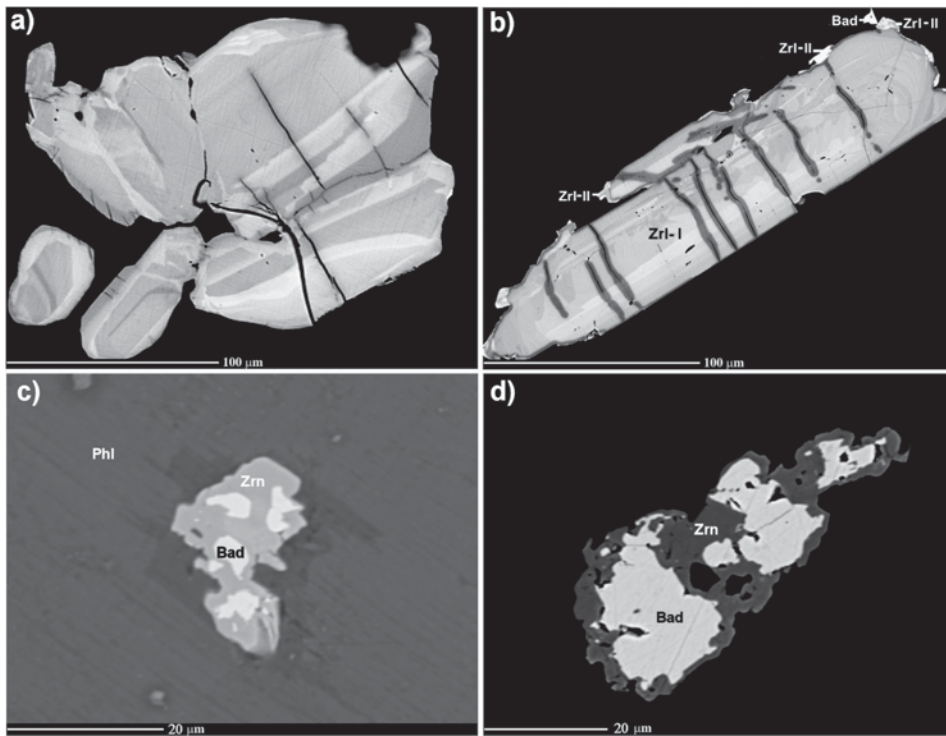
a Th. Na zirkonolitu z Rabi jsou kolmo k nejdělsí ose zrna zjevné alterační zóny a lokálně při okraji zrna je původní zrno zirkonolitu I obrůstáno mladším, v BSE obraze výrazně jasnějším, zirkonolitem II (Obr. 3b).

Vybrané mikrosondové analýzy zirkonolitu jsou uvedené v tabulce 2. Chemické složení zirkonolitu z Rabi a Velkých Hydčic se vyznačuje zvýšeným obsahem U (2,00–7,49 hm. % UO_2 ; 0,03–0,11 apfu U) a Th (0,96–3,17 hm. % ThO_2 ; 0,01–0,05 apfu Th) v pozici A. Obsah dalších prvků (Y a REE) vstupujících do pozice A je nevýznamný. Vstup Ca, U+Th a REE+Y do pozice A je znázorněn na obr. 4. Obsah Y je maximálně 0,15 hm. % Y_2O_3 . Prvky skupiny vzácných zemin jsou pod mezí detekce EMP. V pozici B je téměř výhradně Zr, obsah Hf je nízký (0,57–1,03 hm. % HfO_2 ; 0,01–0,02 apfu Hf). V pozici C je 1,70–1,83 apfu Ti. Z dalších prvků zde vstupuje zejména Fe (0,86–2,76 hm. % FeO; 0,04–0,15 apfu Fe), dále je přítomen v malém množství Mg (0,27–0,62 hm. % MgO; 0,03–0,06 apfu Mg), Al (0,55–0,83 hm. % Al_2O_3 ; 0,04–0,06 apfu Al) a Nb (do 1,68 hm. % Nb_2O_5 ; do 0,05 apfu Nb). Obsah Ta je velice nízký do 0,12 hm. % Ta_2O_5 . Z ostatních analyzovaných prvků je nad mezí detekce EMP ještě W (do 0,41 hm. % WO_3).

Mladší zirkonolit II, vykazuje ve srovnání se starším zirkonolitem, který obrůstá, výrazně vyšší obsah U (7,87–14,56 hm. % UO_2 ; 0,12–0,23 apfu U) a vyšší i obsah Th (3,10–5,51 hm. % ThO_2 ; 0,05–0,09 apfu Th), Fe (2,17–4,05 hm. % FeO; 0,12–0,23 apfu Fe), Mg (0,73–1,32 hm. % MgO; 0,07–0,14 apfu Mg) a Nb (1,78–2,18 hm. % Nb_2O_5 ; 0,05–0,07 apfu Nb). Složení zirkonolitu z lokality Cudrovice spadá dobře do pole složení zirkonolitu II. Hlavní změny v chemickém složení zirkonolitu lze dobře popsat pomocí substituce $A(U, Th)^{4+}_1 C(Fe, Mg)^{2+}_1 ACa^{2+}_{-1} CTi^{4+}_{-1}$.

Všechny analýzy jsou dobře stechiometrické. Průměrný obsah kationů (x) v jednotlivých pozicích a jejich směrodatná odchylka (s_x) je následující: pozice A $x = 1,038$; $s_x = 0,034$; pozice B $x = 1,004$; $s_x = 0,025$; pozice C $x = 1,999$; $s_x = 0,032$. Velké množství publikovaných analýz zirkonolitů je značně nestechiometrických (WILLIAMS a GIERÉ 1996).

V důsledku vysokého obsahu U a Th je zirkonolit z této lokality zcela metamiktický, jak prokázala rentgenová prášková difrakce separovaného minerálu ze vzorku z Velkých Hydčic. Většina přírodních zirkonolitů je metamiktických, již malé množství aktinoidů vede k jeho alespoň částečné metamiktizaci (della VENTURA et al. 2000). Vzhledem k vysokému obsahu U a Th, je v zirkonolitu i poměrně vysoký obsah radiogenního Pb (až 0,69



Obr. 3. Mikrofotografie klinohumit-spinel-forsteritových mramorů v BSE obraze; (a) Agregát zrn zirkonolitu ve vzorku z Velkých Hydčic; (b) Sloupcovité zrnو částečně alterovaného zirkonolitu (ZrI) v kalcitu (Cc) z mramoru od Rabí; (c) baddeleyit v zirkonu z lokality Modlenice; (d) baddeleyit v zirkonu z lokality Malenice.

Fig. 3. BSE images of clinomumite-spinel-forsterite marbles. (a) Aggregate of the zirconolite grains from Velké Hydčice; (b) Prismatic crystal of partly altered zirconolite (ZrI) enclosed in calcite (Cc) from Rabí; (c) Baddeleyite inclusions in zircon from Modlenice; (d) Baddeleyite in zircon from Malenice.

hm.% PbO), a proto mohly být analýzy zirkonolitu využity pro stanovení stáří (CHIME datování elektronovou mikrosondou). Zirkonolit z mramoru od Velkých Hydčic poskytl stáří 337 ± 18 Ma (95% interval spolehlivosti pro soubor 8 analýz) a zirkonolit I z mramoru od Rabí byl datován na 340 ± 14 Ma (95% interval spolehlivosti pro soubor 9 analýz). Z grafu Th^* versus Pb (Obr. 5) je patrné, že analýzy zirkonolitu od Velkých Hydčic i analýzy zirkonolitu I od Rabí leží ideálně na jedné isochroně a poskytují tedy totožné stáří, které bylo spočteno na 339 ± 10 Ma. Lemy zirkonolitu II obrůstající zirkonolit I na vzorku mramoru od Rabí poskytují nižší stáří 325 ± 24 Ma, avšak s výrazně větší chybou. V grafu Th^* versus Pb tyto analýzy neleží ideálně na jedné přímce, což může poukazovat na narušení rovnováhy Th-U-Pb.

5. 2. Baddeleyit

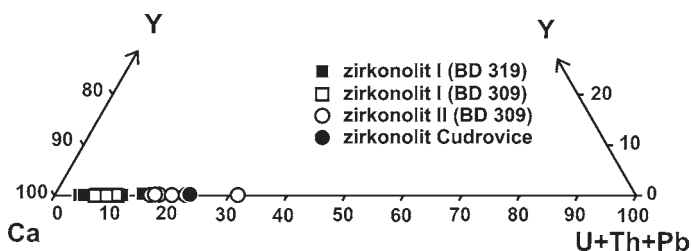
Vzácný akcesorický baddeleyit byl zjištěn v klinohumit-spinelovém mramoru od Rabí a výjimečně též v dolomit-kalcitickém mramoru v Modlenicích. Relativně častý je v Malenicích. V mramoru od Rabí tvoří vzácná drobná izometrická zrna do $15 \mu\text{m}$ v klinohumitu. Dále byly nalezené drobné inkluze (relikty?) baddeleyitu (do $5 \mu\text{m}$) uzavírané v zirkonech ve forsteritu a vzácně byl baddeleyit nalezen v kalcitu v bezprostřední blízkosti zirkonolitu (obr. 3b). V mramoru od Modlenic tvoří v kalcitu a flogopitu ojedinělá zrna

Tabulka 2. Chemické složení zirkonolitu, baddeleyitu a zirkonu. Mikrosondové analýzy zirkonolitu jsou přečtené na 7O, baddeleyitu na 2O a zirkonu na 4O. Lokality: BD309 – Rábí, BD319 – Velké Hydčice, Cud – Cudrovice, Mod – Modlenice.

Table 2. Chemical composition of zirconolite, baddeleyite and zircon. Microprobe analysis of zirconolite are calculated on 7O, baddeleyite on 2O and zircon on 4O. Localities: BD309 – Rábí, BD319 – Velké Hydčice, Cud – Cudrovice, Mod – Modlenice.

	BD319	BD319	BD309	BD309	BD309	BD309	Cud	BD309	BD309	Mod	Mod	BD309	BD309	Mod	Mod	Mod
	ZrI	ZrI	Zr-I	Zr-I	Zr-I	Zr-I	ZrI	Bad	Bad	Bad	Bad	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn
WO ₃	na	na	na	na	na	na	0,69									
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	na	0,03	0,02	na	na	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	1,44	0,78	0,98	1,07	1,81	1,90	2,09	0,00	0,00	na	na	0,00	0,00	na	na	na
Ta ₂ O ₅	0,04	0,00	0,06	0,06	0,23	0,15	0,38	0,00	0,00	na	na					
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	na	0,00	0,00	na	na	32,48	32,35	32,20	32,71	32,40
ZrO ₂	33,91	32,64	32,50	33,39	27,99	30,79	29,94	96,20	95,97	97,07	97,63	64,90	66,07	62,34	65,40	65,09
HfO ₂	1,03	0,95	0,92	0,96	0,52	0,73	0,63	2,34	2,60	2,25	1,96	1,29	1,07	1,30	1,45	1,46
TiO ₂	39,72	38,42	37,91	39,22	29,22	34,51	31,13	0,25	0,59	0,00	0,00	0,02	0,00	na	na	na
ThO ₂	1,02	1,95	2,09	1,08	5,51	3,37	4,61	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	2,69	0,02	0,42
UO ₂	2,00	4,41	5,70	4,49	14,56	8,49	9,97	0,00	0,06	na	na	0,08	0,00	0,52	0,05	0,15
Al ₂ O ₃	0,74	0,77	0,81	0,81	0,66	0,77	0,63	0,02	0,00	na	na	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
Y ₂ O ₃	0,06	0,05	0,00	0,00	0,04	0,04	na	0,00	0,00	na	na	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	na	na					
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	na	na					
Pr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	na	na					
Nd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	na	na					
Sm ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	na	na					
Yb ₂ O ₃												na	na	0,02	0,04	0,01
Sc ₂ O ₃												0,00	0,00	0,03	0,01	0,00
CaO	15,24	14,39	14,01	14,68	9,49	12,25	10,78	0,10	0,03	na	na					
MgO	0,29	0,50	0,58	0,38	1,32	0,74	0,00	0,00	0,00	na	na					
FeO	1,24	1,29	1,59	1,35	3,96	2,51	2,31	0,13	0,11	0,04	0,07	0,09	0,11	0,03	0,03	0,02
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,04	0,05	0,00	0,00	na	na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
PbO	0,10	0,23	0,29	0,22	0,69	0,46	0,45	0,00	0,00	na	na	na	na	0,00	0,00	0,00
Total	97,00	96,86	97,68	97,94	96,80	97,38	93,69	99,17	99,43	99,36	99,73	98,91	99,69	99,17	99,72	99,62

	BD319	BD319	BD309	BD309	BD309	BD309	Cud	BD309	BD309	Mod	Mod	BD309	BD309	Mod	Mod	Mod
	ZrI	ZrI	Zr-I	Zr-I	Zr-I	Zr-I	ZrI	Bad	Bad	Bad	Bad	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn	Zrn
P ⁵⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	na	0,001	0,001	na	na	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Si ⁴⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	na	0,000	0,000	na	na	1,006	0,996	1,010	1,005	1,001
Zr ⁴⁺	1,001	0,989	0,985	0,993	0,957	0,975	1,014	0,979	0,974	0,986	0,987	0,980	0,992	0,954	0,980	0,981
Hf ⁴⁺	0,018	0,017	0,016	0,017	0,010	0,014	0,012	0,014	0,016	0,013	0,012	0,011	0,009	0,012	0,013	0,013
Sc ³⁺												0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
subtotal	1,019	1,006	1,001	1,010	0,967	0,989	1,026									
U ⁴⁺	0,027	0,061	0,079	0,061	0,227	0,123	0,154	0,000	0,001	na	na	0,001	0,000	0,004	0,000	0,001
Th ⁴⁺	0,014	0,028	0,030	0,015	0,088	0,050	0,073	0,000	0,000	0	0	0,000	0,000	0,019	0,000	0,003
Y ³⁺	0,002	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001	na	0,000	0,000	na	na	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ²⁺	0,989	0,959	0,933	0,959	0,713	0,852	0,802	0,002	0,001	na	na					
Pb ²⁺	0,002	0,004	0,005	0,004	0,013	0,008	0,008	0,000	0,000	na	na	na	na	0,000	0,000	0,000
subtotal	1,034	1,054	1,047	1,039	1,042	1,034	1,037									
W ⁶⁺	na	na	na	na	na	na	0,012									
Nb ⁵⁺	0,039	0,022	0,028	0,030	0,057	0,056	0,066	0,000	0,000	na	na	0,000	0,000	na	na	na
Ta ⁵⁺	0,001	0,000	0,001	0,001	0,004	0,003	0,007	0,000	0,000	na	na					
Ti ⁴⁺	1,809	1,796	1,772	1,799	1,542	1,685	1,625	0,004	0,009	0	0	0,000	0,000	na	na	na
Al ³⁺	0,053	0,056	0,059	0,058	0,055	0,059	0,052	0,001	0,000	na	na	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
Fe ²⁺	0,063	0,067	0,083	0,069	0,232	0,136	0,134	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	0,001	0,001
Mg ²⁺	0,026	0,046	0,054	0,035	0,138	0,072	0,000	0,000	0,000	na	na					
Mn ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,002	0,003	0,000	0,000	na	na	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
subtotal	1,991	1,987	1,997	1,992	2,043	2,013	1,899									
catsum	4,043	4,047	4,045	4,040	4,055	4,036	3,962	1,002	1,001	1,000	1,001	2,001	2,001	2,001	2,001	2,001
ansum	7	7	7	7	7	7	7	2	2	2	2	4	4	4	4	4



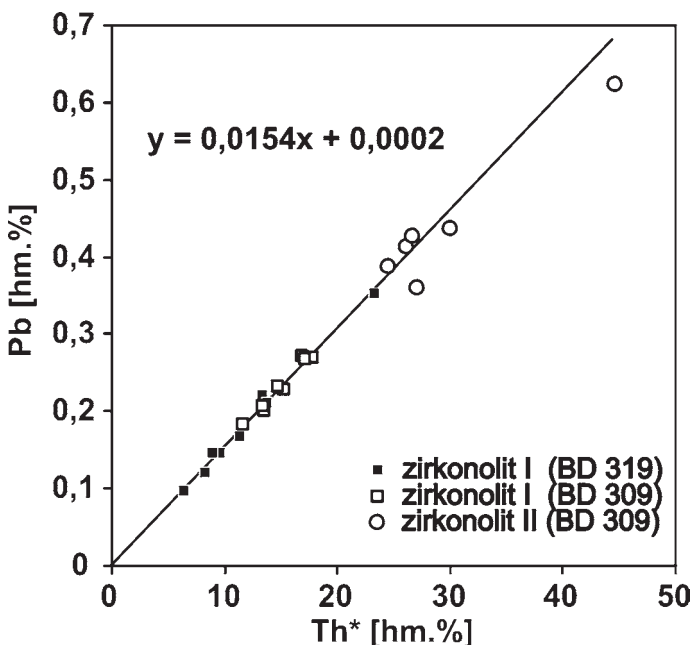
Obr. 4. Obsazení pozice A (apfu) v zirkonolitu.
Fig. 4. Occupation of the A-site (apfu) in the zirconolite.

velikosti jen několik μm , srůstající ojediněle se zirkonem (Obr. 3c). Součástí komplikované minerální asociace je převážně chondrodit ($X_F = 40-48$), dále tremolit a chlorit, vzácněji Zn-spinel (lokálně srůstá s gahnitem; $X_{Zn} = 30-77$) a ilmenit. Srůsty zirkonu a baddeleyitu o velikosti do $\sim 50 \mu\text{m}$ (Obr. 3d) jsou ve vzorku z Malenic. Součástí asociace je kalcit, flogopit, diopsid a hydroxylklinohumit-klinohumit ($X_F = 27-51$).

Baddeleyit ve všech vzorcích má jednoduché chemické složení; vedle malého podílu Hf (2,0-2,9 hm.% HfO_2) je obsažen jen Ti ($\leq 1,03$ hm.%), Fe ($\leq 0,17$ hm.% FeO) a Th ($\leq 0,07$ hm.% ThO_2), zatímco ostatní prvky (U, Y, Yb, Sc, Nb), jsou většinou na hranici nebo pod mezí detekce EMP. Složení a minerální asociace baddeleyitu jsou podobné jeho výskytům v moravském moldanubiku. Chemické složení baddeleyitu je uvedeno v tabulce 2.

5. 3. Zirkon

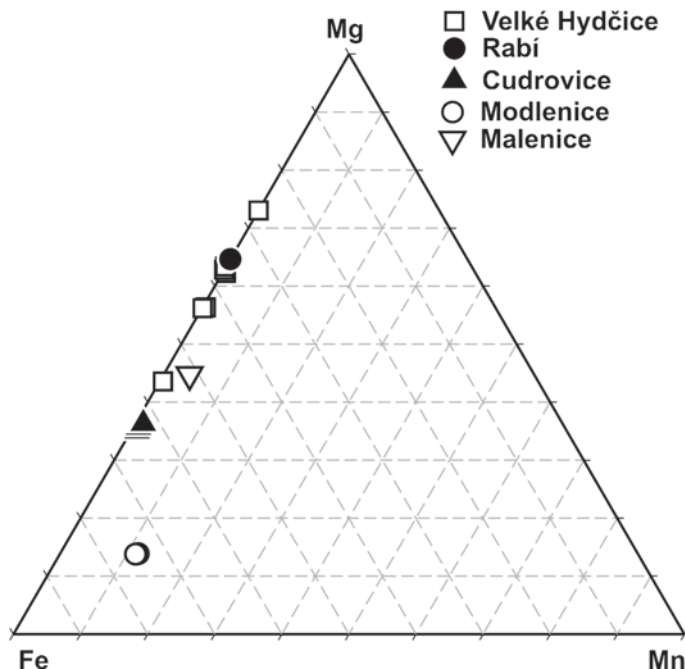
Zirkon je poměrně běžnou akcesorií ve většině vzorků. Obvykle tvoří izometrická zrna velká 20-30 μm , ojediněle až 80 μm , uzavíraná nejčastěji ve forsteritu případně v chloritu v okolí forsteritu. Zrna vykazují v BSE obraze slabou růstovou zonálnost. Analyzované však byly pouze zirkony z mramorů od Rabí, Modlenic a Malenic (tabulka 2), vždy v koexistenci s baddeleyitem. Studovaný zirkon je chemicky čistý, pouze s malým podílem Hf (~ 1 hm.% HfO_2). Ve všech vzorcích má ve srovnání s koexistujícím baddeleyitem mírně nižší obsah Hf.



Obr. 5. Graf Th^* versus Pb pro analýzy zirkonolitu z Rabí (BD 309) a Velkých Hydčic (BD 319). Isochrona s rovnicí je vynesena pouze pro zirkonolit I. Th^* odpovídá teoretickému obsahu Th, které by vyprodukovalo naměřený obsah Pb v zirkonolitu.

Fig. 5. Th^* versus Pb plot of the zirconolite from Rabí (BD 309) and Velké Hydčice (BD 319). The isochrone with equation is plotted only for zirconolite I. Th^* equals to the theoretical Th content which would produced the measured Pb for the calculated age in the zirconolite.

Obr. 6. Diagram
Mg-Fe-Mn (apfu)
v geikielitu-ilmenitu.
Fig. 6. Mg-Fe-Mn plot
(apfu) of geikielite-
ilmenite.



5. 4. Geikielit-ilmenit

Ilmenitová fáze obsahující převážně okolo 60 mol. % geikielitu a 40 % ilmenitu (Obr. 6) je ve studovaných vzorcích z Velkých Hydčic a Rábí běžnou akcesorií, minerál tvoří obvykle nepravidelná zrna, avšak agregáty v nerozpustném zbytku po separaci v HCl obsahují částečně dobře omezené, poněkud zaoblené čočkovité krystaly. Vlivem obsahu Fe je geikielit ve výbrusech opakní, příp. jen slabě červeně prosvítá na velmi tenkých hranách (Obr. 2b, c).

Některá zrna mají mírnou převahu Fe a odpovídají Mg-ilmenitu. V mramoru u Cudrovice obsahuje ilmenit 36 mol. % geikielitové složky, v Malenicích je obsah geikielitové složky 42 %, a dále je zastoupeno 5 % ecandrewsitové a 2 % pyrofanitové složky. V Modlenicích má ilmenit ve srovnání s jinými lokalitami neobvykle vysoký obsah Mn (11 mol. % pyrofanitové složky) při nízkém podílu geikielitové složky (14 mol. %). Chemické složení geikielitu z různých lokalit je uvedeno v tabulce 3.

6. Diskuse a závěry

Akcesorické minerály se zvýšeným obsahem Zr, Th, Ti, U a REE byly v minulosti popsány z několika lokalit mramorů v moldanubiku. Asociaci rutil + geikielit + ryzí antimon + zirkelit (patrně jde spíše o zirkonolit ?) + wolframový stibiobetafit v dolomitickém mramoru ze Studnic u Nového Města na Moravě uvádějí NOVÁK (1988) a NOVÁK a ŠREIN (1997). Betafit (resp. pyrochlor ?) v mramoru s molybdenitem od Bližné v jižních Čechách popsali DRÁBEK *et al.* (1999). Poměrně vzácné výskyty geikielitu byly již dříve zjištěny v některých mramorech moldanubika na Českomoravské vrchovině (HOUZAR 1988, HOUZAR a NOVÁK 2001). Vedle již popsaných lokalit novější výzkum ukázal, že vedle geikielitu (někdy v asociaci s rutilem) je v nich častou akcesorií spíše Mg-ilmenit (~ 25 % geikielitové složky). Geikielit-ilmenit (obsah Mn a jiných elementů je jen mírně nad hranici

Tabulka 3. Chemické složení geikielitu-ilmenitu z mramorů. Analýzy jsou přepočtené na 3 aniony. Lokality: BD319 – Velké Hydčice, BD309 – Rabí, Cud – Cudrovice, Mod – Modlenice.

Table 3. Chemical composition of geikielite-ilmenite from marbles. The analyses were recalculated on 3 anions. Localities: BD319 – Velké Hydčice, BD309 – Rabí, Cud – Cudrovice, Mod – Modlenice.

Vzorek č.	BD319*	BD319*	BD319*	BD319*	BD309*	Cud	Cud	Cud	Cud	Mod	Mod
Nb ₂ O ₅	na	na	na	na	na	0,00	0,00	0,06	0,04	0,06	0,03
SiO ₂	0,26	0,15	0,25	0,26	0,26	na	na	na	na	na	na
TiO ₂	59,31	61,21	60,83	57,56	61,05	56,20	56,14	57,59	57,30	53,87	53,58
V ₂ O ₃	na	na	na	na	na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,05
MgO	16,77	19,14	19,45	12,56	19,83	10,34	10,35	10,03	10,23	3,72	3,69
MnO	0,06	0,23	0,00	0,25	0,11	0,38	0,40	0,42	0,45	5,43	5,38
FeO	23,24	20,29	20,22	28,75	19,33	33,51	33,08	32,39	32,18	35,64	35,75
total	99,64	101,01	100,76	99,38	100,58	100,44	99,98	100,50	100,23	98,91	98,53
Nb ⁵⁺	na	na	na	na	na	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000
Si ⁴⁺	0,006	0,003	0,005	0,006	0,006	na	na	na	na	na	na
Ti ⁴⁺	0,997	1,000	0,995	0,998	0,997	0,988	0,990	1,007	1,004	1,002	1,002
V ³⁺	na	na	na	na	na	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001
Mg ²⁺	0,559	0,620	0,631	0,432	0,642	0,360	0,362	0,348	0,355	0,137	0,137
Mn ²⁺	0,001	0,004	0,000	0,005	0,002	0,008	0,008	0,008	0,009	0,114	0,113
Fe ²⁺	0,434	0,369	0,368	0,555	0,351	0,655	0,649	0,630	0,627	0,738	0,744
catsum	1,997	1,996	1,999	1,996	1,997	2,012	2,010	1,993	1,995	1,995	1,997

detekce) se vyskytuje především v úzké asociaci se spinelem ve forsteritových mramorech. Baddeleyit byl zjištěn v chondroitových mramorech u Třebíče (Tasov – v asociaci Cal+Dol+Cho+Spl+Chl+Cl; Krahulov a Sokolí, v obou těchto výskytech s forsteritem, klinohumitem, spinelem a geikielitem-ilmenitem). U Krahulova je také v asociaci s baddeleyitem relativně častý i zirkonolit (nepublikovaná data S. Houzara). Vzácný akcesorický zirkon z flogopit-forsteritového mramoru v Číchově u Třebíče obsahoval 1,44 hm.% UO₂, inkluze v něm 44 hm.% UO₂ a 12,3 hm.% ThO₂ (HOUZAR 2004).

K těmto výskytům se nyní řadí i nález zirkonolitu, baddeleyitu a geikielitu-ilmenitu v klinohumit-spinel-forsteritových mramorech z pásma Horažďovice-Sušice a z širšího okolí Prachatic. Uvedené příklady zahrnují lokality v poměrně kontrastních dílčích pestrých jednotkách (HOUZAR a NOVÁK 2001), což nepodporuje jednoduchou korelaci těchto výskytů s určitým typem pestré jednotky.

Ve spinel-forsteritových mramorech od Horažďovic je překvapivá poměrně složitá distribuce titanu – případně i mezi čtyři až pět minerálů (rutil, geikielit, titanit, zirkonolit, klinohumit): rutil tvoří zrna až 0,5 mm, železnatý geikielit dosahuje podobnou velikost, vzácněji se vyskytne nepravidelně omezený titanit a menší část Ti připadá na zirkonolit a klinohumit. Naopak v klinohumitem bohatších varietách spinel-forsteritových mramorů na jiných studovaných lokalitách, např. na záp. Moravě, bývají reakcemi samostatné Ti-fáze často zcela vyčerpány a Ti je vázán pouze na klinohumit; Ti přednostně vstupuje do humitových minerálů (srovnej JONES et al. 1969, EHLERS a HOINKES 1987). Klinohumit z okolí Horažďovic se vyznačuje převahou OH nad F. I při známých problémech s precizním stanovením F v minerálech humitové skupiny, je zřejmé, že v našich vzorcích jde téměř vždy o hydroxylklinohumit, mírnou převahu OH nad F má i chondroit z Modletic. Klinohumit z Rabí má ve srovnání s jinými studovanými klinohumity mramorů relativně vysoký obsah Ti (~3,5 hm.% TiO₂), což je v souladu s nízkým poměrem F/OH, a odpovídá známé substituci TiO₂Mg₁F₂ (RICE 1980, EVANS a TROMMSDORFF 1983).

Obsah U (až 14,56 hm.% UO₂; 0,23 apfu U) v zirkonolitu z těchto mramorů patří k nejvyšším ve světě. Vyšší obsah U je popsán pouze ze zirkonolitu z dolomitických mramorů v oblasti Adamello (až 23,98 hm.% UO₂; 0,38 apfu U) a srovnatelný obsah U je

v zirkonolitu z náplavů na Srí Lance – provincie Sabaragamuwa (14,31 hm.% UO_2 ; 0,21 apfu U) (BLAKE a SMITH 1913, WILLIAMS a GIERÉ 1996).

Minerální asociace studovaných vzorků spinel-forsteritových mramorů (\pm klinohumit) dobře odpovídají HT/LP prográdní metamorfóze M2 charakterizované NOVÁKEM (1989) v sv. části moldanubika. Stáří krystalizace hornin středočeského plutonického komplexu se uvádí přibližně v rozmezí 355–335 Ma, přičemž granitoidy jižní části komplexu jsou ve srovnání se severnějšími mladší (346–343 Ma) a nejmladší jsou melanogranity až křemenné syenity Čertova břemene (cca 336 Ma) (HOLUB et al. 1997, JANOUŠEK a GERDES 2003). Získané stáří zirkonolitu 339 ± 10 Ma je s těmito daty v dobrém souladu. V případě zirkonolitu II je z grafu Th* versus Pb (Obr. 5) zřejmé, že jeho analýzy neleží ideálně na jedné přímce, což může poukazovat na narušení rovnováhy Th–U–Pb. Získané stáří zirkonolitu II 325 ± 24 Ma nemusí tedy dokládat mladší událost, během níž zirkonolit II krystalizoval.

Zůstává otevřená možnost, že alespoň v některých případech mohly zirkonolit a baddeleyit vzniknout díky přínosu z okolních mladších intruzivních hornin, snad podobně, jak to popsali např. GIERÉ a WILLIAMS (1992) a GIERÉ (1996) pro kontaktní aureolu masivu ADAMELLO a TROPPER et al. (2006) pro výskyt zirkonolitu ve Štýrsku, tj. infiltrací fluid podél lokalizovaných trhlin. Pásmo mramorů Horažďovice-Sušice je po celé délce na jv. straně lemované apofýzou amfibol-biotitického granodioritu (červenský typ) (Obr. 1). Samotná tělesa mramorů pronikají četné drobné žíly aplitických granitů nebo leukogranitů (MALECHA et al. 1960). Podobné žíly pronikají často i studovanými malými tělesy mramorů na Prachaticku i na západní Moravě. Minerální asociace s minerály humitové skupiny a spinelem nejsou vázány na přímé kontakty těchto žil, vznikly však nepochybně v podmínkách vyšší aktivity H_2O ve fluidech. Mají někdy tvar nepravidelných hnízd, výjimečně až žil, o mocnosti jen několik cm. Vyskytují se poblíž kontaktů mramorů s migmatity nebo v okolí vložek metapelitů v těchto mramorech, tedy v místech, kde rozdílná kompetentnost hornin umožnila snadnější infiltraci fluid. Asociace mramorů s klinohumitem, příp. chondroditem, vázané na metamorfózu M2 na některých moravských lokalitách obsahují ve srovnání s okolními mramory kalcit s izotopicky lehčím O (HOUZAR a NOVÁK 2006). Proto může být obtížné vyloučit možnost přínosu příslušných prvků fluidy z okolních mladších intruziv.

Jinou možnost interpretace naznačují zvýšené akcesorické obsahy apatitu, rutilu a zirkonu ve vzorcích studovaných spinel-forsteritových mramorů. Slabě zvýšené obsahy Zr, U a Th by tak mohly souviset s příměsí těchto prvků v prachové frakci, přinášené z geochemicky vyvinutého zdroje do pánve, v níž se ukládaly vápence. Pro tento názor může svědčit rovněž zjištění NOVÁKA (1989), že asociace spinel+forsterit+klinohumit v dolomitických mramorech moravského moldanubika, obsahující geikielit a baddeleyit, vznikla bez přínosu komponent z externího zdroje. Ukazuje se, že v případě klinohumitových mramorů, vzniklých při regionální metamorfóze, je to poměrně častý případ (srov. např. SATISH-KUMAR et al. 2001). K řešení těchto alternativ bude potřeba získat další údaje, zejména z oblasti stabilních izotopů.

LITERATURA

- BAYLISS, P., MAZZI, F., MUNNO, R., WHITE, T. J., 1989: Mineral nomenclature: zirconolite. – *Mineral. Mag.*, 53, 565–569.
- BELLATRECCIA, F., DELLA VENTURA, G., WILLIAMS, C. T., LUMPKIN, G. R., SMITH, K. L., COLELLA, M., 2002: Non-metamict zirconolite polytypes from the feldspathoid-bearing alkali-syenitic ejecta of the Vico volcanic complex (Latium, Italy). – *Eur. J. Mineral.* 14, 809–820.
- BLAKE, G. S., SMITH, G. F. H., 1913: On varieties of zirkelite from Ceylon. – *Mineral. Mag.*, 16, 309–316.
- BULAKH, A. G., NESTEROV, A. R., WILLIAMS, C. T., 2006: Zirconolite, $CaZrTi_2O_7$, re-examined from its type lo-

- cality at Afrikanda, Kola Peninsula, Russia and some Synroc implications. – *N. Jb. Miner. Abh.*, 182, 2, 109–121.
- CRESSEY, G., 1986: Geikielite and perovskite in serpentine-brucite marble from Baltistan, Northern Areas (Kashmir), Pakistan. – *Mineral. Mag.*, 50, 345–346.
- DELLA VENTURA, G., BELLATRECCIA, F., WILLIAMS, C. T., 2000: Zirconolite with significant REEZrNb(Mn,Fe)O₂ from a xenolith of the Laacher see eruptive center, Eifel volcanic region, Germany. – *Canad. Mineralogist*, 38, 57–65.
- Drábek, M., Frýda, J., Janoušek, V., 1999: Regionally metamorphosed carbonatite-like marbles from the Varied Group, Moldanubian Unit, Bohemian Massif, Czech Republic, and their Mo–Th–Nb–REE mineralization. – In Stanley, C. J. (ed.): *Mineral Deposits: Processes to Processing*, Proceed. 5th SGA meeting and 10th IAGOD meeting 1999, London, 635–638.
- EHLERS, K., HOINKES, G., 1987: Titanian Chondrodite and Clinohumite in Marbles from the Ötztal Crystalline Basement. – *Mineral. Petrol.*, 36, 13–25.
- EVANS, B. W., TROMMSDORF, V., 1983: Fluorine hydroxyl titanian clinohumite in Alpine recrystallized garnet peridotite: compositional controls and petrologic significance. – *Amer. J. Sci.*, 293-A, 355–369.
- FERRY, J. M., 1996: Three novel isograds in metamorphosed siliceous dolomites from the Ballachulish aureole, Scotland. – *Amer. Mineralogist*, 81, 485–494.
- GIERÉ, R., 1987: Titanian clinohumite and geikielite in marbles from the Bergell contact aureole. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96(4), 496–502.
- GIERÉ, R., 1990: Quantification of element mobility at a tonalite/dolomite contact (Adamello massif, Provincia die Trento, Italy). – *Ph.D. Thesis*, ETH Zürich. 250 p.
- GIERÉ, R., 1996: Formation of rare-earth minerals in hydrothermal systems. In: Jones A. P., Wall, F., Williams, C. T. (eds.): *Rare Earth Minerals – Chemistry, origin and ore deposits.* – *Miner. Soc. Series*, Chapman & Hall Publ., 105–150.
- GIERÉ, R., WILLIAMS, C. T., 1992: REE-bearing minerals in a Ti-rich vein from Adamello contact aureole (Italy). – *Contr. Mineral. Petrol.*, 112, 83–100.
- GREW, E. S., ASAMI, M., MAKIMOTO, H. 1989: Preliminary petrological studies of the metamorphic rocks of the Eastern Sor Rondane Mountains. – *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Geosciences*, 3, 100–127.
- HOLUB, F. V., COCHERIE, A., ROSSI, P., 1997: Radiometric dating of granitic rocks from the Central Bohemian Plutonic Complex (Czech Republic): constraints on the chronology of thermal and tectonic events along the Moldanubian-Barrandian boundary. – *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A* 325, 1, 19–26.
- HOUZAR, S., 1988: Geikielit v dolomitických mramorech u Nové Vsi na západní Moravě. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.* 73, 219–220.
- HOUZAR, S., 2004: Metamorfované karbonátové horniny na jihovýchodním okraji Českého masivu. – *MS, Disertační doktorská práce, Ústav geologických věd Přírod. fak. Masarykovy univerzity v Brně*, 155 p.
- HOUZAR, S., NOVÁK, M., 2001: Mramory na jihovýchodním okraji Českého masivu (přehled výzkumů). – *Vlastivědný sborník Vysociny*, odd. věd přír., Jihlava, 15, 3–33.
- 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.
- CHLUPÁČ, I., 1992: The metamorphic palaeozoic of the „Islet zone“ as a possible link between the Barrandian and the Moldanubicum. – In: Kukul Z., (ed.) *Proc. 1st International Conf. on the Bohemian Massif*, Prague, 1988, 49–52.
- JANOUSEK, V., GERDES, A., 2003: Timing the magmatic activity within the Central Bohemian Pluton, Czech Republic: Conventional U–Pb ages for the Sázava and Tábora intrusions and their geotectonic significance. – *J. Czech geol. Soc.*, 48, 1–2, 70–71.
- JONES, N. W., RIBBE, D. H., GIBBS, G. V., 1969: Crystal chemistry of the humite minerals. – *Amer. Mineralogist*, 54, 1, 381–411.
- KATO, A., MATSUBARA, S., 1991: Geikielite, baddeleyite and zirconolite in dolomitic marble from the Neichi mine, Miyako City, Iwate Prefecture, Japan. – *Bulletin of the National Science Museum, Tokyo, Series C*, 17, 11–20.
- KODYM, O. ml., SUK, M., 1958: Přehled geologických a petrografických poměrů Blatenska a Strakonicka. – *Geol. Práce*, Bratislava, zošit 50, 71–121.
- MALECHA, A., SUK, M., VACHTL, J., 1960: Geologie a petrologie krystalinika mezi Sušicí a Horažďovicemi. – *Sbor. Ústř. Úst. Geol., Odd. geol.* 26, 531–583. Praha.
- NOVÁK, M., 1988: Petrologie metamorfovaných dolomitických hornin při severovýchodním okraji moldanubika. – *MS, Kandidátská disertační práce, Přírod.fak. Univerzity Karlovy, Praha.* 1–127.

- NOVÁK, M., 1989: Metamorfóza dolomitických hornin při severovýchodním okraji moldanubika. - *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.* 74, 7-51.
- NOVÁK, M., ŠREIN, V., 1997: Ryzí antimon v rutilu z dolomitického mramoru od Studnic u Nového Města na Moravě. - *Minerál*, 5, 4, 265-266.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F., 1985: „PAP“ procedure for improved quantitative microanalysis. - *Microbeam Analysis*, 20, 104-105.
- PURTSCHELLER, F., TESSADRI, R., 1985: Zirconolite and baddeleyite from metacarbonates of the Ötztal-Stubai complex (northern Tyrol, Austria). - *Mineral. Mag.*, 49, 523-529.
- RICE, J. M., 1980: Phase equilibria involving humite minerals in impure dolomitic limestones: Part I. Calculated stability of clinohumite. - *Contrib. Mineral. Petrology*, 71, 219-235.
- SATISH-KUMAR, M., WADA, H., SANTOSH, M., YOSHIDA, M., 2001: Fluid-rock history of granulite facies humite-marbles from Ambasamudram, southern India. - *J. metamorph. Geol.*, 19, 395-410.
- TROPPER, P., HARLOV, D., KRENN, E., FINGER, F., RHEDE, D., BERNHARD, F., 2006: 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.
- WHITE, T. J., SEGALL, R. L., HUTCHISON, J. L., BARRY, J. C., 1984: Polytropic behaviour of zirconolite. - *Proc. Roy. Soc. London, series A, Mathem. and Physical Sci.* 392, 343-358.
- 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.
- WISE, S. W., 1959: An occurrence of geikielite. - *Amer. Mineralogist*, 44, 879-882.

