

<https://doi.org/10.46861/bmp.28.023>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

# Komplexní magmaticko-hydrotermální vývoj columbitu, mikrolitu a fersmitu z beryl-columbitového pegmatitu D6e u Maršíkova, Česká republika

## Complex magmatic to hydrothermal evolution of columbite, microlite and fersmite from beryl-columbite D6e pegmatite near Maršíkov, Czech Republic

ŠTĚPÁN CHLÁDEK<sup>1)\*</sup> A PAVEL UHER<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Katedra geologického inženýrství, Hornicko-geologická fakulta, VŠB - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika; \*e-mail: st.chladek@seznam.cz

<sup>2)</sup>Katedra mineralogie a petrologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komenského, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

CHLÁDEK Š, UHER P (2020) Komplexní magmaticko-hydrotermální vývoj columbitu, mikrolitu a fersmitu z beryl-columbitového pegmatitu D6e u Maršíkova, Česká republika. Bull Mineral Petrolog 28(1): 23-34 ISSN 2570-7337

### Abstract

The recently rediscovered small D6e granitic pegmatite body, enclosed in amphibole gneiss of the Sobotín amphibolite massif (Jeseníky Mountains, Czech Republic), is characterized by numerous accessory minerals, including common columbite group minerals (CGM) and minor microlite and fersmite related to blocky K-feldspar unit. The CGM show complex internal zoning. Primary magmatic columbite-(Mn) occurs as corroded domains of prevailing homogeneous pattern, followed by less evolved oscillatory zonation. Primary CGM were overprinted by extensive recrystallization controlled by late-magmatic to post-magmatic fluids and leading to a formation of complex patchy and convolute oscillatory domains of secondary (hydrothermal) CGM. Primary columbite-(Mn) shows significantly limited Ta/(Ta+Nb) and Mn/(Mn+Fe) ratios, whereas secondary columbite-(Fe) to -(Mn) show slightly wider Fe-Mn and Nb-Ta compositional variations. Complex textures and the element fluctuations indicate a partial dissolution-precipitation of primary CGM caused by late- to post-magmatic fluids. Moreover, late calciomicrolite I, II and fersmite precipitated on the cracks of columbite crystals. Rare U-rich calciomicrolite I was extensively replaced by fersmite and oscillatory zoned U-poor calciomicrolite II, slightly enriched in F. Their formation sequestered part of hydrothermally released Na, Ca, U and represents the final subsolidus fluid-driven stage of the pegmatite evolution. Textural and compositional variations of Nb-Ta mineralization point to a complex magmatic to hydrothermal evolution of the D6e beryl-columbite pegmatite similar to other pegmatites in this region.

**Key words:** columbite, microlite, fersmite, granitic pegmatite, magmatic fractionation, subsolidus alteration, dissolution-precipitation

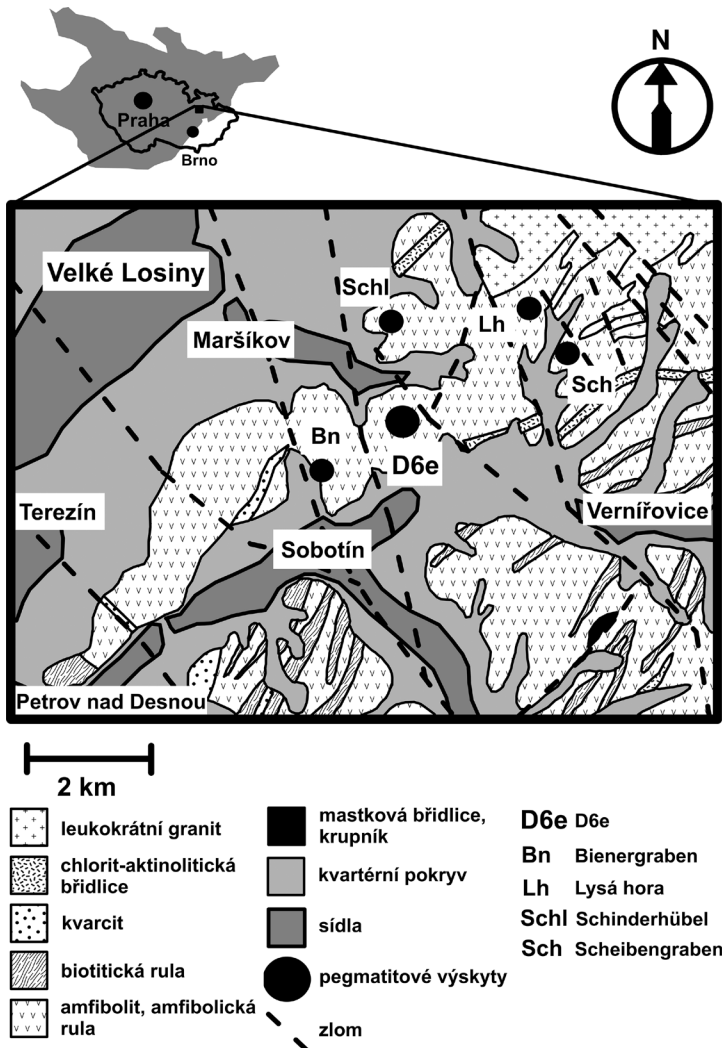
Obdrženo 17. 12. 2019; přijato 16. 3. 2020

### Úvod

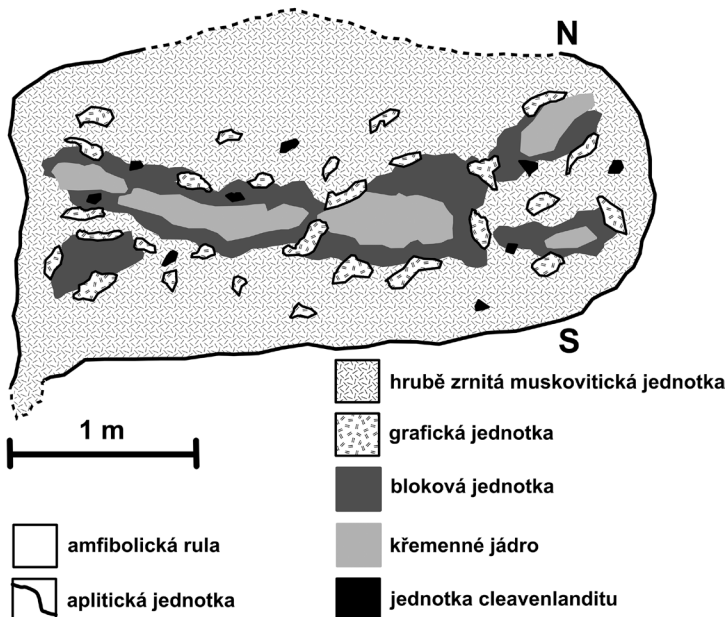
Niob a zejména tantal představují nenahraditelnou součást mnoha tzv. „high“ technologií. V souběhu stále zvyšující se jejich poptávky a relativně limitované distribuce v horninách zemské kůry se stávají kritickými kovy 21. století. Z velké škály akcesorických oxidických minerálů Nb a Ta dosahuje největšího významu skupina columbitu (CGM). Texturně i chemicky různorodá skupina columbitu je z hlediska krystalochemie a paragenetického vystupování považována za významný ukazatel geochemického vývoje jejich mateřských hornin, a to především frakcionovaných granitoidních komplexů a k nim geneticky přidružených vzácnoprvkových pegmatitů (např. Černý et al. 1985, 1986; Ercit 1994; Chudík et al. 2011; Badanina et al. 2015; Melcher et al. 2015; Van Lichtenvelde et al. 2018). Alterací primárních magmatických CGM, ale také například wodginitu, rutilu, wolframitu, fluidy pestré geneze vzniká různorodá paleta rekrystalizačních produktů (např. sekundární CGM, su-

perskupina pyrochloru, fersmit, ixiolit), dokumentující post-magmatickou historii vývoje jejich mateřských hornin (Geisler et al. 2004; Van Lichtenvelde et al. 2007; Neiva et al. 2015; Duran et al. 2016).

Vzácnoprvkové pegmatity beryl-columbitového subtypu (ve smyslu Černého, Ercita 2005; Nováka 2005) v oblasti Maršíkova v síleziku Českého masivu, vyznačující se relativně hojnou přítomností Nb-Ta mineralizace, byly v minulosti studovány řadou autorů (např. Pokorný, Staněk 1951; Dostál 1966; Novák 1988; Novák, Rejl 1993; Zimák 2013), zájmová mineralizace potom například Černým et al. (1992, 1995) (Schinderhübel I, II, III), Novákem et al. (2003) (Scheibengraben) a nejnověji Chládkem a Zimákem (2016) (Lysá hora). Tato práce charakterizuje proměny Nb-Ta mineralizace (CGM, mikrolit, fersmit) během magmatické etapy vývoje mateřského pegmatitu (D6e) a dále poukazuje na fenomén jeho rozsáhlé post-magmatické alterace a rekrystalizace.



Obr. 1 Geologická mapa oblasti Maršíkova s vyznačením pegmatitu D6e a dalších berylových pegmatitů oblasti. Kompilováno na základě Geologické mapy České republiky 1:500 000 (Cháb et al. 2007 a on-line mapová aplikace České geologické služby 2019; upraveno).



Obr. 2 Idealizovaný a zjednodušený řez pegmatitovým tělesem Maršíkova, D6e.

## Geologická situace

Silezikum, reprezentující severovýchodní okraj Českého masivu, je tradičně chápáno jako komplex vyznačující se složitou příkrovovou stavbou, budovaný pre-devonskými krystalinickými jednotkami a variským metavulkanosedimentárním obalem (Kröner et al. 2000; Schulmann, Gayer 2000; Janoušek et al. 2014; Schulmann et al. 2014). Uvedený komplex byl pronikán karbonskými až raně permskými granitoidními intruzemi (např. Zachovalová et al. 2002) a na ně vázaným bohatým aplit-pegmatitovým doprovodem. Věk zájmových beryl-columbitových pegmatitů silezika není přímo znám, může být odvozen od geochemicky i mineralogicky blízkého pegmatoidního leukogranitu Čertovy kameny u Jeseníku (U-Pb datování na zirkonu - 334 Ma; Hegner, Kröner 2000). Uvedený věk je blízký dalším granitovým plutonům sousedícím s lugickou (sudetskou) zónou a budujícím východní okraj Českého masivu (~350 až 330 Ma; např. plutony Klodsko-Zloty Stok, Strzelin, Kudowa; Mikulski et al. 2013). Zájmový pegmatit D6e, podobně jako okolní beryl-columbitové pegmatity u Maršíkova a Sobotína, je uložen v okolních biotit-amfibolických rulách sobotínského amfibolitového masivu (obr. 1).

## Vnitřní stavba a mineralogie pegmatitu

V nedávné době opětovně lokalizované menší těleso berylového pegmatitu D6e je situováno na jihozápadním svahu bezejmenné kóty 565 m n. m., v zalesněném svahu nedaleko rozcestí silnice Sobotín - Maršikovo. GPS lokalizace daného výskytu jsou N 50°01'43.4" a E 17°05'8.1". Stručnou zmínku o pegmatitu přináší zpráva mapovacího týmu K. Paděry, Z. Pouby a kol., v níž je tento pegmatit pro pracovní účely označen jako D6e (Kruťa et al. 1968). Samotné pegmatitové těleso je situováno u paty agrárního valu a je pod něj částečně zanoržené. Granitový pegmatit D6e tvoří čochka nepravidelného tvaru o odkrytých rozměrech cca 3.5 × 2.5 m při zachované pravé mocnosti 1 - 1.5 m. Kontakt s okolní amfibolickou rulou je ostrý. Uvedený pegmatit je konformní s okolní foliací rul a mírně deformovaný, ale nemetamorfovaný. Jeho vnitřní stavba je nepravidelná, nicméně vykazuje určitý stupeň uspořádání texturně-paragenetických pegmatitových jednotek (obr. 2) od okraje k jádru tělesa: aplitická jednotka (křemen + K-živce + albit + biotit); podřadně vyvinutá grafická jednotka (K-živce + křemen); objemově dominantní (cca 70 % objemu tělesa) muskovitická, hrubě zrnitá jednotka (křemen + K-živce + albit + muskovit ± biotit ± beryl); bloková jednotka (K-živce + křemen + muskovit + beryl) a křemenné jádro (obr. 2). Typické je uplatnění albitizace zejména v hrubě zrnité, muskovitem bohaté jednotce a blokové jednotce, nicméně samostatná jednotka charakteru cukrovitého albitu, která na mnoha okolních výskytech rozsáhle nahrazuje jiné jednotky pegmatitu, není vyvinuta. Jednotka cleavelanditu (albit + muskovit) tvoří nepatrné smouhy cm rozměrů v hrubě zrnité a blokové jednotce.

**Tabulka 1** Přehled známých minerálů z pegmatitu D6e a srovnání s dalšími pegmatity zájmové oblasti.

	Scheibengraben	Schinderhübel	Bienergraben	Lysá hora	D6e
křemen	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
K-živce	XXX	XX	XXX	XXX	XXX
albit	XX	XX	XX	XX	XX
muskovit	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
biotit	X	X	X	XX	X
almandin-spessartin	XX	XX	XX	XX	XX
skoryl	XX				
gahnit	XX	XX	X		
zirkon	X	X	X	X	X
beryl	XX	X	X	X	XX
bavenit	X	X	X		XX
milarit	X				XX
bertrandit	X				X
euklas	X				
chrysoberyl	X				
fluorapatit	X	X	X	X	X
sillimanit	X				
topaz	X				
monazit-(Ce)	X	X	X	X	
cheralit		X		X	
xenotim-(Y)				X	
triplit	X				
uraninit	X	X	X	X	X
coffinit				X	
CGM	XX	XX	X	XX	XX
ixiolit	X	X			
rutil	X	X	X	X	
tapiolit-(Fe)	X				
titanit		X			X
skupina pyrochloru	X	X	X	X	
skupina mikrolitu	X	X	X		X
aeschnit-(Ce)				X	
fersmit	X	X			X
ryneronit	X	X		X	
epidot	X	X			X
chlorit	X	X	X	X	X
hematit	X	X	X	X	X
bismut	X	X	X		
bismutit	X	X	X		
pyrit	X	X		X	X

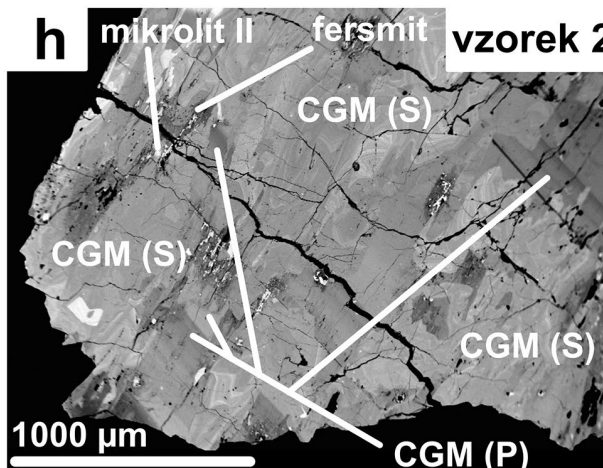
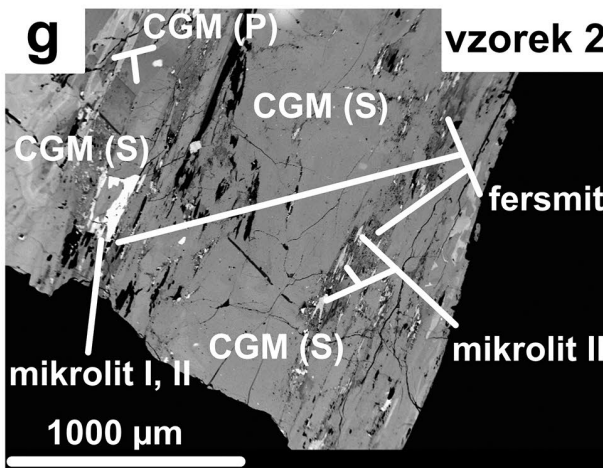
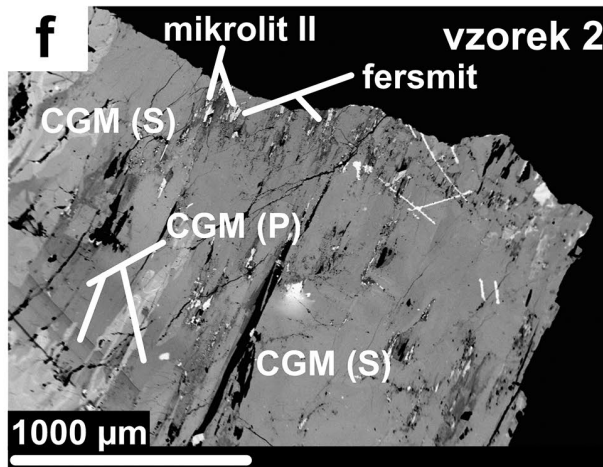
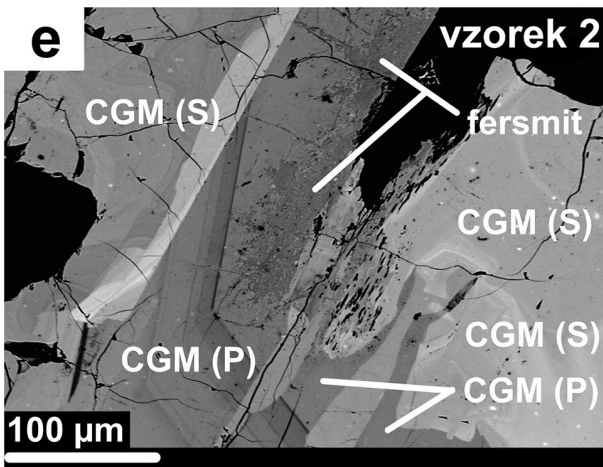
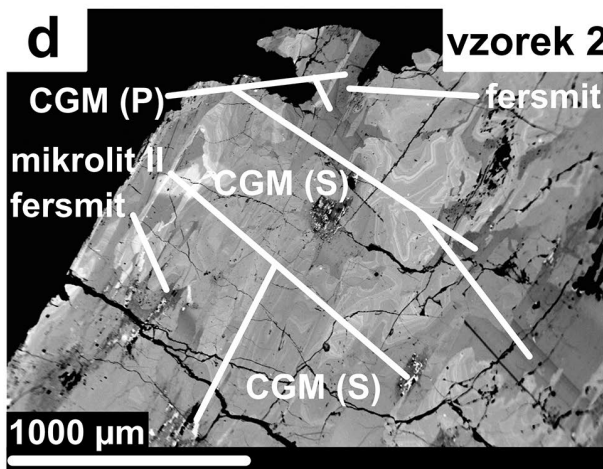
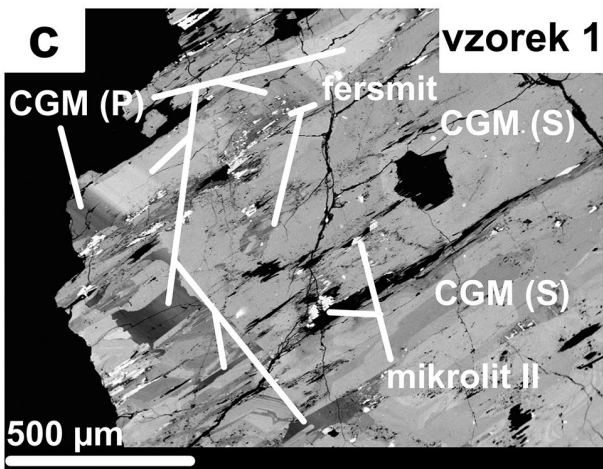
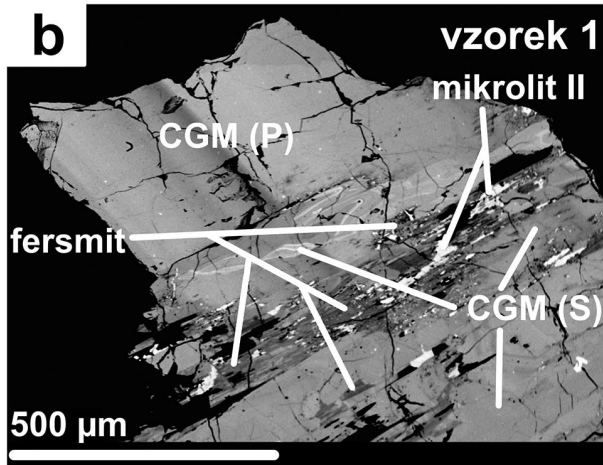
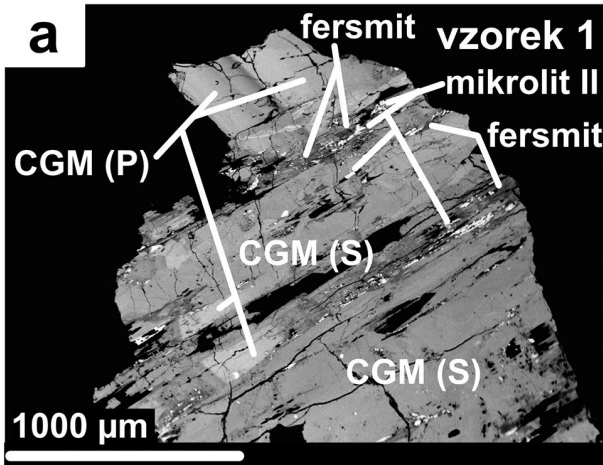
Pozn. zkratky: XXX - hojný, XX - minoritní, X - vzácný minerál, tučně zvýrazněny úzce asociující minerály s Nb-Ta mineralizací pegmatitu D6e.

Mineralogie pegmatitového tělesa zahrnuje kromě horninotvorných minerálů celou řadu akcesorických minerálů, například granát, beryl, columbit a sekundární bavenit (Kruťa et al. 1968). Nověji byl mimo výše uvedené minerály zjištěn také: fersmit, mikrolit, další sekundární Be-minerály a jiné fáze (tab. 1). Křídově bílý bavenit tvoří lupenité a tabulkovité agregáty až 3 × 3 cm velké, především v hrubě zrnité jednotce. V trhlínách a dutinkách v silně albitizovaných partiích blokového K-živce a hrubě zrnité jednotky byl hojně zjištěn milarit, vyskytující se ve formě bělavých až nažloutlých skelně lesklých sloupcovitých krystalů o délce až 2 cm anebo stébelnatých krystalů o délce až 5 cm v asociaci s albitem, epidotem, křemenem aj., dále byl zjištěn společně s produkty postmagmatické alterace primárního berylu (sekundární beryl, bertrandit, K-živce, albit, muskovit). Mikroskopicky byly identifikovány také uraninit a fluorapatit. Makroskopický zirkon tvoří dipyramidální krystaly o velikosti až 5 mm. Na trhlínách v příkontaktních partiích pegmatitového tělesa v hrubě zrnité jednotce a dále v dutinách a pseudomorfozách po primárním berylu, spolu se sekundárními Be-minerály, byly zjištěny například K-živce, albit, křemen, epidot a další minerály (tab. 1).

**Tabulka 2** EPMA-analytické podmínky pro měřené Nb-Ta minerály.

prvek	linie	standard	CGM	PSGM, fersmit
W	La	CaWO <sub>4</sub>	1279-1377	1311-1418
Nb	La	LiNbO <sub>3</sub>	886-964	730-825
Ta	La	LiTaO <sub>3</sub>	1163-1269	1191-1297
Ti	Ka	TiO <sub>2</sub>	431-486	460-518
Zr	Lβ	ZrO <sub>2</sub>	669-765	674-768
U	Mβ	UO <sub>2</sub>	655-967	778-880
Th	Ma	ThO <sub>2</sub>	-	582-633
Sb	La	InSb	-	359-384
Al	Ka	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	262-316
Ce	La	CePO <sub>4</sub>	-	1437-1665
Fe	Ka	fayalit	567-610	569-625
Mn	Ka	rodonit	527-586	548-609
Mg	Ka	forsterit	255-284	244-294
Zn	Ka	willemit	893-963	738-788
Ca	Ka	wollastonit	195-208	196-219
Na	Ka	albit	-	438-608
F	Ka	CaF <sub>2</sub>	-	593-618

Detekční limity (3σ) jsou v ppm.



## Metodika

Vzorky minerálů Nb-Ta byly odebrány z albitizované blokové jednotky K-živce a využity ke zhotovení leštěných nábrusů a studovány ve snímcích ve zpětně odražených elektronech (BSE). Chemické složení uvedených minerálů bylo zkoumáno metodou elektronové mikroanalýzy (přístroj Cameca SX100) ve vlnové disperzním módu (WDX) ve Státním geologickém ústavu Dionýza Štúra v Bratislavě. Uvedené vzorky byly studovány za následujících analytických podmínek: průměr svazku 1 - 2  $\mu\text{m}$ , urychlovací napětí 15 kV, vzorkový proud 20 nA, za využití přírodních i syntetických standardů (tab. 2). Data byla redukována využitím procedury PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Empirické vzorce CGM byly kalkulovány na bázi 12 kationtů a 24 kyslíků s rozpočítáním nábojové bilance  $\text{Fe}^{2+}$  vs.  $\text{Fe}^{3+}$  dle procedury Ercita (1994), fersmit na bázi 6 kyslíků. Mikrolit byl normalizován na  $\Sigma B$  ( $W+\text{Nb}+\text{Ta}+\text{Ti}+\text{Fe}^{3+}$ ) = 2 (Atencio et al. 2010) a  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  je uvažováno jako  $\text{Fe}^{3+}$ , vstupující do pozice *B* (Atencio et al. 2010; Christy, Atencio 2013); Al, v případě mikrolitu, je považován za kontaminaci (patrně minerální inkluze) a není zahrnut do jeho vzorce.

## Výsledky

### Parageneze a vnitřní zonálnost Nb-Ta mineralizace

CGM zarůstají do silně albitizovaných zrn K-živce v asociaci s křemenem, místy intimně asociují s krystaly berylu, zirkonem a granátem almandin-spessartinového složení (tab. 1). CGM tvoří tence až tlustě tabulkovité, kovově lesklé, tmavé, téměř černé krystaly anebo korodovaná zrna o velikosti až  $4 \times 1.5 \times 1$  cm, často v asociaci s většími krystaly berylu (ojediněle až  $15 \times 10 \times 10$  cm). V BSE obraze lze rozlišit následující typy vnitřní zonálnosti (obr. 3 - 4): (i) primární (reliktní), poměrně homogenní textura, přecházející do nevýrazné difúzní zonality (obr. 3a - h), lokálně s vývojem jemně oscilační zonality (obr. 3c, e); (ii) sekundární rekrystalizační zonality, reprezentovaná jednak převládajícím typem nepravidelně skvrnitě textury („patchy zoning“; obr. 3a - c, e - h; 4d - h), hojně je přítomna také konvoluční oscilační zonality (obr. 3a - b, 3d - e, 3h, 4a - c, 4e).

Krystaly columbitu jsou běžně prostoupeny trhlinami, do nichž krystalovaly sekundární minerály skupiny mikrolitu, doprovázené četným fersmitem a způsobily lokální rekrystalizaci primárních CGM. Nepravidelné domény s vývojem sekundárních CGM, fersmitu a mikrolitu se často vyznačují početnými mikroskopickými póry a trhlinami (obr. 3a - h, 4a, 4c - h). Dokumentovaný vývoj mikrolitu je dvougenerační, zahrnující výjimečně zachované

a značně korodované reliktní domény homogenního mikrolitu I, které jsou intenzivně prostupovány, zatlačovány a lemovány mikrolitem II (obr. 4h). Ve většině případů byl zjištěn pouze mikrolit II, tvořící oscilačně zonální krystaly, které jsou hojně doprovázeny agregáty fersmitu (obr. 3a - h, 4a, 4c - h). Ojedinele byly zjištěny extrémně korodované relikty CGM uvnitř mikrolitových zrn (obr. 4h).

## Chemické složení Nb-Ta minerálů

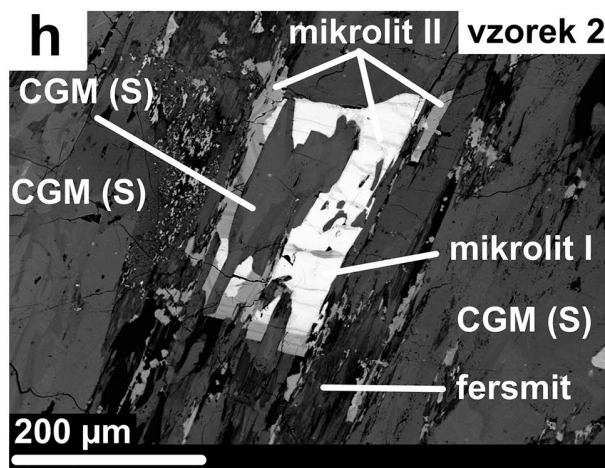
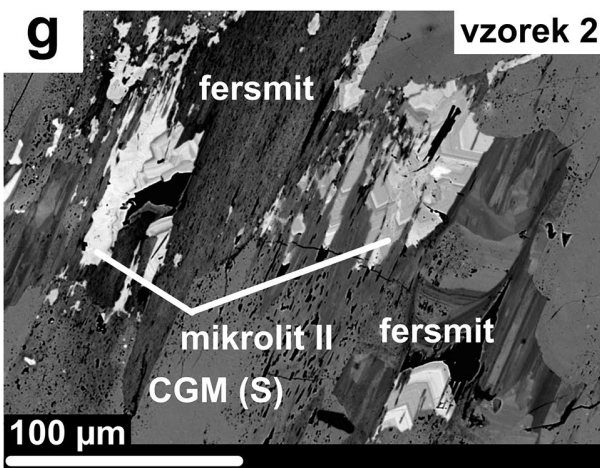
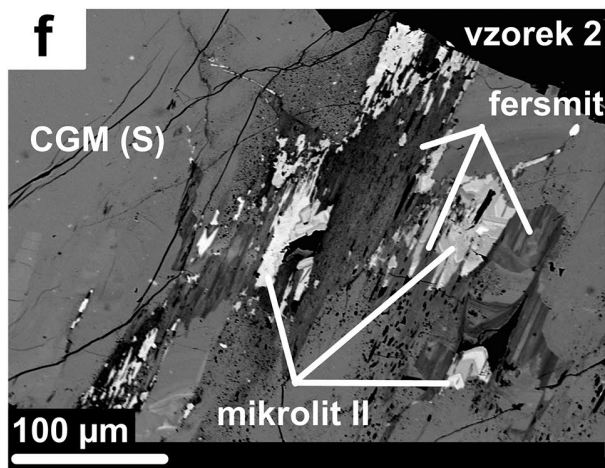
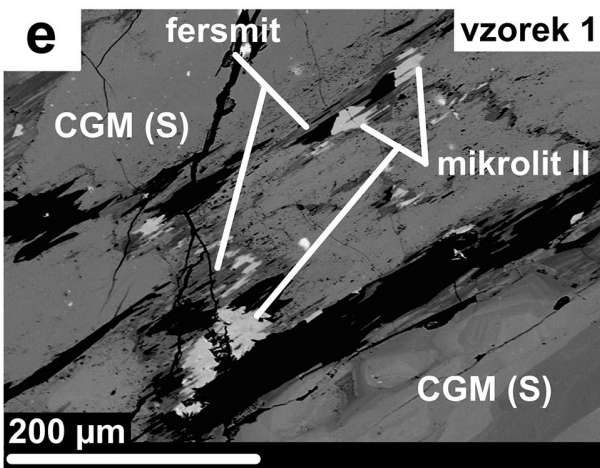
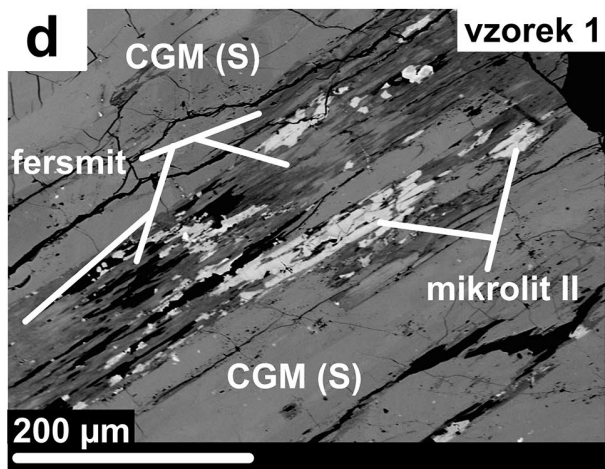
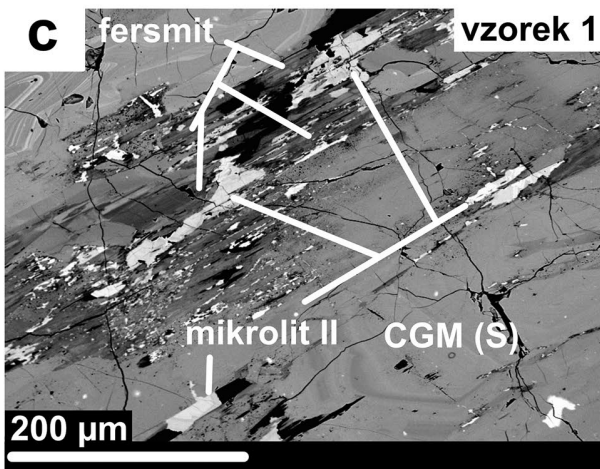
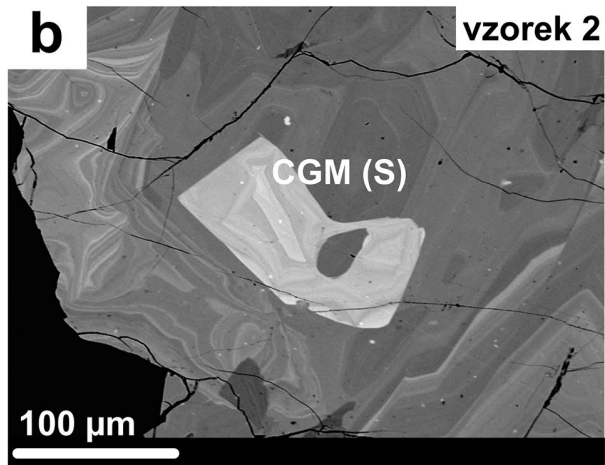
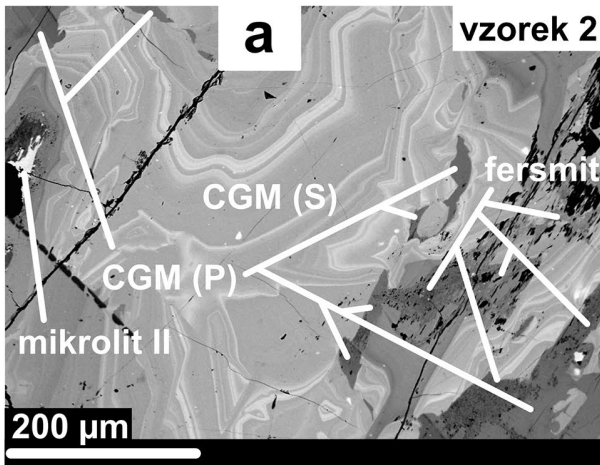
### Skupina columbitu

Primární CGM chemismem náleží columbitu-(Mn) s  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.50 - 0.67$  a  $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb}) = 0.16 - 0.36$  (tab. 3a a 4; obr. 5). Složení sekundárních CGM odpovídá kromě převládajícího columbitu-(Mn) ojedinele také columbitu-(Fe) s širším intervalem  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.36 - 0.64$  a  $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb}) = 0.25 - 0.50$  (tab. 4; obr. 5). Texturně a geneticky odlišné columbitové generace se vyznačují blízkými a poměrně nízkými obsahy minoritních prvků (tab. 3a); obsah Ti dosahuje  $\leq 1.4$  hm.%  $\text{TiO}_2$  (0.27 *apfu* Ti),  $\text{Zr} \leq 0.6$  hm.%  $\text{ZrO}_2$  (0.08 *apfu* Zr) a  $W \leq 0.35$  hm.%  $\text{WO}_3$  (0.02 *apfu* W). Vypočtené hodnoty  $\text{Fe}^{3+}$  jsou vysoce variabilní ve všech texturních typech ( $\sim 3$  hm.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0.60 *apfu*  $\text{Fe}^{3+}$ ). Jediná známá diference v obsahu minoritních prvků v primárních a sekundárních CGM byla zjištěna v případě U a Mg (tab. 3a). Primární CGM obsahují až 0.6 hm.%  $\text{UO}_2$  (0.035 *apfu* U), zatímco druhý typ CGM obsahuje maximálně 0.1 hm.%  $\text{UO}_2$  (0.008 *apfu* U). Primární CGM obsahují  $\leq 0.3$  hm.%  $\text{MgO}$  (0.11 *apfu* Mg) a sekundární CGM vykazují obdobné hodnoty s lokálním zvýšením až k 0.45 hm.%  $\text{MgO}$  (0.18 *apfu* Mg). Obsahy Sn, Sc, Y a Zn jsou na mezi detekce.

### Minerály skupiny mikrolitu a fersmit

Reliktní domény mikrolitu I vykazují  $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb}) = 0.79 - 0.80$  a hojnější mikrolit II se vyznačuje  $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb}) = 0.72 - 0.84$  (tab. 3b a 4). Mikrolit I obsahuje  $\leq 53$  hm.%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (1.14 *apfu* Ta), zatímco v mikrolitu II obsah Ta roste až k 61 hm.%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (1.32 *apfu* Ta; tab. 3b). Obsahy Nb jsou v obou genetických typech blízké ( $\leq 13.9$  hm.%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; 0.51 *apfu* Ta). Mikrolit I je obohacen Ti ( $\leq 7.2$  hm.%  $\text{TiO}_2$ ; 0.42 *apfu* Ti) vzhledem k pozdějšímu typu II ( $\leq 5.1$  hm.%  $\text{TiO}_2$ ; 0.31 *apfu* Ti). Tantal je tak dominantním kationem převládající valence  $\text{R}^{5+}$  v pozici *B* a všechna analyzovaná místa spadají do kompozičního pole mikrolitu (obr. 6a). Celkové Fe je v případě všech studovaných mikrolitů vzhledem k relativně nižším proporcím předpokládáno jako  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\leq 4.4$  hm.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0.25 *apfu*  $\text{Fe}^{3+}$ ), vstupující do pozice *B*. Pozice *A* struktury mikrolitu se vyznačuje převládající valencí  $\text{R}^{2+}$ , kde Ca je dominantním kationtem (obr. 6b). Zatímco mikrolit I má obsahy Ca snížené ( $\leq$

**Obr. 3** BSE snímky Nb-Ta oxidických minerálů z pegmatitu Maršíkov, D6e: **a** - Homogenní a vzácně oscilačně zonální domény primárního columbitu-(Mn) intenzivně rekrystalizované sekundárními nepravidelně zonálními CGM, na trhlinách kalciummikrolit II a fersmit. **b** - Detail obr. 3a. Výskyt sekundárních konvolučně oscilačně zonálních CGM nahrazujících primární homogenní domény CGM. **c** - Nepravidelně zonální sekundární CGM obklopující korodované reliktní domény columbitu-(Mn), na trhlinách kalciummikrolit II a fersmit. **d** - Konvolučně oscilačně zonální sekundární CGM intenzivně nahrazující relikty primární oscilační růstové zonality, na trhlinách kalciummikrolit II a fersmit. **e** - Detail obr. 3d. Nepravidelně až konvolučně oscilačně zonální sekundární CGM nahrazující reliktní primární oscilačně zonální columbit-(Mn) a fersmit nahrazující CGM. **f** - Nepravidelně zonální CGM nahrazující relikty primárního columbitu-(Mn), kalciummikrolit II a fersmit na trhlině CGM. **g** - Reliktní primární CGM, nahrazované sekundárními CGM, na trhlině dvougenerační vývoj mikrolitu (I a II) v asociaci s fersmitem. **h** - Reliktní domény primární oscilační zonality nahrazené nepravidelně až konvolučně oscilačně zonálními CGM, na trhlině kalciummikrolit II v asociaci s fersmitem.



12.5 hm. % CaO; 1.19 apfu Ca) a zvýšený U ( $\leq 19$  hm. %  $UO_2$ ; 0.34 apfu U), mikrolit II obsahuje  $\leq 18$  hm. % CaO (1.55 apfu  $Ca^{2+}$ ), ale výrazně nižší obsah U ( $\leq 2.7$  hm. %  $UO_2$ ; 0.05 apfu U). Lokálně bylo zjištěno v mikrolitu I a II až 1.8 hm.%  $Na_2O$  (0.3 apfu Na). Pod 0.8 hm.% oxidu dosahují koncentrace Zr, Si a Ce. Na mezi detekce jsou Th, Sb, Sc a Mg. Typ II může obsahovat až 1.45 hm. % F (0.37 apfu F). Skupina s nulovým nábojem (zahrnující EPMA neanalyzovatelný obsah (OH),  $H_2O$  anebo vakantní prostor) dominuje nad valenčními skupinami pozice A pouze v případě jednoho analyzovaného bodu mikrolitu I (patrně přechodného členu - tab. 3b). V ostatních případech skupina s nulovým nábojem v pozici A dosahuje maximálně 0.8 apfu (tab. 3b). Vzhledem k této skutečnosti se majoritně jedná o kalciummikrolit s možným obsahem strukturní či molekulární „vody“ (tab. 3b).

Společně s mikrolitem byl identifikován hojný zonální fersmit s poměrem  $Ta/(Ta+Nb) = 0.22 - 0.33$  a s nízkými obsahy minoritních prvků (Ti, Zr, U, Fe, Mn; tab. 3b).

## Diskuse

### Komplexnost zonality CGM

Nb-Ta oxidické minerály reprezentované převážně skupinou columbitu jsou charakteristickou akcesorickou součástí tělesa D6e, podobně jako okolních známých beryl-columbitových pegmatitů Scheibengraben (Pokorný, Staněk 1951; Novák et al. 2003), Schinderhübel I (Dostál 1966; Černý et al. 1992, 1995) aj. Obecně jsou přítomny především v hrubě zrnité, lokálně albitizované jednotce a v albitizovaném blokovém K-živci (Scheibengraben, Schinderhübel I a Bienergraben). Z albitizovaných partií blokového K-živce v hrubě zrnité, muskovitem bohaté jednotce byla na příkladě dvou větších krystalů CGM (~1 cm) demonstrována komplexnost zonálních rysů columbitu-(Mn) (obr. 3 - 4). Primární magmatické textury jsou reprezentovány dominujícím homogenním až difuzním typem a minoritně také jemnou oscilační zonalitou CGM. Vznik uvedených dvou odlišných rysů zonalnosti v měřít-

**Tabulka 3a** Reprezentativní analýzy CGM v hmot. %.

Vzorek	1	1	2	2	1	1	2	2
Analýza	18	22	6	9	17	20	19	17
Minerál	CGM (P)	CGM (P)	CGM (P)	CGM (P)	CGM (S)	CGM (S)	CGM (S)	CGM (S)
[hm%]								
$WO_3$	0.24	0.24	0.14	0.11	0.29	0.21	0.23	0.15
$Ta_2O_5$	19.35	19.53	29.91	29.66	28.62	28.28	32.51	35.40
$Nb_2O_5$	59.56	58.83	48.78	48.89	50.25	50.55	46.48	43.95
$TiO_2$	0.35	0.34	0.60	0.50	0.98	0.89	0.94	0.71
$ZrO_2$	0.23	0.22	0.33	0.34	0.20	0.10	0.14	0.10
$UO_2$	0.15	0.14	0.40	0.34	0.09	0.11	0.13	0.09
$Fe_2O_3$	1.55	1.62	1.50	2.22	1.54	1.46	1.94	2.22
FeO	5.71	5.63	5.52	4.99	6.89	6.78	7.21	6.58
MnO	12.63	12.50	11.66	11.82	10.16	10.27	9.05	9.70
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.26	0.33	0.11
ZnO	0.12	0.09	0.09	0.08	0.00	0.00	0.06	0.08
Suma	99.88	99.15	98.94	98.96	99.26	98.91	99.01	99.09
[apfu]								
$W^{6+}$	0.015	0.015	0.009	0.007	0.019	0.014	0.015	0.010
$Ta^{5+}$	1.278	1.301	2.094	2.069	1.972	1.954	2.283	2.524
$Nb^{5+}$	6.541	6.513	5.676	5.671	5.757	5.806	5.427	5.208
$Ti^{4+}$	0.064	0.063	0.116	0.096	0.187	0.170	0.183	0.140
$Zr^{4+}$	0.027	0.026	0.041	0.043	0.025	0.012	0.018	0.013
$U^{4+}$	0.008	0.008	0.023	0.019	0.005	0.006	0.007	0.005
$Fe^{3+}$	0.283	0.299	0.290	0.428	0.293	0.280	0.377	0.439
$Fe^{2+}$	1.159	1.153	1.189	1.070	1.459	1.441	1.557	1.443
$Mn^{2+}$	2.599	2.593	2.542	2.569	2.182	2.210	1.980	2.154
$Mg^{2+}$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.091	0.098	0.127	0.043
$Zn^{2+}$	0.022	0.016	0.017	0.015	0.000	0.000	0.011	0.015
Suma kat.	11.996	11.987	11.997	11.987	11.990	11.991	11.985	11.994
Suma an.	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000
Mn/(Mn+Fe)	0.643	0.641	0.632	0.632	0.555	0.562	0.506	0.534
Ta/(Ta+Nb)	0.163	0.166	0.269	0.267	0.255	0.252	0.296	0.326

Zkratky P/S vyjadřují primární/sekundární CGM.

**Obr. 4** BSE snímky Nb-Ta oxidických minerálů z pegmatitu D6e: **a-b** - Konvolutně oscilačně zonální sekundární CGM lokálně nahrazované kalciummikrolitem II a fersmitem (detaily obr. 3d, h). **c-g** - Asociace kalciummikrolitu II a fersmitu na trhlínách columbitových krystalů. **h** - Reliktní místy porézní domény U-bohatého kalciummikrolitu I uzavírající relikt nerozloženého sekundárního columbitu, trhlíny vyplněny v typu I a některé domény nahrazeny kalciummikrolitem II. Asociaci doplňuje nejpozdější fersmit.

ku krystalu columbitu-(Mn) odráží rozdíly v jeho v růstové dynamice. Relativně rovnovážný krystalový růst, daný nevýrazně fluktuujícími/kolisajícími P-T podmínkami, rovnoměrným přínosem Nb, Ta, Mn, Fe a relativně pomalou difuzí iontů vede ke vzniku homogenní až difuzní textury (např. Van Lichtervelde et al. 2007; McNeil 2018). Na druhé straně vznik oscilační zonality může souviset

s nevyrovnaným přínosem hlavních columbitových komponent (např. Abella et al. 1995), ale také měnicími se vnějšími činiteli (P-T parametry, ASI, Eh, pH aj.). Nicméně formování oscilační zonality může souviset také s lokálními vnitřními disturbancemi krystalového růstu nezávislými na výše zmíněných vnějších činitelích (Shore, Fowler 1996; Holten et al. 2000; Rudolph 2015).

**Tabulka 3b** Reprezentativní analýzy mikrolitu a fersmitu v hmot. %, Al\* je uvažován jako kontaminace vzorku a není zahrnut do vzorce mikrolitu.

Vzorek	2	2	2	1	2	1	2	2
Analýza	34	36	35	38	40	30	31	33
Minerál	Mic I	Mic I	Mic (př.)	Mic II	Mic II	Fersmit	Fersmit	Fersmit
[hm%]								
WO <sub>3</sub>	0.24	0.21	0.22	0.28	0.40	0.23	0.34	0.14
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50.24	50.57	53.42	58.37	56.20	27.73	36.51	28.56
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.10	7.57	8.19	13.90	9.66	54.66	45.01	52.96
TiO <sub>2</sub>	6.54	6.78	7.18	3.02	4.61	0.74	0.75	1.10
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.05	0.12	0.14	0.06	0.11	0.05
UO <sub>2</sub>	17.22	16.64	18.93	0.50	2.28	0.18	0.20	0.58
ThO <sub>2</sub>	0.13	0.11	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.09	0.13	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	0.26	0.30	0.18	0.00	0.10	0.01	0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	0.26	2.27	0.75	2.09	-	-	-
FeO	-	-	-	-	-	0.05	0.18	0.08
MnO	0.28	0.30	0.16	0.42	0.31	0.13	0.06	0.12
CaO	12.25	12.51	1.33	17.67	17.50	15.52	15.09	15.41
Na <sub>2</sub> O	1.77	1.65	0.00	0.90	1.41	0.00	0.01	0.00
F	0.00	0.00	0.00	0.50	1.27	0.00	0.00	0.00
Suma	97.57	96.86	92.23	96.11	94.60	99.41	98.26	99.09
[apfu]								
W <sup>6+</sup>	0.005	0.005	0.004	0.006	0.008	0.004	0.006	0.002
Ta <sup>5+</sup>	1.203	1.223	1.147	1.264	1.233	0.458	0.636	0.475
Nb <sup>5+</sup>	0.320	0.303	0.290	0.500	0.350	1.500	1.304	1.465
Ti <sup>4+</sup>	0.430	0.451	0.423	0.181	0.278	0.034	0.036	0.051
Zr <sup>4+</sup>	0.000	0.000	0.002	0.005	0.005	0.002	0.003	0.001
U <sup>4+</sup>	0.335	0.327	0.330	0.009	0.041	0.002	0.003	0.008
Th <sup>4+</sup>	0.003	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al <sup>3+</sup>	0.010	0.009	0.012	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000
Ce <sup>3+</sup>	0.006	0.008	0.009	0.005	0.000	0.002	0.000	0.002
Fe <sup>3+</sup>	0.040	0.017	0.134	0.045	0.126	-	-	-
Fe <sup>2+</sup>	-	-	-	-	-	0.002	0.010	0.004
Mn <sup>2+</sup>	0.021	0.022	0.011	0.028	0.021	0.007	0.003	0.006
Ca <sup>2+</sup>	1.149	1.185	0.112	1.507	1.501	1.009	1.036	1.010
Na <sup>+</sup>	0.300	0.283	0.000	0.139	0.219	0.000	0.000	0.000
F <sup>-</sup>	0.000	0.000	0.000	0.126	0.322	0.000	0.000	0.000
Suma kat.	3.812	3.826	2.465	3.689	3.782	3.020	3.037	3.024
Suma an.	6.741	6.771	5.446	6.559	6.599	6.000	6.000	6.000
Suma B kat.	1.998	1.999	2.000	2.001	2.000	-	-	-
Suma A kat.	1.814	1.827	0.465	1.688	1.782	-	-	-
Vakance A	0.186	0.173	1.535	0.312	0.218	-	-	-
Ta/(Ta+Nb)	0.790	0.801	0.798	0.717	0.779	0.234	0.328	0.245

Zkratky Mic I/II vyjadřují generaci mikrolitu I resp. II a „(př.)“ - přechodný člen mikrolitu mezi typem I a II.

**Tabulka 4** Přehled velikostí poměrů Mn/(Mn+Fe) a Ta/(Ta+Nb) pro primární CGM (P) a sekundární CGM (S), pro mikrolit I/II a fersmit udán poměr Ta/(Ta+Nb).

	CGM (P)	CGM (S)	mikrolit I	mikrolit II	fersmit
Mn/(Mn+Fe)	0.50 - 0.67	0.36 - 0.64	-	-	-
Ta/(Ta+Nb)	0.16 - 0.36	0.25 - 0.50	0.79 - 0.80	0.72 - 0.84	0.22 - 0.33



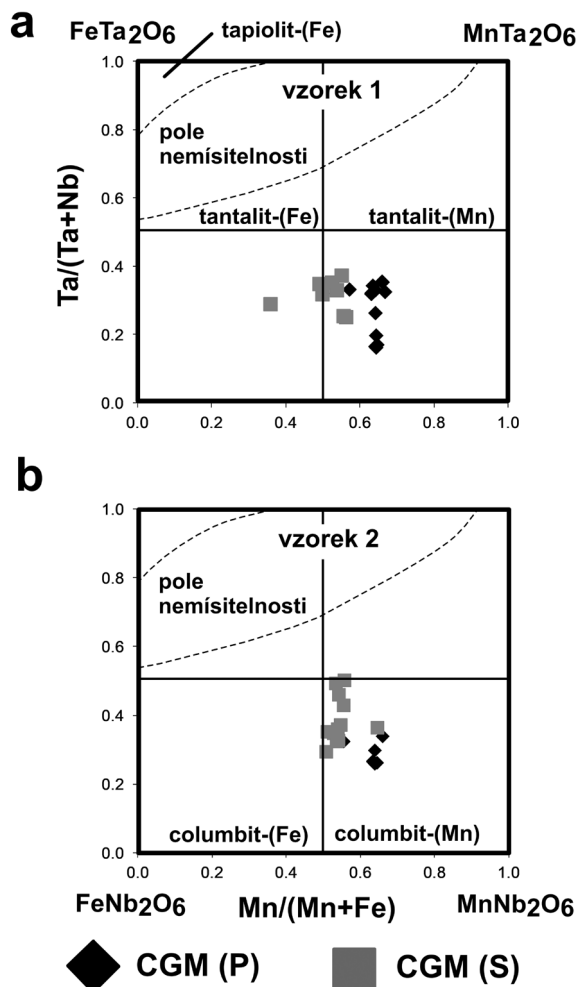
Primární magmatická zonalita podlela rozsáhlé rekrystalizaci in situ vlivem přínosu pozdně-magmatických až post-magmatických fluid. Rekrystalizační proces zahrnuje mnohonásobné opakování dílčího rozpouštění (koroze) a opětovné precipitace (dissolution-reprecipitation) krystalů columbitu vedoucí ke vzniku komplexních sekundárních typů zonalnosti označovaných jako skvrnitá zonalita (patchy zoning) a také běžně se vyskytující sekundární konvoluční oscilační zonalnosti (obr. 3 - 4). Uvedené fenomény v CGM byly popsány na mnoha vzácnoprvkových pegmatitech (např. Lahti 2000; Van Lichtenvelde et al. 2007; Rao et al. 2009; Chudík et al. 2011; Alfonso et al. 2018; Novák et al. 2018), včetně beryl-columbitových pegmatitů studované oblasti Maršíkova (Černý et al. 1992; Novák et al. 2003), nicméně mechanismus jejich vzniku je stále předmětem diskuse (např. Holten et al. 2000; Rudolph 2015).

**Proměnné  $Ta/(Ta+Nb)$  a  $Mn/(Mn+Fe)$ : indikátory magmatického versus hydrotermálního vývoje Nb-Ta mineralizace**

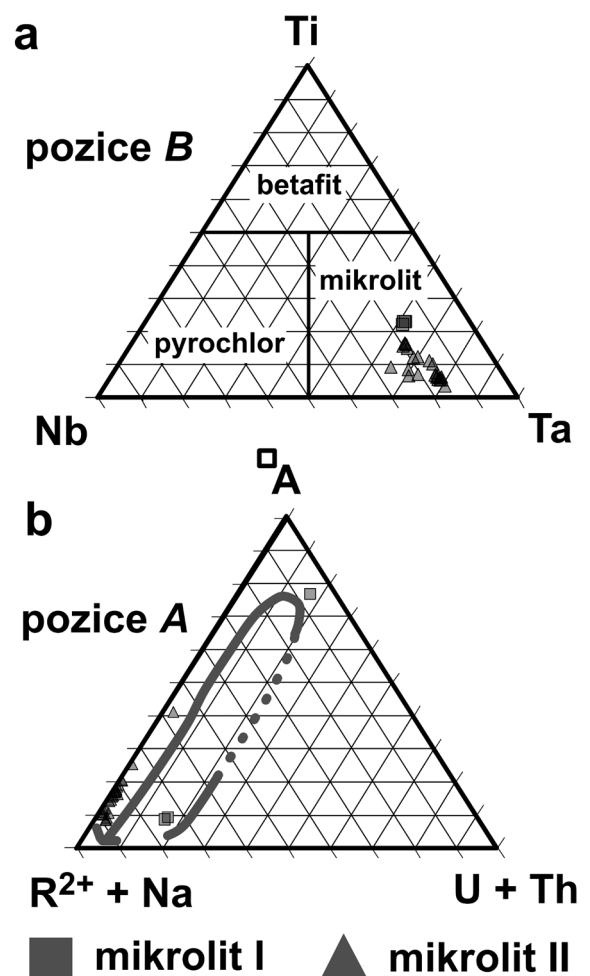
Variace poměrů  $Ta/(Ta+Nb)$  a  $Mn/(Mn+Fe)$  v CGM, rutilu, wolframitu aj. představují vhodné nepřímé indikátory stupně frakcionace mateřských hornin, ale také indikátory charakteru fluid (Černý et al. 1985, 1986; Van Lichtenvelde et al. 2007, 2018; Wise et al. 2012; Melcher et al. 2015). Primární columbity se vyznačují v rámci obou studova-

ných vzorků značně limitovaným rozsahem obou poměrů [ $Mn/(Mn+Fe) = 0.50 - 0.67$ ;  $Ta/(Ta+Nb) = 0.16 - 0.36$ ; tab. 3a a 4, obr. 5]. Primární (magmatický) subvertikální trend silně omezený polem columbitu-(Mn) není dosud z berylolových pegmatitů v okolí Maršíkova znám (srovnej obr. 7). Nižší stupeň frakcionace Ta/Nb ve skupině columbitu byl zjištěn pouze v případě relativně Nb a Ti-obohaceného pegmatitu na Lysé hoře (Chládek, Zimák 2016). Na druhé straně středně vysoké Mn-obohacení columbitu-(Mn) uvedený pegmatit (D6e) přibližuje ke geochemicky více vyvinutým pegmatitům Bienergraben, Schinderhübel I a Scheibengraben (Černý et al. 1992, 1995; Novák 2005; Novák et al. 2003), které se však vyznačují i přítomností Ta-dominantních minerálů: tantalitu-(Mn) a lokálně tapiolitu-(Fe) (Scheibengraben; Pokorný, Staněk 1951).

V minulosti byla zjištěna stabilita poměru  $Ta/(Ta+Nb)$  v primárních a sekundárních Nb,Ta-minerálech při přechodu z magmatické do hydrotermální etapy vývoje mateřského pegmatitu (Černý et al. 1985, 1986; Novák, Černý 1998). Novější práce ale ukázaly v některých vzácnoprvkových pegmatitech reverzní vývoj CGM v jednom či obou poměrech  $Ta/(Ta+Nb)$  a  $Mn/(Mn+Fe)$  (např. Wang et al. 1997; Chudík et al. 2011; Neiva et al. 2015; Alfonso et al. 2018). Pegmatitová tavenina, generující těleso D6e byla relativně obohacená Nb a Mn, jak dokládá  $Ta/(Ta+Nb) \leq 0.36$  a  $Mn/(Mn+Fe) \sim 0.67$  u primárního colum-



Obr. 5 a-b. Klasifikační diagramy pro primární (P) a sekundární (S) minerály skupiny columbitu ze studovaných vzorků z pegmatitu D6e.



Obr. 6 Ternární diagramy graficky ilustrující zastoupení koncových členů minerálů superskupiny pyrochloru. a - strukturní pozice B. b - Strukturní pozice A s vyznačením trendu vývoje chemického složení.

bitu-(Mn). Nicméně sekundární, texturně již nepochybně post-magmatický columbit s komplexními rekrystalizačními texturami (obr. 3 - 4) se vyznačuje více či méně výraznými posuny složení v obou poměrech na příkladu obou studovaných vzorků columbitu:  $Mn/(Mn+Fe) = 0.36 - 0.64$  a  $Ta/(Ta+Nb) = 0.25 - 0.50$  (obr. 5, tab. 4). Podobný vývoj daný růstem  $Ta/(Ta+Nb)$ , poklesem  $Mn/(Mn+Fe)$ , ale naopak růstem  $Ti$  v sekundárních CGM popisují například Neiva et al. (2015) v lepidolitovém subtypu pegmatitů v oblasti Gouveia v Portugalsku.

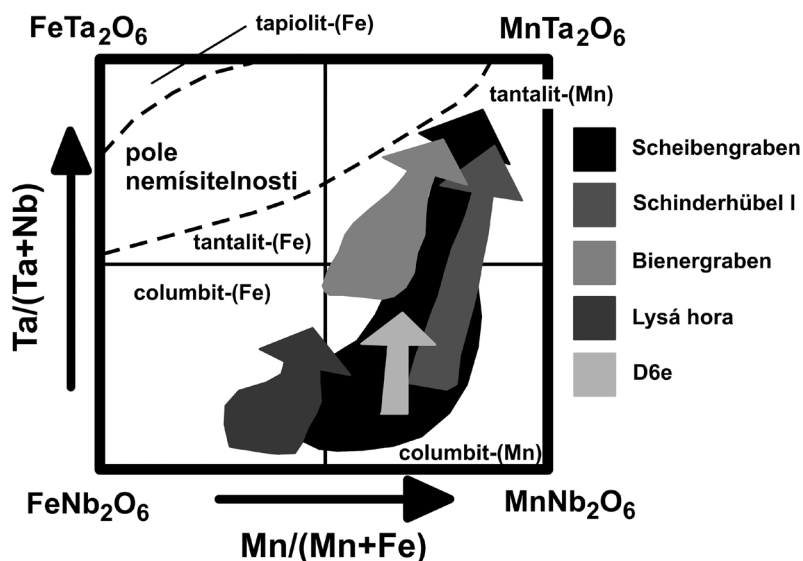
Ve finální části hydrotermální etapy vývoje Nb-Ta mineralizace dochází k výraznému rozptylu hodnot  $Ta/(Ta+Nb)$  vlivem krystalizace mikrolitu [ $Ta/(Ta+Nb) \sim 0.84$ ] a fersmitu, [ $Ta/(Ta+Nb) \leq 0.33$ ]. Uvedené fluktuace ve smyslu  $Ta/(Ta+Nb)$  mohou být způsobeny odlišnou mobilitou Nb a Ta (Van Lichtenvelde et al. 2007), popřípadě jejich selektivním výnosem z hydrotermálního systému. Fluidy řízená alterace CGM a jiných primárních minerálů (např. zirkon, živce, beryl, muskovit) mohla vést k uvolnění Ca, Na, U, F, ale také Ta, Nb a Ti. Kalciummikrolit I (chemismem blízký U-bohatého kalciummikrolitu z Schinderhübel I - Černý et al. 1992) inkorporuje do pozice B zvýšený obsah  $Ti$  ( $\leq 7.2$  hm. %  $TiO_2$ ;  $\sim 0.42$  apfu  $Ti$ ), v pozici A dominuje Ca, ale obsahy U vzrůstají až k 19 hm. %  $UO_2$  (0.33 apfu U; tab. 3b). Vysoký obsah  $Ti$  může souviset s alterací primárního/sekundárního columbitu (obsahujícího  $\leq 1.4$  hm. %  $TiO_2$ ) anebo minoritně přítomného biotitu. Typ I podléhá rozsáhlé alteraci a rekrystalizaci na přechodný člen (obr. 6b), ale zejména na převládající typ II. Skrze alteraci kalciummikrolitu I na přechodný člen (obr. 6b) dochází ke značné ztrátě Ca a Na a značnému zvýšení zastoupení skupiny s nulovým nábojem v pozici A (tab. 3b). Alterace kalciummikrolitu I zahrnuje pravděpodobně uplatnění vnitřních (radioaktivní rozpad uranu) a vnějších činitelů (předpokládaná hydratace). Hojnost trhlín v určitých doménách zrn typu I může být způsobena rostoucím vnitřním tlakem vlivem radioaktivního rozpadu uranu (Ewing 1994; Duran et al. 2016; Zietlow et al. 2017). Uvedené texturní fenomény v případě U, Th-obohacených minerálů jsou častým jevem u thoritu, zirkonu (Seydoux-Gu-

illaume et al. 2012, 2015) nebo euxenitu (Škoda, Novák 2007). U, Th-bohaté PSGM podléhají sekundárním alteracím (především hydrataci) mnohem snáze než jejich krystalické ekvivalenty (Geisler et al. 2005; Bonazzi et al. 2006; Loun et al. 2018). Kalciummikrolit II lokálně vyplňuje trhliny v doménách typu I (obr. 4h), ale ve většině případů byl typ II zjištěn na trhlínách primárního i sekundárního columbitu. Vzhledem k nižším analytickým sumám mikrolitů je možná přítomnost „vody“ [ve formě  $(OH)^-$  nebo  $H_2O$ ], která však nebyla analyticky stanovena. Hydratace minerálů pyrochlorové superskupiny je obecně známým faktem vedoucím ke značnému vyloučení A, popřípadě Y-iontů (např. Lumpkin et al. 1986; Lumpkin, Ewing 1992, 1995, 1996; Geisler et al. 2004; Duran et al. 2016). Krystalizace kalciummikrolitu II a fersmitu představuje finální fázi hydrotermálního vývoje studované mineralizace. Kalciummikrolit II je zřetelně obohacen Ta, Ca, Na, ale také F. Sekundární mikrolity obsahují obvykle nízké koncentrace fluoru (např. Lumpkin a Ewing 1992; Loun et al. 2018), na druhé straně evidentně sekundární (postmagmatické) mikrolity z beryl-columbitových pegmatitů ze Západních Tater obsahují až 3 hm. % F (Chudík, Uher 2009; Chudík et al. 2011). Zvýšené obsahy F v kalciummikrolitu II (do 1.45 hm. %) pravděpodobně souvisí s alterací primárních minerálů, obohacených F (hlavně muskovit). Nízký obsah U v typu II ( $\leq 2.7$  hm. %  $UO_2$ ) poukazuje na značnou remobilizaci U a jeho únik a následnou možnou vazbu do jiného nespecifikovaného sekundárního minerálu. Na druhé straně fersmit se vyznačuje optimálními stechiometrií blízkou  $AB_2O_6$  s dominantním Ca v pozici A a obecně nízkými proporcemi minoritních prvků.

## Závěr

Pegmatitové těleso D6e reprezentuje mineralogicky zajímavý beryl-columbitový granitový pegmatit v prostoru Maršíkova. Homogenní až oscilačně zonální magmatická zonalita a dále rekrystalizační, nepravidelně zonální skvrnitě až konvolutně oscilační textury poukazují na komplikovanost procesů při formování CGM během krystalizace pegmatitové taveniny a během následné interakce CGM s postmagmatickými fluidy. Primární magmatický trend

ve smyslu  $Ta/(Ta+Nb)$  a  $Mn/(Mn+Fe)$  je omezen na pole columbitu-(Mn) a obě frakcionace  $Mn/Fe$  i  $Ta/Nb$  jsou významně limitovány ve srovnání s geochemicky vyvinutějšími pegmatity Scheibengraben, Schinderhübel I anebo Bienergraben. Formování sekundárních CGM vyznačujících se mírně rostoucími obsahy Fe a Ta poukazuje na přínos fluid, které v procesu částečného rozpouštění a následné reprecipitace způsobily redistribuci Nb, Ta, Mn a Fe v rámci CGM vedoucí lokálně k částečnému selektivnímu odnosu Mn a Nb. Mobilita fluidně remobilizovaných prvků (např. Ca, Na, U, F) z alterovaných magmatických minerálů (např. živce, beryl, muskovit, zirkon, CGM) byla lokálně stabilizována následnou krystalizací kalciummikrolitu a fersmitu, ale s největší pravděpodobností také sekundárních Be-minerálů (militarit, sekundární beryl, bertrandit), vznikajících komplexními alteracemi a rekrystalizacemi berylu.



Obr. 7 Evoluční  $Ta/(Ta+Nb)$  versus  $Mn/(Mn+Fe)$  trendy primárně magmatických CGM pro studovaný pegmatit D6e a okolní beryl-columbitové pegmatity v oblasti Maršíkova (Černý et al. 1992; Novák et al. 2003; Chládek, Zimák 2016; Chládek et al. in prep.).

## Poděkování

Autoři by rádi vyjádřili srdečný dík Vieře Kollárové za analytickou práci na elektronové mikrosondě na ŠGÚDŠ v Bratislavě a dále za cenné rady a připomínky recenzentům Milanu Novákovi a Radku Škodovi, jejichž kritické poznámky zvýšily kvalitu příspěvku. Tato práce byla podpořena projektem Agentury na podporu výzkumu a vývoje APVV-14-0278, projekty VEGA-1/0499/16 a VEGA-1/007915 Ministerstva školství, vědy, výzkumu a sportu Slovenské republiky a projektem SGS SP 2019/77 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

## Literatura

- ABELLA PA, CORBELLA M, MELGAREJO JC (1995) Nb-Ta minerals from the Cap de Creus pegmatite field, eastern Pyrenees: distribution and geochemical trends. *Mineral Petrol* 55: 53-69
- ALFONSO P, HAMID SA, GARCIA-VALLES M, LLORENS T, LÓPEZ MORO FJ, TOMASA O, CALVO D, GUASCH E, ANTICOI H, OLIVA J, PARCERISA F, GARCÍA POLONIO G (2018) Textural and mineral-chemistry constraints regarding the columbite-group minerals in the Penouta deposit: evidences of magmatic and fluid-related processes. *Mineral Petrol* 82: 199-222
- ATENCIO D, ANDRADE MB, CHRISTY AG, GIERÉ R, KARTASHOV PM (2010) The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature. *Can Mineral* 48: 673-698
- BADANINA EV, SITNIKOVA MA, GORDIENKO VV, MELCHER F, GÄBLER HE, LODZIAK J, SYRITSO LF (2015) Mineral chemistry of columbite-tantalite from spodumene pegmatites of Kolmozero, Kola Peninsula (Russia). *Ore Geol Rev* 64: 720-735
- BONAZZI P, BINDI L, ZOPPI M, CAPITANI GC, OLMI F (2006) Single-crystal diffraction and transmission electron microscopy studies of "silicified" pyrochlore from Narssârssuk, Julianehaab district, Greenland. *Am Mineral* 91: 794-801
- ČERNÝ P, MEINTZER RE, ANDERSON AJ (1985) Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: selected examples of data and mechanisms. *Can Mineral* 23: 381-421
- ČERNÝ P, GOAD BE, HAWTHORNE FC, CHAPMAN R (1986) Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *Am Mineral* 71: 501-517
- ČERNÝ P, ERCIT TS (2005) The classification of granitic pegmatites revisited. *Can Mineral* 43: 2005-2026
- ČERNÝ P, NOVÁK M, CHAPMAN R (1992) Effects of sillimanite-grade metamorphism and shearing on Nb,Ta-oxide minerals in granitic pegmatites: Maršíkov, northern Moravia, Czechoslovakia. *Can Mineral* 30: 699-718
- ČERNÝ P, NOVÁK M, CHAPMAN R (1995) The Al (Nb,Ta) Ti<sub>2</sub> substitution in titanite: the emergence of a new species? *Mineral Petrol* 52: 61-73
- CHÁB J, STRÁNÍK Z, ELIÁŠ M (2007) Geological map of the Czech Republic 1 : 500 000. Czech Geological Survey, Prague, Czech Republic
- CHLÁDEK Š, ZIMÁK J (2016) Association of Nb-Ta-(Ti-REE) oxide minerals in the Maršíkov - Lysá Hora pegmatite in Hrubý Jeseník Mountains, Czech Republic. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24: 25-32
- CHRISTY AG, ATENCIO D (2013) Clarification of status of species in the pyrochlore supergroup. *Mineral Mag.* 77: 13-20
- CHUDÍK P, UHER P (2009) Minerály skupiny pyrochlóru z granitových pegmatitů Západných Karpát: variácie chemického zloženia a substitučné mechanizmy. *Mineral. Slov.* 41: 159-168
- CHUDÍK P, UHER P, GADAS P, ŠKODA R, PRŠEK J (2011) Niobium-tantalum oxide minerals in the Jezuitske Lesy granitic pegmatite, Bratislava Massif, Slovakia: Ta to Nb and Fe to Mn evolutionary trends in a narrow Be,Cs-rich and Li,B-poor dike. *Mineral Petrol* 102: 15-27
- DOSTÁL J (1966) Mineralogische und Petrographische Verhältnisse von Chrysoberyll-Sillimanit Pegmatit von Maršíkov. *Acta Univ Carol, Geol* 4: 271-287
- DURAN CHJ, SEYDOUX-GUILLAUME AM, BINGEN B, GOUY S, PARSEVAL P, INGRIN J, GUILLAUME D (2016) Fluid-mediated alteration of (Y,REE,U,Th)-(Nb,Ta,Ti) oxide minerals in granitic pegmatite from the Evje-lveland district, southern Norway. *Mineral Petrol* 110: 581-599
- ERCIT TS (1994) The geochemistry and crystal chemistry of columbite-group minerals from granitic pegmatites, southwestern Grenville Province, Canadian Shield. *Can Mineral* 32: 421-438
- EWING RC (1994) The metamict state: 1993 the centennial. *Nuclear Instrum Methods Phys Res* 91: 22-29
- GEISLER T, BERNDT J, MEYER HW, POLLOK K, PUTNIS A (2004) Low-temperature aqueous alteration of crystalline pyrochlore: correspondence between Nature and experiment. *Mineral Mag.* 68: 905-922
- GEISLER T, SEYDOUX-GUILLAUME AM, POEML P, GOLLA-SCHINDLER U, BERNDT J, WIRTH R, POLLOK K, JANSSEN A, PUTNIS A (2005) Experimental hydrothermal alteration of crystalline and radiation-damaged pyrochlore. *J Nucl. Mater.* 344: 17-23
- HEGNER E, KRÖNER A (2000) Review of Nd isotopic data and xenocrystic and detrital zircon ages from the pre-Variscan basement in the eastern Bohemian Massif: speculations on palinspatic reconstruction. In: Franke W (ed) *Orogenic Processes: Quantification and Modelling in the Variscan Belt*. Geological Society, Special Publications, London: 113-129
- HOLTEN T, JAMTVEIT B, MEAKIN P (2000) Noise and oscillatory zoning of minerals. *Geochim Cosmochim Acta* 64: 1893-1904
- JANOŮŠEK V, AICHLER J, HANŽL P, GERDES A, ERBAN V, ŽÁČEK V, PECINA V, PUDILOVÁ M, HRDLIČKOVÁ K, MIXA P, ŽÁČKOVÁ E (2014) Constraining genesis and geotectonic setting of metavolcanic complexes: a multidisciplinary study of the Devonian Vrbno Group (Hrubý Jeseník Mts., Czech republic). *Int J Earth Sci* 103: 455-483
- KRÖNER A, O'BRIEN PJ, NEMCHIN AA, PIDGEON RT (2000) Zircon ages for high pressure granulites from South Bohemia, Czech Republic, and their connection to Carboniferous high temperature processes. *Contrib Mineral Petrol* 138: 127-142
- KRUŤA T, PADĚRA K, POUBA Z, SLÁDEK R (1968) Die Mineralparagenese in dem mittleren Teile des Altvateregebirges (Hrubý Jeseník, Hohe Gesenke, ČSSR). *Čas Mor Mus* 53: 5-80
- LAHTI SI (2000) Compositional variation in columbite-group minerals from different types of granitic pegmatites of the Eräjärvi district, South Finland. *J Czech Geol Soc* 45: 107-118
- LOUN J, NOVÁK M, CEMPÍREK J, ŠKODA R, VAŠINOVÁ GALIOVÁ M, PROKEŠ L, DOSBABA M, ČOPJAKOVÁ R (2018) Geochemistry and secondary alterations of microlite from eluvial deposits in the Numbi mining area, S. Kivu, Democratic Republic of the Congo. *Can Mineral* 56: 1-18

- LUMPKIN GR, CHAKOUMAKOS BC, EWING RC (1986) Mineralogy and radiation effects of microlite from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. *Am Mineral* 71: 569-588
- LUMPKIN GR, EWING RC (1992) Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Microlite subgroup. *Am Mineral* 77: 179-188
- LUMPKIN GR, EWING RC (1995) Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Pyrochlore subgroup. *Am Mineral* 80: 732-743
- LUMPKIN GR, EWING RC (1996) Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Betafite subgroup. *Am Mineral* 81: 1237-1248
- MCNEIL AG (2018) Crystallization processes and solubility of columbite-(Mn), tantalite-(Mn), microlite, pyrochlore, wodginite and titanowodginite in highly fluxed haplogranitic melts. Dizertační práce, University of Western Ontario: 393 s
- MELCHER F, GRAUPNER T, GÄBLER HE, SITNIKOVA M, HENJES-KUNST F, OBERTHÜR T, GERDES A, DEWAELE S (2015) Tantalum - (niobium - tin) mineralisation in African pegmatites and rare metal granites: Constraints from Ta - Nb oxide mineralogy, geochemistry and U - Pb geochronology. *Ore Geol Rev* 64: 667-719
- MIKULSKI SZ, WILLIAMS IS, BAGIŃSKI B (2013) Early Carboniferous (Viséan) emplacement of the collisional Klodzko-Złoty Stok granitoids (Sudetes, SW Poland): constraints from geochemical data and zircon U-Pb ages. *Int J Earth Sci* 102: 1007-1027
- NEIVA AMR, GOMES CL, SILVA PB (2015) Two generations of zoned crystals of columbite-group minerals from granitic aplite-pegmatite in the Gouveia area, central Portugal. *Eur J Mineral* 27: 771-782
- NOVÁK M (1988) Granáty z pegmatitů Hrubého Jeseníku (severní Morava). *Acta Mus Moraviae, Sci nat* 73: 3-28
- NOVÁK M (2005) Granitické pegmatity Českého masívu (Česká republika); mineralogická, geochemická a regionální klasifikace a geologický význam. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 90: 3-74
- NOVÁK M, REJL L (1993) Vztah muskovitických pegmatitů ke geofyzikálním polím v oblasti Hrubého Jeseníku. *Acta Mus Moraviae, Sci nat* 77: 49-61
- NOVÁK M, ČERNÝ P (1998) Niobium - Tantalum oxide minerals from complex granitic pegmatites in the Moldanubicum, Czech Republic: Primary versus secondary compositional trends. *Can Mineral* 36: 659-672
- NOVÁK M, ČERNÝ P, UHER P (2003) Extreme variation and apparent reversal of Nb-Ta fractionation in columbite-group minerals from the Scheibengraben beryl-columbite pegmatite, Maršíkov, Czech Republic. *Eur J Mineral* 15: 565-574
- NOVÁK M, CHLÁDEK Š, UHER P, GADAS P (2018) Complex magmatic and subsolidus compositional trends of columbite-tantalite in the beryl-columbite Šejby granitic pegmatite, Czech Republic: role of crystal-structural constraints and associated minerals. *J Geosci* 63: 253-263
- POKORNÝ J, STANĚK J (1951) Berylový pegmatit ze Scheibengraben u Maršíkova. *Práce Moravskoslez Akad, Vědy Přír* 7: 247-258
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (phi-rho-z) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong, JT (ed) *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- RAO C, WANG RCH, HU H, ZHANG WL (2009) Complex internal textures in oxide minerals from the Nanping No. 31 dyke of granitic pegmatite, Fujian province, Southeastern China. *Can Mineral* 47: 1195-1212
- RUDOLPH P (2015) *Handbook of crystal growth*, Vol. II. Elsevier 1-43
- SCHULMANN K, GAYER R (2000) A model for continental accretionary wedge developed by oblique collision: the NE Bohemian Massif. *J Geol Soc London* 157: 401-416
- SCHULMANN K, OLIOT E, KOŠULIČOVÁ M, MONTIGNY R, ŠTÍP-SKÁ P (2014) Variscan thermal overprints exemplified by U-Th-Pb monazite and K-Ar muscovite and biotite dating at the eastern margin of the Bohemian Massif (East Sudetes, Czech Republic). *J Geosci* 59: 389-413
- SEYDOUX-GUILLAUME AM, MONTEL JM, BINGEN B, BOSSE V, PARSEVAL P, PAQUETTE JL, JANOTS E, WIRTH R (2012) Low-temperature alteration of monazite: fluid mediated coupled dissolution-precipitation, irradiation damage, and disturbance of the U-Pb and Th-Pb chronometers. *Chem Geol* 330-331: 140-158
- SEYDOUX-GUILLAUME AM, BINGEN B, PAQUETTE JL, BOSSE V (2015) Nanoscale evidence for uranium mobility in zircon and the discordance of U-Pb chronometers. *Earth Planet Sci Lett* 409: 43-48
- SHORE M, FOWLER AD (1996) Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Can Mineral* 34: 1111-1126
- ŠKODA R, NOVÁK M (2007): Y,REE,Nb,Ta,Ti-oxide ( $AB_2O_6$ ) minerals from REL-REE euxenite-subtype pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic; substitutions and fractionation trends. *Lithos* 95: 43-57
- VAN LICHTERVELDE MV, SALVI S, BEZIAT D (2007) Textural features and chemical evolution in tantalum oxides: magmatic versus hydrothermal origins for Ta mineralization in the Tanco Lower Pegmatite, Manitoba, Canada. *Econ Geol* 102: 257-276
- VAN LICHTERVELDE MV, HOLTZ F, MELCHER F (2018) The effect of disequilibrium crystallization on Nb-Ta fractionation in pegmatites: Constraints from crystallization experiments of tantalite-tapiolite. *Am Mineral* 103: 1401-1416
- WANG RC, FONTAN F, XU SJ, CHEN XM (1997) The association of columbite, tantalite and tapiolite in the Suzhou granite, China. *Can Mineral* 35: 699-706
- WISE MA, FRANCIS CA, ČERNÝ P (2012) Compositional and structural variations in columbite-group minerals from granitic pegmatites of the Brunswick and Oxford fields, Maine: differential trends in F-poor and F-rich environments. *Can Mineral* 50: 1515-1530
- ZACHOVALOVÁ K, LEICHMANN J, ŠVANCARA J (2002) Žulová Batolith: a post-orogenic, fractionated ilmenite-allanite I-type granite. *J Czech Geol Soc* 47: 1-2
- ZIETLOW P, BEIRAU T, MIHAILOVA B, GROAT LA, CHUDY T, SHELUG A, NAVROTSKY A, EWING RC, SCHLÜTTER J, ŠKODA R, BISMAYER U (2017) Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore. *Z Kristallogr - Crystalline Materials* 232: 25-38
- ZIMÁK J (2013) Uran a thorium v granitických pegmatitech a aplitech silezika. *Geol Výzk Mor Slez* 2012: 162-166