ISSN 1211-8796

Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.
LXXXIX (2004): 55–66, 2004

AKCESORICKÉ Nb-Ta-Ti MINERÁLY Z PEGMATITU V URANOVÉM DOLE DRAHONÍN, STRÁŽECKÉ MOLDANUBIKUM

ACCESSORY Nb,Ta,Ti-OXIDE MINERALS FROM A PEGMATITE AT URANIUM MINE DRAHONÍN, STRÁŽEK MOLDANUBICUM

RADEK ŠKODA & MILAN NOVÁK

Abstract

Škoda, R., Novák, M. 2004: Akcesorické Nb-Ta-Ti minerály z pegmatitu v uranovém dole Drahonín, strážecké moldanubikum – Acta Musei Moraviae, Sci. geol., 89: 55–66, (with English summary).

Accessory Nb,Ta,Ti-oxide minerals from a pegmatite at uranium mine Drahonín, Strážek Moldanubicum

Zoned granitic pegmatite from uranium mine Drahonín, Strážek Moldanubicum with muskovite, biotite, tourmaline and sekaninaite contains accessory Y+REE, Nb, Ta, Ti-oxide minerals. They consist of fine-grained mixture of minerals of samarskite group, pyrochlore group, scheelite, uraninite, ixiolite and late Nb-Si-Ca-Y+REE phase associated with metamict zircon, monazite – (Ce), apatite and pyrite. Textural relations may represent: (i) complicated epitaxial intergrowths of the individual minerals or more likely (ii) products of subsolidus breakdown of original mineral with the formula (Ca, Fe, REE, Y, U, Th) (Ti, Nb, Ta, W) O_4 and structure related to scheelite (fergusonite). Geochemical evolution suggest higher degree of fractionation of minerals from Drahonín relative to minerals of aeschynite group from pegmatites in the Třebíč durbachite massif, equal degree as minerals of samarskite group from Vepice near Milevsko (Čertovo břemeno durbachite massif), but lower degree relative to complex (lepidolite-zinnwaldite) pegmatite at Kracovice near Třebíč.

Key words: samarskite group, pyrochlore group, scheelite, ixiolite, granitic pegmatite, Strážek Moldanubicum

Radek Škoda & Milan Novák, Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta MU, Brno, rskoda@sci.muni.cz

1. Úvod

Okolí obce Drahonín u Tišnova je známé mineralogicky zajímavými výskyty granitických pegmatitů. V uranovém dole Drahonín bylo během těžby odkryto několik pegmatitových těles. Mineralogické veřejnosti jsou známy především vzorky s krystalky bavenitu vyplňujícími dutiny po rozloženém berylu z pegmatitu na překopu DV-III nedaleko jámy č. 4 (Černý 1956a, Kruťa 1966, Sojka 1969). Další pegmatity byly popsány z polí v okolí Drahonína: berylový pegmatit se skorylem a spessartinem poblíž silnice mezi Drahonínem a Olším (Černý 1956b), lepidolitový pegmatit ležící asi 1 km jjz. od obce (Černý 1960), a desilikované pegmatity s dravitem z údolí potoka asi 2 km j. od obce (Černý 1958).

V literatuře byla pegmatitům z dolu Drahonín věnována poměrně malá pozornost. Pouze Sojka (1969) se zabýval strukturně texturními znaky pegmatitů a jejich hlavními minerály. Problematiku akcesorických Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů nastínil Škoda

(2003). Cílem tohoto příspěvku je charakterizovat Nb-Ta-Ti minerály z pegmatitu na překopu DZ-V a porovnat je s obdobnými minerály z pegmatitů Českého masivu.

2. Přehled komplexních Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů

Výskyty komplexních Y+REE-Nb-Ta-Ti oxidů jsou omezeny především na granitické pegmatity a pegmatity alkalických hornin, dále na vysoce frakcionované granity, karbonatity i na nízce temperované žíly alpského typu. Granitické pegmatity, které obsahují tyto minerály, jsou obvykle řazeny podle svého mineralogického a chemického složení do tzv. NYF skupiny (ČERNÝ 1991). Omezení těchto minerálů je obvykle anhedrální až subhedrální, dokonalé euhedrální krystaly jsou vzácné. Barva velké části Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů je hnědá v různých odstínech (červenohnědá, černohnědá, zelenohnědá, žlutohnědá atd.) Společně s polokovovým až skelným leskem se v závislosti na stupni metamiktní přeměny mění i lom od nepravidelného po lasturnatý. Metamiktizace také výrazně snižuje hustotu a zvětšuje objem.

Obecný vzorec většiny Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů lze napsat zjednodušeně ve tvaru: $A_{X-m}B_YO_Z(O, OH, F)_{1-n} \cdot pH_2O$, kde m = 0–2, n = 0–1. Do pozice A, která je obvykle koordinována 8 kyslíky, vstupují tyto prvky: REE^{3+}, Ca^{2+}, U^{4+}, Th^{4+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Sc^{3+}, Mg^{2+} a □ (= vakance). Zpravidla oktaedricky koordinovaná pozice B je obsazována: Nb^{5+}, Ti^{4+}, Ta^{5+}, W^{6+}, Si^{4+}, P^{5+} a As^{5+}. V některých případech není zcela jasné do kterých strukturních pozic patří následující ionty: Fe^{3+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, Sn^{4+}, U^{6+}. Y+REE-Nb-Ta-Ti minerály většinou vznikly během primárního (nejčastěji magmatického stadia) a jsou často zatlačovány mladšími, většinou Ca bohatými fázemi podobného složení (např. euxenit je zatlačován pyrochlorem a fersmitem; ČERNÝ a ERCIT 1989, UHER et al. 1998a, b).

Mezi nejdůležitější Y+REE-Nb-Ta-Ti minerály patří: skupina perovskitu (ABO_3), skupina fergusonitu a samarskitu (ABO_4), skupina aeschynitu a euxenitu (AB_2O_6) a skupina pyrochloru ($A_2B_2O_6(O, OH, F)$). Protože se v tomto článku budeme detailněji zabývat především minerály skupiny samarskitu a pyrochloru, následuje jejich detailnější charakteristika.

2.1. Skupina samarskitu

Minerály samarskitové skupiny mají obecný vzorec ABO_4, jsou rhombické a jejich struktura odpovídá struktuře α-PbO_2. Ve srovnání s dalšími Y+REE-Nb-Ta-Ti minerály jsou pro ně charakteristické zvýšené obsahy Fe (Černý a Ercit 1989). Protože se obsazení B pozice v podstatě neliší (Nb > Ta,Ti), je jejich klasifikace založena na obsazení strukturní pozice A. HANSON et al. (1999) navrhují, aby byl název samarskit-(Y+REE) používán v případě, že jeden z těchto prvků dominuje a přípona odpovídá nejvíce zastoupenému prvku. Název ishikawait by měl být používán, pokud dominuje suma U a Th, v calciosamarskitu je nejvíce zastoupenou komponentou Ca. Určitým problémem jsou vysoké obsahy Fe (až 23 hm %), které může v pozici A dominovat (ČERNÝ a ERCIT 1989). HANSON et al. (1999) se z důvodu komplikovaného stanovení valence Fe tímto problémem blíže nezabývají. Navrhují však rozdělit valence Fe tak, aby bylo dosaženo ideálního poměru kovů ku kyslíku 1:2, což odpovídá strukturnímu vzorci, ale vylučuje to přítomnost vakancí. Ishikawait a calciosamarskit preferují ve své struktuře těžké vzácné zeminy. Časté jsou jejich epitaktické srůsty s columbitem, zatlačování minerálů samarskitové skupiny jinou fází a naopak nebylo pozorováno (ČERNÝ a ERCIT 1989).

2.2. Skupina pyrochloru

Minerály této skupiny jsou kubické, mají strukturu (*Fd3m*) a značně variabilní chemismus, který můžeme obecně vyjádřit strukturním vzorcem $A_{2-m}B_2\ X_{6-w}Y_{1-n} \cdot pH_2O$.

Množství vakancí závisí na míře alterace a pohybuje se v rozmezí m = 0,0–1,7 pro pozici A, w = 0,0–0,7 pro X pozici a n = 0,0–1,0 pro pozici Y (LUMPKIN a EWING 1995, 1996). Kationy v pozici A jsou koordinovány 8 kyslíky, strukturní pozice B je oktaedrická (ČERNÝ a Ercit 1989).

Skupinu pyrochloru dále členíme podle obsazení B pozice na tři dílčí podskupiny; pyrochlor, betafit a mikrolit. Podle současné klasifikace musí pro pyrochlor platit vztah (Nb+Ta) > 2Ti a Nb > Ta, pro mikrolit (Nb+Ta) > 2Ti a Ta > Nb a pro betafit (Nb+Ta) ≤ 2Ti. Je-li v pozici A zastoupen vedle Ca a Na ještě další prvek v koncentraci vyšší než 20 % z celkové sumy A kationů, nese minerál předponu po tomto dominujícím prvku. Pokud jsou Ca a Na jedinými kationty přesahující 20 % obsazení A pozice, užívají se názvy bez předpony (např. pyrochlor). Výjimkou je kalciobetafit (převládá Ca) a betafit (vedle Na a Ca dominuje U). Předpony „yttro" se užívá tehdy, pokud obsahy Y+REE přesahují 20 % pozice A a převažuje-li suma Y+HREE, v opačném případě píšeme např. předponu „cer" (ČERNÝ a ERCIT 1989). V současné době připravuje IMA novou klasifikaci minerálů skupiny pyrochloru.

3. Analytické podmínky

Chemické analýzy byly provedeny na přístroji Cameca SX 100, Pracoviště elektronové mikroskopie a mikroanalýzy PřF MU, Brno a ČGS, při následujících podmínkách: 15kV, 40 nA, průměr svazku < 1 μm. Byly použity tyto standardy: Ti (K_α) TiO, Mn (K_α) $MnTiO_3$, Fe (K_α), Nb (L_α) ferrocolumbit, Na (K_α) jadeit, Ta (M_α) Ta_2O_5, Mg (K_α) pyrop, Si (K_α) andradit, Ca (K_α) apatit, Y (K_α) YAG, Zr (L_α) $ZrSiO_4$, Sn (L_α) SnO_2, U (M_β) UO_2, Sc (K_α) $Sc_3P_5O_{17}$, K (K_α) ortoklas, W (L_β) $CaWO_4$, Pb (M_α) vanadinit, Th (M_α) thorit, La, Ce, Sm, Er, Tm, Yb (L_α), Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, (L_β) REE skla. Získaná data byla upravena korekčním programem PAP (POUCHOU a PICHOIR 1985). Vzhledem ke komplikovanému charakteru studovaných zrn a k zjevnému metamiktnímu stavu nebyla provedena RTG analýza.

Chemické složení ixiolitu bylo přepočítáno na 8 kyslíků, minerály skupiny samarskitu byly počítány na sumu kationů v pozici B (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, W^{6+}, Si^{4+}, Zr^{4+}) = 1, minerály skupiny pyrochloru a Nb-Si-Ca-Y+REE fáze byly přepočteny na sumu kationů v pozici B (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, W^{6+}, Si^{4+}, Zr^{4+}) = 2. Veškeré Fe bylo uvažováno jako Fe^{2+}. Obsazení jednotlivých strukturních pozic je uváděno v počtu atomů na vzorcovou jednotku (apfu). Jednotlivé obsazení strukturních pozic bylo vyneseno do grafů – rozložených tetraedrů tak, aby hlavní kationy v příslušných pozicích byly vyneseny v centrálním trojúhelníku.

4. Geologická situace a popis pegmatitu

Studovaná oblast leží při východním okraji strážeckého moldanubika. Pegmatit se vyskytuje asi 1 km s. od okraje drahonínského durbachitového tělesa a byl zachycen na překopu DZ-V na 40. až 49. metru na z. od jámy č. 4. Proniká po rozhraní ruly a amfibolitu a je ostře omezen od okolních hornin. U pegmatitu je vyvinuta symetrická zonálnost od okrajové granitické, přes grafickou a blokovou zónu až po křemenné jádro (SOJKA 1969). Místy je přítomna také mladší albitová jednotka tvořená hrubě lupenitým cleavelanditem. Maximální mocnost pegmatitu je 4 až 4,5 m, délka zřejmě několik desítek m. Biotit a muskovit vytvářejí lupeny až 10 cm velké. Z akcesorických minerálů jsou přítomny: sloupcovitý turmalín, až 15 cm velká zrna sekaninaitu (SOJKA 1969), dále metamiktní zirkon, monazit – (Ce), ixiolit, Y+REE-Nb-Ta-Ti minerály, scheelit, apatit a uraninit.

5. Popis minerálů a jejich vzájemné vztahy

Všechna studovaná zrna Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů pocházejí z hrubozrnného albitu. Tvoří v něm hnědočerná, černá subhedrální až anhedrální zrna. Mají skelný nebo mastný lesk a lasturnatý lom. Často je kolem nich vyvinut hnědý lem a systém radiálních trhlinek, který je způsobený expanzí objemu vlivem metamiktizace. Jednotlivé minerály se vzájemně intenzivně prorůstají nebo zatlačují a nedají se od sebe makroskopicky odlišit. Jejich identifikace je možná pouze na základě analýz na mikrosondě a BSE zobrazení. Všechny studované vzorky pocházejí ze sbírek mineralogicko-petrografického oddělení Moravského zemského muzea v Brně. Celkem bylo studováno 7 černohnědých zrn, avšak Y+REE-Nb-Ta-Ti minerály byly nalezeny pouze ve dvou z nich. Ostatní studovaná zrna byla identifikována jako monazit – (Ce) nebo metamiktní zirkon.

Vzorek A tvoří hnědočerné anhedrální zrno, až 8 mm velké, složené především z minerálů skupiny samarskitu, minerálů skupiny pyrochloru, scheelitu a uraninitu. Zrno je zarostlé v albitu v asociaci s K-živcem, biotitem a křemenem (obr. 1a). Asociace zirkon + ixiolit + Nb-Si-Ca-Y+REE fáze (obr. 1b) pochází z okraje zrna. Vzorek B tvoří protáhlé, hnědočerné subhedrální zrno, 2 mm dlouhé, zarostlé v albitu. Je složené z minerálů skupiny pyrochloru, uraninitu a Nb-Si-Ca-Y+REE fáze. Vzorek B se vyskytuje v asociaci s křemenem a lupeny muskovitu (obr. 1c). Typickým znakem obou vzorků je výrazné lineární uspořádání zrn jednotlivých minerálů. Jiný řez vzorku A ale ukazuje nepravidelné rozložení i tvar jednotlivých zrn (obr. 1d) takže se zdá, že protáhlá zrna jednotlivých minerálů mohou být orientována podle některé krystalografické osy.

Ixiolit

Ixiolit tvoří mikroskopické, většinou euhedrální tabulky, do velikost 50 μm. Na obrázku 1b. je vidíme na trhlině v blízkosti zirkonu. Okolní trhliny jsou vyplněny Nb-Si-Ca-Y+REE fází.

Scheelit

Scheelit vytváří buď protáhlé nebo nepravidelné útvary velikosti až 100 μm, které srůstají s minerály skupiny samarskitu. Podobně jako ixiolit nejeví známky pozdních alterací.

Skupina samarskitu

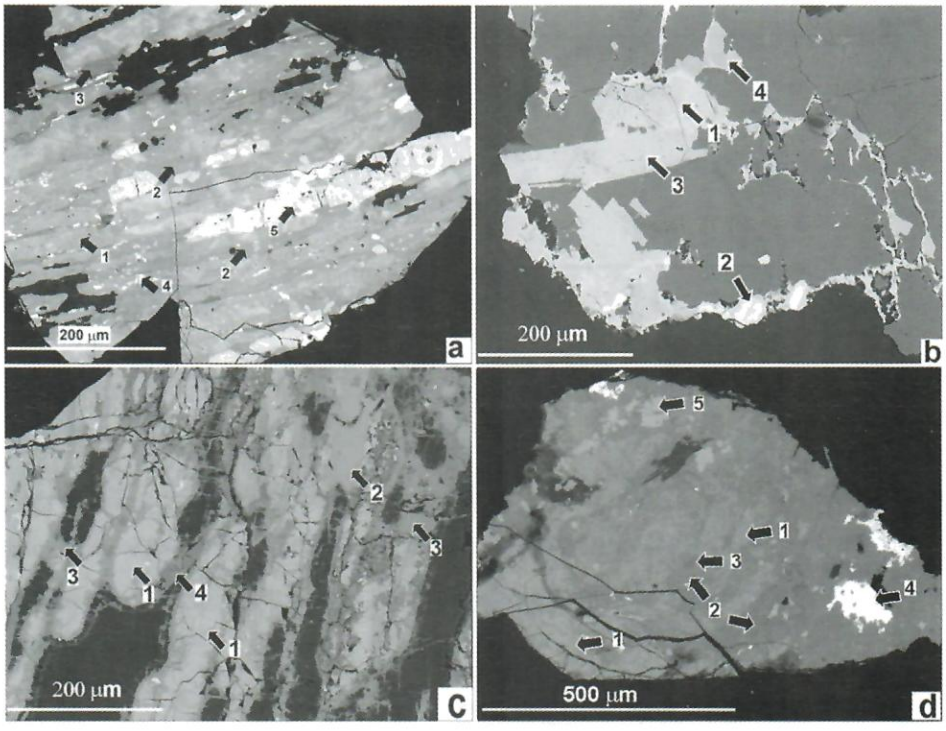
Minerály skupiny samarskitu jsou silně heterogenní a tvoří navzájem se prorůstající protáhlé útvary o velikosti až 500 μm. Chemicky a texturně lze odlišit dva typy: samarskit – (Y) a silně heterogenní směs minerálů, v níž dominuje calciosamarskit, dále Ca-bohatý samarskit – (Y) a ishikawait. BSE fotografie na obr. 1a ukazuje velmi dobře jeho značně variabilní chemismus. Minerály skupiny samarskitu asociují s jinými minerálními fázemi (yttrobetafit, zirkon, apatit, uraninit a scheelit), jejich vzájemné vztahy jsou velmi komplikované.

Skupina pyrochloru

Minerály skupiny pyrochloru vytvářejí protáhlé útvary o velikosti kolem 500 μm, jež se vzájemně prorůstají, nebo srůstají s minerály samarskitové skupiny. Vzájemné vztahy jsou komplikované a nelze stanovit, zda jsou minerály skupiny samarskitu zatlačované minerály skupiny pyrochloru, nebo zda jsou stejného stáří. Lze rozlišit dva odlišné texturní a chemické typy. Yttrobetafit vytváří protáhlé útvary až 150 μm velké. Uranpyrochlor – yttropyrochlor je značně korodovaný a zatlačovaný především Nb-Si-Ca-Y+REE fází, zatímco yttrobetafit této alteraci odolal. Pyrochlor se vyskytuje spolu s uraninitem a pyritem.

Nb-Si-Ca-Y+REE fáze

Tato fáze je velmi nehomogenní, často zřetelně zatlačuje jiné minerály, např. uranpyrochlor, a vyplňuje trhliny v okolních minerálech, zejména v albitu (obr. 1b). Vysky-



Obr. 1. a) 1 – calciosamarskit, 2 – samarskit – (Y), 3 – yttrobetafit, 4-uraninit, 5-scheelit, b) 1 – Nb-Si-Ca-Y+REE fáze, 2 – ixiolit, 3 – zirkon, 4 – pyrit, c) 1 – uranpyrochlor, 2 – yttrobetafit, 3 – Nb-Si-Ca-Y+REE fáze, 4 – pyrit, d) 1 – calciosamarskit, 2 – samarskit – (Y), 3 – yttrobetafit, 4 – uraninit, 5 – scheelit.

Fig. 1. a) 1 – calciosamarskite, 2 – samarskite – (Y), 3 – yttrobetafite, 4 – uraninite, 5 – scheelite, b) 1 – Nb-Si-Ca-Y +REE phase, 2 – ixiolite, 3 – zircon, 4 – pyrite, c) 1 – uranpyrochlore, 2 – yttrobetafite, 3 – Nb-Si-Ca-Y+REE phase, 4 – pyrite, d) 1 – calciosamarskite, 2 – samarskite – (Y), 3 – yttrobetafite, 4 – uraninite, 5 – scheelite.

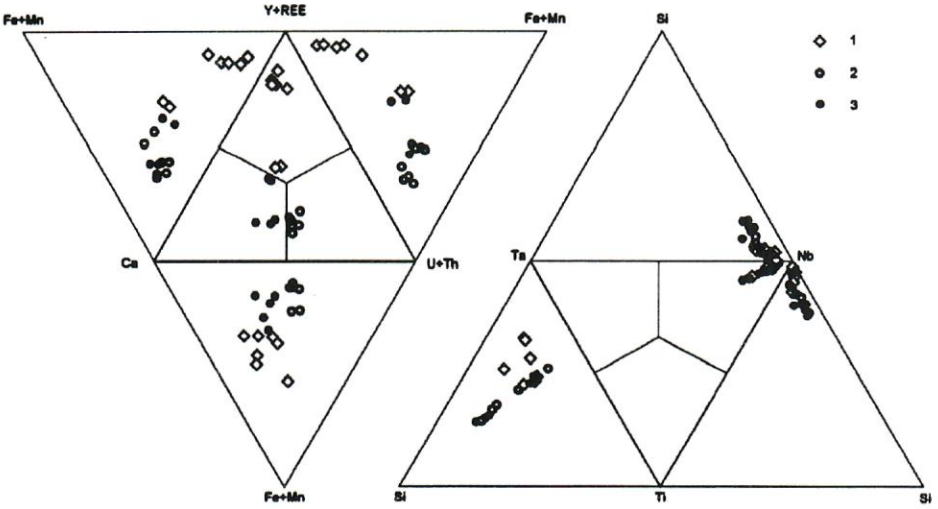
tuje se v asociaci s minerály skupiny pyrochloru, metamiktním zirkonem, ixiolitem, uraninitem a pyritem.

6. Chemické složení

Detailně byly studovány především minerály Nb, Ta, Ti (ixiolit, minerály skupiny samarskitu, minerály skupiny pyrochloru, Nb-Si-Ca-Y+REE fáze). Dalším asociujícím minerálům (scheelit, uraninit, zirkon, apatit) byla věnována menší pozornost.

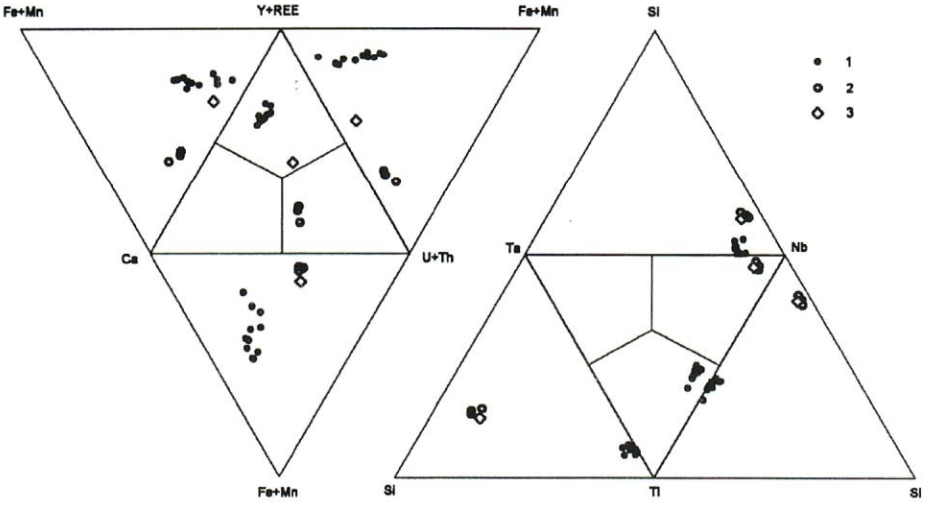
Ixiolit

Ixiolit je chemicky homogenní, Ta/(Nb+Ta) = 0,11–0,15 a Mn/(Mn+Fe) = 0,07–0,10. Obsahy Ti kolísají (0,16–0,36), obsahy ostatních detekovaných prvků jsou nízké W (0,04–0,07), Sc (0,05–0,07), Mg (0,04–0,05), Ca (0,02), a Y a Zr (≤ 0,01; všechny hodnoty v apfu). Obsahy Sn, Bi a U jsou pod mezí detekce.



Obr. 2. Obsazení pozic A a B v minerálech skupiny samarskitu. 1 – samarskit – (Y), 2 – ishikawait, 3 – calciosamarskit.

Fig. 2. A and B site occupancy in samarskite group minerals. 1 – samarskite – (Y), 2 – ishikawaite, 3 – calciosamarskite.



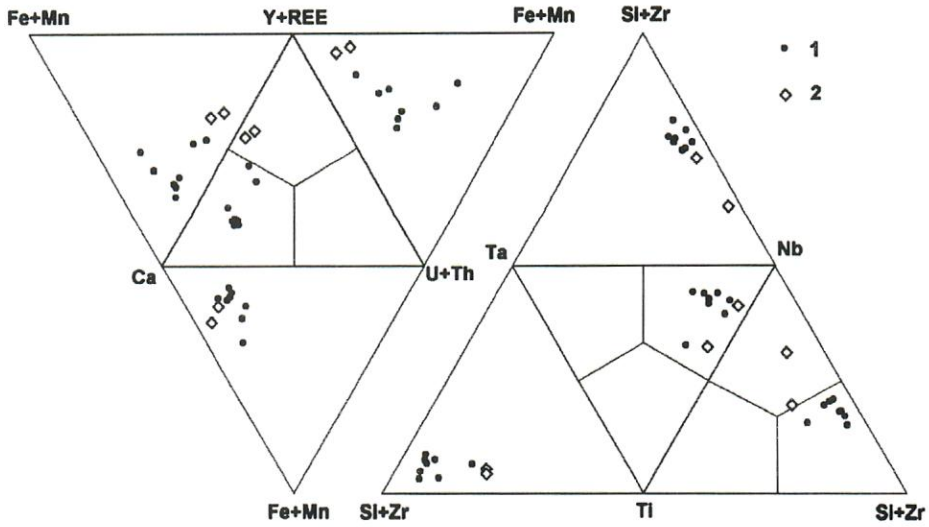
Obr. 3. Obsazení pozic A a B v minerálech skupiny pyrochloru. 1 – yttrobetafit, 2 – uranpyrochlor, 3 – yttropyrochlor.

Fig. 3. A and B site occupancy in pyrochlore group minerals. 1 – yttrobetafite, 2 – uranpyrochlore, 3 – yttropyrochlore.

Skupina samarskitu

Samarskit – (Y)

V pozici A je dominantním prvkem Y (0,56–0,47), množství Ca (0,25–0,20) se pohybuje v podobném rozmezí jako REE (0,22–0,18). Obsahy Fe značně kolísají



Obr. 4. Obsazení pozic A a B v Nb-Si-Ca-Y+REE fázi. 1 – v pozici B převládá suma Si+Zr, 2 – v pozici B převládá Nb.

Fig. 4. A and B site occupancy in Nb-Si-Ca-Y+REE phase. 1 – Si+Zr > Nb, 2 – Nb > Si+Zr.

(0,22–0,06). Minoritní prvky zahrnují Mn (0,03–0,02), U (0,09–0,04) a Th (≤ 0,03). Obsazení pozice B je poměrně uniformní (obr. 2). Množství Nb (0,86–0,78) výrazně převyšuje nad obsahy Ta (0,08–0,05) a Ti (0,04–0,01). Obsahy W (0,09–0,04) a Si (0,05,0,02; všechny uvedené hodnoty v apfu) jsou nízké.

Calciosamarskit, Ca-bohatý samarskit – (Y), ishikawait

V pozici A většinou převládá Ca (0,44–0,26) nad U (0,37–0,20), Y (0,26–0,05) a Fe (0,28–0,05). Obsah REE je relativně nízký (0,11–0,05) stejně jako Pb (0,05–0,01), Sc (0,03–0,01), Mn (≤ 0,03), Th (≤ 0,02), K a Na (≤ 0,01). Nejvíce zastoupeným prvkem v pozici B je Nb (0,82–0,74). Obsahy ostatní prvků jsou nízké Ta (0,14–0,09), Ti (0,08–0,05), W (0,06–0,03), pouze Si kolísá (0,18–0,05; všechny uvedené hodnoty v apfu; obr. 2).

Skupina pyrochloru

Yttrobetafit

V pozici A je dominantním prvkem Y (0,52–0,45), dále jsou významně obsaženy Ca (0,35–0,23), REE (0,24–0,21) a výrazně kolísající Fe (0,31–0,04). U (0,15–0,11) značně převažuje nad Th (0,02–0,01), Na je nízké (≤ 0,02). Hodnoty vakancí v pozici A se pohybují od 0,35 do 0,78 pfu. V pozici B vždy převládá Ti (1,18–0,98) nad Nb (0,81–0,65), obsahy Ta (0,17–0,12) a Si (≤ 0,07) jsou nízké (obr. 3), množství W je velmi nízké (≤ 0,01; všechny uvedené hodnoty v apfu).

Uranpyrochlor, yttropyrochlor

V pozici A převládá U (0,53–0,39) nad Ca (0,41–0,29), Y (0,33–0,10) a sumou REE (0,18–0,09), Fe (0,07–0,05) a Mn (0,03–0,02). Nízké jsou i obsahy Th (0,05–0,03), Pb (0,04–0,02) a Sc (≤ 0,02). Vakance v pozici A jsou od 0,58–0,69 pfu. V pozici B dominuje Nb (1,41–1,34), neobvykle vysoká jsou množství Si (0,30–0,26) a také W (0,13–0,09) vedle podřadného množství Ta (0,16–0,14) a Ti (0,10–0,08; všechny uvedené hodnoty v apfu; obr. 3).

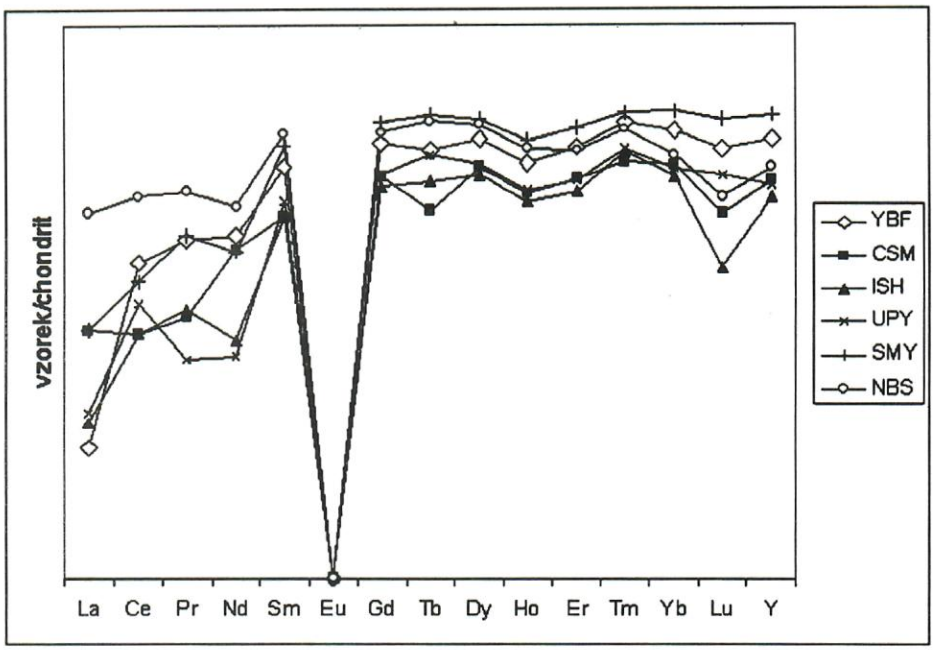
Tabulka 1. Reprezantativní složení Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů. CSM – calciosamarskit, SMY – samarskit-(Y), ISH – ishikawait, YBF – yttrobetafit, UPY – uranpyrochlor, NBS-Nb-Si-Ca-Y+REE fáze, bdl – obsahy pod detekčním limitem.

Table 1. Chemical composition of Y+REE-Nb-Ta-Ti minerals. CSM – calciosamarskite, SMY – samarskite-(Y), ISH – ishikawaite, YBF – yttrobetafite, UPY – uranpyrochlore, NBS-Nb-Si-Ca-Y+REE phase, bdl – bellow detection limit.

	CSM	CSM	SMY	SMY	ISH	ISH	YBF	YBF	UPY	NBS	NBS
WO_3	2,94	2,47	7,03	4,24	3,88	4,81	0,30	0,33	4,14	0,20	0,38
Ta_2O_5	6,72	8,22	4,90	4,36	6,23	6,57	6,71	9,39	7,13	7,35	5,19
Nb_2O_5	33,03	35,46	38,62	40,59	36,33	34,93	26,48	25,84	37,09	30,40	45,29
TiO_2	1,41	1,63	0,38	0,36	1,26	1,37	19,52	19,33	1,29	11,44	6,41
SiO_2	2,90	3,77	0,39	0,35	2,96	1,03	1,06	0,51	3,55	12,40	7,22
ZrO_2	0,04	bdl	bdl	bdl	0,02	0,10	bdl	bdl	0,15	2,02	0,88
UO_2	23,67	22,92	4,18	5,19	29,82	31,29	8,58	7,73	27,83	3,29	2,54
ThO_2	1,83	1,73	1,06	0,57	2,24	2,19	0,89	0,56	2,47	0,41	0,06
Sc_2O_3	0,24	0,43	0,00	0,00	0,07	0,13	0,05	0,03	0,14	0,16	0,12
Y_2O_3	4,54	3,69	22,47	22,40	2,39	2,39	12,85	14,02	2,90	6,22	6,30
REE_2O_3	3,89	3,31	13,99	15,29	3,56	3,74	9,96	10,07	3,89	13,31	13,53
MnO	0,42	0,39	0,65	0,49	0,61	0,59	0,23	0,28	0,32	0,26	0,46
FeO	3,13	2,79	1,87	1,68	1,15	1,61	5,21	5,59	0,72	1,08	1,86
MgO	bdl	bdl	bdl	bdl	0,01	0,01	bdl	bdl	0,04	0,05	0,05
CaO	6,98	8,84	2,96	2,27	5,88	5,44	4,81	4,38	4,26	4,33	5,34
PbO	3,77	1,02	0,48	0,59	0,92	1,30	0,33	0,38	0,76	0,29	0,22
Na_2O	0,03	0,02	0,05	0,06	bdl	0,06	0,05	0,03	0,01	bdl	0,20
K_2O	0,09	0,08	0,01	0,04	0,14	0,12	0,01	0,02	0,26	0,04	0,07
TOTAL	95,63	96,77	99,04	98,48	97,47	97,68	97,04	98,49	96,95	93,25	96,12
W^{6+}	0,036	0,027	0,086	0,052	0,044	0,060	0,005	0,006	0,088	0,003	0,006
Ta^{5+}	0,085	0,094	0,063	0,056	0,074	0,086	0,123	0,174	0,160	0,106	0,082
Nb^{5+}	0,695	0,671	0,820	0,864	0,713	0,756	0,809	0,796	1,380	0,727	1,189
Ti^{4+}	0,050	0,052	0,014	0,013	0,041	0,050	0,991	0,990	0,080	0,455	0,280
Si^{4+}	0,135	0,158	0,019	0,017	0,129	0,050	0,072	0,035	0,292	0,656	0,419
Zr^{4+}	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,000	0,000	0,006	0,053	0,025
U^{4+}	0,245	0,214	0,044	0,055	0,288	0,334	0,129	0,117	0,510	0,039	0,033
Th^{4+}	0,020	0,017	0,012	0,006	0,022	0,024	0,014	0,009	0,046	0,005	0,001
Sc^{3+}	0,010	0,016	0,000	0,000	0,003	0,006	0,003	0,002	0,010	0,008	0,006
Y^{3+}	0,113	0,082	0,562	0,561	0,055	0,061	0,462	0,508	0,127	0,175	0,195
REE^{3+}	0,059	0,044	0,210	0,232	0,050	0,057	0,215	0,220	0,102	0,235	0,261
Mn^{2+}	0,017	0,014	0,026	0,020	0,023	0,024	0,013	0,016	0,022	0,012	0,023
Fe^{2+}	0,122	0,098	0,074	0,066	0,042	0,065	0,294	0,318	0,050	0,048	0,090
Mg^{2+}	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,005	0,004	0,004
Ca^{2+}	0,348	0,397	0,149	0,115	0,274	0,279	0,348	0,320	0,376	0,245	0,332
Pb^{2+}	0,047	0,012	0,006	0,008	0,011	0,017	0,006	0,007	0,017	0,004	0,003
Na^{+}	0,003	0,002	0,005	0,006	0,000	0,006	0,007	0,004	0,002	0,000	0,023
K^{+}	0,006	0,005	0,001	0,003	0,008	0,008	0,001	0,002	0,027	0,003	0,005
O^{2-}	3,757	3,590	4,016	4,001	3,567	3,770	6,445	6,500	6,826	5,442	5,870
CATSUM	1,988	1,897	2,086	2,068	1,775	1,881	3,494	3,523	3,300	2,775	2,977
AN SUM	3,773	3,618	4,086	4,064	3,578	3,784	6,445	6,502	6,826	5,442	5,870
A	0,988	0,897	1,086	1,068	0,775	0,881	1,494	1,523	1,300	0,775	0,977
B	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Y/Dy	8,324	9,759	10,364	11,070	3,852	4,971	9,635	11,152	5,173	3,287	3,871

Nb-Si-Ca-Y+REE fáze

V pozici A dominuje Ca (0,34–0,25), dále jsou významné obsahy Y (0,20–0,03) a REE (0,26–0,07). Fe (0,10–0,03) převládá nad Mn (0,02–0,01) a U (0,09–0,03) převládá nad Th (0,04–0,00). Obsahy Na (0,04–0,00), K a Sc (≤ 0,01) jsou nízké. Zajímavé jsou zvýšené obsahy Mg (0,09–0,01). V pozici B převládají Nb (1,19–0,56) a Si (1,04–0,42). V podřadném množství jsou přítomny Ti (0,46–0,11), Ta (0,24–0,08) a také Zr (0,12–0,01). Obsah W je nízký (≤ 0,01; všechny uvedené hodnoty v apfu; obr. 4).



Obr. 5. Distribuce vzácných zemin a yttria v jednotlivých minerálech normalizovaná chondritem podle Hendersona (1996). YBF – yttrobetafit, CSM – calciosamarskit, ISH – ishikawait, UPY – uranpyrochlor, SMY – samarskit – (Y), NBS-Nb-Si-Ca-Y+REE fáze.

Fig. 5. Chondrite normalised REE pattern. Chondrite after Henderson (1996). YBF – yttrobetafite, CSM – calciosamarskite, ISH – ishikawaite, UPY – uranpyrochlore, SMY – samarskite – (Y), NBS-Nb-Si-Ca -Y+REE phase.

7. Diskuze

Poměry vybraných prvků, které se využívají jako kritérium pro stanovení stupně frakcionace v granitických pegmatitech, ukazují, že všechny Y+REE-Nb-Ta-Ti minerály z Drahonína, tj. ixiolit, skupina samarskitu, skupina pyrochloru a Nb-Si-Ca-Y+REE fáze mají velmi podobný stupeň frakcionace. Poměr U/(U+Th) je u minerálů samarskitové skupiny 0,95–0,90, u minerálů skupiny pyrochloru 0,94–0,89 a u Nb-Si-Ca-Y+REE fáze kolísá v širším rozmezí (0,99–0,57), ale všechny hodnoty jsou srovnatelné. Poměr Mn/(Mn+Fe) je u ixiolitu 0,10–0,07, u minerálů samarskitové skupiny 0,34–0,07, u minerálů skupiny pyrochloru 0,34–0,04 a u Nb-Si-Ca-Y+REE fáze 0,24–0,19, znovu zhruba ve srovnatelném rozpětí. Frakcionace mezi Nb a Ta vyjádřená poměrem Ta/(Ta+Nb) je u ixiolitu 0,15–0,11, u minerálů samarskitové skupiny 0,16–0,09, u minerálů skupiny pyrochloru 0,18–0,09 a u Nb-Si-Ca-Y+REE fáze 0,25–0,06, tedy všechny hodnoty jsou opět podobné.

Vedle velmi podobných poměrů U/(U+Th), Mn/(Mn+Fe) a Ta/(Ta+Nb) mají všechny studované Y+REE-Nb-Ta-Ti minerály téměř shodnou distribuci vzácných zemin. Typické je obohacení o MREE a HREE, které je méně výrazné u Nb-Si-Ca-Y+REE fáze poněkud obohacené o LREE (obr. 5). Z toho lze předpokládat, že všechny minerály (až na Nb-Si-Ca-Y+REE fázi, která je texturně nepochybně mladší) mohly vznikat zhruba ve stejné fázi vývoje a za podobných podmínek nebo zůstaly obsahy resp. poměry REE za-

chovány i během jednotlivých fází vývoje. Zřetelně odlišné poměry Y/Dy u jednotlivých minerálů 8–12 (samarskit – (Y), calciosamarskit, yttrobetafit) a 3–5 (ishikawait, yttropyrochlor, Nb-Si-Ca-Y+REE fáze) (tab. 1) mohou poukazovat na to, že jednotlivé skupiny mohly vznikat za různé aktivity F (GRAMACCIOLI et al. 1999, GRAMACCIOLI a PEZZOTTA 2000) a tak indikovat výšeteplotní a nížeteplotní asociace. Tyto rozdíly ale mohou být ovlivněny i různou mobilitou Y a Dy během alterace v jednotlivých minerálech. Nízký obsah Na a velké vakance v pozici A v minerálech skupiny pyrochloru ukazují na jejich vznik spíše během hydrotermální fáze (LUMPKIN a EWING 1992).

Velmi zajímavý je obsah Si v jednotlivých fázích, který byl zjištěn v Nb,Ta minerálech pegmatitů a granitů jen ojediněle (Johan a Johan 1994, Novák a Černý 1998). Jeho množství se zvyšuje od minerálů skupiny samarskitu (0,18–0,02), přes minerály skupiny pyrochloru (0,30–0,02) až po Nb-Si-Ca-Y+REE fázi (1,04–0,42; všechny uvedené hodnoty v apfu). Pozice Si ve struktuře těch to minerálů je ale nejasná. Protože se vesměs jedná o hydrotermálně alterované fáze, často metamiktní s nízkým stupněm zkrystalování, nelze vyloučit, že Si je přítomno jako anizominerální příměs.

Srovnáme-li poměry vybraných prvků U/(U+Th), Mn/(Mn+Fe) a Ta/(Ta+Nb) u Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů z různých lokalit, mají podle poměru U/(U+Th) nejnižší stupeň frakcionace minerály skupiny aeschynitu z pegmatitů třebíčského masivu (0,90–0,10), dále minerály skupiny samarskitu z Vepic u Milevska (0,86–0,63), Y+REE-Nb-Ta-Ti minerály z Drahonína (0,99–0,57) a nejvyšší stupeň frakcionace byl zjištěn u minerálů skupiny samarskitu z Kracovic u Třebíče (0,97–1,00; Škoda 2003). Stejné pořadí získáme i u poměru Mn/(Mn+Fe), který se mírně zvyšuje od lokalit v třebíčském masivu (0,28–0,07), přes Vepice (0,29–0,13) a Drahonín (0,34–0,04), kde jsou hodnoty srovnatelné, až po výrazněji frakciovaný pegmatit v Kracovicích (0,87–0,49). Je zajímavé, že v případě poměru Ta/(Nb+Ta), který je z nejpoužívanějších indikátorů stupně frakcionace v magmatických horninách (LINNEN a KEPPLER 1997), je tato posloupnost opačná. Poměr Ta/(Ta+Nb) je nejvyšší na lokalitách v třebíčském masivu (0,58–0,08), mírně nižší ale podobný je ve Vepicích (0,29–0,06) a Drahoníně (0,25–0,09), ale velmi nízký v Kracovicích (0,08–0,03). Proto se zdá, že poměr Ta/(Nb+Ta) v Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálech z NYF pegmatitů není spolehlivý ke stanovení stupně frakcionace a tento problém si zaslouží bližší pozornost.

Velmi komplikované texturní vztahy mezi jednotlivými minerály v zrnech A i B, (s výjimkou jednoznačně mladší sekundární Nb-Si-Ca-Y+REE fáze, která zřejmě vznikla zatlačením uranpyrochloru a yttropyrochloru) nedovolují jednoznačně určit, jak texturně i chemicky komplikovaný agregát minerálů skupiny samarskitu, minerálů skupiny pyrochloru, scheelitu, uraninitu, ixiolitu a Nb-Si-Ca-Y+REE fáze vznikl. Výrazné paralelní uspořádání minerálů (obr. 4a) naznačuje jejich možné uspořádání podle některé krystalografické osy a nabízí se dvě možná vysvětlení. Jde o epitaktický srůst minerálů skupiny samarskitu, minerálů skupiny pyrochloru, scheelitu a uraninitu, které vznikly při stejném procesu a minerály jsou orientované v určitém krystalografickém směru. Složení minerálů skupiny pyrochloru a přítomnost scheelitu ukazují spíše na níže teplotní vznik za PT podmínek odpovídajících subsolidu. Pravděpodobnější se zdá další možnost, že vznikly rozpadem původně homogenní fáze se složením (Ca, Fe, REE, Y,U, Th) (Ti, Nb, Ta, W) O_4 blízké fergusonitu (má strukturu scheelitu) vznikající během primární (magmatické) fáze. Teprve následující hydrotermální alterace vedly ke vzniku Nb-Si-Ca-Y+REE fáze a texturní vztahy se ještě více zkomplikovaly např. vznikem dalších minerálů skupiny pyrochloru. Je zajímavé, že velmi podobné srůsty Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů a scheelitu byly pozorovány také ve Vepicích (ŠKODA 2003). Vyřešení tohoto problému ale vyžaduje detailnější studium.

8. Závěr

Pegmatit z překopu DZ-V z uranového dolu Drahonín obsahuje Y-REE-Nb, Ta, Ti minerály ze skupiny samarskitu, skupiny pyrochloru, ixiolit, blíže neidentifikovatelnou Nb-Si-Ca-Y+REE fázi, scheelit a uraninit. Přestože je tento pegmatit značně peraluminický (hojný muskovit, sekaninait, turmalín), vykazují jeho akcesorické minerály řadu shodných rysů s NYF pegmatity, které jsou většinou metaluminické (ČERNÝ 1991, WISE 1999). Jejich afiliace k durbachitovému tělesu u Drahonína není jednoznačně prokázaná, ale nápadná podobnost minerálních asociací i chemického složení Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů z pegmatitů ve Vepicích u Milevska, uložených v durbachitech masivu Čertova břemene, z pegmatitů v okolí Kožichovic a Třebíče pronikajících třebíčským durbachitovým masivem (ŠKODA 2003) a z komplexního pegmatitu u Kracovic u Třebíče, ležícího v těsné blízkosti třebíčského durbachitového masivu (NĚMEC 1990, NOVÁK et al. 1999), to do značné míry potvrzuje. Ve většině Y+REE-Nb-Ta-Ti minerálů byl v podstatné míře zastoupen Si, proto bylo by vhodné zařadit Si mezi standardně analyzované prvky v podobných minerálech, i když jeho pozice v krystalové struktuře minerálů není jasná.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla vypracována s finanční podporou Záměru (CEZ: J07/98: 143100003) grantu č. A3046002 Grantové agentury Akademie věd ČR. Autoři děkují prof. J. Staňkovi za kritické pročtení rukopisu.

SUMMARY

Zoned granitic pegmatite from uranium mine Drahonín, Strážek Moldanubicum is characterized by presence of muskovite, biotite, turmaline and sekaninaite. It contains accessory Y+REE, Nb, Ta, Ti- oxide minerals as dark brown anhedral grains in albite. They consist of fine-grained mixture of minerals (grains up to 500 mm) of samarskite group (samarskite – (Y), calciosamarskite, ishikawaite), pyrochlore group (yttrobetafite, ytrropyrochlore, uranpyrochlore), scheelite, uraninite, ixiolite and late Nb-Si-Ca-Y+REE phase. Y+REE, Nb, Ta, Ti-oxide minerals are associated with metamict zirkon, monazite – (Ce), apatite and pyrite. Textural relations are highly complicated and the grains may represent: (i) complicated epitaxial intergrowths of the individual minerals or more likely (ii) products of subsolidus breakdown of original mineral with the formula (Ca, Fe, REE, Y, U, Th) (Ti, Nb, Ta, W) O_4 and structure related to scheelite (fergusonite). Geochemical evolution illustrated by the ratios U/(U+Th) and Mn/(Mn+Fe) suggest higher degree of fractionation of minerals from Drahonín relative to minerals of aeschynite group from pegmatites in the Třebíč durbachite massif, equal degree as minerals of samarskite group from Vepice near Milevsko (Čertovo břemeno durbachite massif), but lower degree relative to complex (zinnwaldite) pegmatite at Kracovice near Třebíč. The Ta/(Ta+Nb) ratio shows an opposite trend decreasing Ta/(Ta+Nb) with increasing U/(U+Th) and Mn/(Mn+Fe).

LITERATURA

ČERNÝ, P., 1956A: Bavenit a sdružené nerosty z Drahonína. *Čas. Mineral. Geol.*, 1, 197–203.

ČERNÝ, P., 1956B: Srůsty xenotimu a zirkonu z Drahonína. *Spisy přírodověd. Fak. Masaryk. Univ.*, 376, 293–306.

ČERNÝ, P., 1958: Desilikované pegmatity od Drahonína. *Práce Brněnské zákl. ČSAV*, 30, seš. 5, spis 370, 161–202.

ČERNÝ, P., 1960: Lithný pegmatit od Drahonína. *Čas. Morav. Mus.*, 45, 53–56.

ČERNÝ, P., 1991: Rare-element granitic pegmatites. I. Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geosci. Canada*, 18, 49–67.

ČERNÝ, P., ERCIT, T. S., 1989: Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenesis aspects and their economic implications. In Lanthanides, Tantalum, and Niobium (Möller, P., Černý, P., Saupé, F., Eds), 27–79, Springer Verlag, Berlín.

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 pegmatities. *Soc. Ital. Sci. Nat. Milano*, Spec. Vol., 30, 111–115.

HANSON, S. L., SIMMONS, W. B., FALSTER, A. U., FOORD, E. E., LICHTE, F. E., 1999: Proposed nomenclature for samarskite-group minerals: new data on ishikawaite and calciosamarskite. *Mineral. Mag.*, 63, 1, 27–36.

HENDERSON, P. 1996: The rare elements: introduction and review. In: Jones, A. P. et al. (Eds) Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits, 1–17, The Mineralogical Society, London.

JOHAN, V., JOHAN, Z. 1994: Accessory minerals of the Cínovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic Part 1: Nb-, Ta- and Ti-bearing oxides. *Miner. Petrol.*, 51: 323–343.

KRUŤA, T. (1966): Moravské nerosty a jejich literatura 1940–1965, Moravské muzeum Brno.

LINNEN, R.L. & KEPPLER, H. 1997: Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. Contrib. *Mineral. Petrol.*, 128, 213–227.

LUMPKIN, G. R., EWING, R. C., 1992: Geochemical alteration of pyrochlore minerals: Microlite subgroup. *Am. Mineral.*, 77, 179–188.

LUMPKIN, G. R., EWING, R. C., 1995: Geochemical alteration of pyrochlore minerals: Pyrochlore subgroup. *Am. Mineral.*, 80, 732–743.

LUMPKIN, G. R., EWING, R. C., 1996: Geochemical alteration of pyrochlore minerals: Betafite subgroup. *Am. Mineral.*, 81, 1237–1248.

NĚMEC, D., 1990: Neues zur Mineralogie eines Hambergit-führenden Pegmatitgangs von Kracovice (bei Třebíč, Westmorava, ČSFR). *Z. geol. Wiss.*, 18, 1105–1115.

NOVÁK, M., ČERNÝ, P., 1998: Niobium-tantalum oxide minerals from complex pegmatites in the Moldanubicum, Czech Republic; Primary versus secondary compositional trends. *Canad. Mineral.*, 36, 659–672.

NOVÁK, M., ČERNÝ, P., SELWAY, J. B., 1999: The zinnwaldite-masutomilite-elbaite pegmatite at Kracovice from the Třebíč durbachite massif – a complex pegmatite related to the NYF family. The Eugene E. Foord Memorial Symposium on NYF-type Pegmatites, Denver, Colorado, *Canad. Mineral.*, 37, 815–816.

POUCHOU, J. L. & PICHOIR, F., 1985: "PAP" procedure for improved quantitative microanalysis. *Microbeam Anal.*, 20, 104–105.

SOJKA, A., 1969: Mineralogické a texturně paragenetické poměry pegmatitů na ložisku Olší. – *MS* diplomová práce, PřF MU, Brno.

ŠKODA, R., 2003: Minerály Y, REE, Ti, Nb a Ta z NYF pegmatitů českého masivu. – *MS* diplomová práce, PřF MU, Brno.

UHER, P., ČERNÝ, P., CHAPMAN, P., HATÁR, J., MIKO, O., 1998A: Evolution of Nb, Ta-oxide minerals in the granitic pegmatites, Slovakia. I. primary Fe, Ti-rich assemblage. *Canad. Mineral.*, 36, 525–534.

UHER, P., ČERNÝ, P., CHAPMAN, P., HATÁR, J., MIKO, O., 1998B: Evolution of Nb, Ta-oxide minerals in the granitic pegmatites, Slovakia. II. External hydrotermal Pb, Sb overprint. Canad. Mineral., 36, 525–534.

WISE, M. A., 1999: Characterization and classification of NYF-type pegmatites. – The Eugene E. Foord Memorial Symposium on NYF-type Pegmatites, Denver, Colorado, *Canad. Mineral.*, 37, 802–803.