

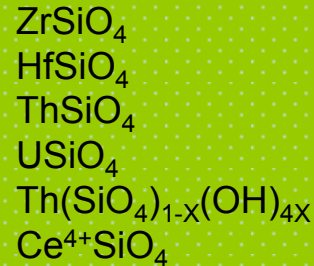
akcesorické minerály

zirkon a izostrukturní minerály

minerály izostrukturní se zirkonem

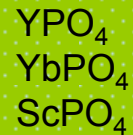
- tetragonální

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

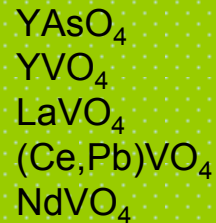


Tysfjord, Norway

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

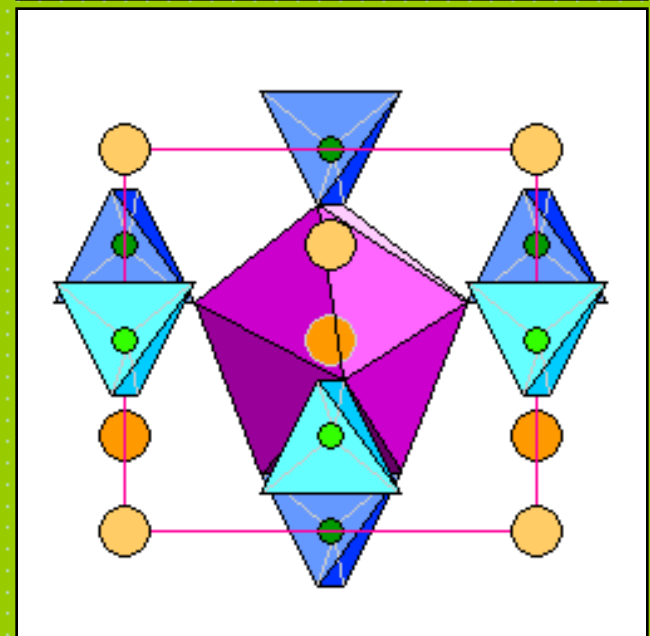
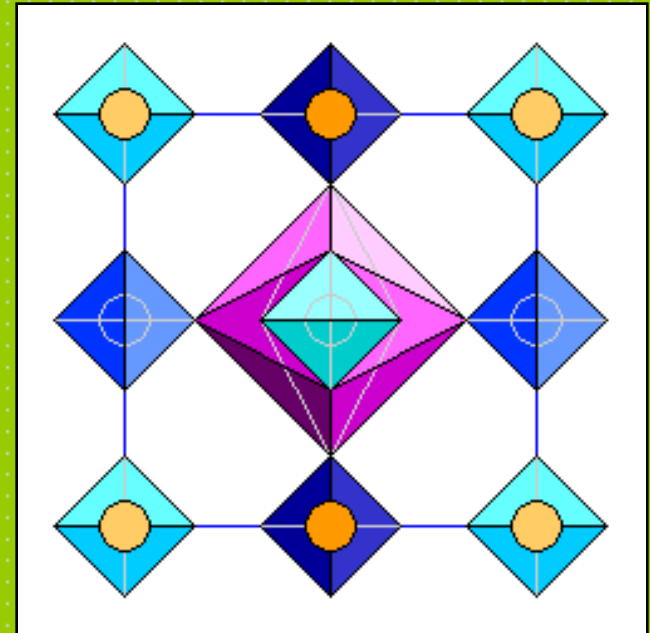


- chernovit-(Y)
- wakefieldit-(Y)
- wakefieldit-(La)
- wakefieldit-(Ce)
- wakefieldit-(Nd)



zirkon

- ditetragonálně-dipyramidální oddělení
- střídající se řetězce tetraedrů SiO_4 a dodekaedrů ZrO_8
- ABO_4
- A - Zr, Hf, U, Th, Y, HREE, Sc, 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 taveniny (systému)



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
- hojný v alkalických syenitech a NYF pegmatitech
- v pegmatitech alk. syenitů může být až horninotvorným minerálem
- vyskytuje se na hydrotermálních žilách

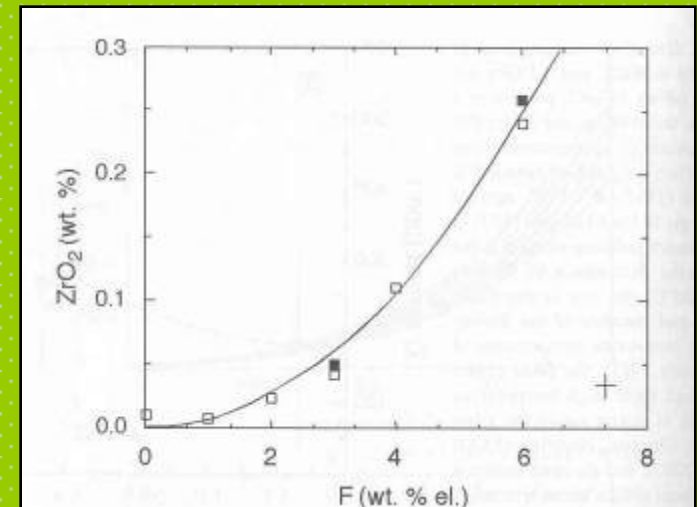
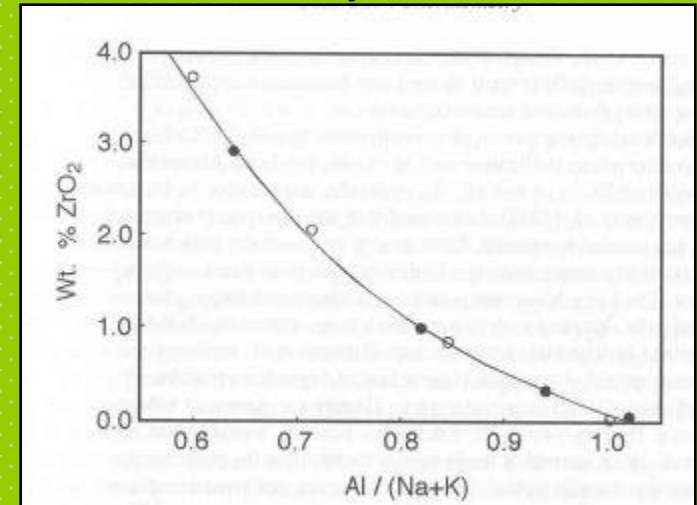


luminiscence zirkonu v UV

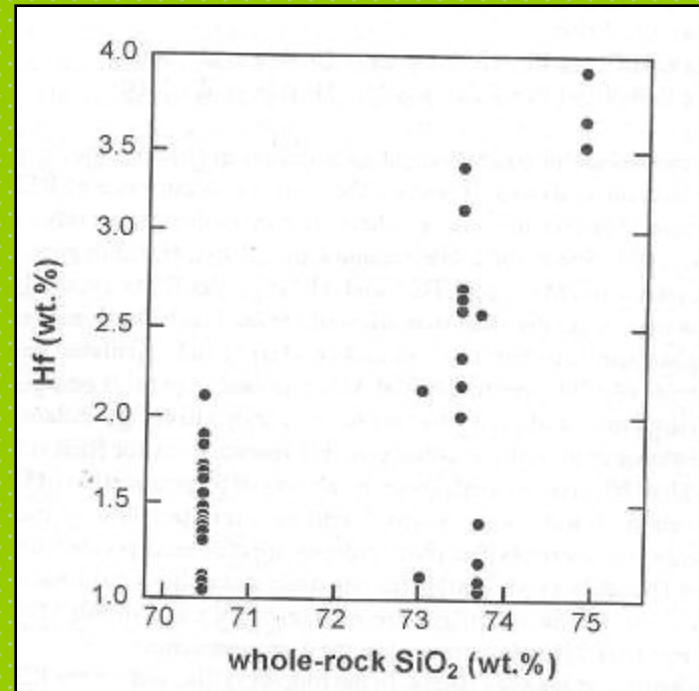
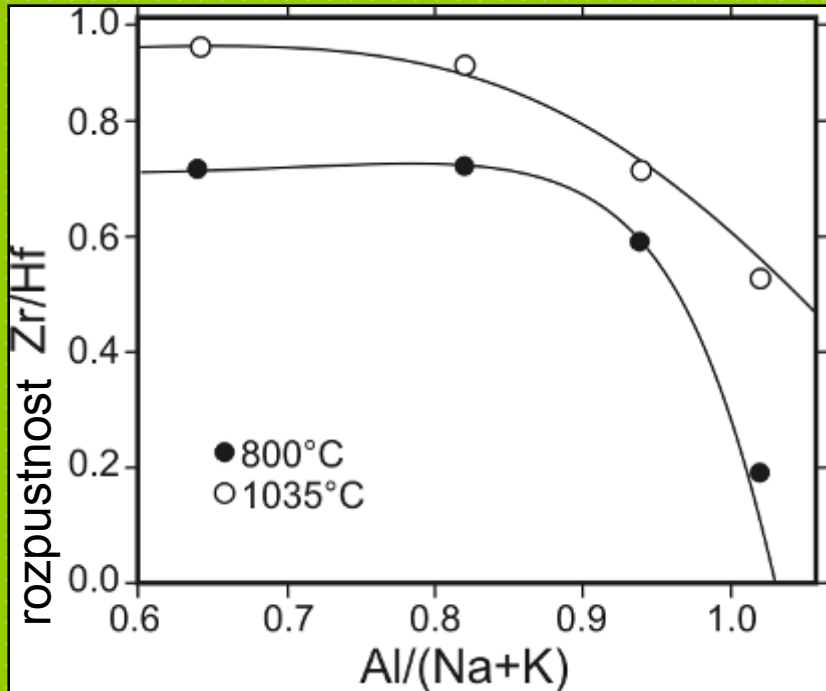


chování Zr a Hf v tavenině

- 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.% SiO₂. V opačném případě jsou stabilní wadeit (K₂ZrSi₃O₉) nebo baddeleyit (ZrO₂).
 - 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 ZrSiO₄/HfSiO₄ 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 ZrSiO₄/HfSiO₄ 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.% HfO₂

v nejfrakcionovanějších pegmatitech převažuje Hf nad Zr → hafnon

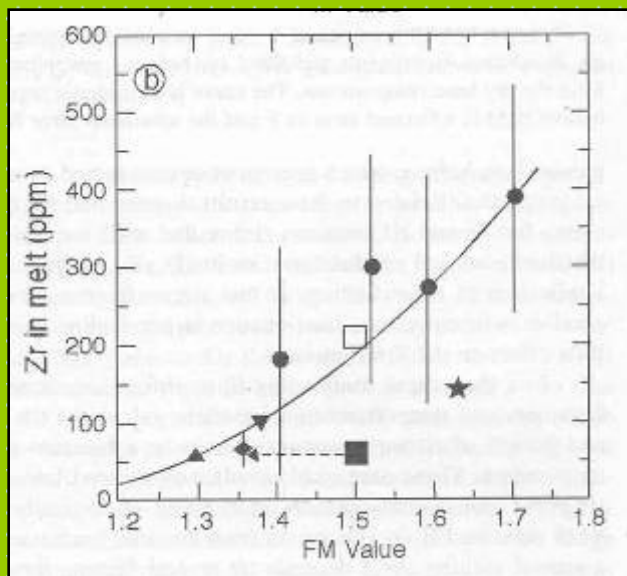
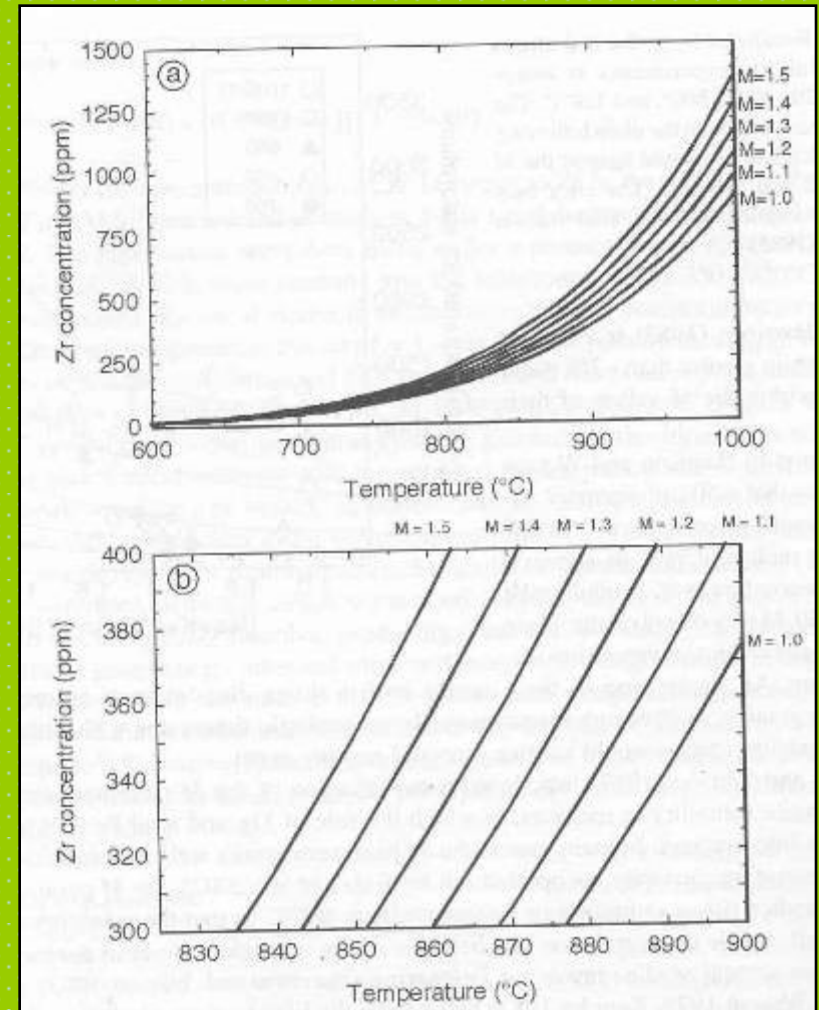
saturation Zr v tavenině v závislosti na teplotě

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

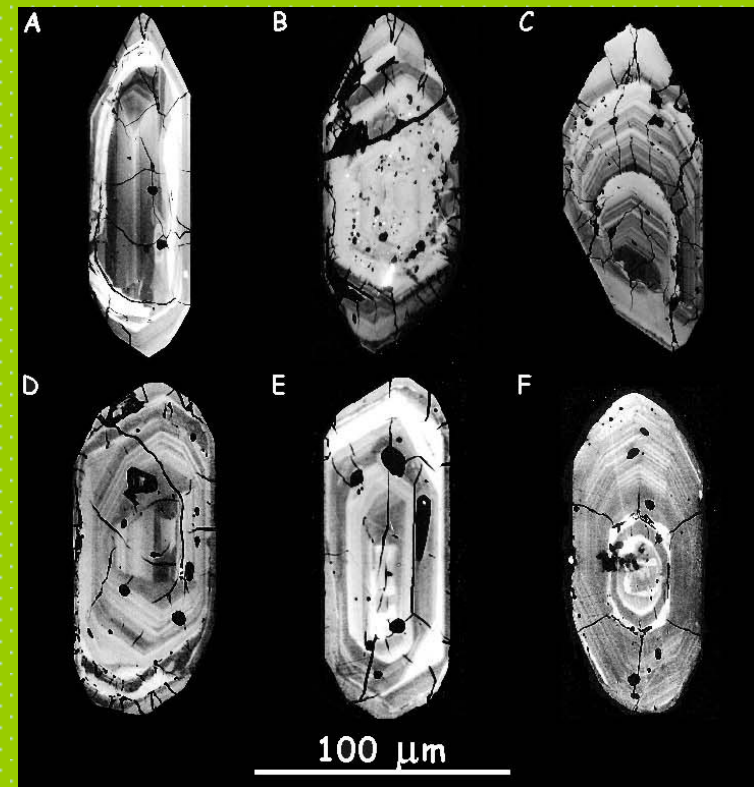
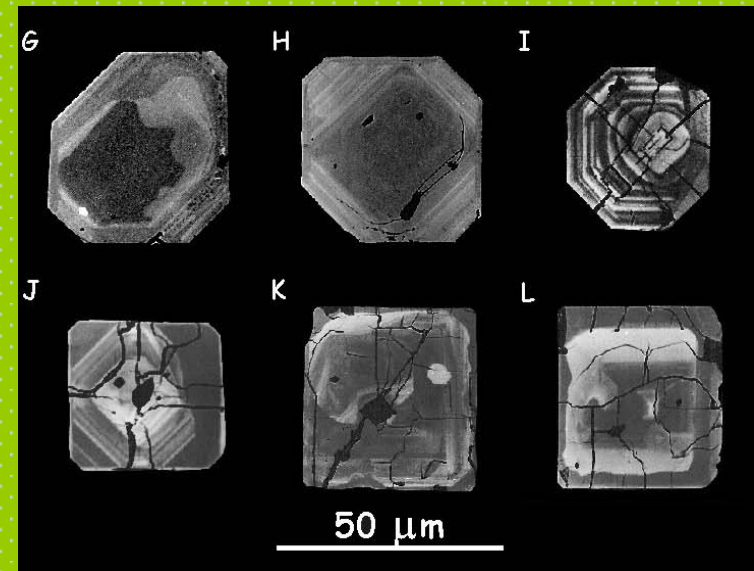
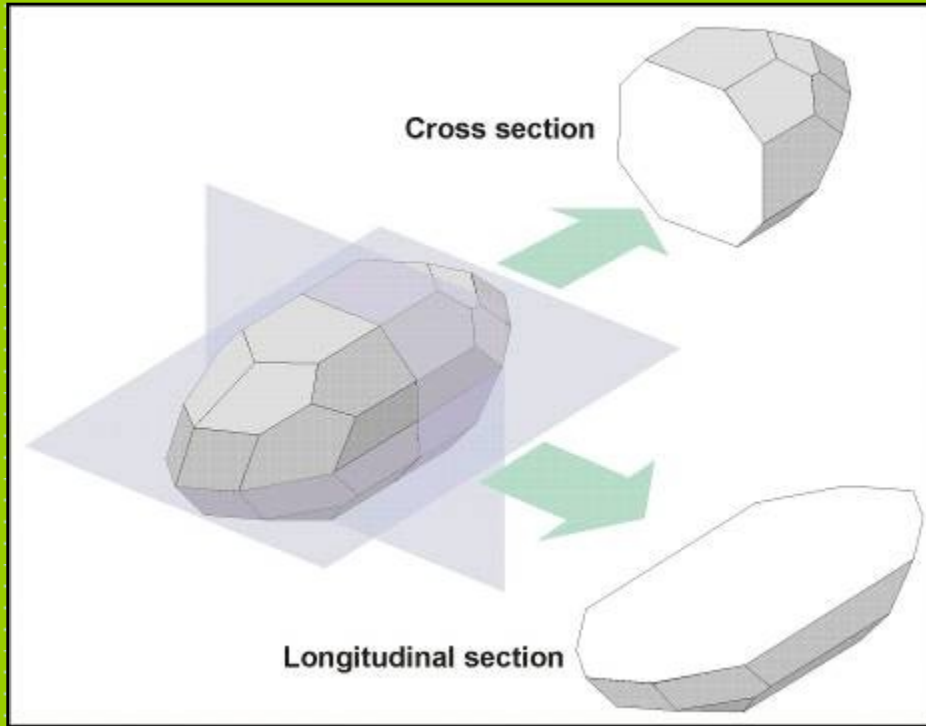
Ize využít pro výpočet teploty krystalizace zirkonu

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

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

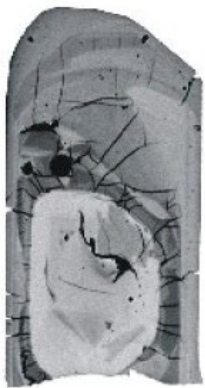


zonálnost krystalů zirkonu v BSE





1



2



3



4



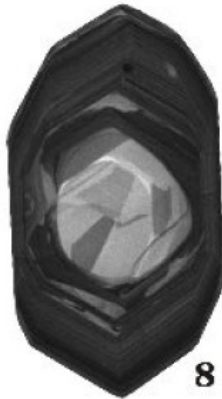
5



6



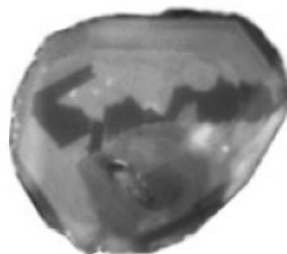
7



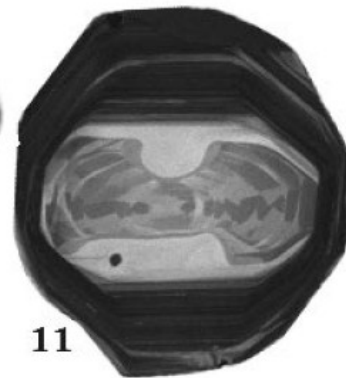
8



9



10



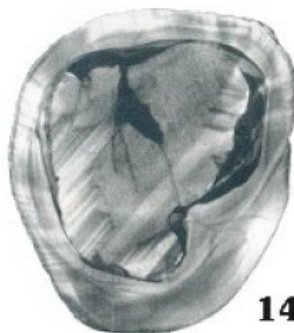
11



12



13



14



15

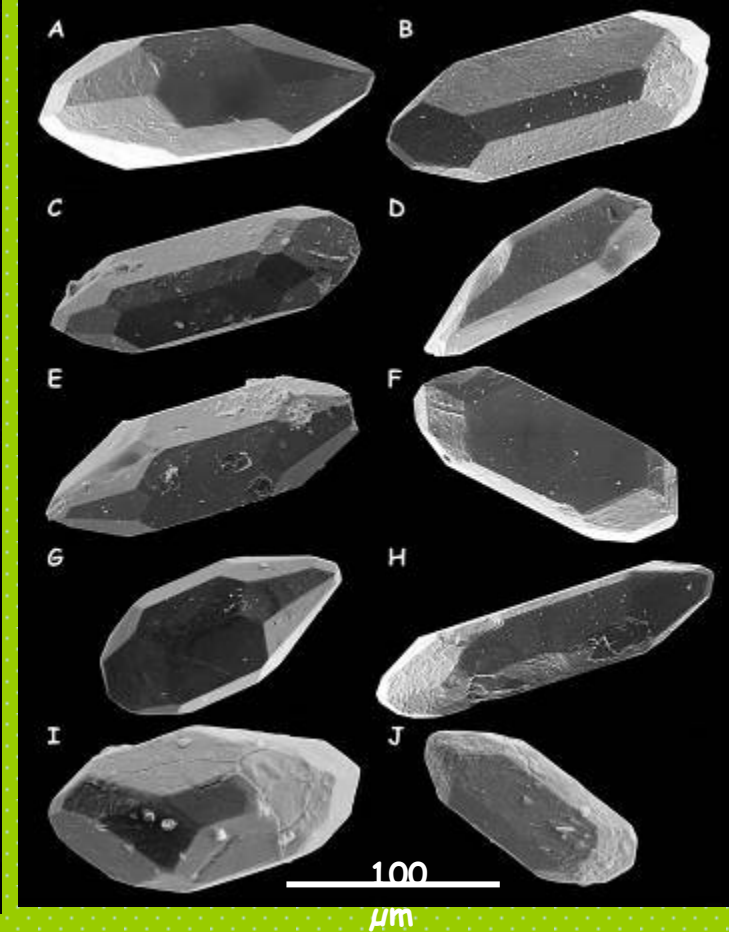
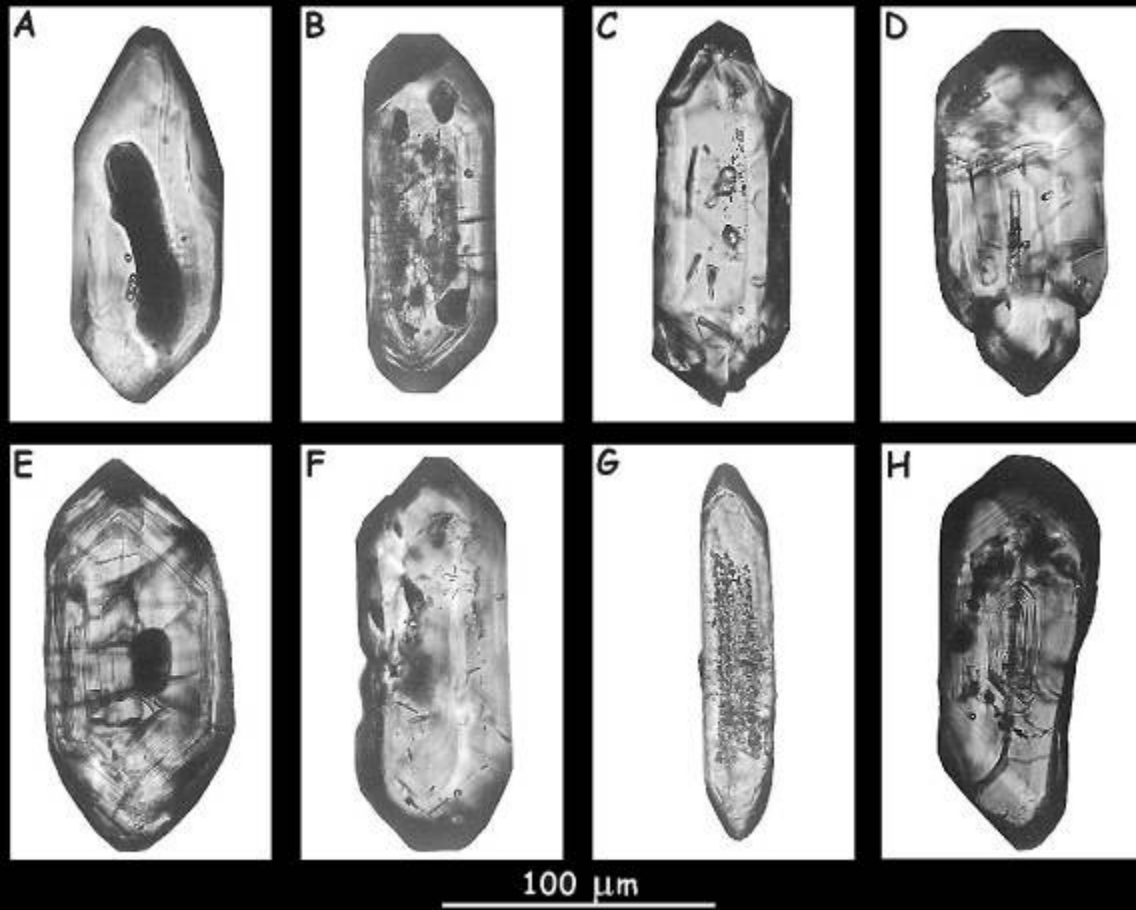
BSE

•1-4,12-20

































































CL

•5-11

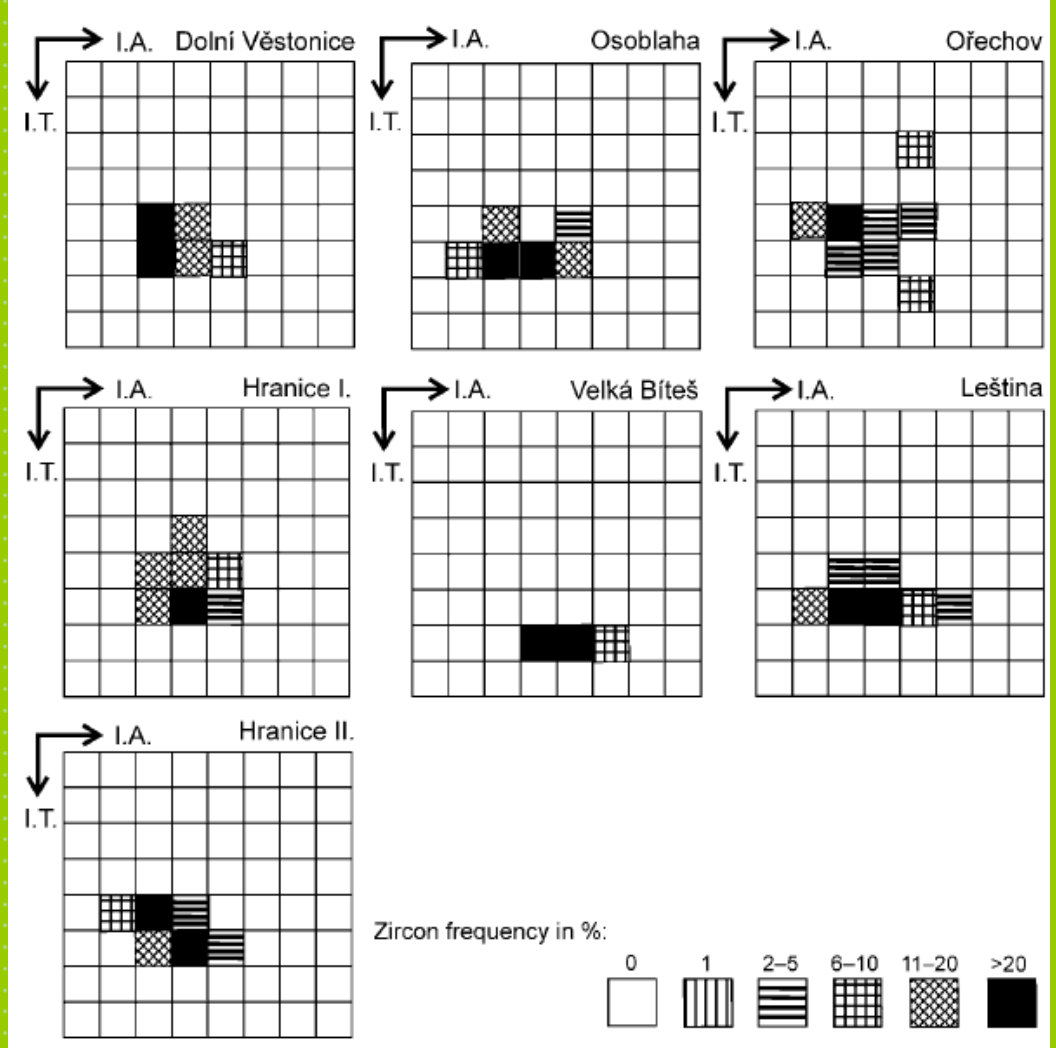
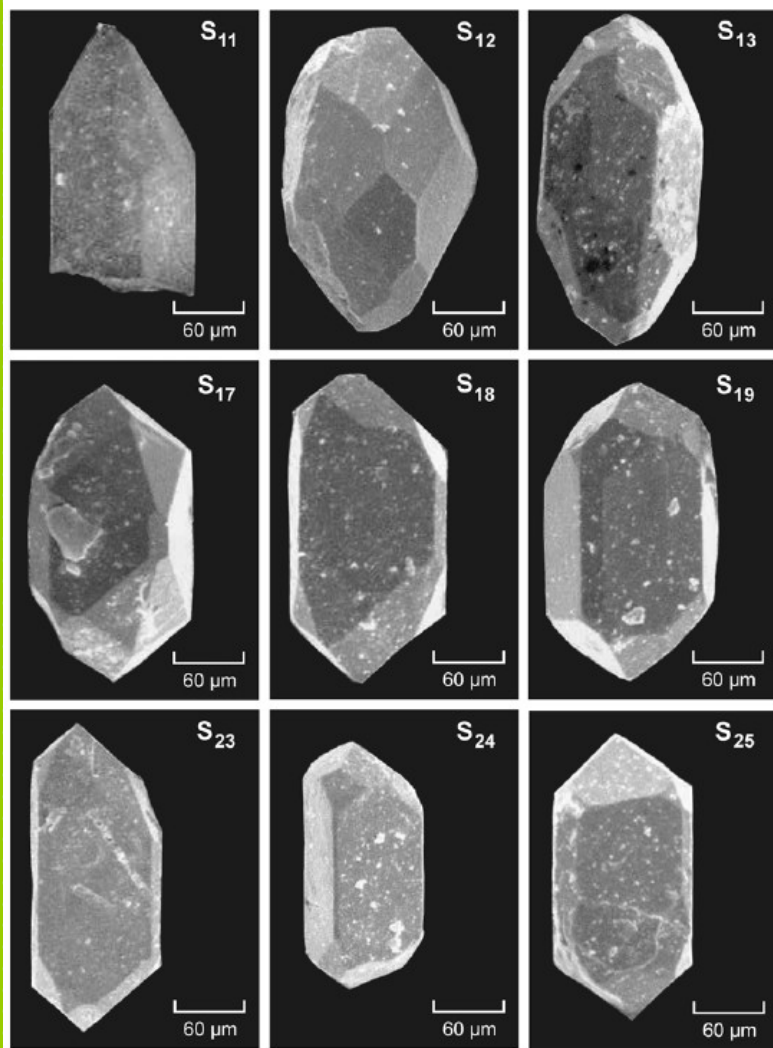
morfológie krystalů zirkonu



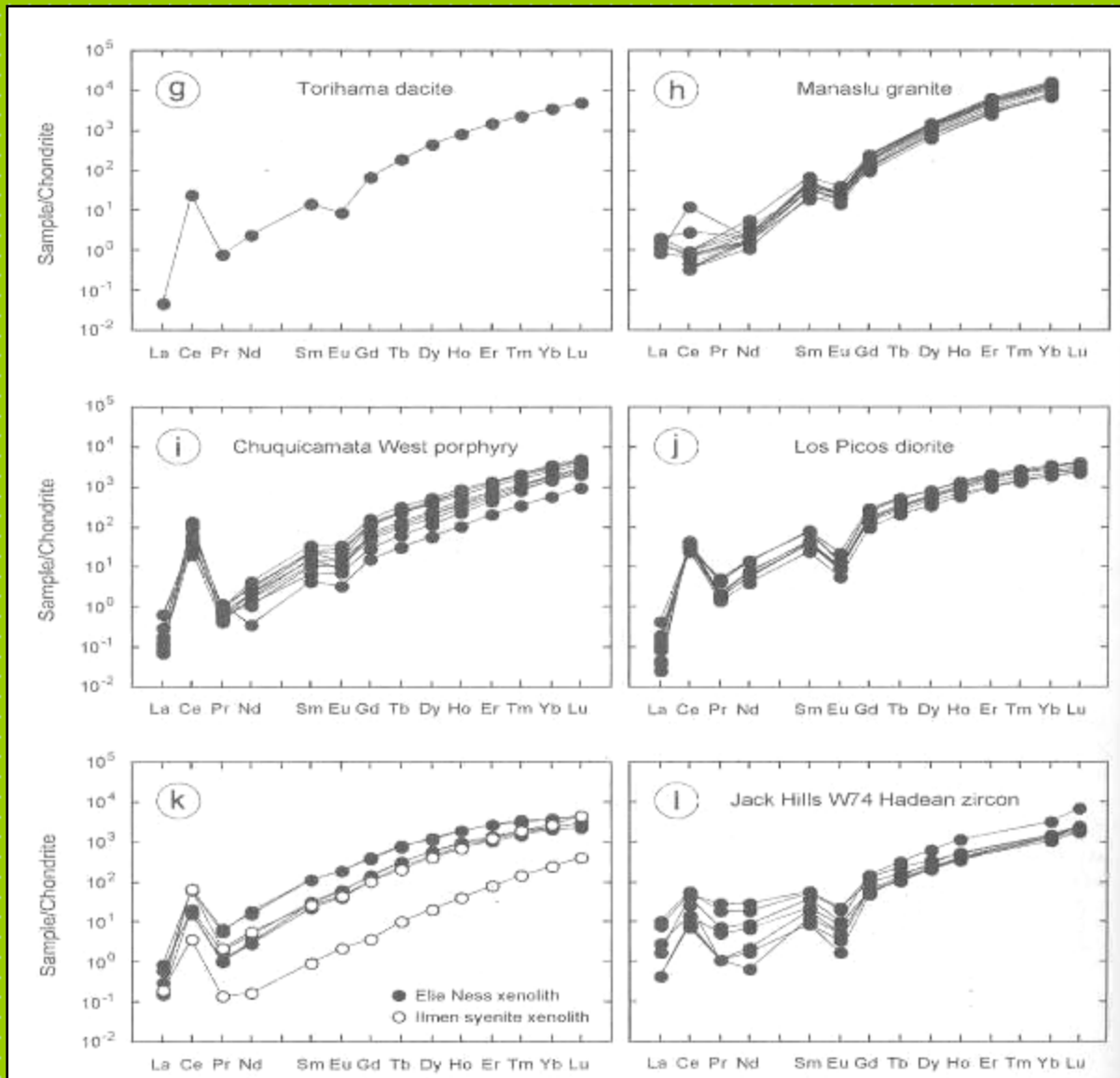
Pupinova typologie zirkonů

		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	

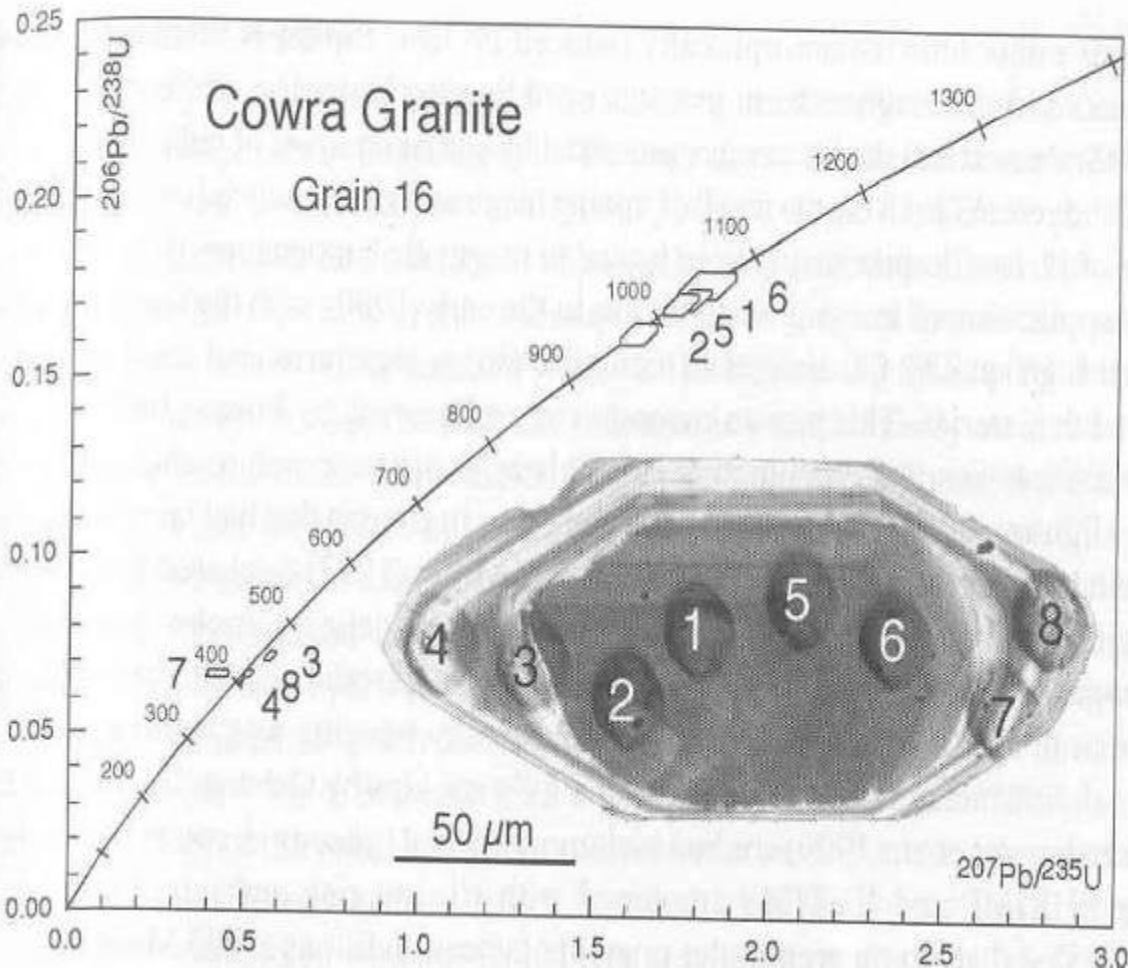
typologie zirkonu v sedimentárních horninách



normalizované obsahy REE v zirkonu



datování zirkonu



Ize datovat běžnými
U-Pb izotopickými
metodami

TIMS

ICP-MS

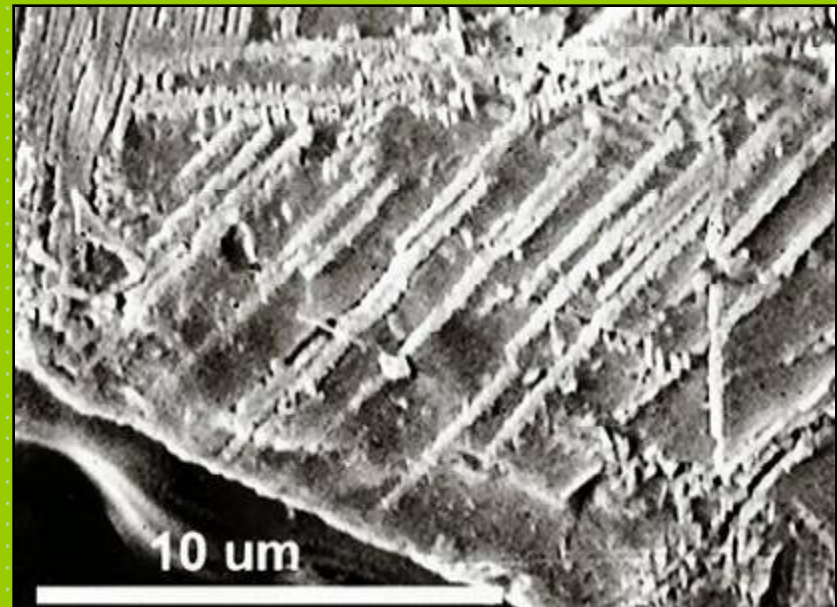
LA-ICP-MS

SIMS

SHRIMP

reidit

- ZrSiO_4 - tetragonální, scheelitový typ struktury
 - vznik během UHP šokové metamorfózy během impaktu (tlak 30-53 GPa)

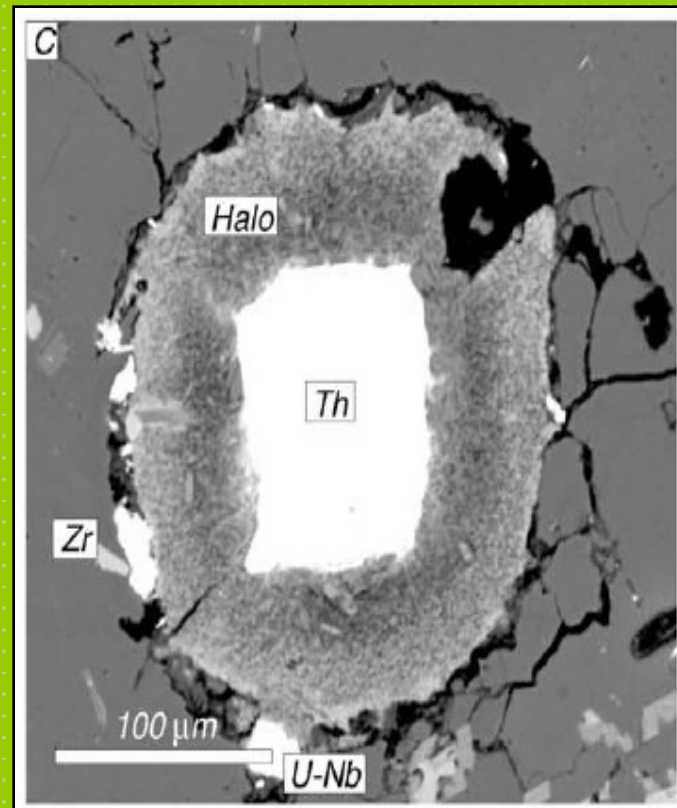
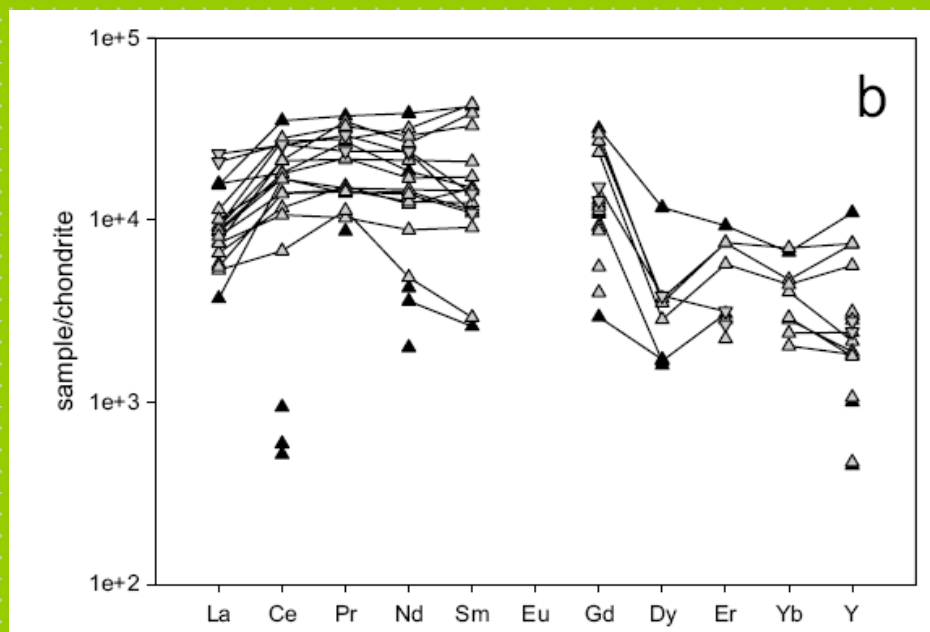


thorit

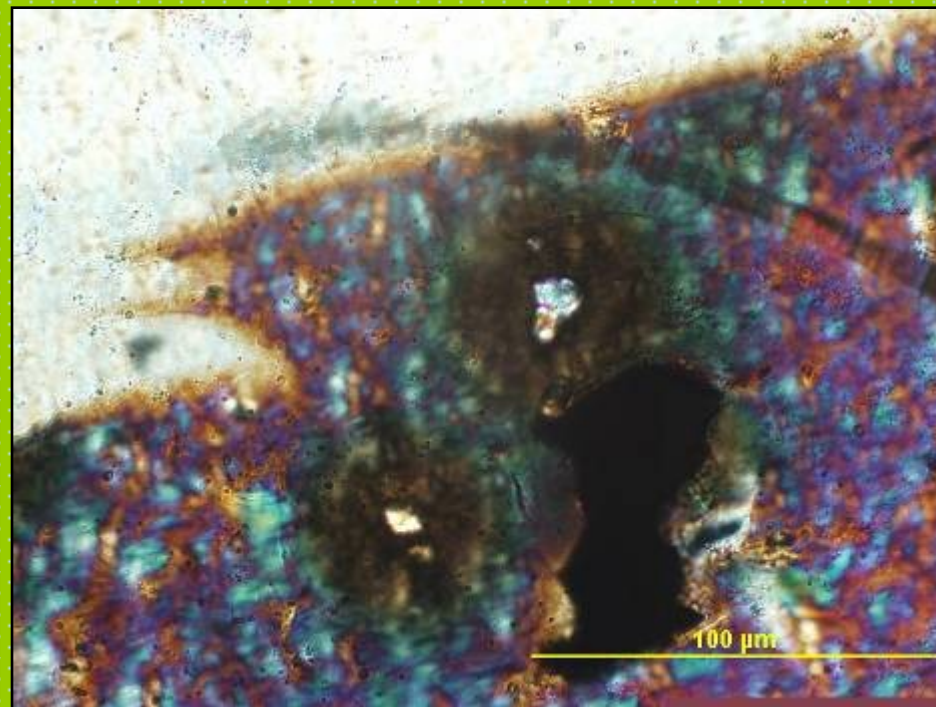
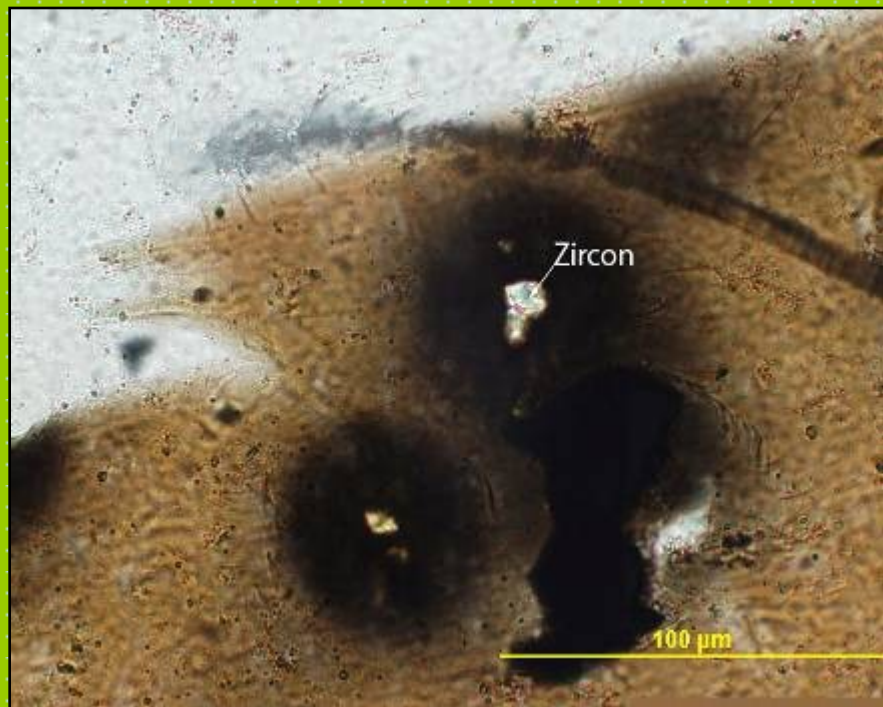
- ThSiO_4
- 4/m 2/m 2/m ditetragonálně-dipyramidální oddělení
- střídající se řetězce tetraedrů SiO_4 a dodekaedrů ThO_8
- značná mísitelnost mezi
 - thoritem a coffinitem USiO_4
 - thoritem a zirkonem
- vyskytuje se především v meta- a peraluminických granitech a pegmatitech
- velmi hojný v alkalických syenitech
- často také jako inkluze/odmíšeniny v zirkonech
- obvykle metamiktní – nelze použít k datování
- při zahřátí nad 1200°C přechází na monoklinický huttonit

thorit





pleochroické dvůrky kolem zirkonu v biotitu



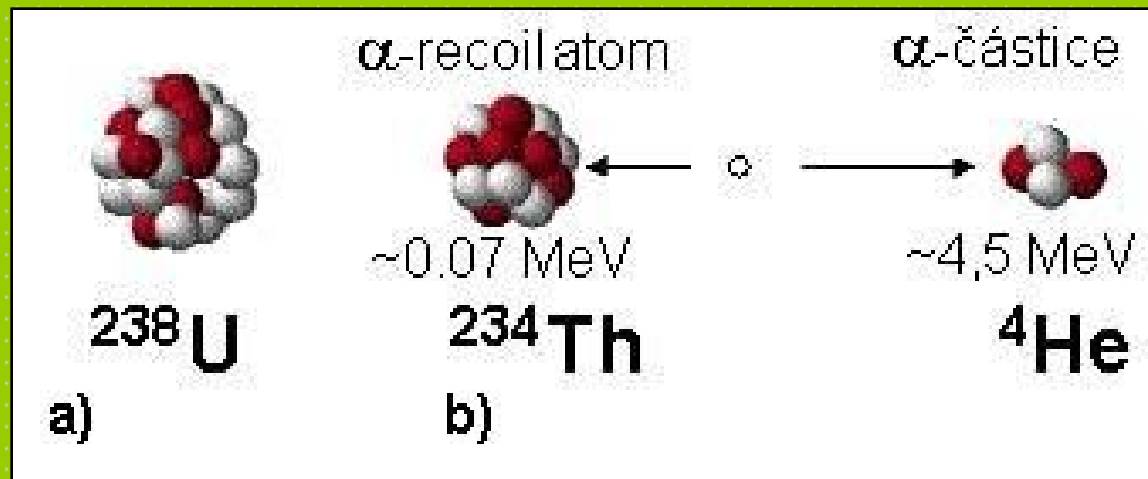
rovnoběžné polarizátory

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}U , ^{235}U a ^{232}Th a radionuklidy jejich rozpadových řad, mohou svými jadernými pochody způsobit značnou dezintegraci struktury.
 - ^{238}U se rozpadá na ^{206}Pb (8 α -rozpadů),
 - ^{235}U na ^{207}Pb (7 α -rozpadů)
 - ^{232}Th na ^{208}Pb (6 α -rozpadů)

- Poškození pravidelného uspořádání bombardováním energeticky nabitými částicemi je vyvoláno dvěma způsoby:
 - α -částice (jádro He^{4+}) o energii $\sim 4,5 \text{ MeV}$ a atomové hmotnosti 4 s dosahem **10 μm** 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.
 - α -částice nese 98 % energie rozpadového eventů.
 - odražený radionuklid (α -recoil atom) o energii **0,07-0,1 MeV** a atomové hmotnosti **~ 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 10^4K) má za následek roztavení látky.
 - Protože se jedná o velmi malé objemy, hmota je roztavena jen po dobu 10^{-12}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

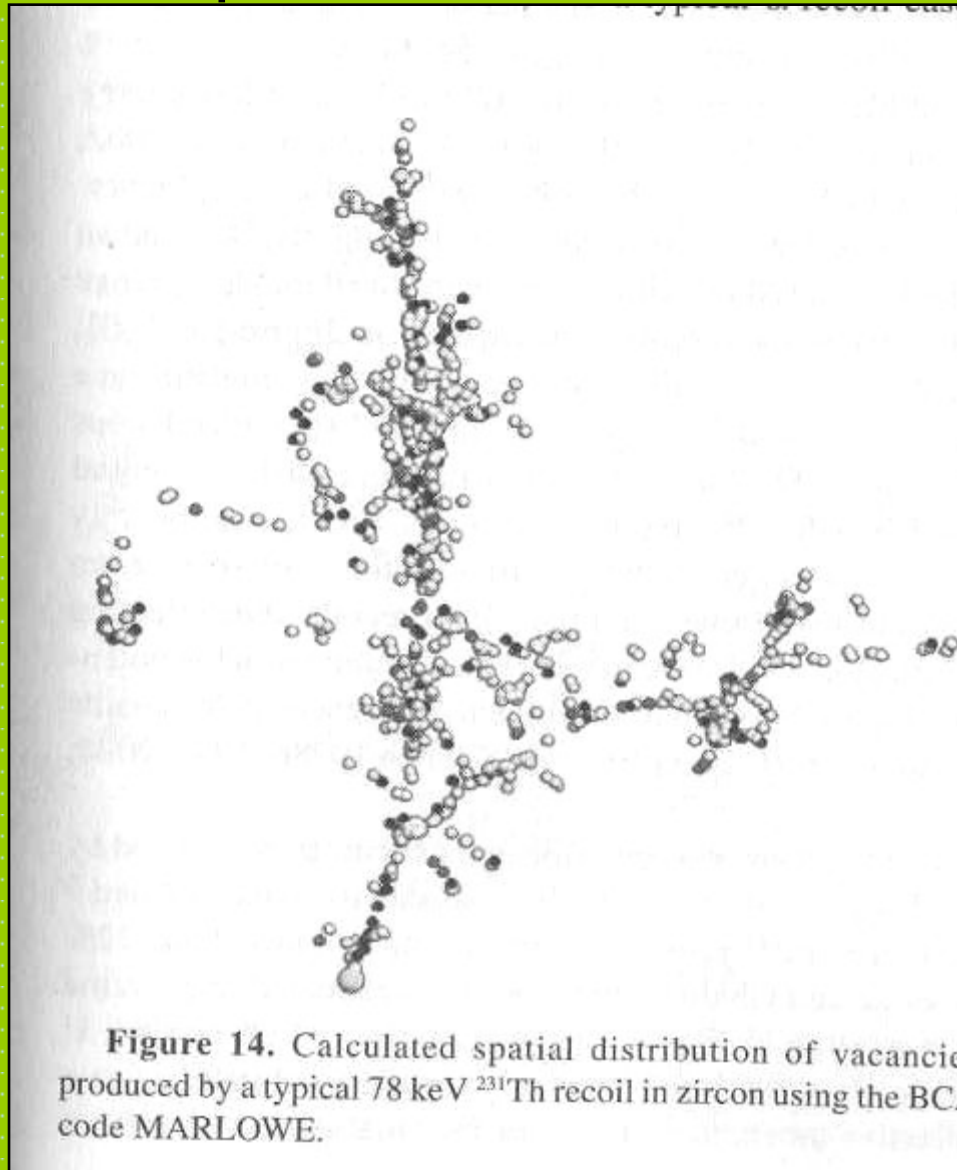
- s rostoucím množstvím defektů roste i stupeň metamiktní přeměny
- množství defektů je přímo úměrné obsahu radionuklidů a času.
- struktura má však schopnost se regenerovat – vyhojovat
- s rostoucí teplotou roste i schopnost regenerace defektní struktury
 - od určité teploty T_c je schopnost vyhojení 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. ThSiO_4 – metamiktní X huttonit mon. 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} α -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 metamiktického 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 2Θ
- klesá intenzita katodové luminiscence
- metamiktické látky jsou velmi náchylné k alteraci



displacement cascade



defekty krystalické mřížky

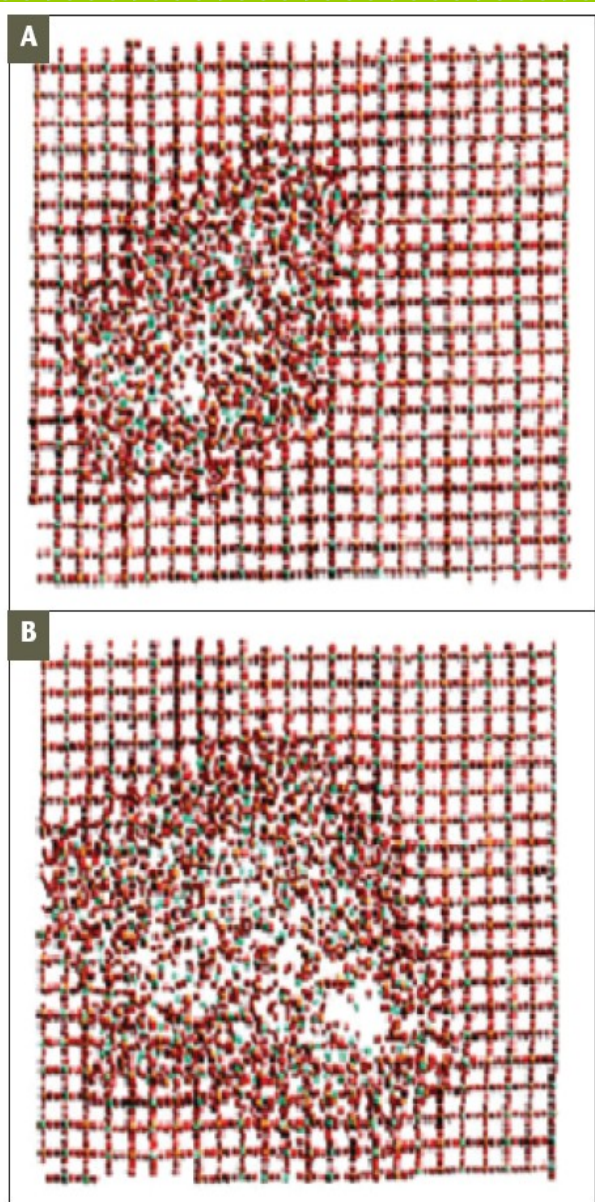
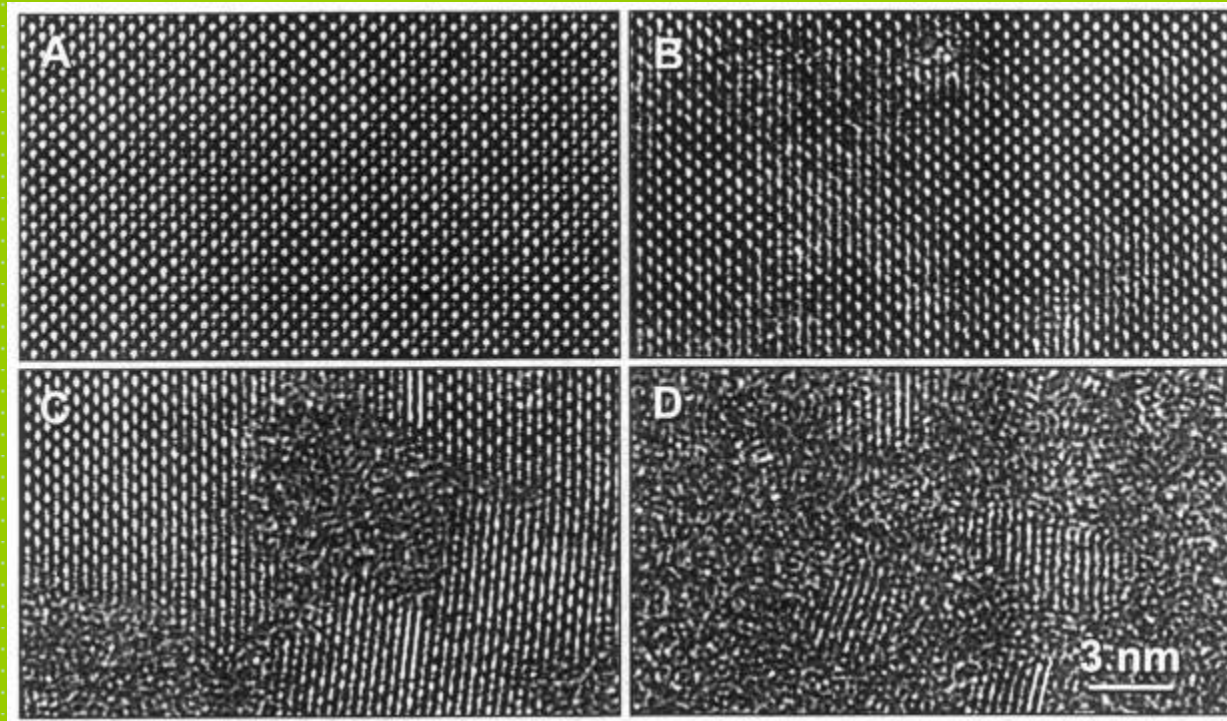


FIGURE 2 Molecular-dynamics simulations of (A) a single recoil event in zircon, resulting in a damage cascade that shows a depleted core surrounded by a densified boundary and (B) a second recoil event, resulting in two strongly overlapping collision cascades (from Geisler et al. 2003c). Note the formation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



HRTEM smímky zirkonu z různém stupni metamiktizace

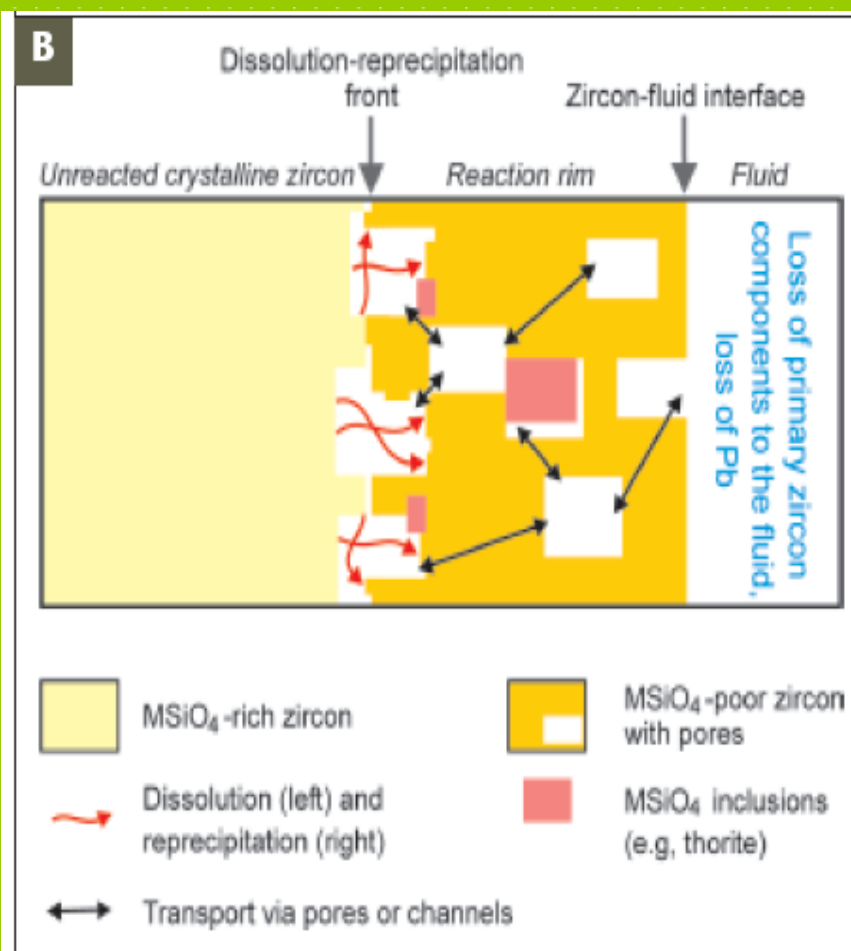
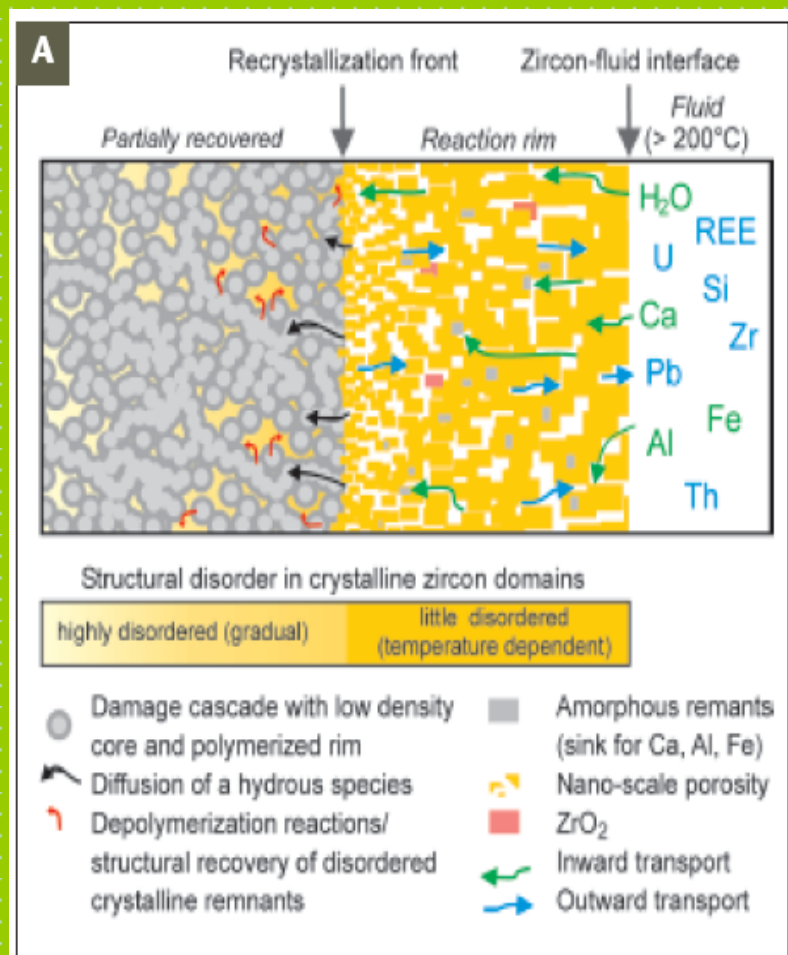
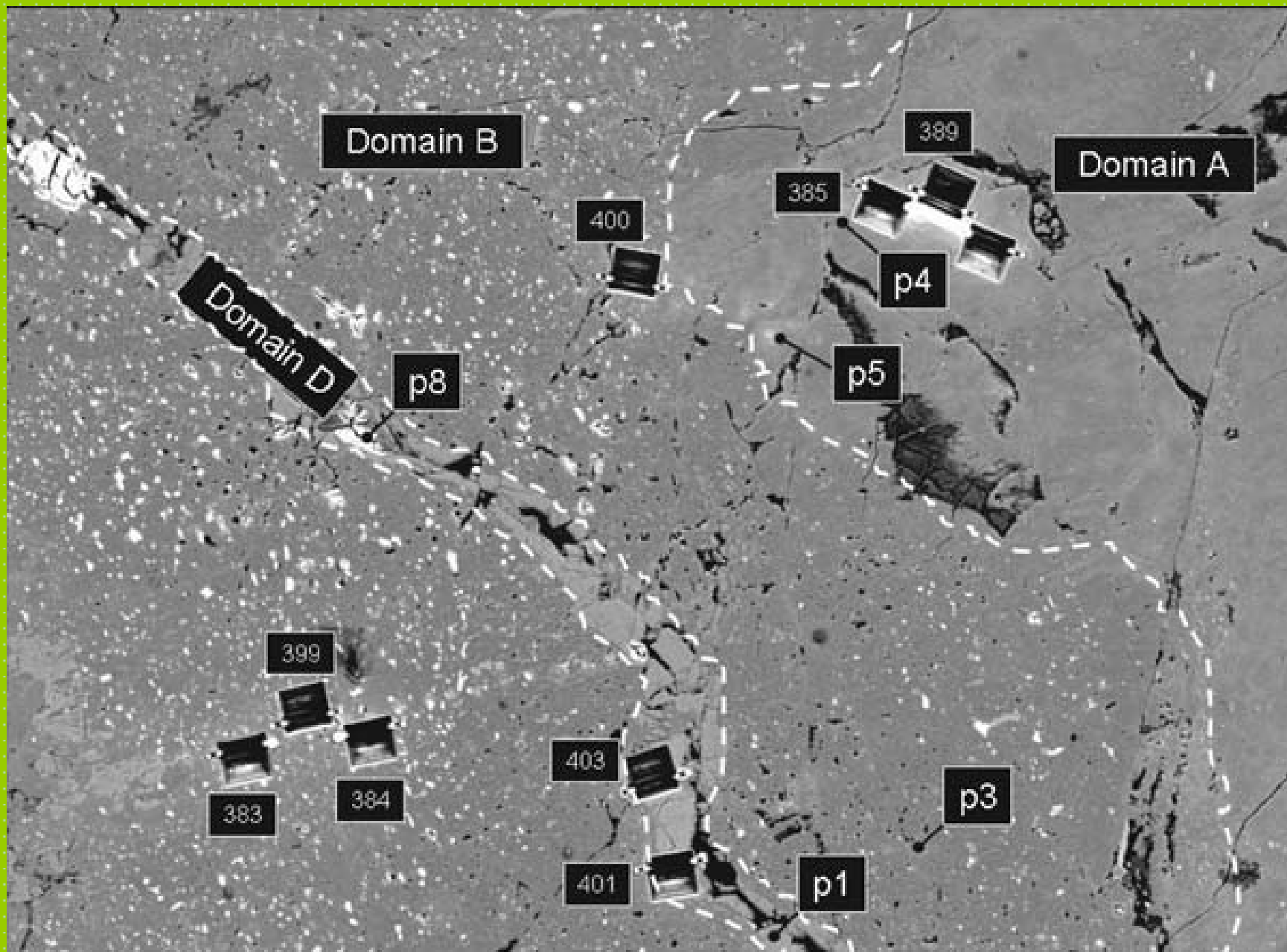


FIGURE 5 (A) Schematic outline of the proposed diffusion-reaction mechanism for fluid temperatures above 200°C. Note that the scaling of the microstructure of the unreacted, radiation-damaged zircon is about 10 to 20 times larger than that of the reacted areas. (B) Schematic outline of the proposed coupled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

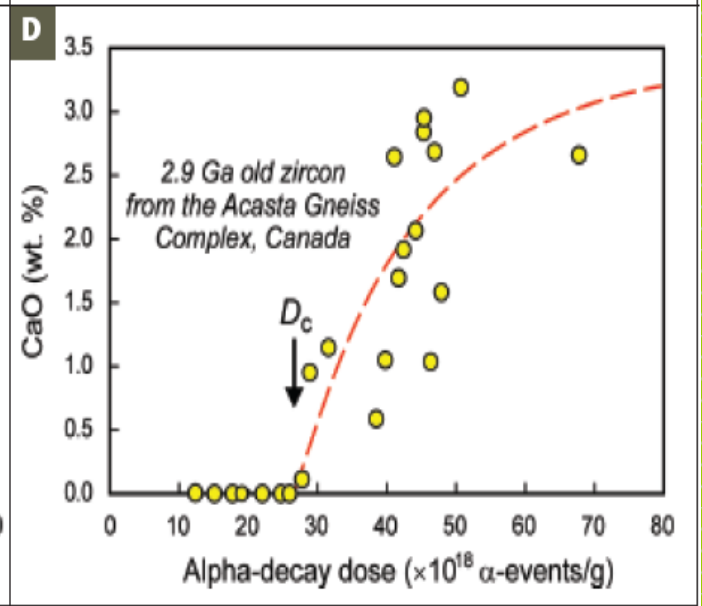
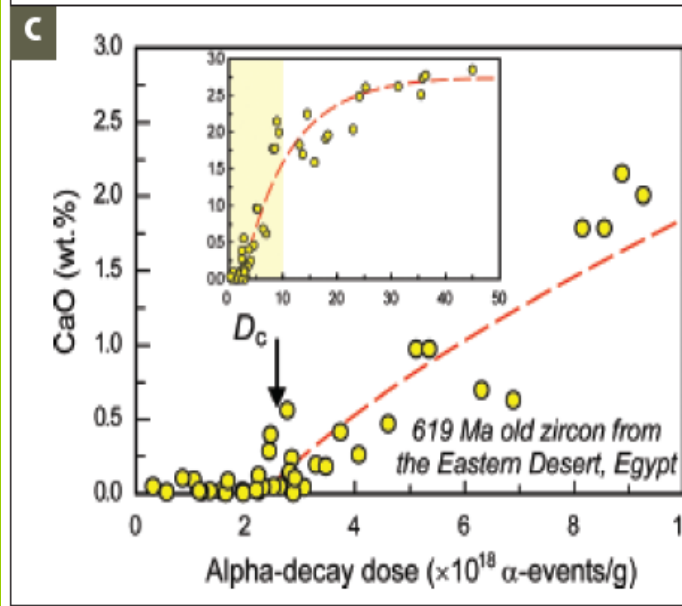
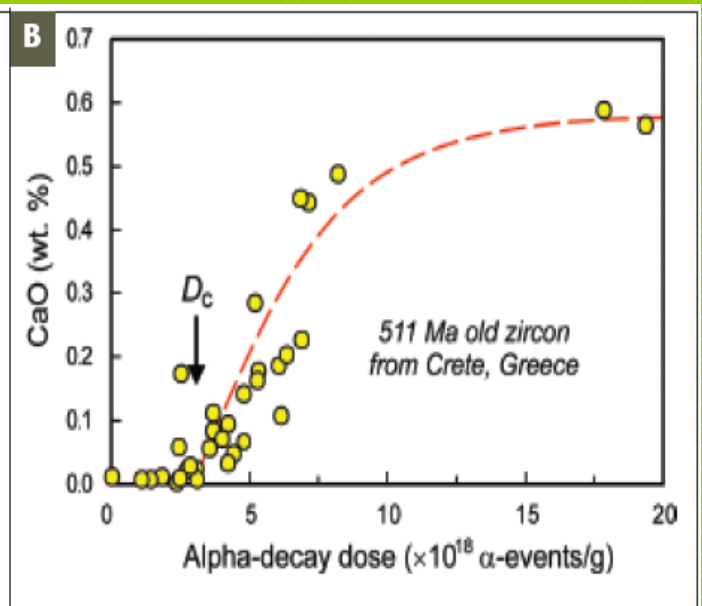
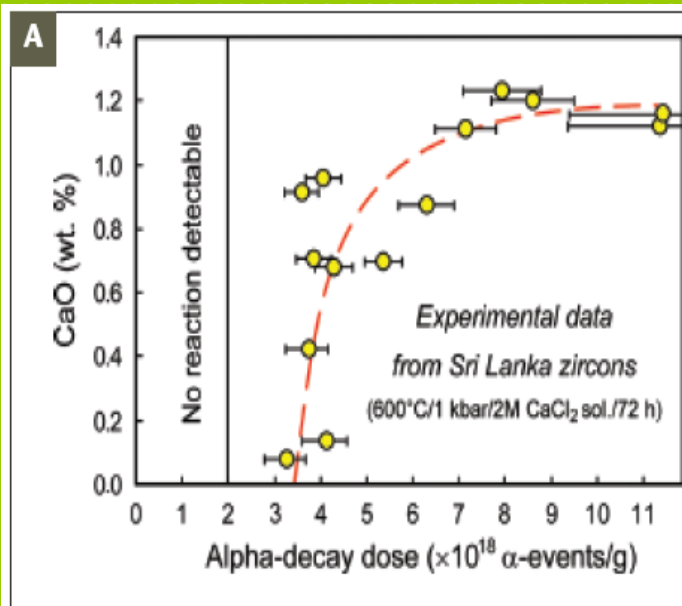


x250
#15645

100 μm
HDAC4 BSE

20kV
#DSM962*

15mm



Xenotim

- **xenotim** - tetragonální fosfát Y a HREE
- Oddělení: ditetragonálně-dipyramidální;
- prostorová grupa 4/m 2/m 2/m
- Ve struktuře se střídají izolované **tetraedry** PO_4 propojené přes **polyedry** REEO_8 .

strukturní vzorec 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 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

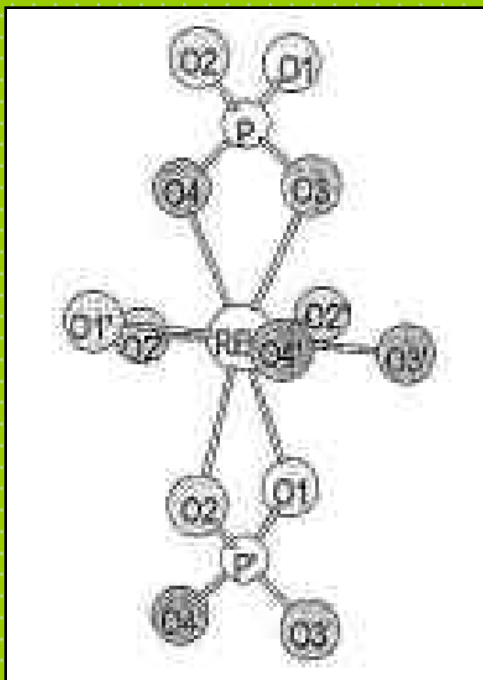
Monoklinický

struktura monazitového typu

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

prostorová grupa $P2_1/n$

REO_9 polyedr



Xenotim

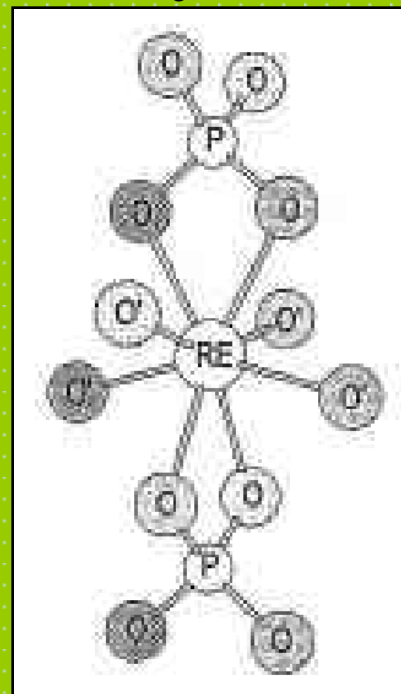
Tetragonální

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) YPO_4
- Xenotim-(Yb) YbPO_4
- Chernovit-(Y) YAsO_4
- Wakefieldit-(Y) YVO_4
- Wakefieldit-(La) LaVO_4
- Wakefieldit-(Ce) CeVO_4
- Wakefieldit-(Nd) NdVO_4
- Pretulit ScPO_4

REE,Y,Sc - fosfáty, arsenáty a vanadáty

$REEPO_4$	La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y Sc	monazite	xenotime
$REEAsO_4$	La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y Sc	gasparite	chernovite
$REEVO_4$	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

- Typický pro dvojslídne granity, méně často je v biotitických granitech a leukokratických granitech
- v nefelinických syenitech
- Nejhojnější a největší krystaly jsou v pegmatitech
- 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 Y+REE Nb-Ta-Ti oxidy, Y+REE silikáty)

Xenotim – fyzikální vlastnosti

- Barva: žlutá, šedá, žlutohnědá až hnědá
- Hustota: 4,4-5,1 g/cm³
- Tvrdost: 4-5



Hurricane Mountain, New Hampshire, USA



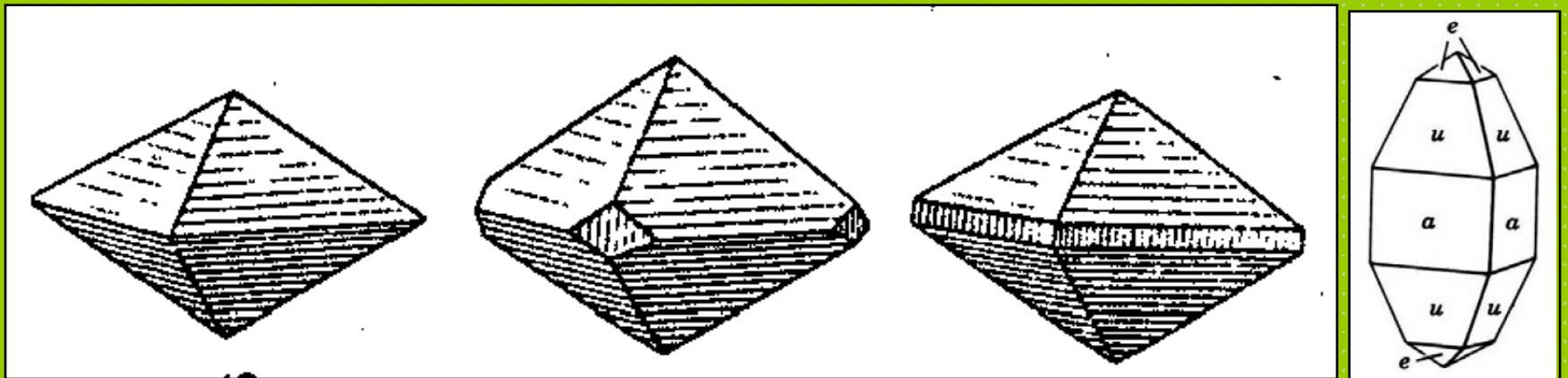
Novo Horizonte, Bahia, Brazílie

Xenotim

Morfologie krystalů xenotimu

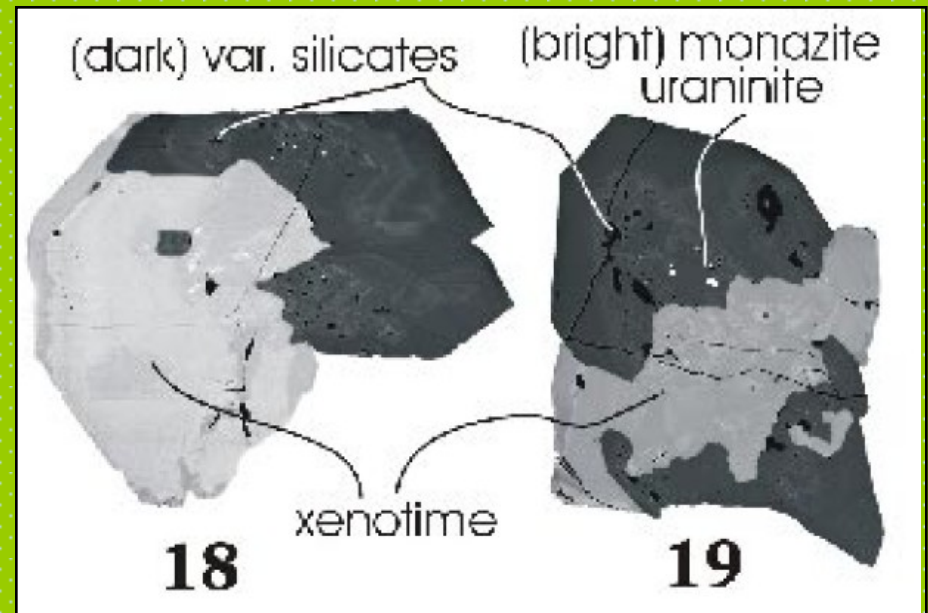
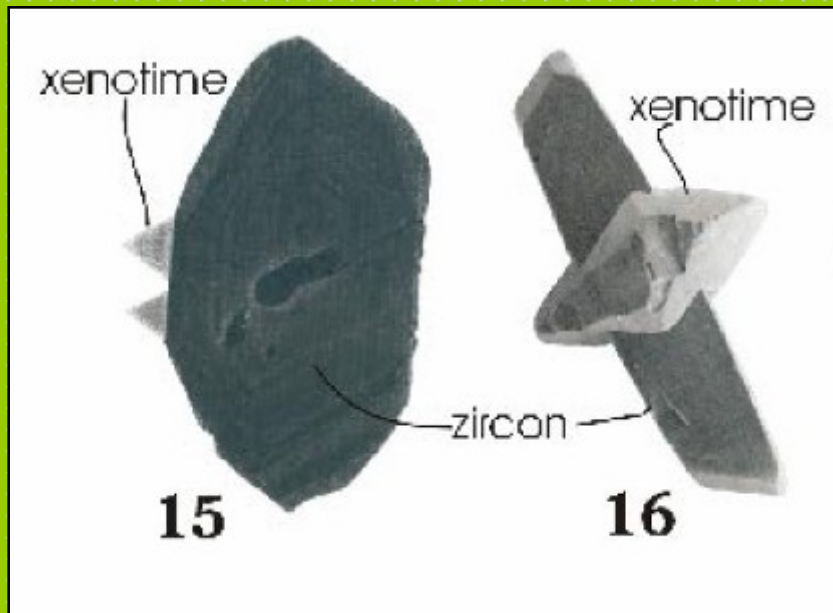
morfologie krystalů xenotimu může ukazovat na dobu krystalizace

- 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
- 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

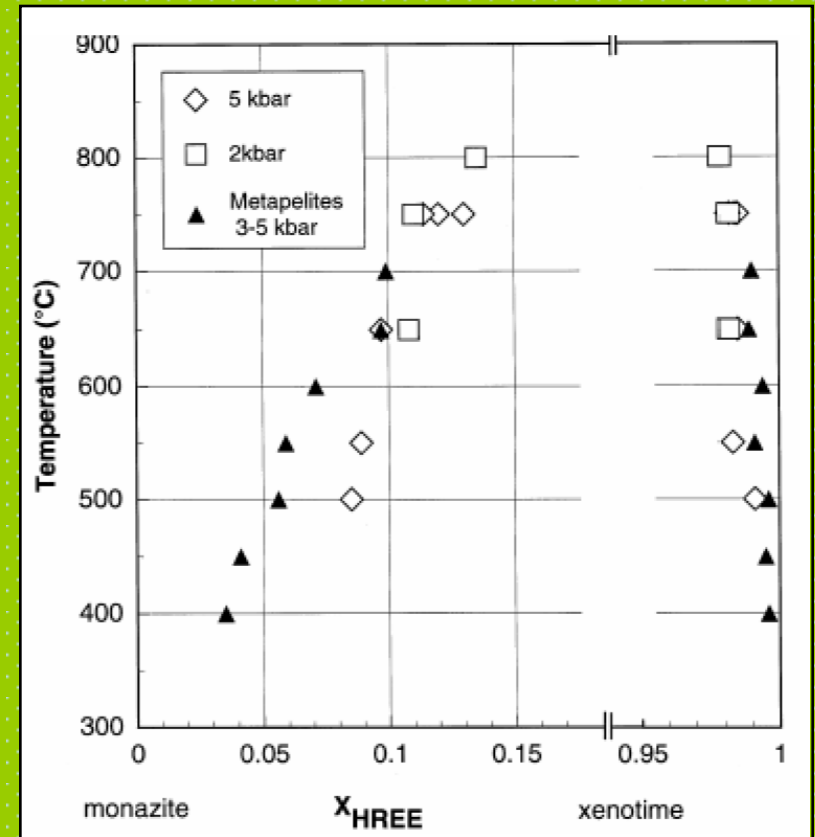
- V metamorfovaných horninách může vznikat v širokém rozmezí PT podmínek od facie zelených břidlic až po granulitovou facii
- V metapelitech i ortorulách
- Často v metapelitech v asociaci s monazitem

Xenotim v metamorfovaných horninách

Monazit-xenotimová termometrie

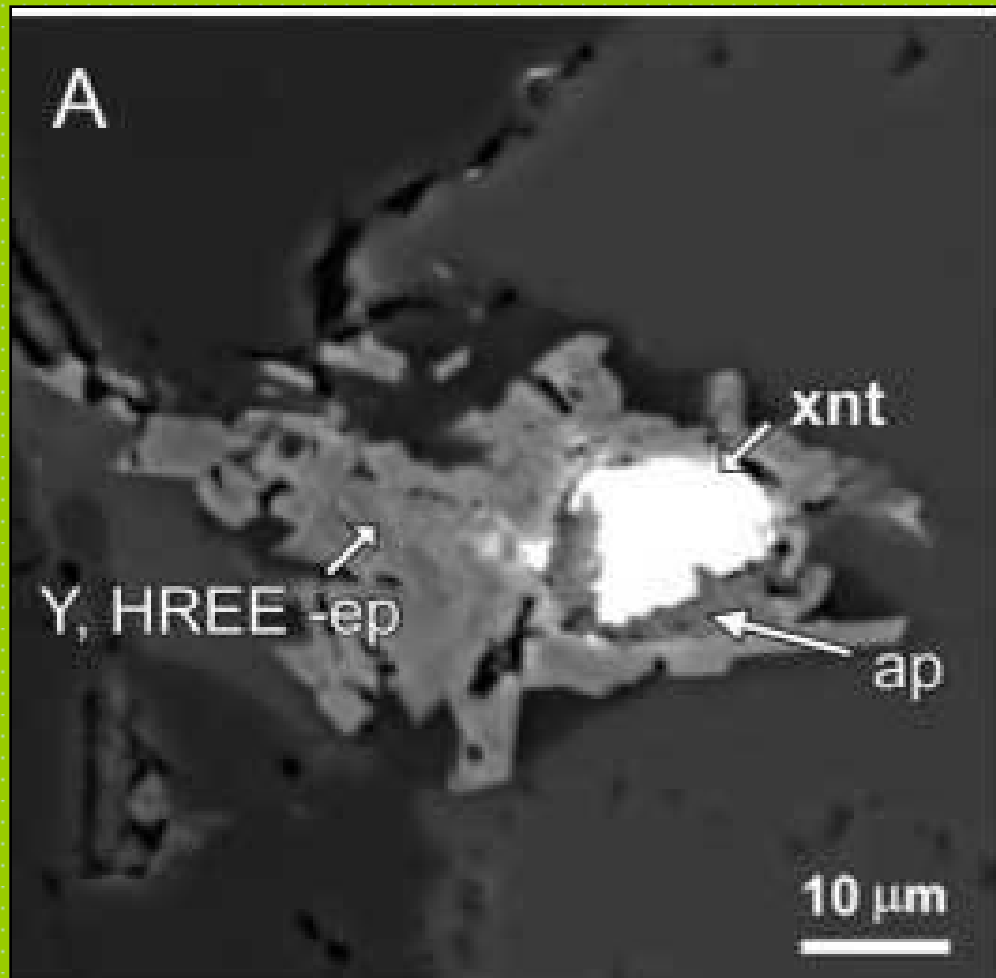
- Koexistující monazit a xenotim v metapelitech lze využít jako geotermometr
- V systému REE-Y-PO₄ existuje velké pole nemísitelnosti a každý REE/Y se v různém poměru rozděluje mezi dvě struktury –monazitovou a xenotimovou.
- Y je zde zahrnuto společně s Gd mezi HREE
- Podíl HREE v monazitu roste s s 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



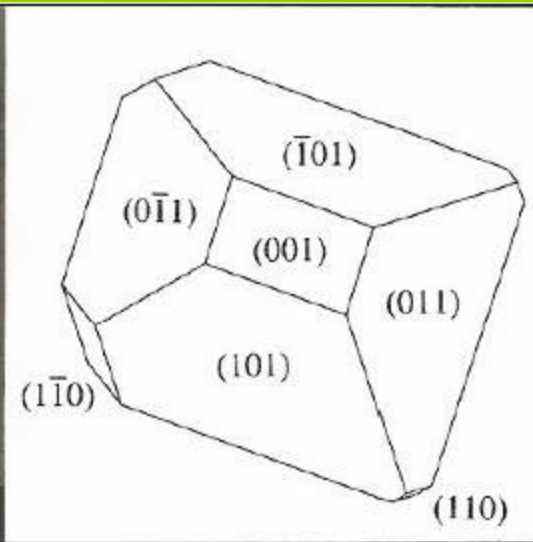
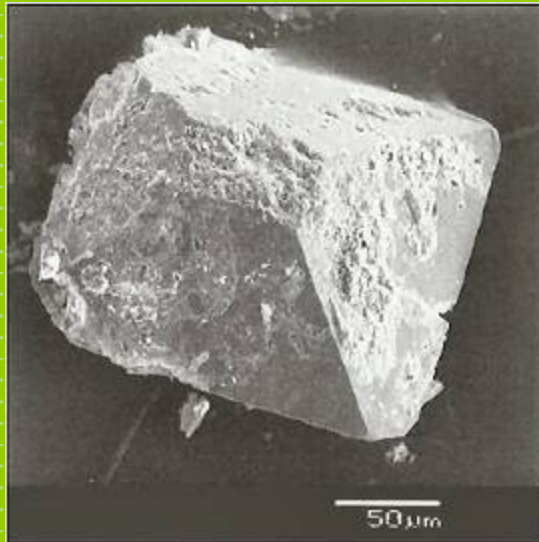
Xenotim a produkty jeho rozpadu v nízkém až středním stupni metamorfózy.

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

obdobné jako chování monazitu

pretulit ScPO_4

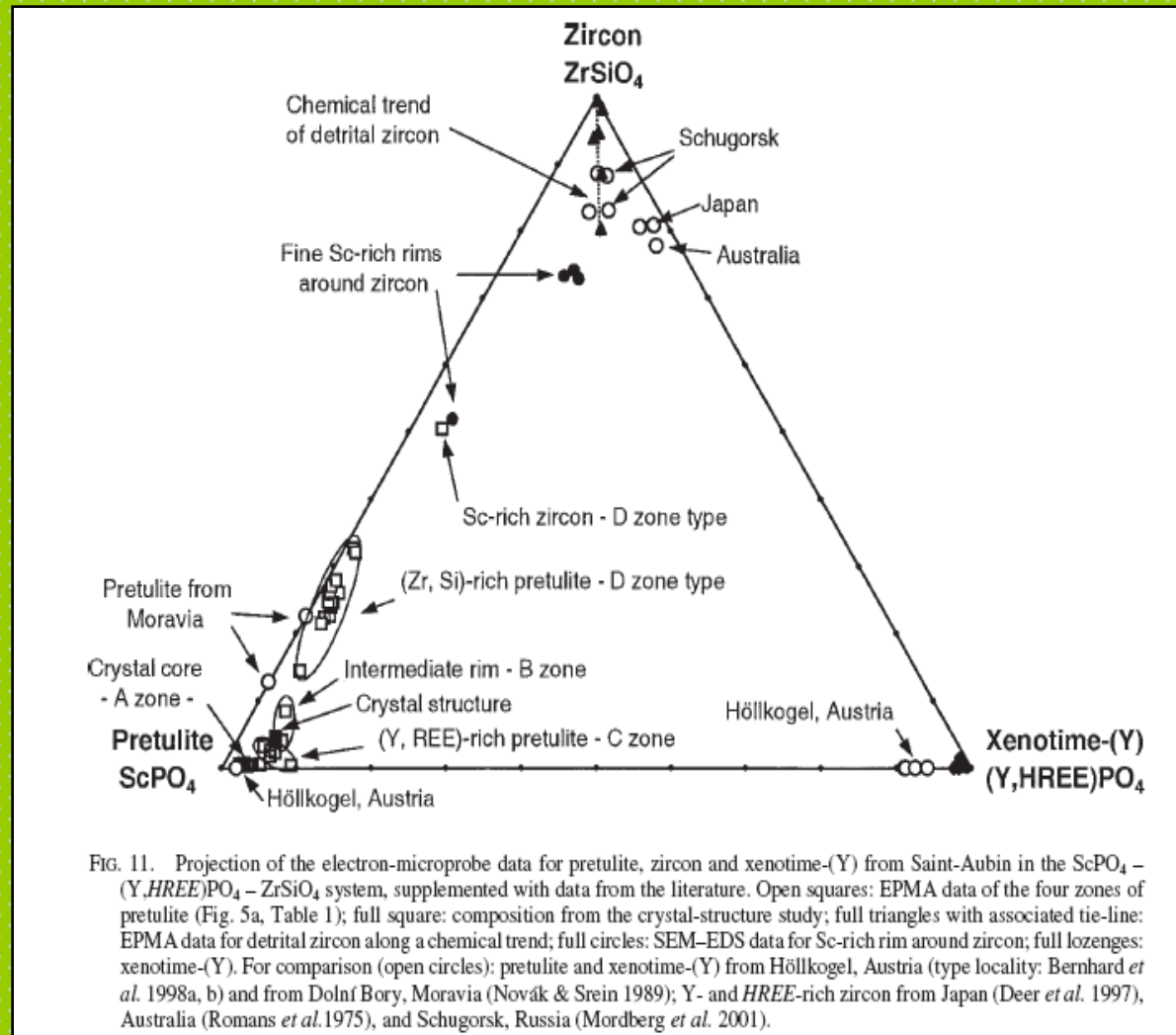
- tetragonální $4/m\ 2/m\ 2/m$
- štěpnost: výborná dle 100, štepný, křehký, hustota $\text{calc.} = 3.71\ \text{g/cm}^3$,
- tvrdost~5
- vykazuje slabou luminiscenci v UV, silnou modrou CL
- popsán z hydrotermálních křemen-lazulitových žil v fylitech-svorech z Hölkogell, Murzzuschlag, Fischbacher Alpen,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



mísitelnost mezi pretulitem a zirkonem

pretulit se izomorně mísí se zirkonem a částečně i s xenotimem

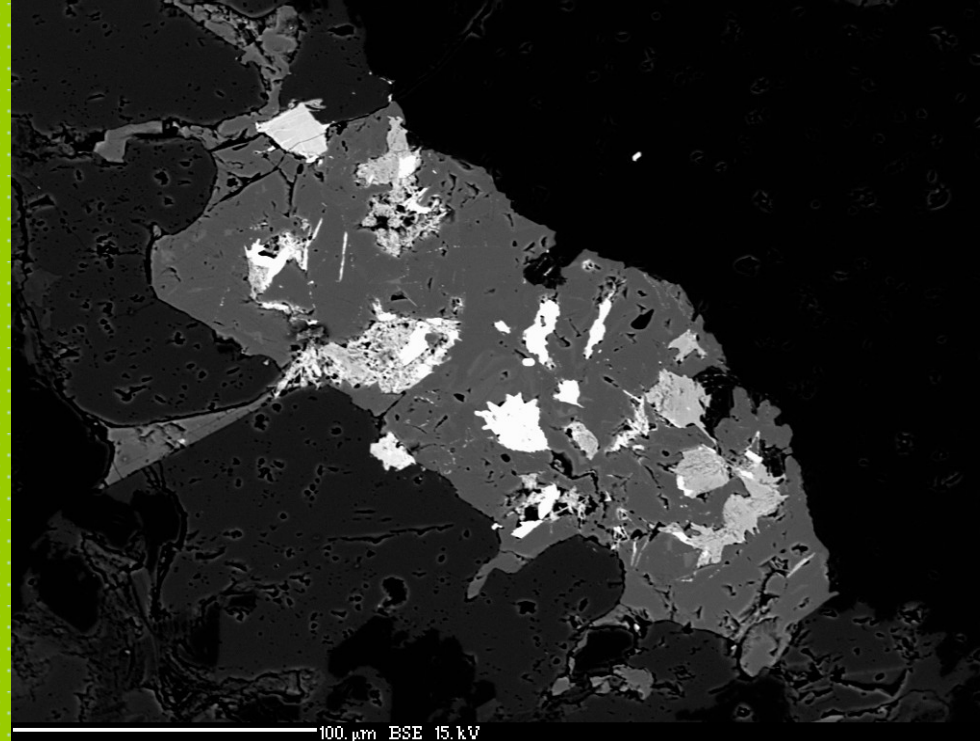
substituce:



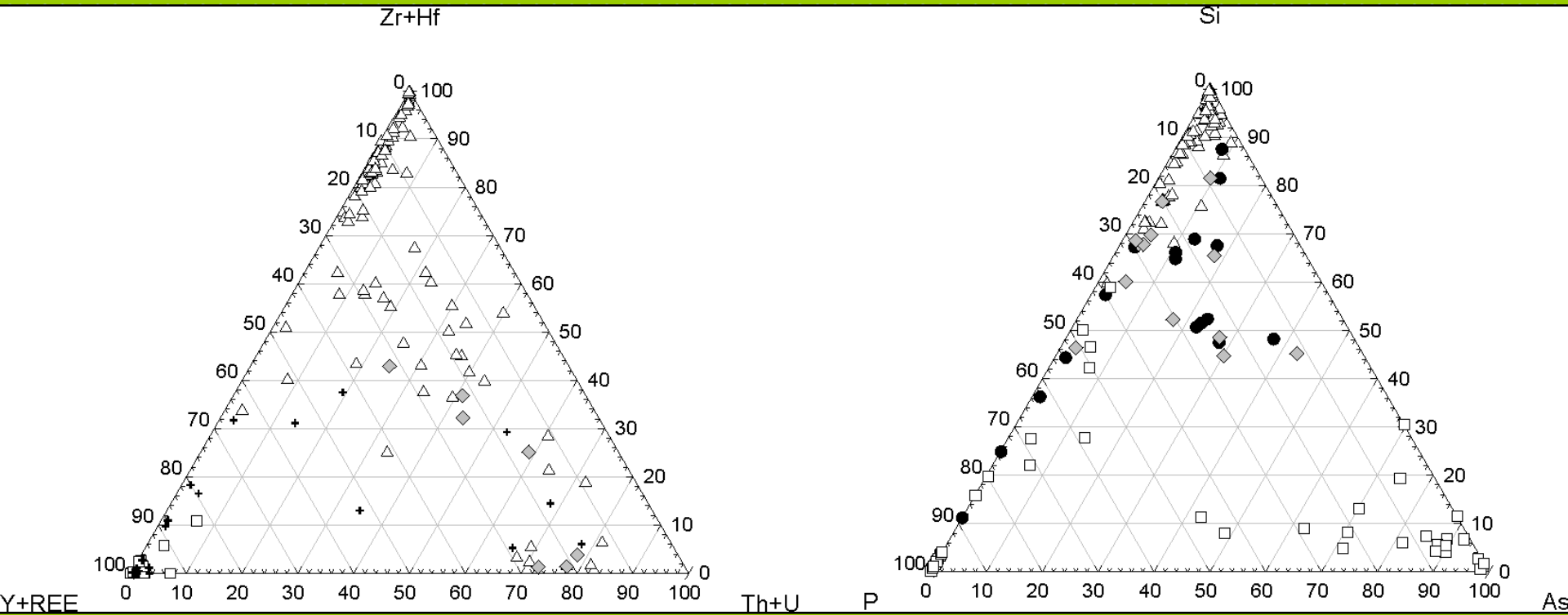
chernovit

- chernovite-(Y) (Y,HREE)AsO₄
- 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) $NdVO_4$
-
- ojediněle se vyskytují ve V-kontaminovaných: pegmatitech, silicifikovaných vápencích, na hydrotermálních žilách
 - obvykle dobrá mísitelnost s xenotimem a chernovitem.