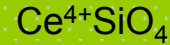
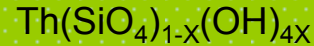


akcesorické minerály

zirkon a izostrukturní minerály

# minerály izostrukturní se zirkonem

- zirkon
- hafnon
- thorit
- coffinit
- thorogummit
- stetindit



Tysfjord, Norway

- xenotim-(Y)
- xenotim-(Yb)
- pretulit



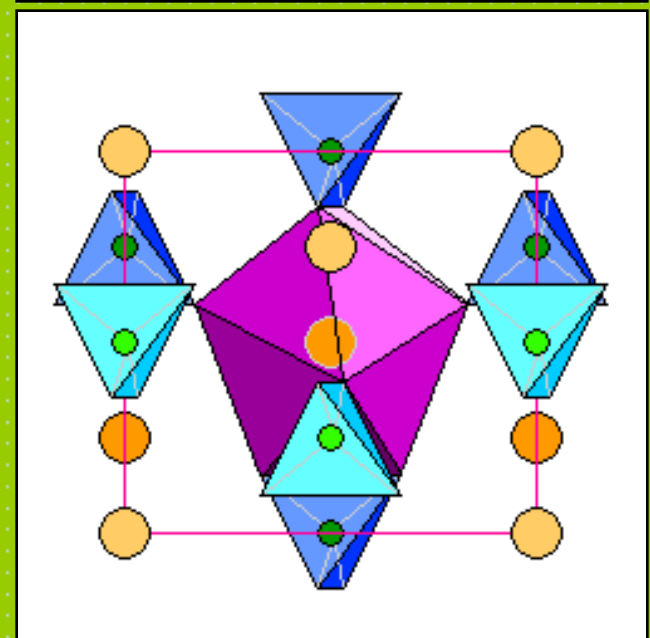
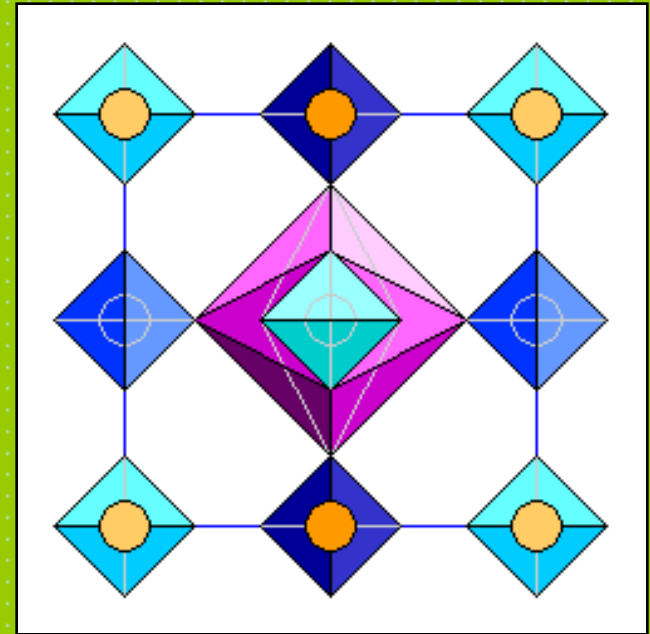
- chernovit-(Y)
- wakefieldit-(Y)
- wakefieldit-(La)
- wakefieldit-(Ce)
- wakefieldit-(Nd)



4/m 2/m 2/m ditetragonálně-dipyramidální oddělení

# zirkon

- $4/m\ 2/m\ 2/m$  ditetragonálně-dipyramidální oddělení
- střídající se řetězce tetraedrů  $\text{SiO}_4$  a dodekaedrů  $\text{ZrO}_8$
- $\text{ABO}_4$
- A - Zr, Hf, U, Th, Y, HREE, Sc,  $\text{Ce}^{4+}$
- B - Si, P, As, OH
- bývá metamiktní
- Tvrdost (Mohs) 7,5, vysoká hustota ( $3,9 - 4,7\ \text{g/cm}^3$ )
- obsah Hf v zirkonu je indikátorem stupně frakcionace



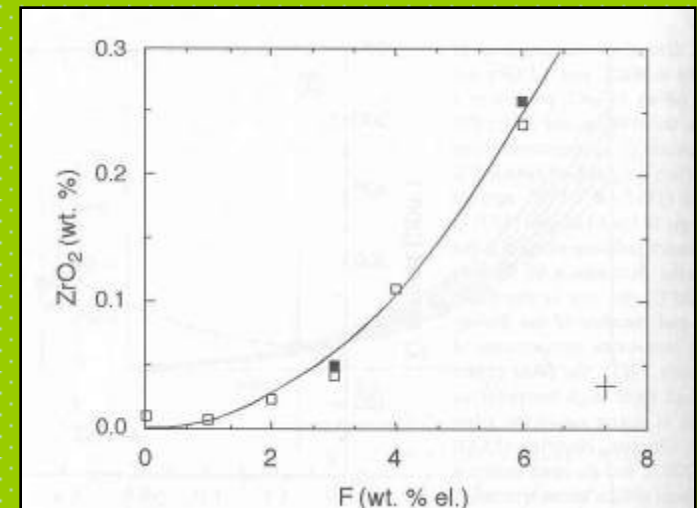
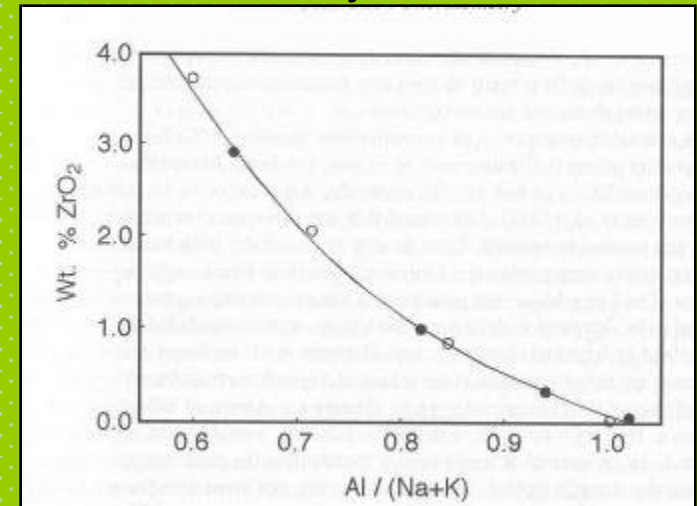
# výskyt zirkonu

- vyskytuje se v široké paletě magmatických a metamorfovaných hornin
- zirkon je stabilním těžkým minerálem a je přítomen v asociacích těžkých minerálů v sedimentech
- nejvíce v alkalických syenitech a NYF pegmatitech
- v pegmatitech alk. syenitů může být až horninotvorným minerálem
- vyskytuje se na hydrotermálních žilách

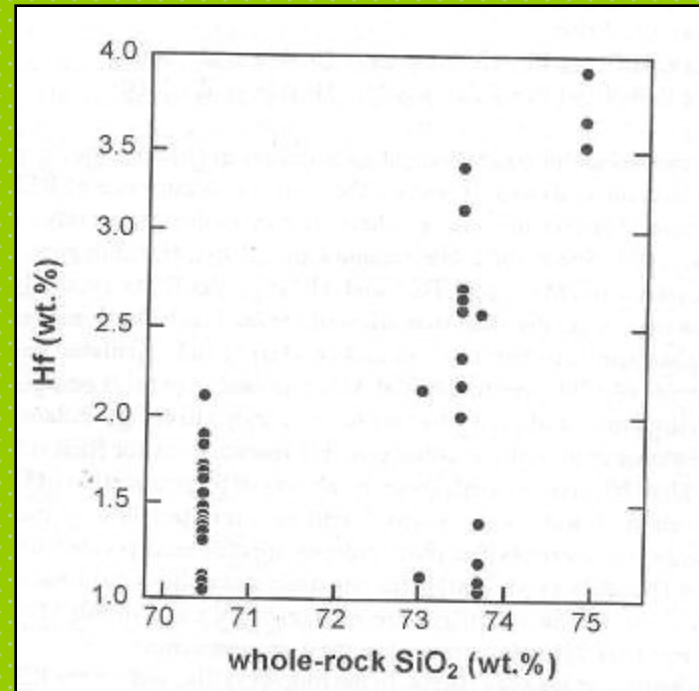
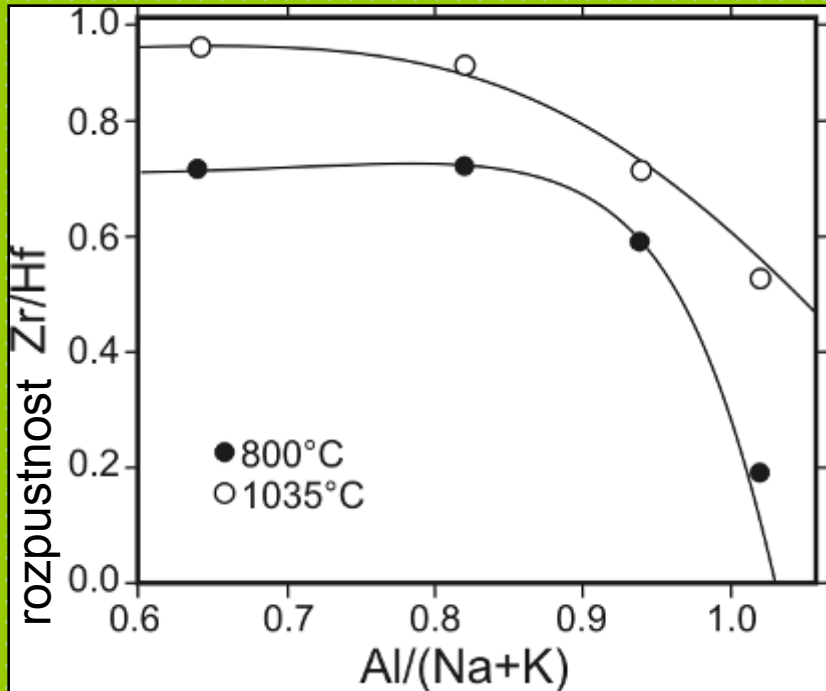


# chování Zr a Hf v tavenině

- V metaaluminických a peraluminických horninách je jediným Zr a Hf minerálem zirkon, výjimečně také hafnon.
- Rozpustnost zirkonu je silně závislá na teplotě a chemismu taveniny.
  - Ve vodou saturované, peralkalické tavenině (ASI = 0.73) při 800 °C a 100 MPa dochází ke krystalizaci zirkonu, jen pokud je obsah Si vyšší než ~55 hm.% SiO<sub>2</sub>. V opačném případě jsou stabilní wadeit (K<sub>2</sub>ZrSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) nebo baddeleyit (ZrO<sub>2</sub>).
  - V peralkalických horninách je rozpustnost několik hm.% Zr v meta- a peraluminických horninách je pouze <100 ppm.
  - Rozpustnost Zr a Hf se zvyšuje s rostoucím obsahem Fe a F v tavenině a naopak klesá s rostoucím množstvím Li v tavenině.
  - Rozpustnost Hf je za stejných pT podmínek a stejném složení taveniny vždy vyšší než Zr.
  - V peralkalickém prostředí je molární poměr rozpustnosti ZrSiO<sub>4</sub>/HfSiO<sub>4</sub> blízký 1, což má za následek přibližně stejný poměr Zr/Hf v prvních krystalech a reziduální tavenině.
  - V metaaluminické tavenině při 800 °C dosahuje molární poměr rozpustnosti ZrSiO<sub>4</sub>/HfSiO<sub>4</sub> již 0.2, což způsobuje frakční krystalizaci zirkonu směrem k Hf-bohatému složení.
  - V peraluminickém prostředí je chování Zr a Hf podobné jako v metaaluminickém.



# frakcionace Hf-Zr v závislosti na ASI



největší obsahy Hf v zirkonech jsou v peraluminických S-typových granitech a jejich pegmatitech (LCT - family)

pegmatit Dobrá Voda – zirkon s 20 hm.% HfO<sub>2</sub>

v nejfrakcionovanějších pegmatitech převažuje Hf nad Zr → hafnon

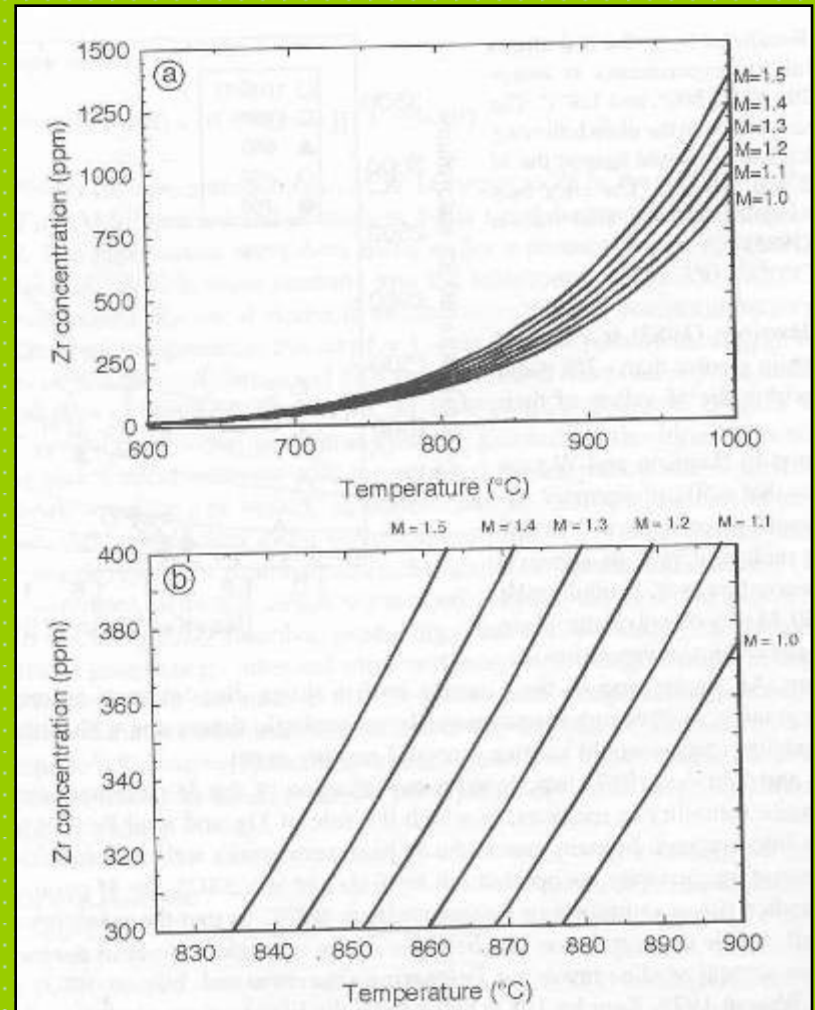
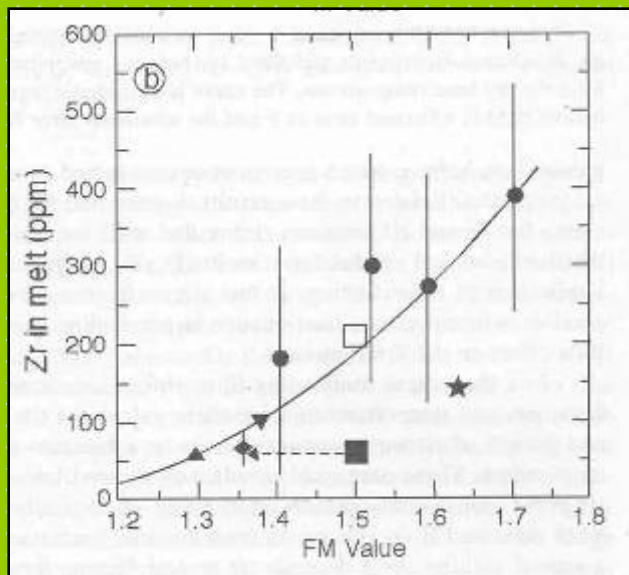
# saturation Zr v tavenině v závislosti na teplotě

počátek krystalizace zirkonu z granitické taveniny je závislý na chemismu taveniny a obsahu Zr

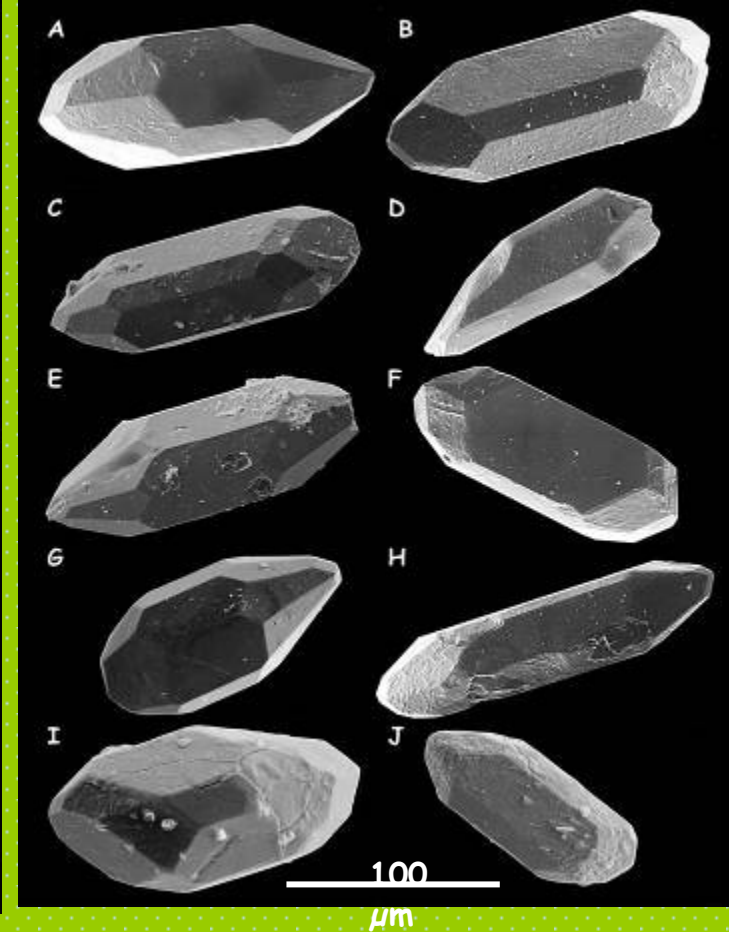
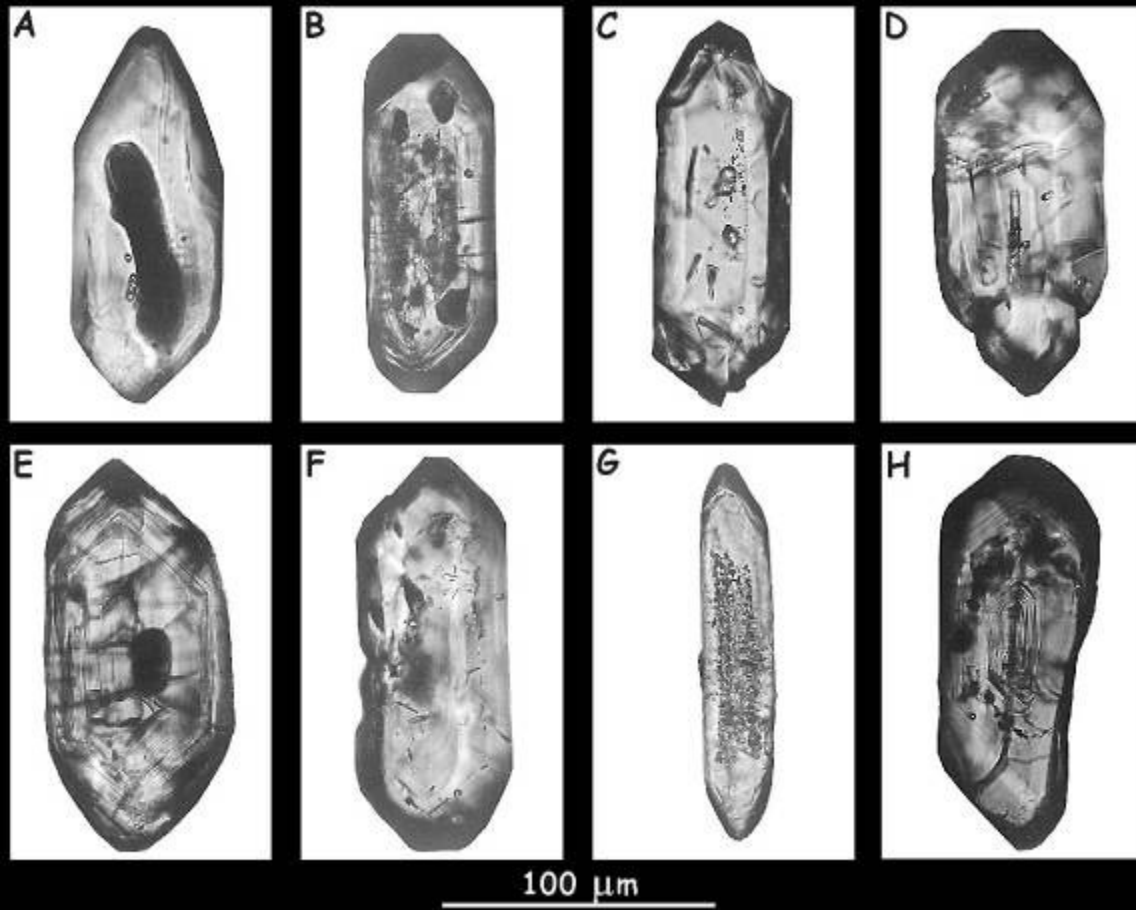
Ize využít pro odhad teploty krystalizace zirkonu

$$M = (Na + K + 2Ca) / (Al + Si)$$

$$FM = (Na + K + 2(Ca + Fe + Mg)) / (Al + Si)$$

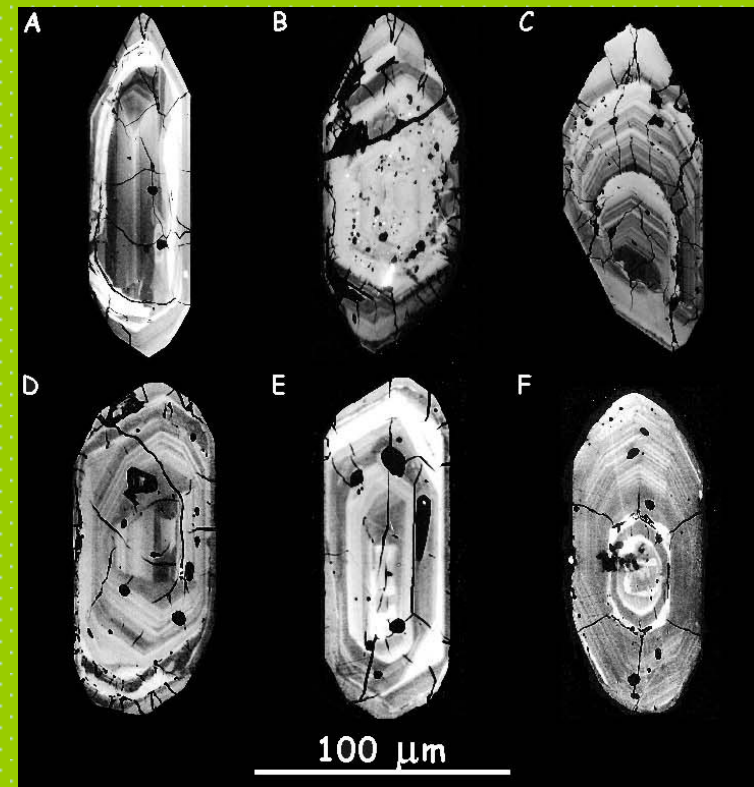
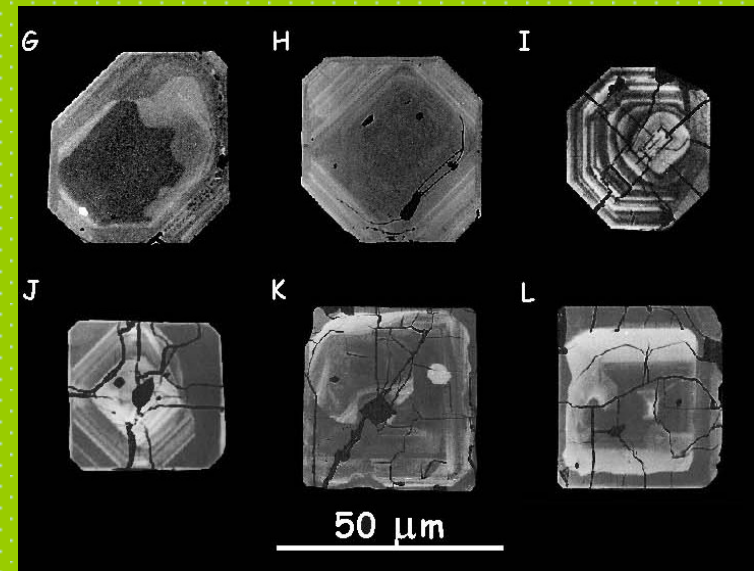
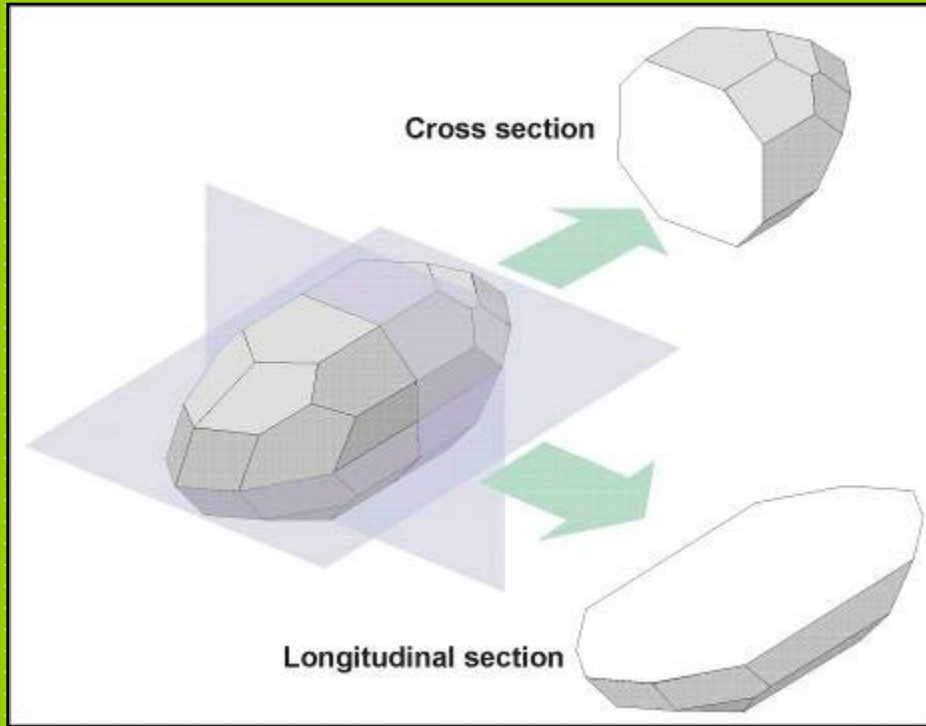


# morfológie krystalů zirkonu





# zonálnost krystalů zirkonu v BSE

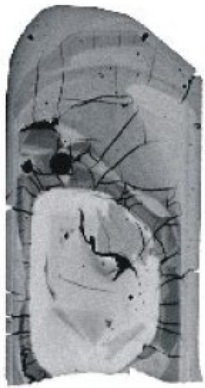


## luminiscence zirkonu v UV





1



2



3



4



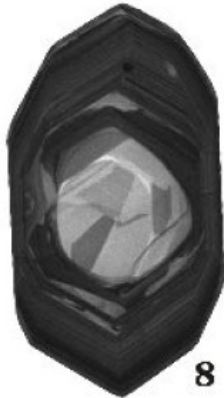
5



6



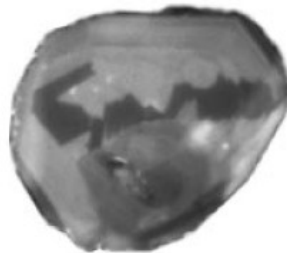
7



8



9



10



11



12



13



14



15

































































BSE

•1-4,12-20

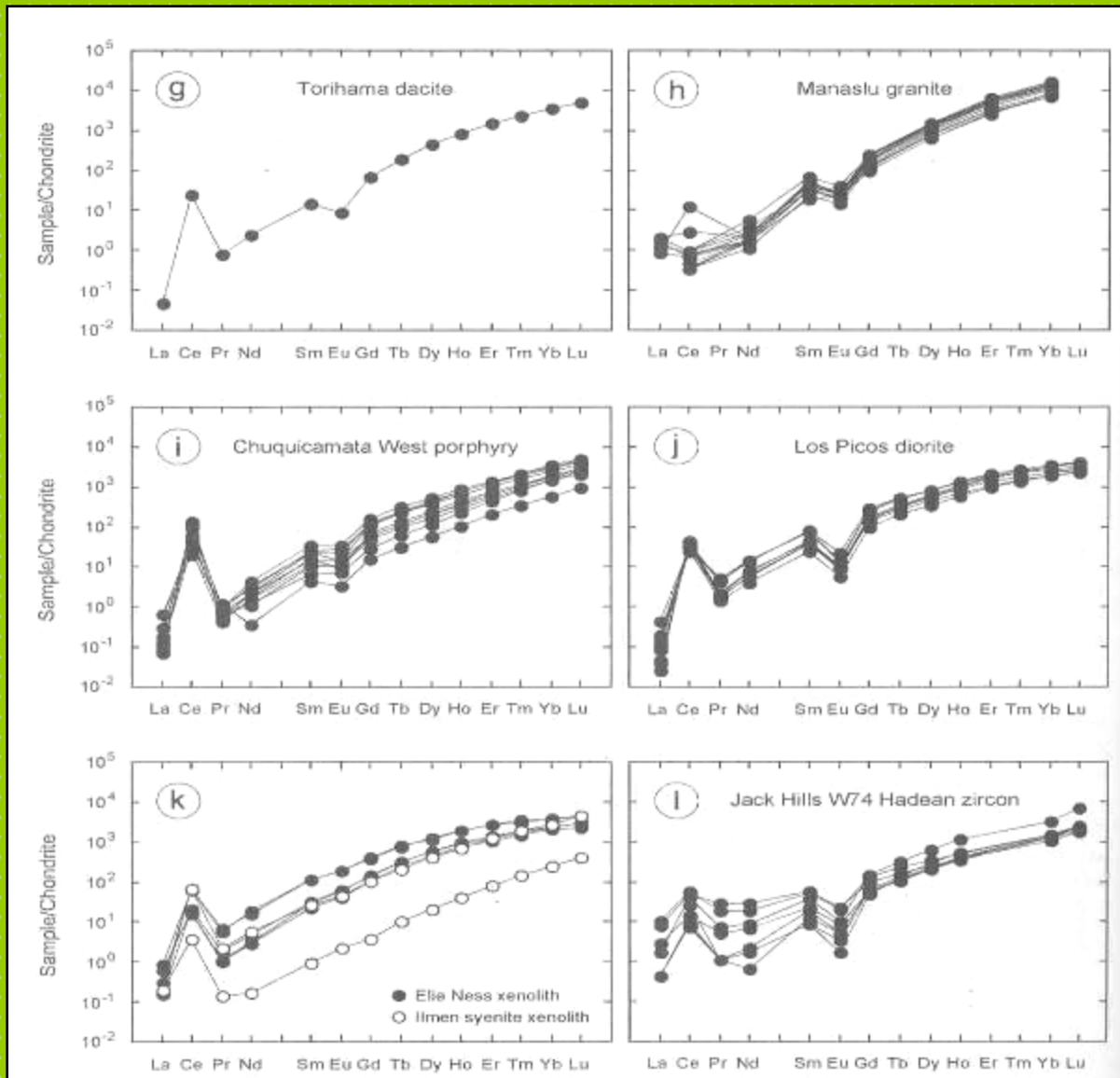
CL

•5-11

# Pupinova typologie zirkonů

		Chemistry								
		Al						Alk.		
		(211)	(101)<<(211)	(101)<(211)	(101)=(211)	(101)>(211)	(101)>>(211)	(101)	(301)	
500°C	0 prisme	 B	 AB1	 AB2	 AB3	 AB4	 AB5	 A	 C	100
600°C	(110)	 H	 L1	 L2	 L3	 L4	 L5	 G1 G2 G3	 I	200
650°C	(100)<<(110)	 Q1	 S1	 S2	 S3	 S4	 S5	 P1	 R1	300
700°C	(100)<(110)	 Q2	 S6	 S7	 S8	 S9	 S10	 P2	 R2	400
750°C	(100)=(110)	 Q3	 S11	 S12	 S13	 S14	 S15	 P3	 R3	500
800°C	(100)>(110)	 Q4	 S16	 S17	 S18	 S19	 S20	 P4	 R4	600
850°C	(100)>>(110)	 Q5	 S21	 S22	 S23	 S24	 S25	 P5	 R5	700
>900°C	(100)	 E	 J1	 J2	 J3	 J4	 J5	 D	 F	800
		100	200	300	400	500	600	700	800	

# normalizované obsahy REE v zirkonu



# datování zirkonu

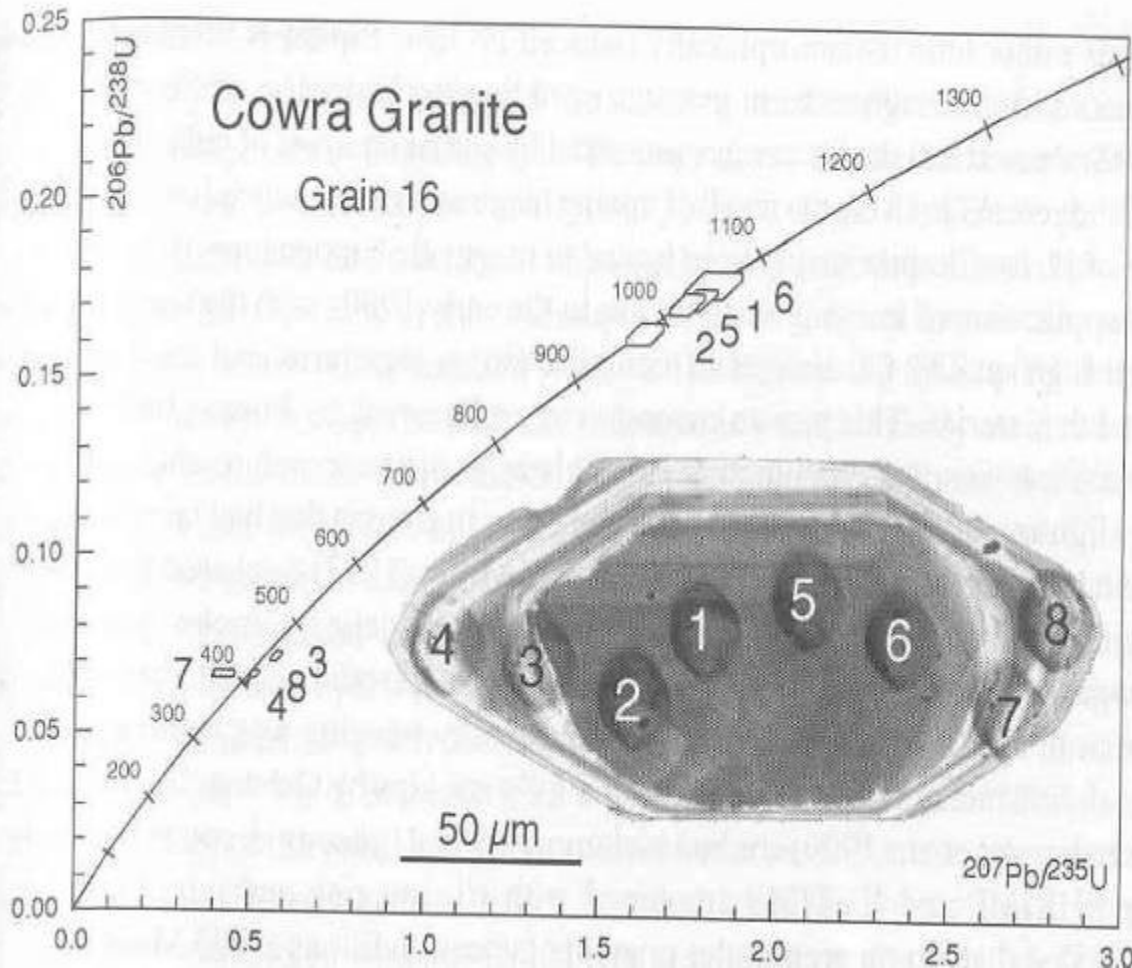
Ize datovat běžnými  
U-Pb izotopickými  
metodami

ICP-MS

LA-ICP-MS

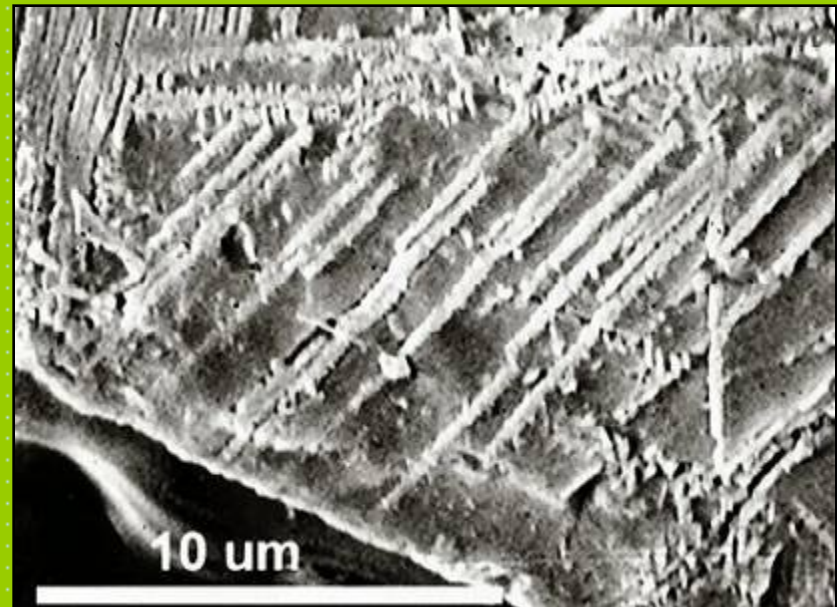
SIMS

SHRIMP



# reidit

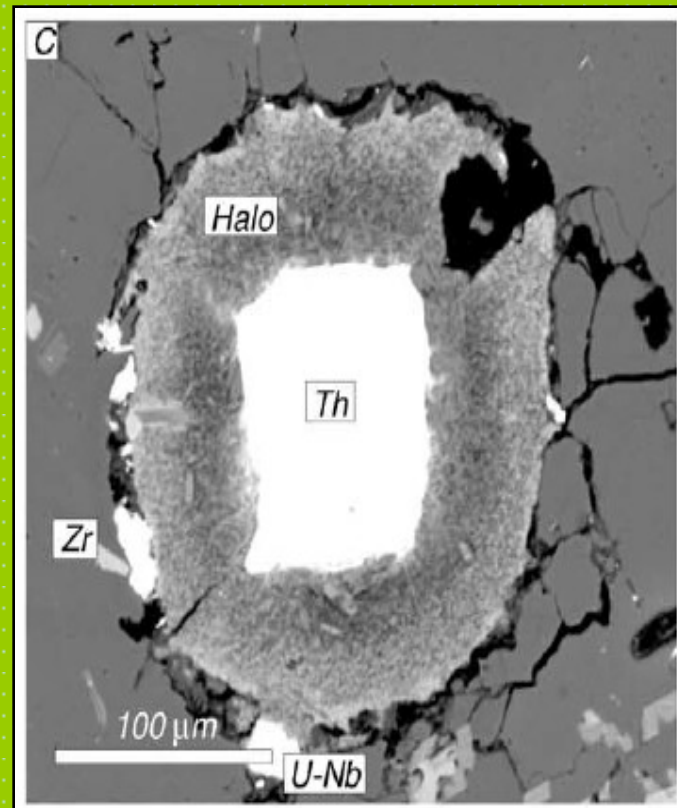
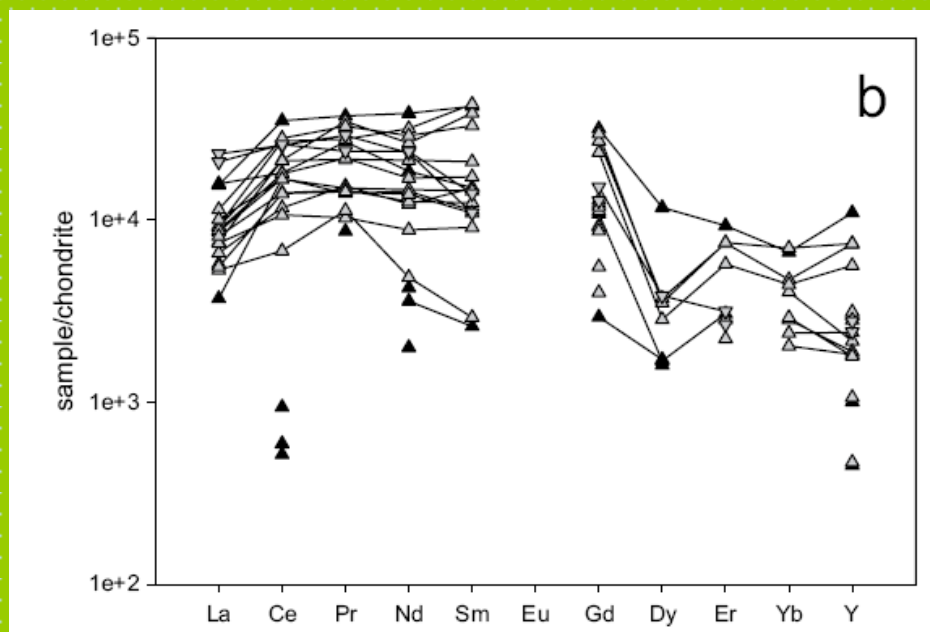
- $\text{ZrSiO}_4$ - tetragonální, scheelitový typ struktury
  - vznik během UHP šokové metamorfózy během impaktu (tlak 30-53 GPa)



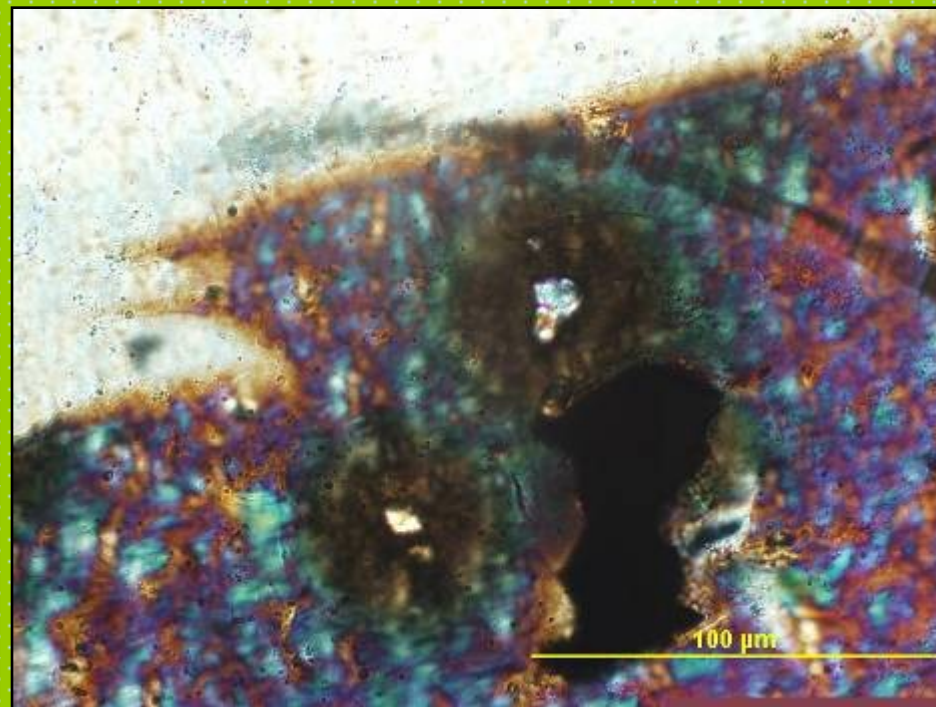
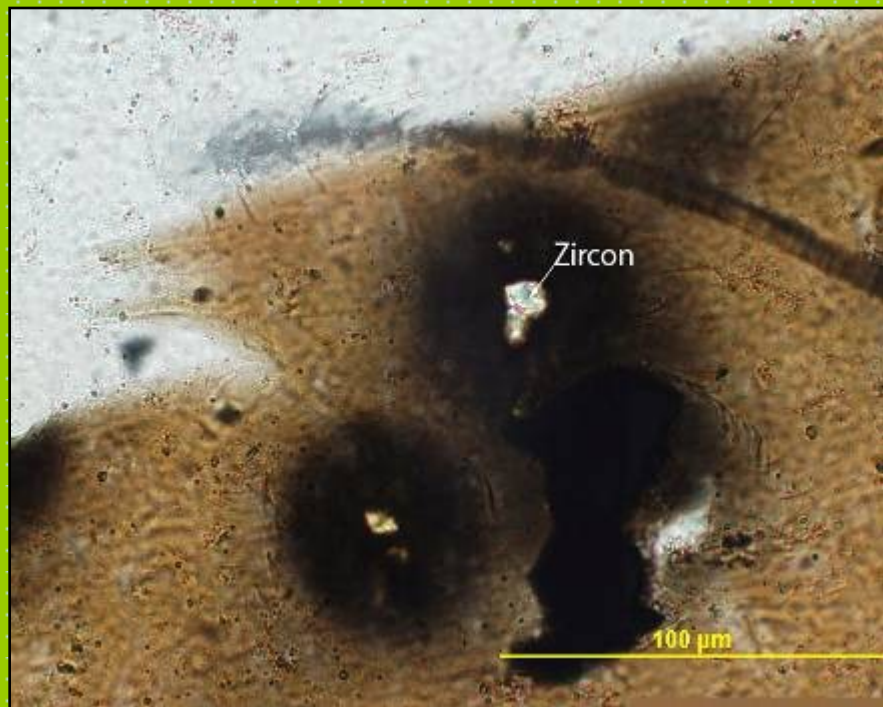
# thorit

- $\text{ThSiO}_4$
- 4/m 2/m 2/m ditetragonálně-dipyramidální oddělení
- střídající se řetězce tetraedrů  $\text{SiO}_4$  a dodekaedrů  $\text{ThO}_8$
- značná mísitelnost mezi
  - thoritem a coffinitem  $\text{USiO}_4$
  - thoritem a zirkonem
- vyskytuje se především v meta- a peraluminických granitech a pegmatitech
- velmi hojný v alkalických syenitech
- často také jako inkluze/odmíšeniny v zirkonech
- obvykle metamiktní – nelze použít k datování
- při zahřátí nad  $1200^\circ\text{C}$  přechází na monoklinický huttonit





# pleochroické dvůrky kolem zirkonu v biotitu



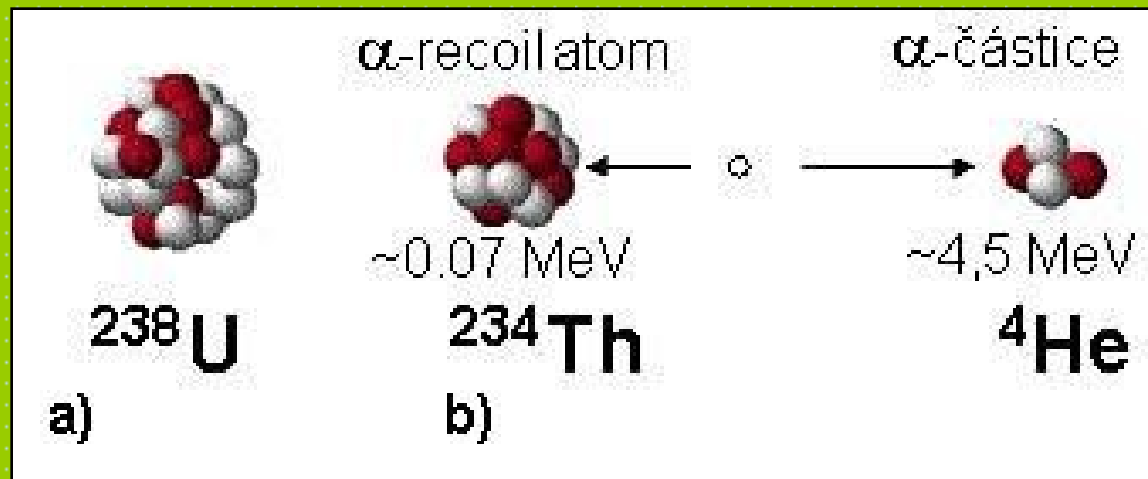
rovnoběžné polarizátory

zkřížené polarizátory

# metamiktizace

- některé minerály se chovají jako amorfní, ačkoli krystalizovaly jako látky krystalické a jsou i krystalograficky omezené
- přeměna krystalické látky na amorfní je vyvolaná působením radionuklidů U, Th ve struktuře
- Izotopy  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  a  $^{232}\text{Th}$  a radionuklidy jejich rozpadových řad, mohou svými jadernými pochody způsobit značnou dezintegraci struktury.
  - $^{238}\text{U}$  se rozpadá na  $^{206}\text{Pb}$  (8  $\alpha$ -rozpadů),
  - $^{235}\text{U}$  na  $^{207}\text{Pb}$  (7  $\alpha$ -rozpadů)
  - $^{232}\text{Th}$  na  $^{208}\text{Pb}$  (6  $\alpha$ -rozpadů)

- Poškození pravidelného uspořádání bombardováním energeticky nabitými částicemi je vyvoláno dvěma způsoby:
  - $\alpha$ -částice (jádro  $\text{He}^{4+}$ ) o energii  $\sim 4,5 \text{ MeV}$  a atomové hmotnosti 4 s dosahem **10  $\mu\text{m}$**  uvolní většinu své energie neelastickými srážkami na ionizaci okolí.
    - Ke konci své dráhy, při nízkých rychlostech, přemístí v důsledku elastických interakcí desítky (**100**) atomů z jejich původních pozic do meziprostoru za vzniku tzv. Frenkelových defektních párů.
    - $\alpha$ -částice nese 98 % energie rozpadového eventů.
  - odražený radionuklid ( $\alpha$ -recoil atom) o energii **0,07-0,1 MeV** a atomové hmotnosti  **$\sim 230$**  dokáže vyrazit během své dráhy **10–20 nm** stovky (**700-1000**) atomů z původních strukturních pozic.
    - To se projeví vznikem „kaskády vyražených atomů“ (displacement cascade), Uvolnění energie kaskády v podobě tepla (až  $10^4\text{K}$ ) má za následek roztavení látky.
    - Protože se jedná o velmi malé objemy, hmota je roztavena jen po dobu  $10^{-12}\text{s}$  a v podstatě ihned tuhne
    - Utuhnutím materiálu v oblasti tepelného vrcholu může vést ke vzniku: 1) skla, 2) jemně krystalovaných oxidů, 3) původní fáze s atomy v nových strukturních pozicích, 4) k natavení dislokací a Frenkelových defektů v původní struktuře
- Mnoho defektů je nestabilních a rychle se přeuspořádává

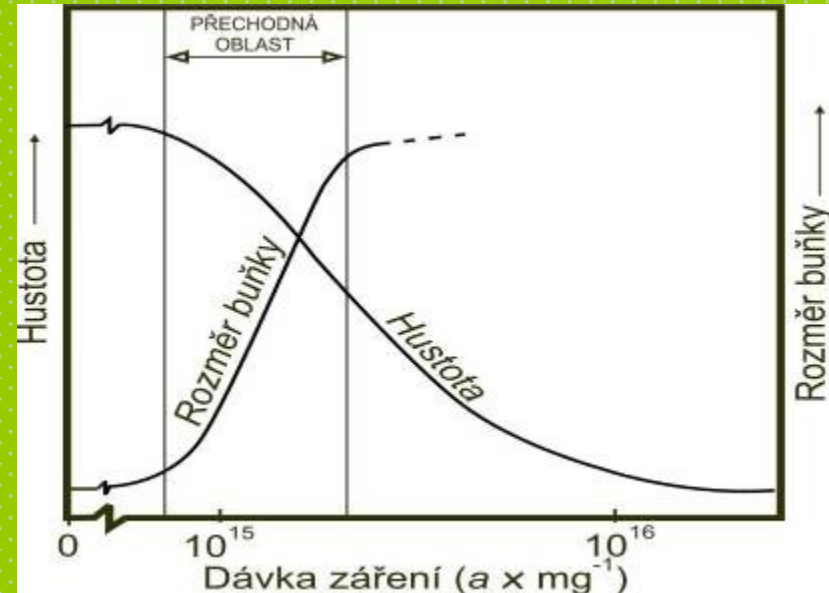


# metamiktizace

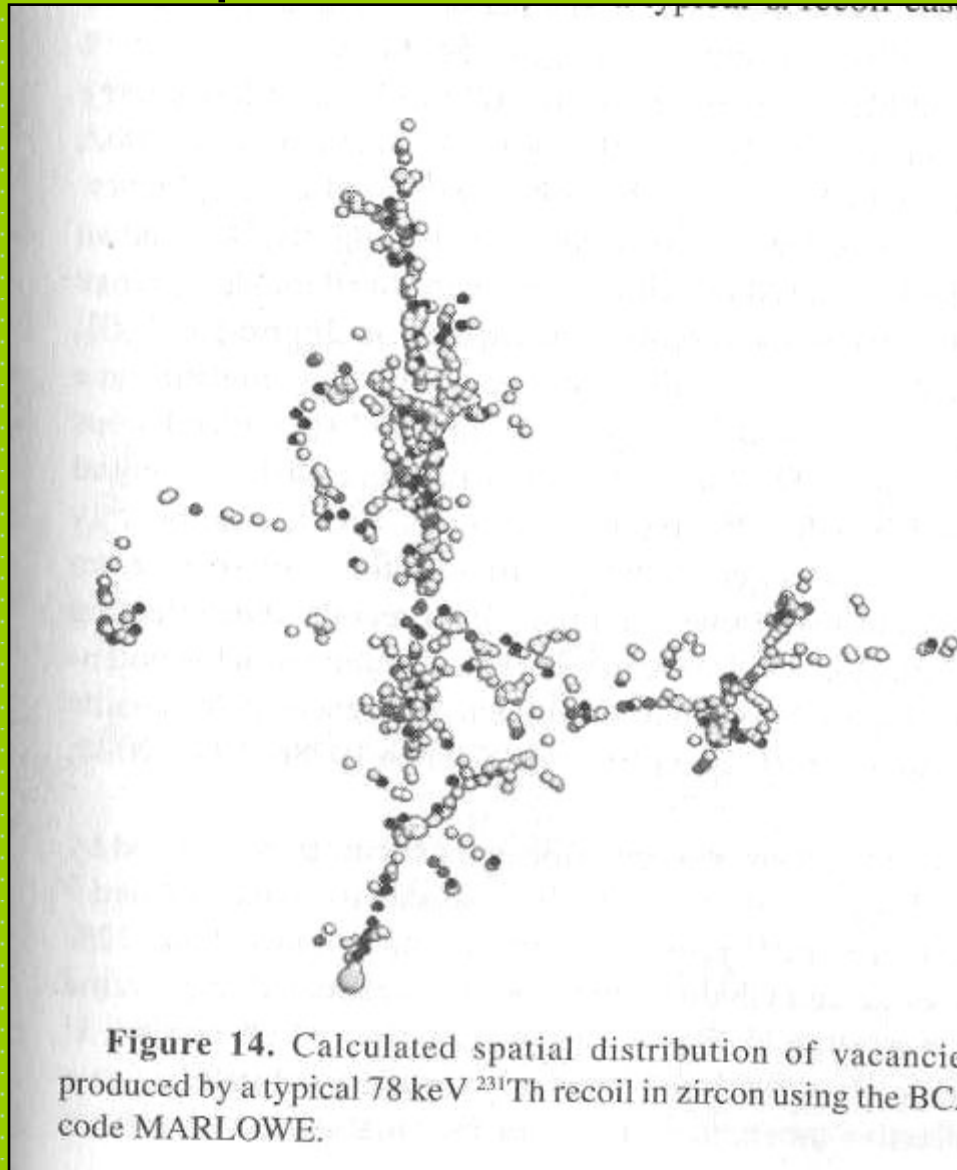
- s rostoucím množstvím defektů roste i stupeň metamiktní přeměny
- množství defektů je přímo úměrné obsahu radionuklidů a času.
- struktura má však schopnost se regenerovat – vyhojovat
- s rostoucí teplotou roste i schopnost regenerace defektní struktury
  - od určité teploty  $T_c$  je schopnost vyhojení tak značná, že k metamiktizaci již nedochází a minerál se přechází do krystalické formy
- schopnost regenerace silně závisí i na typu struktury a chemickém složení minerálu
  - thorit tetr.  $\text{ThSiO}_4$  – metamiktní X huttonit mon.  $\text{ThSiO}_4$  nemetamiktní
  - monazit – nemetamiktní
  - zirkon, gadolinit, fergusonit, euxenit - metamiktní

# metamiktizace

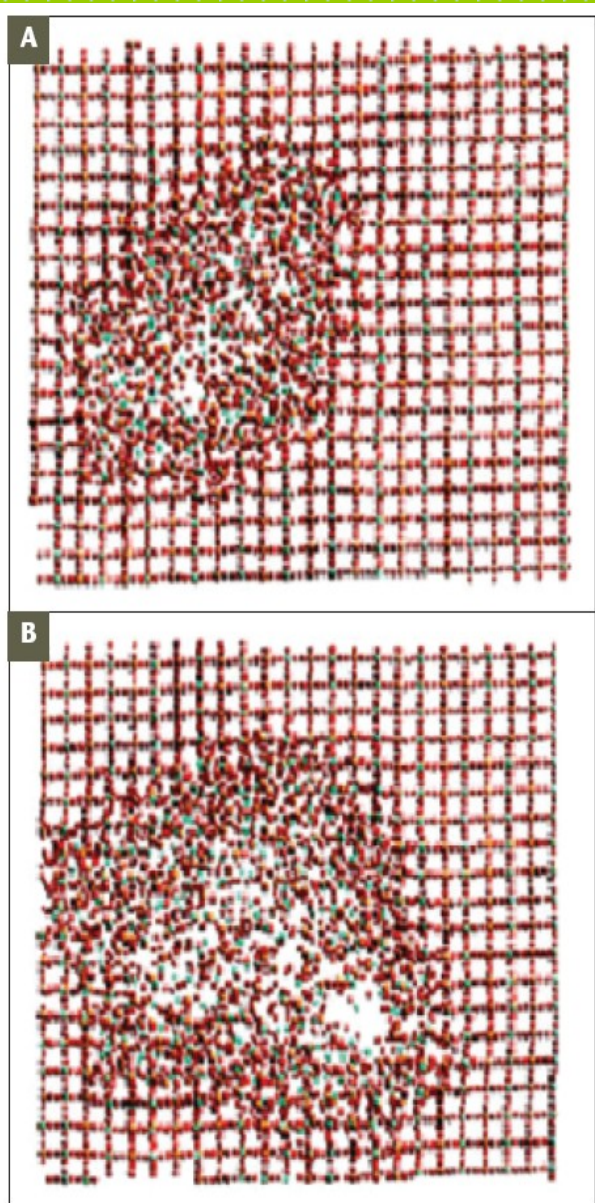
- Kombinací množství U a Th v minerálech a jejich věku ( $10^6$ - $10^9$  let) dosáhneme hodnot až  $10^{19}$   $\alpha$ -rozpadů na gram minerálů.
- S rostoucí dávkou absorbovaného záření se snižuje stupeň krystalinity.
- Klesá množství vazeb „na krátkou vzdálenost“ a zvětšují se hodnoty parametrů základní buňky,
  - s čímž je úzce spjat pokles hustoty a růst objemu
  -
- Růst objemu je doprovázen typickými radiálními trhlinami kolem metamiktního zrna.
- Postupně se mění také lesk, lom, barva, odraznost a index lomu.
- Materiál se stává amorfní pro RTG záření.
  - RTG difrakční maxima (píky) se rozšiřují, snižuje se jejich intenzita, stávají se asymetrickými a posouvají se směrem k nižším hodnotám úhlu  $2\Theta$
- klesá intenzita katodové luminiscence
- metamiktní látky jsou velmi náchylné k alteraci



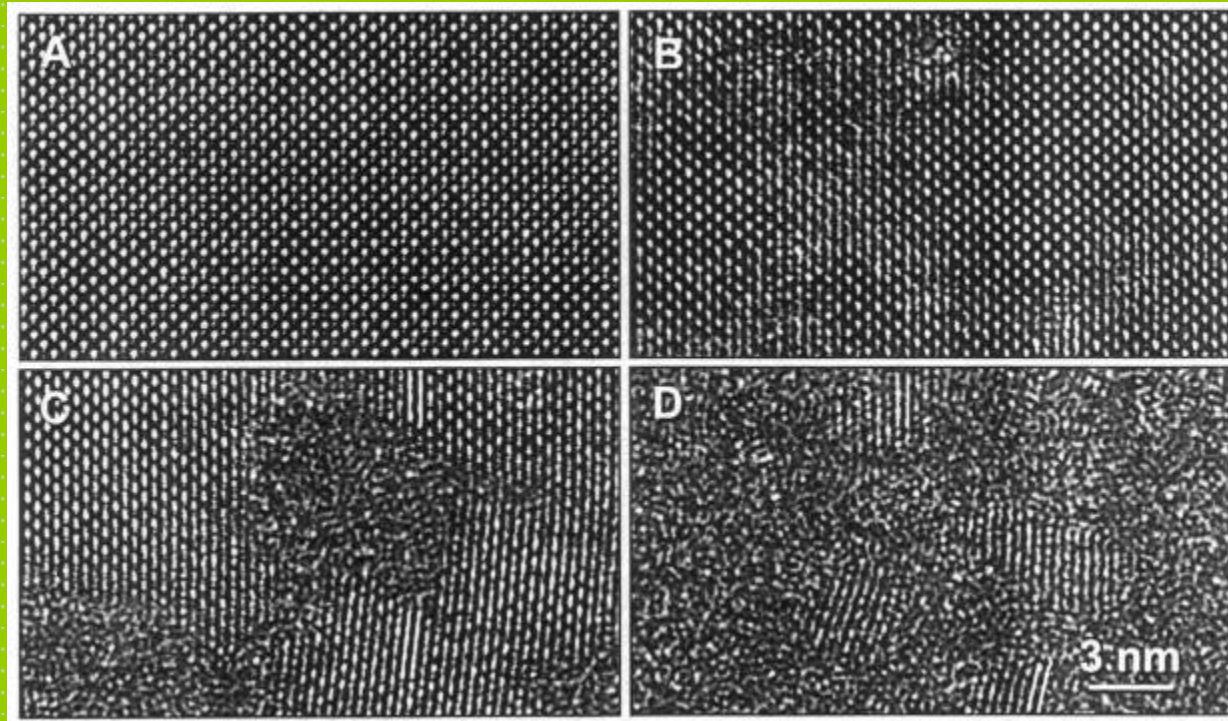
# displacement cascade



# defekty krystalické mřížky

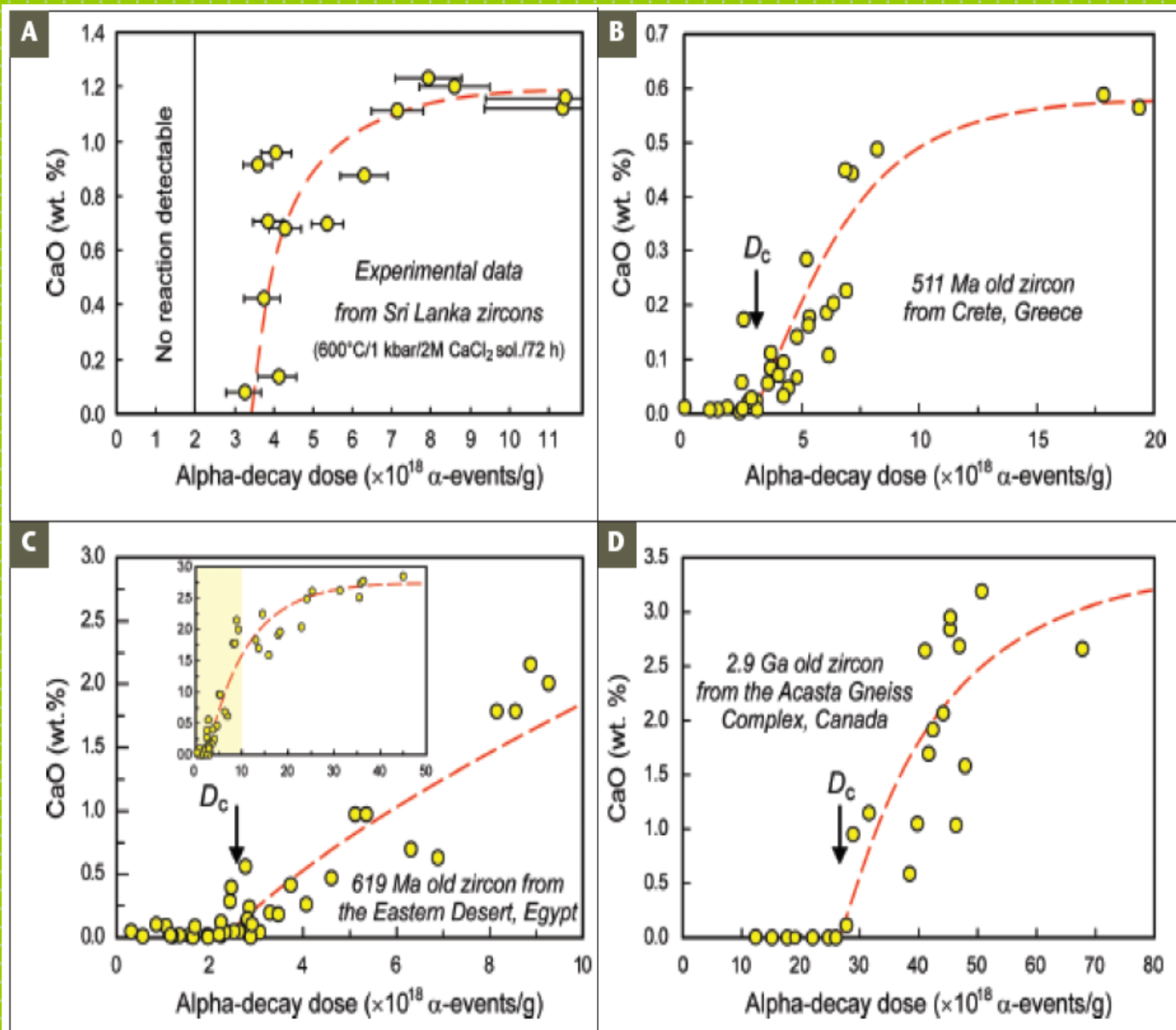


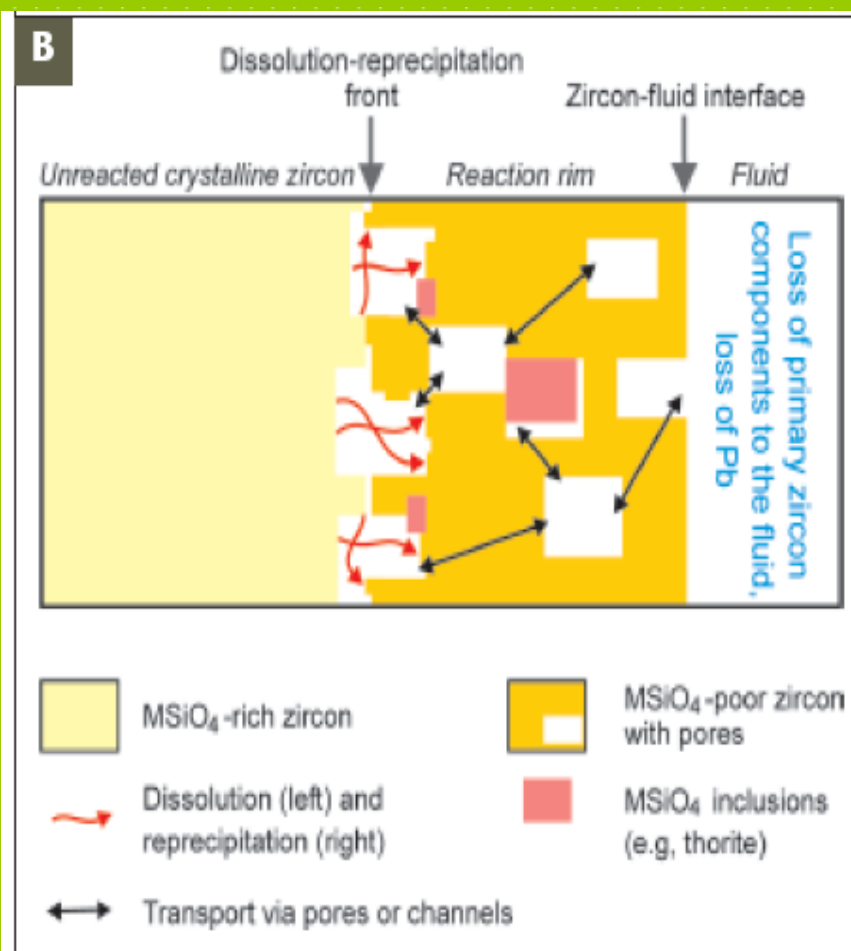
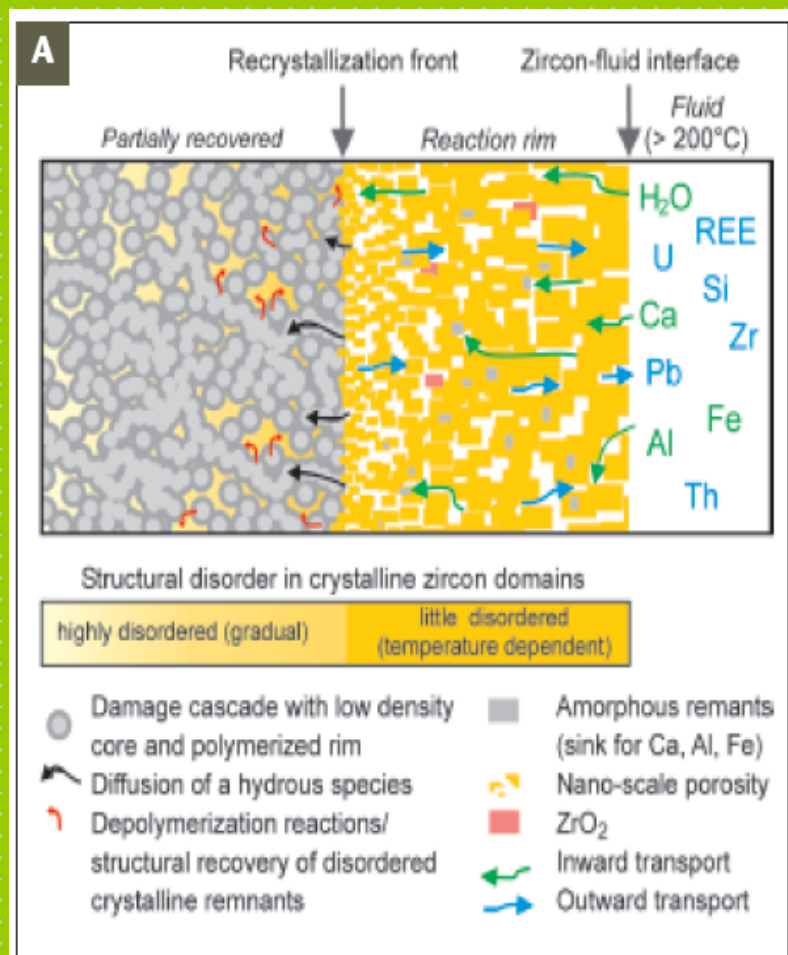
**FIGURE 2** Molecular-dynamics simulations of (A) a single recoil event in zircon, resulting in a damage cascade that shows a depleted core surrounded by a densified boundary and (B) a second recoil event, resulting in two strongly overlapping collision cascades (from Geisler et al. 2003c). Note the formation of interconnected regions of depleted matter in (B). (Zr atoms: blue; Si atoms: orange; O atoms: red)



HRTEM smímky zirkonu z různém stupni metamiktizace







**FIGURE 5** (A) Schematic outline of the proposed diffusion-reaction mechanism for fluid temperatures above 200°C. Note that the scaling of the microstructure of the unreacted, radiation-damaged zircon is about 10 to 20 times larger than that of the reacted areas. (B) Schematic outline of the proposed coupled dissolution-precipitation mechanism. See text for further details.

# thorit



# Xenotim

- **xenotim** - tetragonální fosfát Y a HREE
- Oddělení: ditetragonálně-dipyramidální;
- prostorová grupa 4/m 2/m 2/m
- Ve struktuře se střídají izolované **tetraedry**  $\text{PO}_4$  propojené přes **polyedry**  $\text{REEO}_8$ .

strukturní vzorec  $\text{ABO}_4$

- A – Y, HREE > MREE > LREE, U > Th, Zr, Sc, Ca
- B – P, Si, As, V, S

- V přírodě jsou známé xenotimy s dominancí Y a Yb, přičemž běžný je xenotim-(Y)
- xenotim-(Yb) v silně fluorem bohatých NYF pegmatitech
  - dominance Yb je způsobena vlivem fluoridové komplexace  $\text{REE}^{3+}$

# Struktura xenotimu versus struktura monazitu

- Struktura monazitu upřednostňuje vstup větších REE (La-Gd), naopak xenotim s tetragonální strukturou zirkonového typu upřednostňuje vstup menších REE (Tb-Lu, + Y)

## Monazit

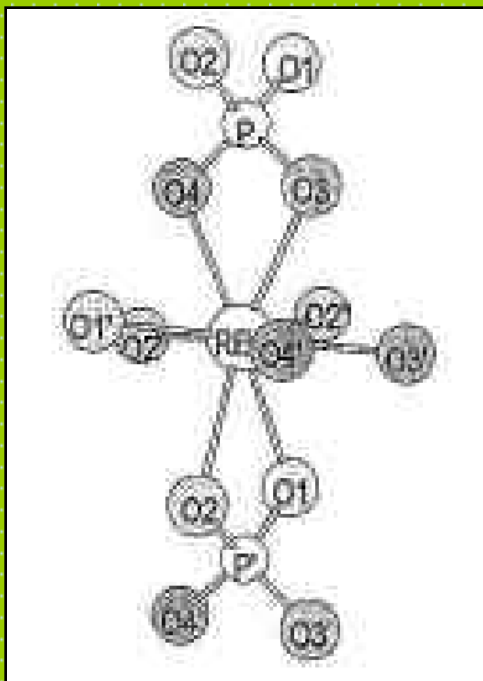
Monoklinický

struktura monazitového typu

$a = 90^\circ$ ,  $b = 103-104^\circ$ ,  $g = 90^\circ$

prostorová grupa  $P2_1/n$

$REO_9$  polyedr



## Xenotim

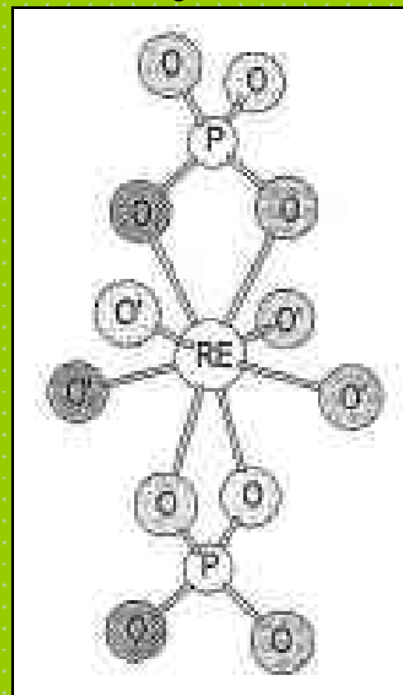
Tetragonální

struktura zirkonového typu

$a = 90^\circ$ ,  $b = 90^\circ$ ,  $g = 90^\circ$

prostorová grupa  $I4_1/amd$

$REO_8$  polyedr



# Xenotim

## Minerály ze skupiny xenotimu

- Xenotim-(Y)  $\text{YPO}_4$
- Xenotim-(Yb)  $\text{YbPO}_4$
- Chernovit-(Y)  $\text{YAsO}_4$
- Wakefieldit-(Y)  $\text{YVO}_4$
- Wakefieldit-(La)  $\text{LaVO}_4$
- Wakefieldit-(Ce)  $\text{CeVO}_4$
- Wakefieldit-(Nd)  $\text{NdVO}_4$
- Pretulit  $\text{ScPO}_4$

# REE, Y, Sc - fosfáty, arsenáty a vanadáty

REEPO<sub>4</sub>    **La Ce** Pr    **Nd** Pm    **Sm** Eu    Gd    Tb Dy Ho Er Tm    **Yb** Lu    **Y Sc**  
monazite    xenotime

REEAsO<sub>4</sub>    **La Ce** Pr    Nd    Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu    **Y Sc**  
gasparite    chernovite

REEVO<sub>4</sub>    La    **Ce** Pr    Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu    **Y Sc**  
wakefieldite

monazite structure

xenotime structure

# xenotim v magmatických horninách

- Nejhojnější a největší krystaly jsou v pegmatitech
- v nefelinických syenitech
- Typický pro dvojslídne granity, méně často je v biotitických granitech a leukokratických granitech
- V postmagmaticky přeměněných horninách může být jeho zvýšený výskyt (pozdní hydrotermální) souviset s relativně snadnou loužitelností Y a HREE z ostatních minerálů
- V peraluminických granitech často v asociaci s granátem
- V granitech se xenotim vyskytuje často společně s monazitem
- Hydrotermálně alterované granity často obsahují xenotim, ale nikoli monazit (v hydrotermálních procesech stabilnější xenotim než monazit)
- Částečný antagonismus mezi xenotimem a ostatními Y, HREE minerály (zejména gadolinitem a niobotantaláty)



# Xenotim – fyzikální vlastnosti

- Barva: žlutá, šedá, žlutohnědá až hnědá
- Hustota: 4,4-5,1 g/cm<sup>3</sup>
- Tvrdost: 4-5



Hurricane Mountain, New Hampshire, USA



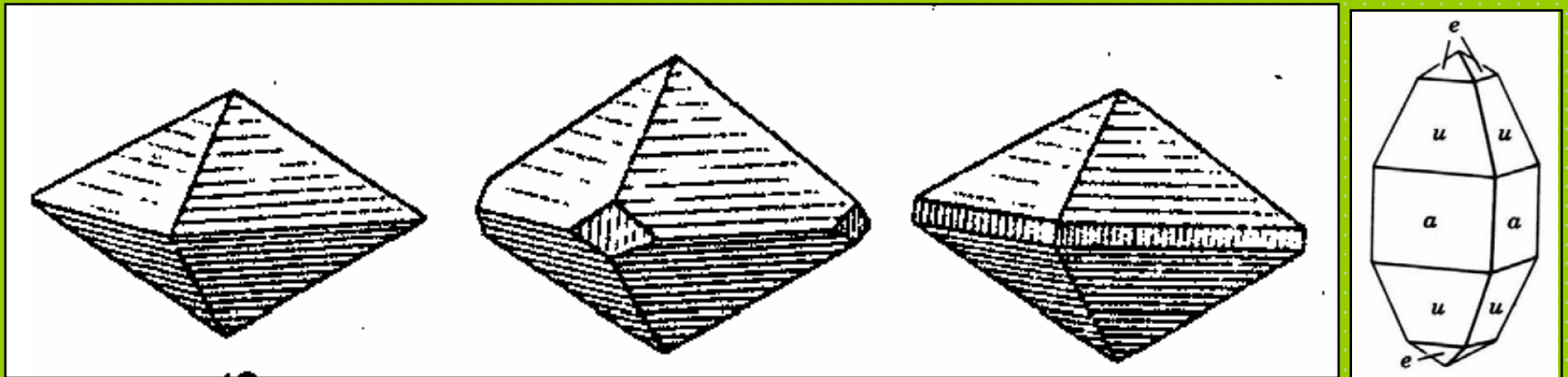
Novo Horizonte, Bahia, Brazilie

# Xenotim

## Morfologie krystalů xenotimu

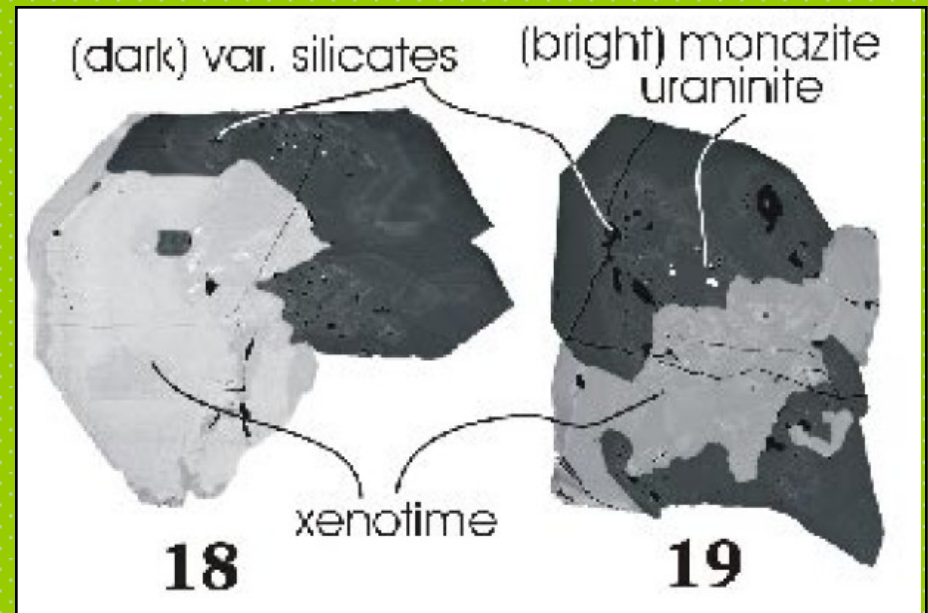
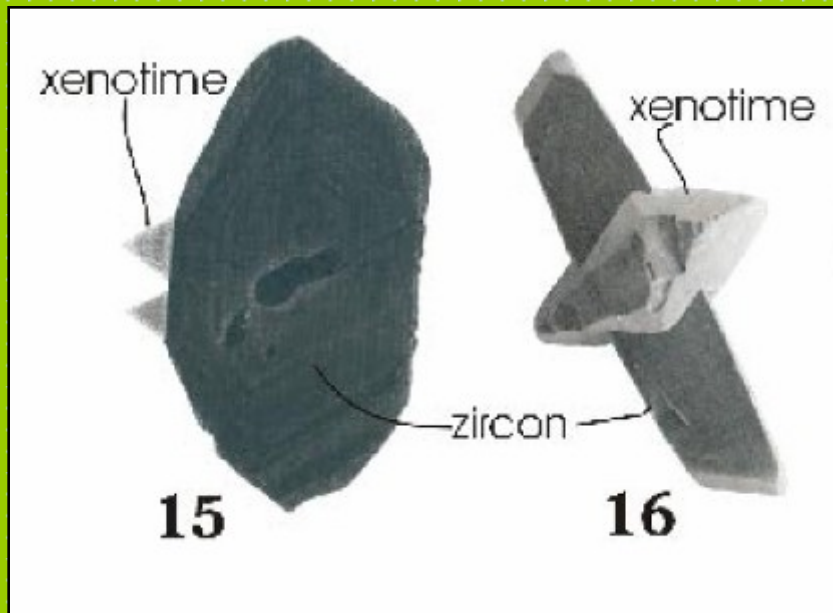
morfologie krystalů xenotimu může ukazovat na dobu krystalizace

- U magmatického xenotimu v granitech převládají obvykle dipyramidální krystaly
- Pozdní hydrotermální xenotim v granitech a xenotim v žilných horninách má obvykle sloupečkový habitus (kombinace prizmat a pinakoidů)



# Xenotim

- Xenotim a zirkon (izostrukturní minerály) se často vyskytují společně v minerální asociaci
  - Často je pozorováno obrůstání zirkonu xenotimem (Fig 15)
  - Nebo jejich vzájemné prorůstání (Fig. 16, 18 a 19)  
(Corfu et al.)



- Často srůstá s monazitem

# Xenotim – chemické složení

- Podíl jednotlivých REE je závislý na podmínkách vzniku a chemickém složení horniny
- Vstup „lehčích“ REE do xenotimu roste s rostoucí teplotou jeho vzniku
- Dále xenotim může obsahovat Th, U
- Th a U vstupují do struktury xenotimu především thoritovou substitucí  $(\text{Th,U})\text{Si REE}_{-1}\text{P}_{-1}$
- Popsán i vstup některých jiných prvků do struktury xenotimu – As, V, S...
- As - chernovitovou substitucí  $\text{As}^{5+}\text{P}^{5+}_{-1}$   $(\text{Y,HREE})\text{AsO}_4$

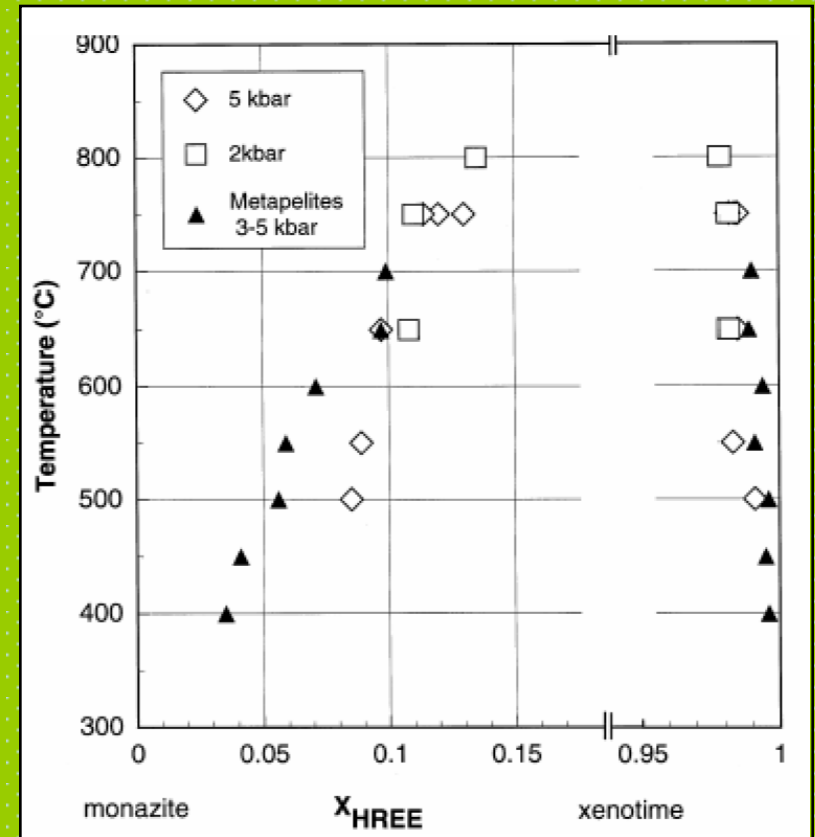
# Xenotim v metamorfovaných horninách

- V metamorfovaných horninách může vznikat v širokém rozmezí PT podmínek od facie zelených břidlic až po granulitovou facii
- V metapelitech i ortorulách
- Často v metapelitech v asociaci s monazitem

# Xenotim v metamorfovaných horninách

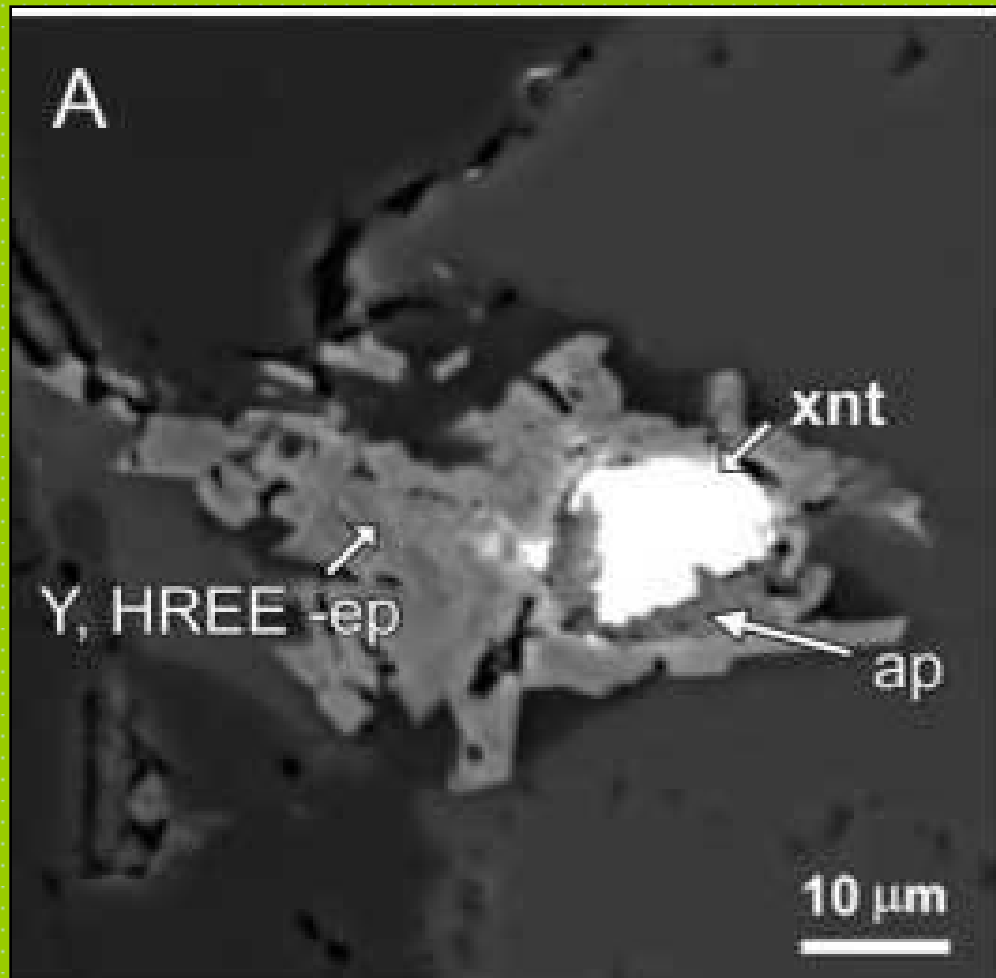
## Monazit-xenotimová termometrie

- Koexistující monazit a xenotim v metapelitech lze využít jako geotermometr
- V systému REE-Y-PO<sub>4</sub> existuje velké pole nemísitelnosti a každý REE/Y se v různém poměru rozděluje mezi dvě struktury –monazitovou a xenotimovou.
- Y je zde zahrnuto společně s Gd mezi HREE
- Podíl HREE v monazitu roste s s růstem teploty.
- Podíl LREE v xenotimu roste s růstem teploty
  
- Pouze koncentrace Y, Gd a Dy přisívají významněji k tvaru monazitové větve grafu.
- Významnými LREE v xenotimu jsou pouze Nd a Sm.



$\Sigma$ HREE (Gd až Lu+Y) v monazitu a  $\Sigma$ LREE (La–Sm) v xenotimu experimentálně připravených a v přírodních minerálech z metapelitů

# Xenotim v metamorfovaných horninách



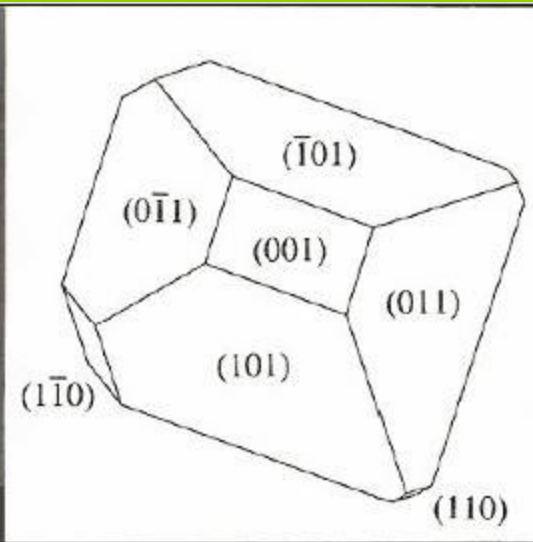
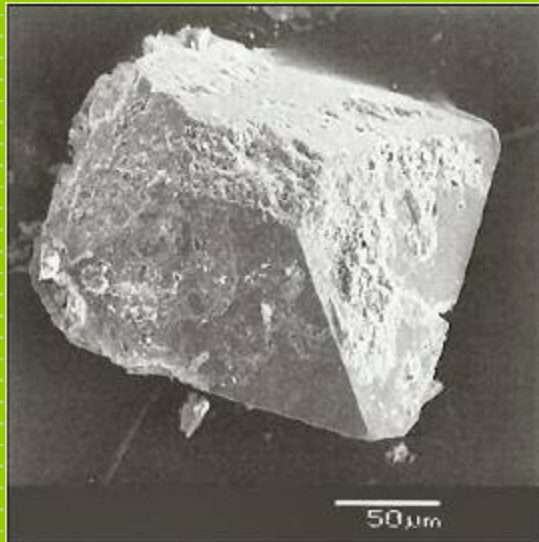
Xenotim a produkty jeho rozpadu v nízkém až středním stupni metamorfózy.

Xenotim (xnt) je lemovaný novotvořeným apatitem (ap) a Y bohatým epidotom (Y,HREE-ep); (Broska 2003)

obdobné jako chování monazitu

# pretulit $\text{ScPO}_4$

- tetragonální  $4/m\ 2/m\ 2/m$
- štěpnost: výborná dle 100, štepný, křehký, hustota  $\text{calc.} = 3.71\ \text{g/cm}^3$ ,
- tvrdost~5
- vykazuje slabou luminiscenci v UV, silnou modrou CL
- popsán z hydrotermálních křemen-lazulitových žil v fylitech-svorech z Hölkogell, Murzzuschlag, Fischbacher Alpen, Rakousko
- dobrý mísitelnost se zirkonem
- Dolní Bory-Hatě





# mísitelnost mezi pretulitem a zirkonem

pretulit se izomorně mísí se zirkonem a částečně i s xenotimem

subtituce:

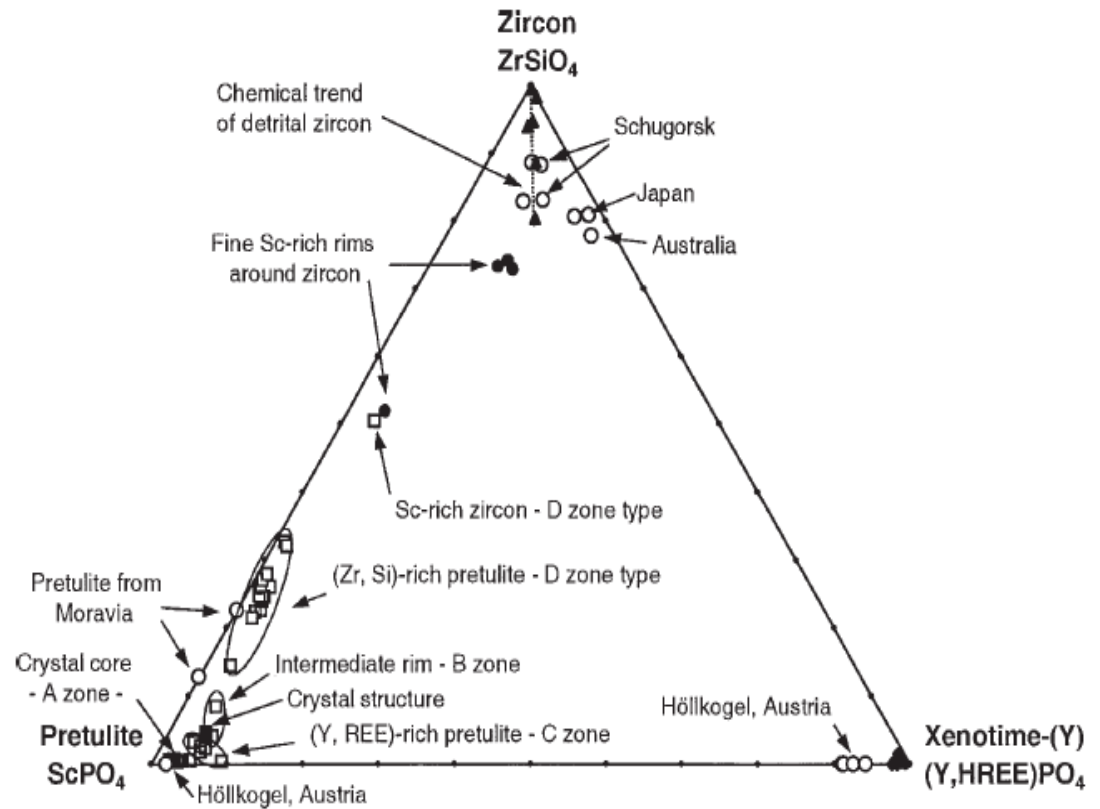
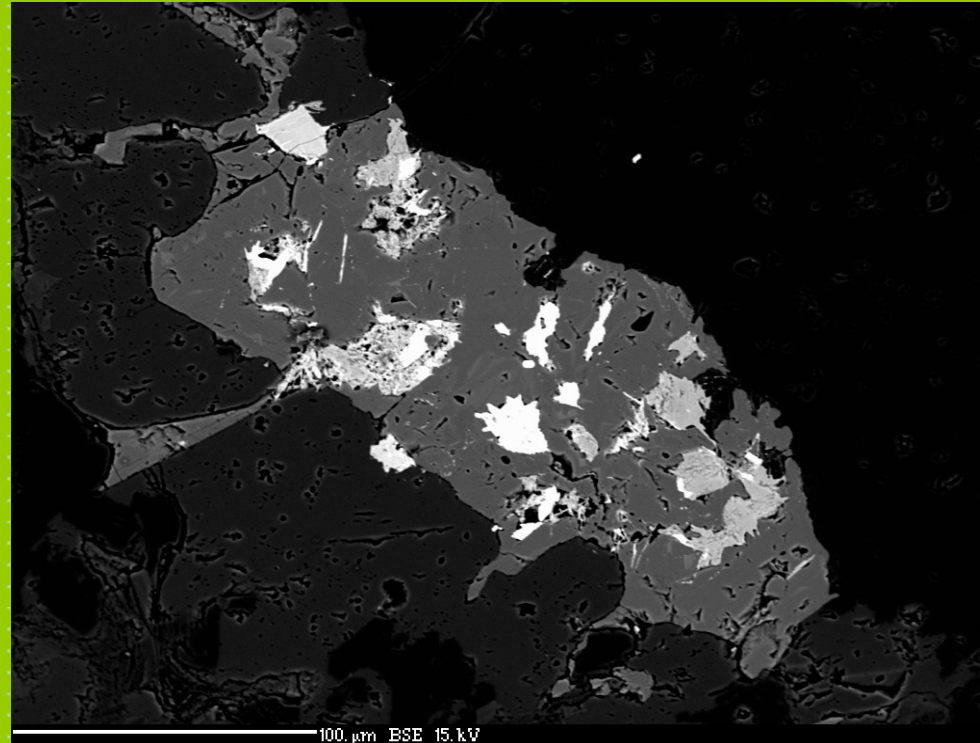


FIG. 11. Projection of the electron-microprobe data for pretulite, zircon and xenotime-(Y) from Saint-Aubin in the  $\text{ScPO}_4 - (\text{Y}, \text{HREE})\text{PO}_4 - \text{ZrSiO}_4$  system, supplemented with data from the literature. Open squares: EPMA data of the four zones of pretulite (Fig. 5a, Table 1); full square: composition from the crystal-structure study; full triangles with associated tie-line: EPMA data for detrital zircon along a chemical trend; full circles: SEM-EDS data for Sc-rich rim around zircon; full lozenges: xenotime-(Y). For comparison (open circles): pretulite and xenotime-(Y) from Höllkogel, Austria (type locality: Bernhard *et al.* 1998a, b) and from Dolní Bory, Moravia (Novák & Šrein 1989); Y- and HREE-rich zircon from Japan (Deer *et al.* 1997), Australia (Romans *et al.* 1975), and Schugorsk, Russia (Mordberg *et al.* 2001).

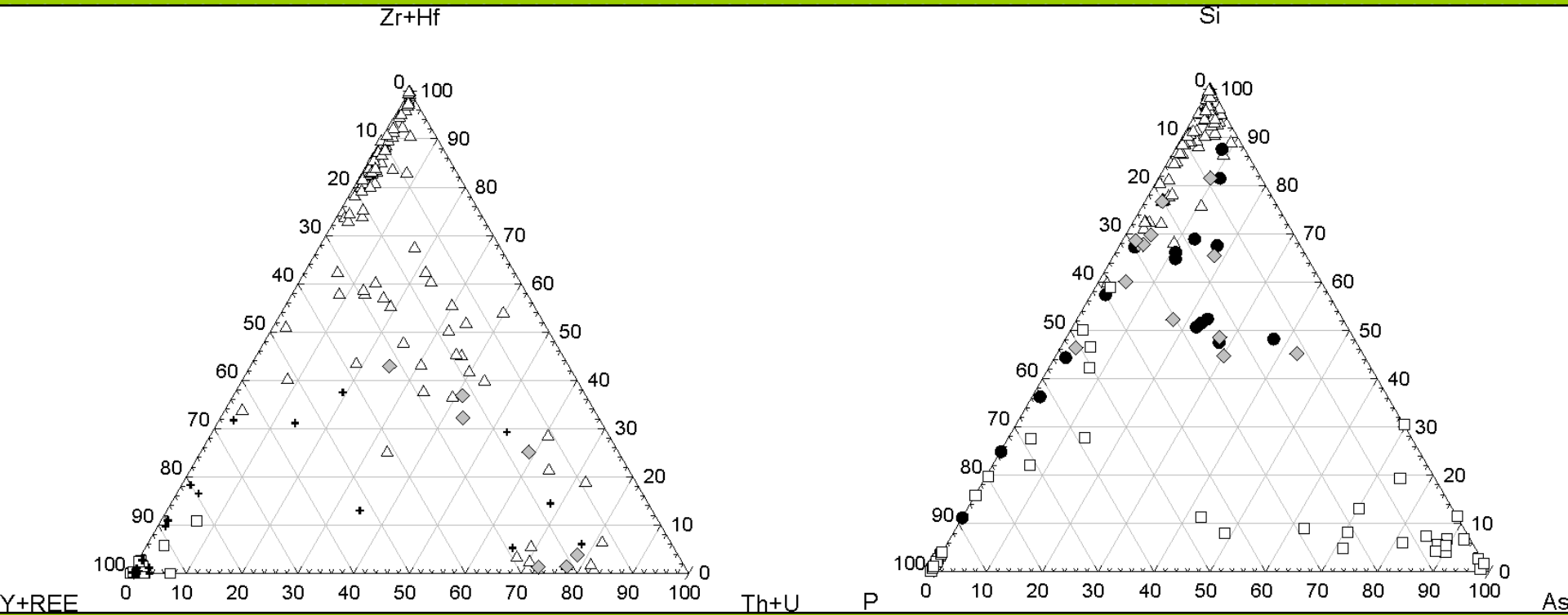
# chernovit

- chernovite-(Y) (Y,HREE)AsO<sub>4</sub>
- dipyramidálně ditetragonální 4/m 2/m 2/m
- prismatické a pseudooktaedrické XX
- štěpný dle 010, křehký, tvrdost 4,5
- bezbarvý, žlutý, zelenožlutý
- v kyselých a intermediálních vulkanitech, na hydrotermálních žilách
- vzácně granitech a pegmatitech
- obvykle bývá sekundární
- dobře se mísí s xenotimen

# chernovit-(Y)



# mísitelnost mezi zirkonem-xenotimen-thoritem a chernovitem



# wakefieldit

- wakefieldit-(Y)  $YVO_4$
  - wakefieldit-(La)  $LaVO_4$
  - wakefieldit-(Ce)  $CeVO_4$
  - wakefieldit-(Nd)  $NdVO_4$
- 
- ojedinele se vyskytují ve V-kontaminovaných: pegmatitech, silicifikovaných vápencích, na hydrotermálních žilách