

<https://doi.org/10.46861/bmp.30.019>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Krystalograficky orientovaný srůst rutilu a ilmenitu a doprovodné minerály z Pasek nad Jizerou (krkonošsko-jizerské krystalinikum)

Crystallographically oriented intergrowth of rutile and ilmenite and associated minerals from Paseky nad Jizerou (Krkonoše-Jizera Crystalline Complex, Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK* A JANA ULMANOVÁ

Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9;
*e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz

DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2022) Krystalograficky orientovaný srůst rutilu a ilmenitu a doprovodné minerály z Pasek nad Jizerou (krkonošsko-jizerské krystalinikum). Bull Mineral Petrolog 30(1): 19-27 ISSN 2570-7337

Abstract

A detailed mineralogical study of a sample of quartz gangue containing macroscopically visible acicular rutile, which was collected in area of former Cu(-Ag) ore deposit NE from Paseky nad Jizerou, yielded a number of mineralogical findings. The mineralization is bound to strongly elongated quartz lenses, arranged conformably with schistosity of host phyllite of the Krkonoše-Jizera Crystalline Complex. Rutile is polysynthetically lamelled and compositionally zoned, with elevated contents of Fe (0.004 - 0.015 apfu), Nb (0.001 - 0.004 apfu), V (0.001 - 0.002 apfu) and W (0.000 - 0.006 apfu). It contains microscopic platy inclusions of ilmenite, which are regularly distributed in up to three crystallographic directions (probably cleavage planes) regardless of compositional zoning of host rutile. In addition, sporadic occurrence of aggregates composed of fluorapatite, *phengitic* muscovite and clinocllore was found too. The studied mineralization has metamorphic-secretory origin. The observed microstructural arrangement of inclusions of ilmenite in rutile host is very uncommon worldwide. With respect to evidently LP-LT origin of mineralization, we interpret its origin not in terms of exsolution but in terms of younger hypogene alteration of pre-existing rutile by fluids with relatively low Eh. The activity of such "suitable" fluids can be illustrated during crystallization of chlorite, which was formed at temperatures 137 - 160 °C and at log fO_2 between -49.2 and -53.1 bar.

Key words: Rutile, ilmenite, phyllite, metamorphic remobilization, Krkonoše-Jizera Crystalline Complex, Poniklá Group, Bohemian Massif

Obdrženo 9. 3. 2022; přijato 16. 5. 2022

Úvod

Při terénní pochůzce v prostoru bývalého kutiska na Cu(-Ag) rudy u Pasek nad Jizerou byl nalezen vzorek s makroskopicky patrným rutilem. V tomto příspěvku přinášíme bližší mineralogickou charakteristiku tohoto nálezu.

Lokalita je situována asi 5 km jižně od Harrachova, v katastru Pasek nad Jizerou (obr. 1). Východně od místní části Pasek nad Jizerou, zvané Havírna, se v zalesněném terénu nad pravým břehem Jizery nacházejí terénní pozůstatky po staré těžbě Cu(-Ag) rud, reprezentované zejména pinkami a drobnými haldičkami vytěžené rubaniny. Studovaný vzorek rutilu byl nalezen na odvalu jedné z pinok nalézající se v severní části dolování ovlivněného území, asi 150 m východně od telekomunikačního vysílače Paseky nad Jizerou.

Geologicky je zájmová oblast tvořena metamorfity ponikelské skupiny krkonošsko-jizerského krystalinika (obr. 1). Ponikelská skupina je litologicky pestrá metasedimentární horninová sekvence, tvořená zejména různými typy fylitů a kvarcitů, méně často i metakonglomerátů, erlanů a krystalických vápenců až dolomitů, která vznikla epizonální metamorfní přeměnou svrchnoordovických až silurských sedimentů (Chaloupský et al. 1989). Některá

horninová tělesa v rámci ponikelské skupiny byla postižena i starší metamorfózou ve facii modrých břidlic (Cháb, Vrána 1979; Kryza, Mazur 1995; Žáčková et al. 2010).

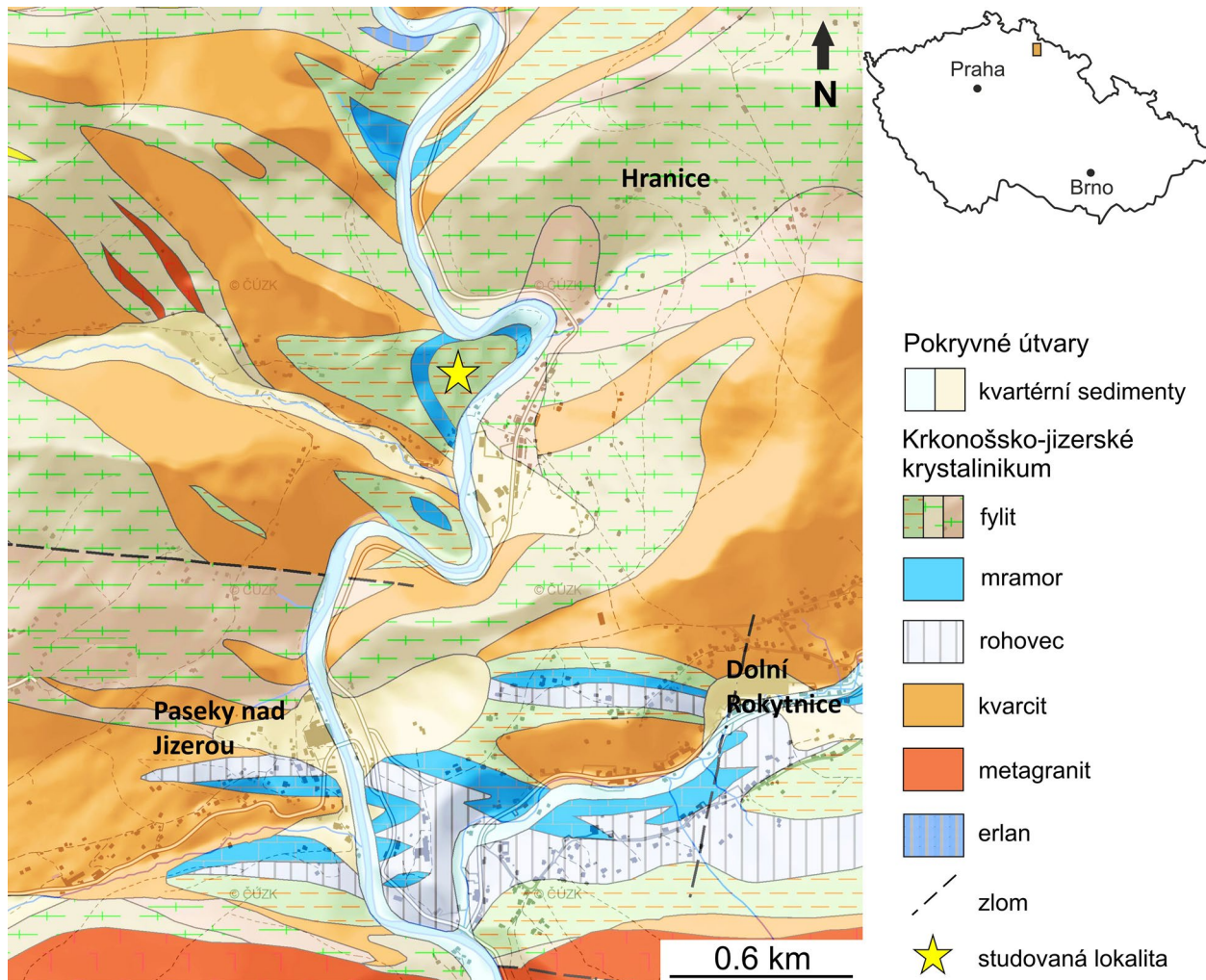
Podle literárních údajů bylo na lokalitě v minulosti hornickými pracemi sledováno vtroušeninové a žilkovité zrudnění tvořené běžnými sulfidy (zejména chalkopyritem, tetradritem, galenitem, pyritem a sfaleritem), vázané na tělesa krystalických vápenců (Kratochvíl 1962). Jde o zcela obdobný typ zrudnění, jaké bylo těženo i v sousední Rokytnici nad Jizerou (Bernard 1981). Předmětem zájmu nejrozsáhlejších těžebních aktivit, realizovaných v 60. letech 19. století, byla zejména měď. Stříbro je v malé míře vázáno v obecných sulfidech (Grimm 1858 in Kratochvíl 1962).

Metodika

Makrofotografie rutilu byla pořízena pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 za použití funkce skládání obrazu v programu NIS Elements AR verze 4.20. Ze zadní strany zkoumaného vzorku byl zhotoven nábrus, jehož prvotní dokumentace byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Následně byl nábrus potažen uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studován na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 v laboratoři Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze (operátor Z. Dolníček). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace

jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Kvantitativní analýzy minerálů byly provedeny při urychlovacím napětí 15 kV, proudu svazku 20 nA (rutil, ilmenit), resp. 10 nA (apatit, fylosilikáty), a průměru elektronového svazku



Obr. 1 Geologická pozice studované lokality. Podkladová mapa upravena z elektronické verze geologické mapy ČR 1:50 000 (www.geology.cz).



Obr. 2 Makrofoto jehlicovitého rutilu zarostlého v křemeni z Pasek nad Jizerou. Šířka záběru 1 cm. Foto J. Ulmanová.

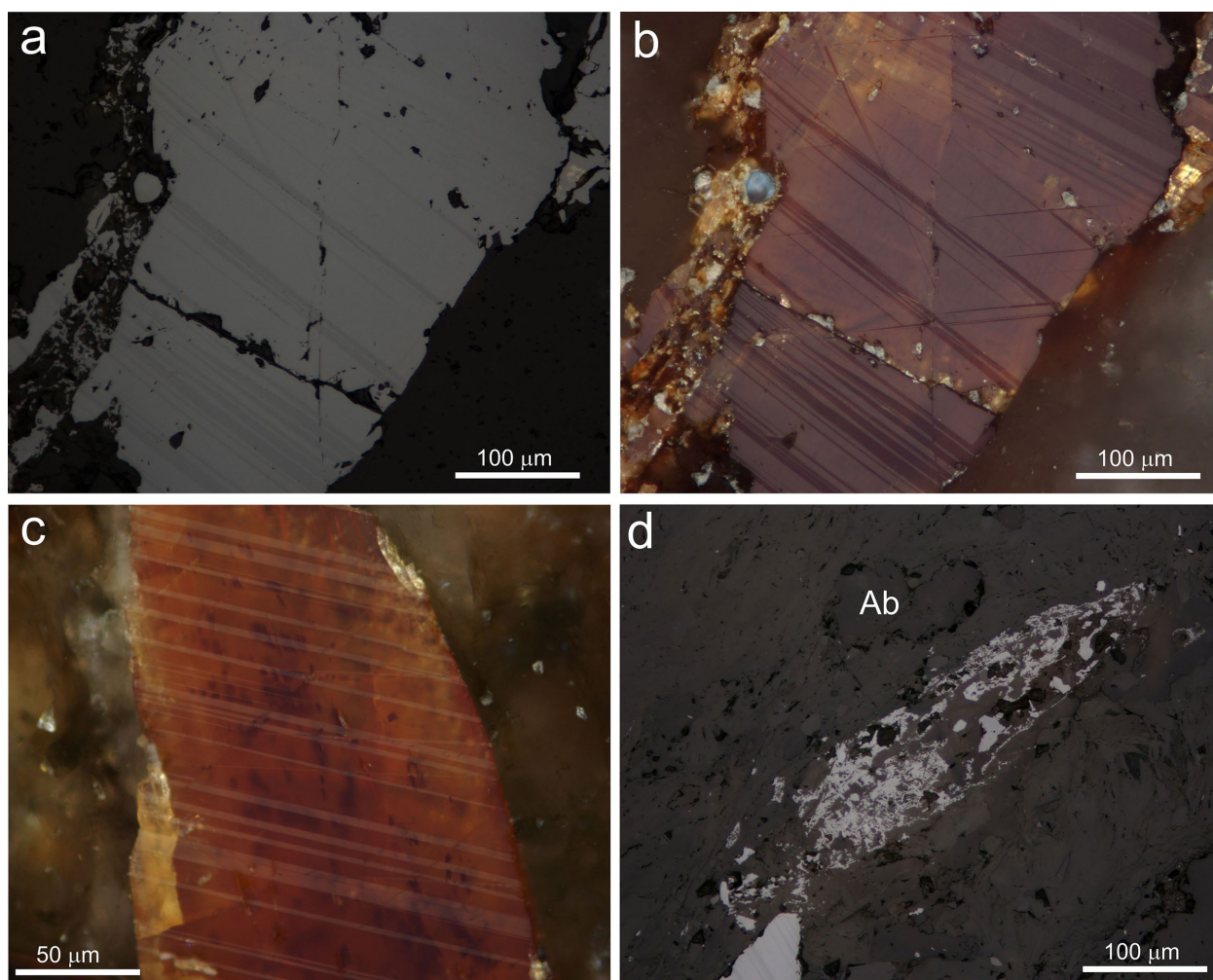
0.7 μm (rutil, ilmenit), respektive 2 μm (apatit, fylosilikáty). V rutilech a ilmenitech byly měřeny obsahy Al, As, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, N, Na, Nb, P, Pb, S, Sc, Si, Sn, Ta, U, V, W, Y a Zr, v apatitech Al, As, Ba, Ca, Ce, Cl, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Sr, Y a Zn, a ve fylosilikátech Al, Ba, Ca, Co, Cs, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Sr a Zn. Použité standardy a analytické čáry: albit (NaK α), almandin (AlK α , FeK α), antimonit (SbL α), apatit (PK α , CaK α), baryt (BaL α), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), CePO $_4$ (CeL α), Co (CoK α), Cr $_2$ O $_3$ (CrK α), CrTa $_2$ O $_6$ (TaL α), Cs-sklo (CsL α), diopsid (MgK α), halit (ClK α), chalkopyrit (CuK α), klinoklas (AsL α), LiF (FK α), Nb (NbL α), Ni (NiK α), Rb-Ge-sklo (RbL α), rodonit (MnK α), sanidin (AlK α , KK α , SiK α), scheelit (WL α), ScVO $_4$ (ScK α), Sn (SnL α), TiO $_2$ (TiK α), UO $_2$ (UM α), V (VK α), vanadinit (PbM α), wollastonit (CaK α , SiK α), wulfenit (MoL α), YVO $_4$ (YL α), zinkit (ZnK α), zirkon (ZrL α). Měřicí časy na píku se obvykle pohybovaly mezi 10 a 30 s (pro N 150 s), měřicí časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Obsahy prvků, které nejsou uvedeny v níže prezentovaných tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti.

Ramanovská měření byla provedena *in situ* v nábrusu za pomoci Ramanova disperzního spektrometru DRX

(Thermo Scientific) s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum). Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Spektra byla získána za použití zeleného laseru (532 nm) o výkonu 10 mW v měřicím rozsahu 45 - 3500 cm^{-1} , za použití objektivu 50 \times a šterbinové apertury o šířce 50 μm . Jedno spektrum bylo načítáno cca 8 minut (expoziční čas 5 s, 100 ske-nů). Získaná spektra byla následně pomocí obslužného softwaru Omnic 9 automaticky porovnávána s referenčními spektry v databázi RRUFF. Číselné hodnoty pozic jednotlivých pásů ve spektrech byly vizualizovány v tomtéž programu.

Charakteristika mineralizace

V odvalovém materiálu byly na studované lokalitě zastíženy výhradně fragmenty jemnozrnných zelenošedých fylitů s často detailně provrásněnými foliačními plochami. V nábrusu je patrné, že jde o horniny, obsahující v jemné základní tkáni složené zejména z muskovitu, chloritu a křemene i drobné (max. 0.5 mm velké) porfyroblasty albitu. Akcesorie jsou zastoupeny zejména zirkonem, apatitem a rutilem. Minerálním složením i texturou zcela obdobná hornina je popisována i z bezprostředně souse-



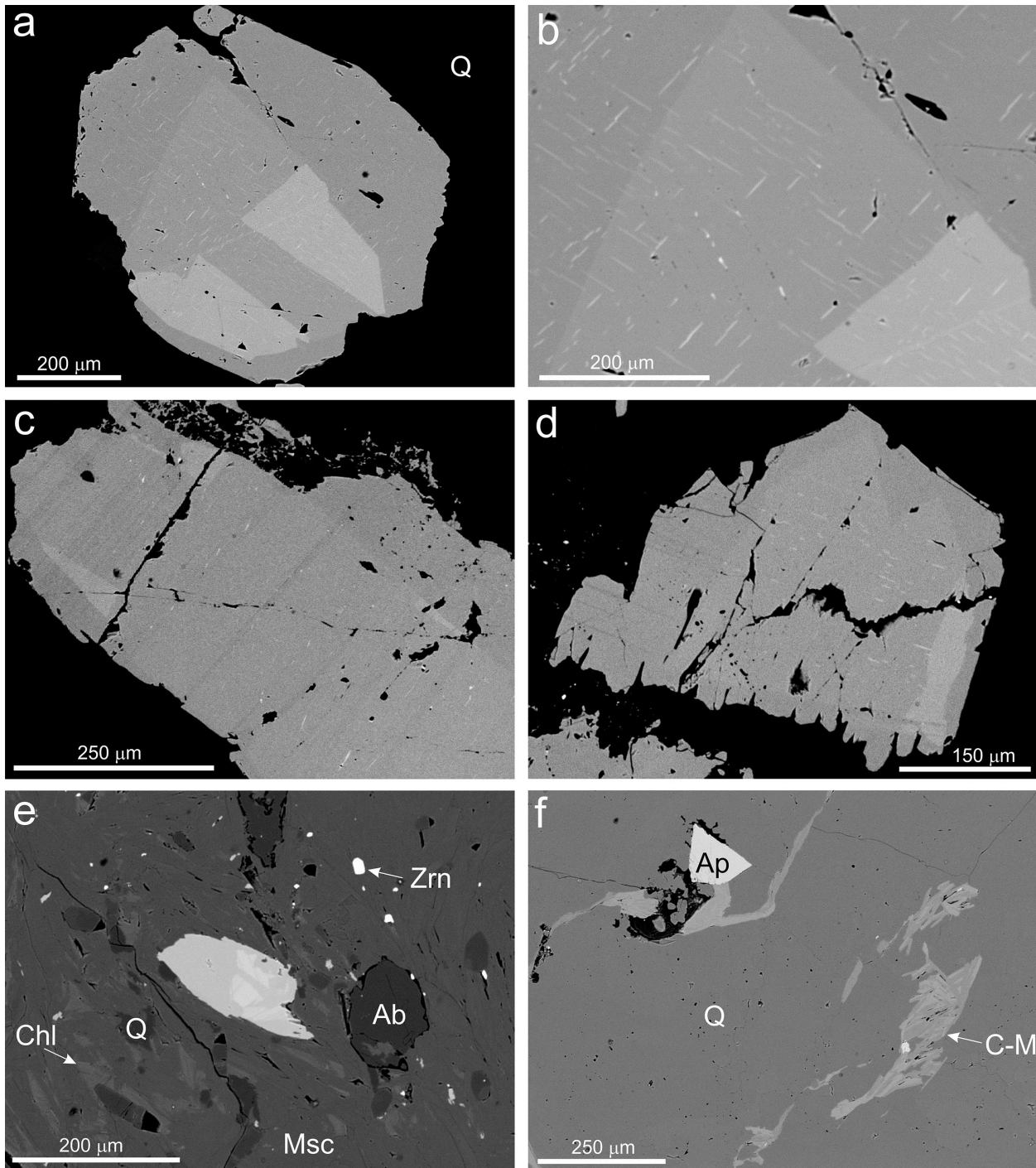
Obr. 3 Studovaná mineralizace z Pasek nad Jizerou v nábrusu v odraženém světle. a,b - rutil z křemenné žiloviny se třemi systémy polysyntetických lamel při pozorování s jedním nikolem (a) a při mírně rozkřížených nikolech (b). c - dva systémy polysyntetických lamel v rutilu z křemenné žiloviny, mírně rozkřížené nikoly. d - polykrystalický agregát rutilu ve fylitu tvořeném zejména fylosilikáty a albitem (Ab), 1 nikol. Všechny snímky Z. Dolníček.

dící lokality Vilémov, zahrnuté v Databázi geologických lokalit ČGS pod pořadovým číslem 3125 (<http://lokality.geology.cz/3125>). Ve fylitech jsou velmi hojně přítomny dlouze protažené čočky, respektive ložní žilky šedobílého masivního křemene bez dutin a většinou i bez obsahu dalších makroskopicky patrných minerálních fází. Jejich mocnost dosahuje až kolem 20 cm. V rekognoskované oblasti s pozůstatky těžebních aktivit nebyl zaznamenán žádný výskyt krystalických vápenců či primární anebo sekundární Cu mineralizace. Mramory vystupují až dále

k východu, v blízkosti terénní hrany, od níž se terén velmi prudce svažuje ke korytu řeky Jizery.

Studovaný vzorek je představován úlomkem výše popsané křemenné mineralizace ve fylitu. Žilovina je tvořena šedobílým masivním křemenem bez dutin, v němž byla makroskopicky pozorována i přítomnost dalšího minerálu, který byl při následném podrobnějším studiu identifikován jako rutil.

Rutil je v žilovině přítomen v podobě ojedinelých tmavých jehlic s polokovovým leskem a délkou až 4



Obr. 4 Studovaná mineralizace z Pasek nad Jizerou v obraze BSE. a - zonalita na příčném řezu jehlicí rutilu z křemenné (Q) žiloviny, obsahujícího dva systémy krystalograficky orientovaných destičkovitých inkluzí ilmenitu, podél rovin štěpnosti {110}. b - detail střední části obrázku (a). c, d - tmavší polysyntetické lamely v zonálním rutilu s obsahem inkluzí ilmenitu. e - zonální rutil v okolním fylitu, tvořeném muskovitem (Msc), chloritem (Chl), křemenem (Q) a albitem (Ab). f - minerální asociace smouhy v křemenné (Q) žilovině, tvořené apatitem (Ap) a srůsty chloritu a muskovitu (C-M). Všechny snímky Z. Dolníček.

mm (obr. 2). V dopadajícím světle pod binokulární lupou je rutil většinou tmavý, avšak v tenké vrstvě hnědě prosvítá. Jehlice jsou automorfně omezené a podélně s protažením rýhované (obr. 2). Místa je na makrofotografií patrné jejich mírné prohnutí a na několika místech i příčné přelomení. V odrazovém mikroskopu je rutil šedý s jemně namodralým nádechem a zřetelnou anizotropií, viditelnou jak při pozorování s jedním nikolem, tak při zkřížených nikolech (obr. 3a-c). Charakteristickým rysem je přítomnost polysyntetických lamel, které jsou rozmístěny až ve třech různě orientovaných systémech. Polysyntetické lamely jsou přímé, obvykle průběžné, jen výjimečně vyklíňující, v rámci jednoho systému většinou postejně široké. Polarizační barvy jsou často ovlivněny a místy až zcela překryty intenzivními vnitřními reflexy, které mají světle žlutou až žlutohnědou barvu (obr. 3b-c). V obraze BSE lze konstatovat zřetelnou nehomogenitu všech nábrusem zastížených řezů (obr. 4a-d). Krystaly vykazují přítomnost chemicky odlišných jader, domén a sektorů. V BSE obraze jsou nejsvětlejší drobná, ostře omezená a kompozičně homogenní „jádra“, kterých bývá v jednom krystalu pravidelně větší počet, a jsou v krystalech rozmístěna prostorově víceméně nahodile. Tato „jádra“ jsou přerůstána nejprve poněkud mladšími sektory, které mají v BSE obraze poněkud tmavší odstín, a posléze vnějšími okraji, které jsou v BSE obraze nejtmavší. Mnohdy lze v obraze BSE pozorovat i polysyntetické lamely, které beze změny tloušťky procházejí i přes domény s odlišným chemickým složením (obr. 4c,d). Posledním pozorovaným fenoménem je běžná přítomnost mikroskopických, tence tabulkovitých individuí ilmenitu, které dosahují velikosti maximálně $10 \times 2 \mu\text{m}$ (obr. 4a-

d). Tabulkovité inkluze ilmenitu jsou pravidelně uspořádány v rámci konkrétního individua rutilu v jednom či dvou krystalografických směrech, ve druhém případě za vzniku charakteristické mřížové mikrotextury (obr. 4b). Stejně jako polysyntetické lamely jsou i inkluze ilmenitu v krystalu distribuovány víceméně uniformně bez ohledu na přítomnost kompozičně odlišných sektorů či zón. Chemické složení rutilu (tab. 1) se vyznačuje přítomností variabilních obsahů řady dalších prvků - Fe (obvykle 0.004 - 0.015 *apfu*; báze přepočtu 2 atomy kyslíku), Nb (0.001 - 0.004 *apfu*), V (0.001 - 0.002 *apfu*) a s výjimkou nejmladších (v BSE obraze nejtmavších) partií, kde jsou obsahy pod mezí stanovitelnosti, i W (0.001 - 0.006 *apfu*). Ojedinele byly v několika analýzách naměřeny i nízké obsahy Cr a/nebo Zr (max. 0.001 *apfu*). Tři bodové analýzy (tab. 1, analýza č. 8) měly vyšší obsahy Fe (mírně přes 0.02 *apfu*); v těchto případech jde však s největší pravděpodobností o kontaminaci ilmenitovými inkluzemi, neboť zmíněné tři analýzy mají horší stechiometrii (nejvyšší hodnoty sumy kationtů, až 1.004 *apfu*) a jejich projekční body padají v diagramu W vs. Fe výrazně mimo (nad) datové pole definované ostatními analýzami (obr. 5a). U ostatních analýz jsou v diagramech W vs. Fe a W vs. Nb patrné zřetelné pozitivní lineární korelace (obr. 5a). V ternárním diagramu R^{5+} vs. $R^{4.6+}$ vs. $R^{2.3+}$ (např. Dixon et al. 2014) padají projekční body analýz k substitučnímu trendu wolframit-rutil, případně rossovskyt-rutil (obr. 5b).

Pro srovnání byl studován i akcesorický rutil přítomný v okolním fylitu, ve kterém vystupuje ve dvou morfologických typech. První typ rutilu je svým vývinem, zonálností, přítomností polysyntetických lamel, ilmenitových

Tabulka 1 Příklady chemického složení rutilu (Rt) a ilmenitu (Ilm) z Pasek nad Jizerou. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* a obsahy Fe^{2+} a Fe^{3+} jsou vypočítány na základě 2 atomů kyslíku a 1 kationtu na vzorcovou jednotku. bdl - pod mezí stanovitelnosti, Ž - žíla, F - fylit, j - v BSE nejsvětlejší jádro, s - v BSE středně šedý sektor, o - v BSE nejtmavší okraj

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Rt	Rt	Rt	Rt	Rt	Rt	Rt	Rt	Rt	Rt	Rt	Rt	Ilm	Ilm
Pozice	Ž-j	Ž-j	Ž-s	Ž-s	Ž-s	Ž-o	Ž-o	Ž-j	F-j	F-j	F-j	F-o	Ž	Ž
WO ₃	1.84	1.72	0.59	0.50	0.43	bdl	bdl	0.39	2.94	2.88	2.17	bdl	bdl	bdl
Nb ₂ O ₅	0.63	0.70	0.44	0.47	0.39	0.23	0.22	0.42	0.71	0.76	0.65	0.17	bdl	bdl
TiO ₂	96.22	96.65	98.74	99.03	98.58	99.68	99.44	97.80	94.84	94.33	95.96	100.04	54.83	54.61
ZrO ₂	0.06	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.10	0.08	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
V ₂ O ₃	0.18	0.13	0.21	0.19	0.15	0.14	bdl	0.16	0.19	0.25	0.15	0.11	bdl	bdl
Cr ₂ O ₃	bdl	bdl	0.04	bdl	bdl	0.05	0.05	0.04	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Fe ₂ O ₃	1.49	1.40	0.72	0.79	0.77	0.40	0.42	2.06	1.68	1.61	1.37	0.38	0.00	0.00
MgO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.07	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
MnO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.37	0.38
FeO	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.25	0.16	0.00	44.34	43.87
Celkem	100.42	100.63	100.74	100.98	100.32	100.50	100.30	100.95	100.62	100.08	100.46	100.70	99.54	98.86
W ⁶⁺	0.006	0.006	0.002	0.002	0.001	bdl	bdl	0.001	0.010	0.010	0.008	bdl	bdl	bdl
Nb ⁵⁺	0.004	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003	0.004	0.005	0.004	0.001	bdl	bdl
Ti ⁴⁺	0.972	0.974	0.986	0.986	0.988	0.994	0.993	0.977	0.963	0.963	0.971	0.995	1.032	1.034
Zr ⁴⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.001	0.001	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
V ³⁺	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	bdl	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	bdl	bdl
Cr ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.001	0.001	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Fe ³⁺	0.015	0.014	0.007	0.008	0.008	0.004	0.004	0.021	0.017	0.016	0.014	0.004	0.000	0.000
Mg ²⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.001	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mn ²⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.008	0.008
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.002	0.000	0.928	0.924
Celkem	1.000	1.000	1.001	1.001	1.001	1.001	1.002	1.004	1.000	1.000	1.000	1.001	1.968	1.966
Fe ^{tot}	0.015	0.014	0.007	0.008	0.008	0.004	0.004	0.021	0.020	0.019	0.016	0.004	0.928	0.924

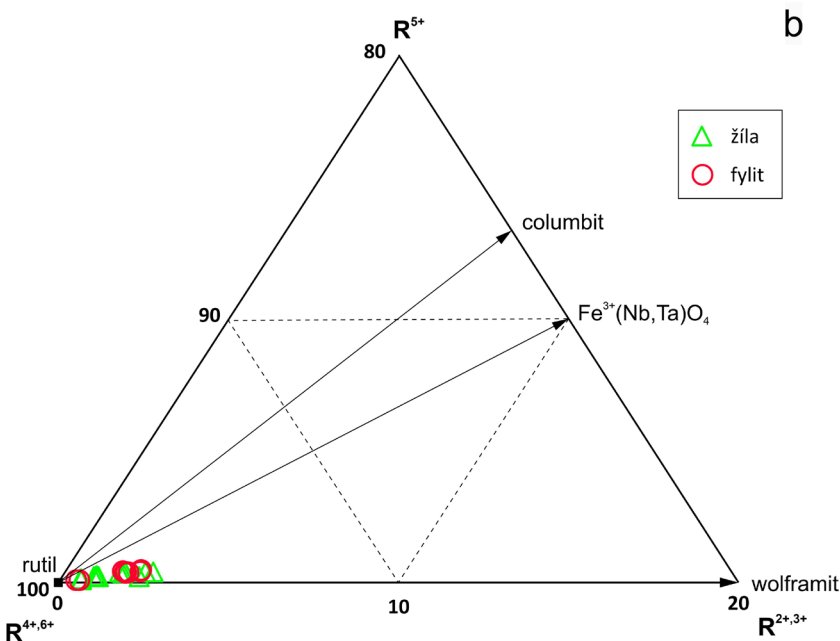
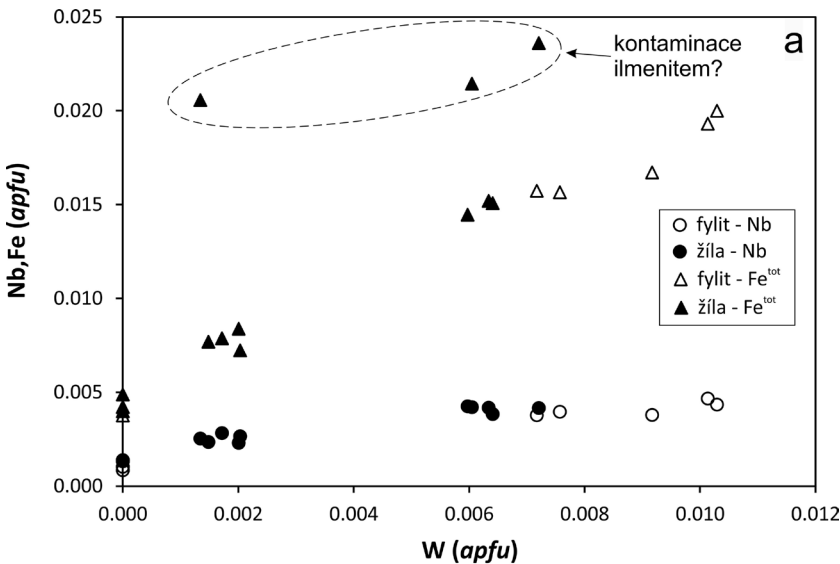
inkluzí a chemickým složením zcela srovnatelný s výše charakterizovaným rutilem z křemenné žiloviny (obr. 4e). Rozdíl je pouze v menší velikosti horninových rutilů, jež obvykle nepřesahuje desítky μm a jen zcela výjimečně dosahuje 1 mm. Chemické složení (tab. 1) se vyznačuje poněkud vyššími maximálními obsahy W (až 0.010 *apfu*) a slabě zvýšenými přepočtenými obsahy Fe^{2+} vedle převažujícího Fe^{3+} , zatímco v rutilech z křemenné žiloviny je všechno přepočtené Fe ve formě Fe^{3+} . Druhý morfologický typ rutilu je představován ojedinělým protaženým polykrystalickým agregátem čokovitého tvaru, značně prostoupeným horninovými silikáty, který dosahuje délky 0.2 mm a je svým protažením orientován konformně s hlavní foliací horniny (obr. 3d). Předpokládáme, že jde o kompletně druhotně rutilizovaný porfyroblast (případně klast ze sedimentárního protolitu horniny) jiného Ti-minerálu.

Identita TiO_2 minerálu z křemenné žiloviny byla potvrzena i Ramanovou spektroskopií. V Ramanově spektru

byla zaznamenána přítomnost hlavních pásů při 145 cm^{-1} (slabý), 240 cm^{-1} (silný), 448 cm^{-1} (velmi silný) a 613 cm^{-1} (silný), což jednoznačně odpovídá rutilu.

Chemické složení inkluzí **ilmenitu** v rutilu je velmi jednoduché, vedle Fe a Ti byl zjištěn jen malý obsah Mn (0.008 *apfu*). Obě provedené WDS analýzy se vyznačují horší stechiometrií, charakterizovanou převahou Ti nad Fe+Mn (tab. 1), která je pravděpodobně důsledkem ovlivnění analýz rozměrově nepatrných inkluzí ilmenitu hostitelským rutilem.

Vedle rutilu a ilmenitu byla v křemenné žilovině zjištěna dále přítomnost malého množství apatitu, chloritu a muskovitu. Všechny tyto fáze se vyskytly společně v ojedinělé neprůběžné mikroskopické smouze nepravidelné mocnosti i průběhu (obr. 4f). Nelze vyloučit, že jde o rekrystalované útržky okolní horniny. **Apatit** je přítomen v podobě až téměř hypautomorfních individuí o velikosti do 100 μm (obr. 4f) - jeho velikost i omezení se liší od apatitu z okolní horniny, které jsou xenomorfní a dosahují velikosti jen do 20 μm . Chemické složení apatitu z křemenné žiloviny (tab. 2) odpovídá velmi čistému fluorapatitu, v němž je malé množství P pravděpodobně zastupováno uhlíkem (0.07 a 0.14 *apfu*; báze přepočtu 5 kationtů v pozici Ca). Vyšší než teoretický obsah F (1.02 a 1.18 *apfu*) pravděpodobně souvisí s nevhodnou orientací analyzovaného zrna vůči dopadajícímu svazku elektronů, umožňující difuzi F během analýzy (viz Stormer et al. 1993). **Muskovit** vytváří hypautomorfně omezené šupinky srůstající s chloritem (obr. 4f). Chemickým složením (tab. 3) odpovídá *fengitickému* muskovitu (Si = 3.19 - 3.20 *apfu*, Al = 2.45 - 2.52 *apfu*, Fe = 0.18 - 0.21 *apfu*, Mg = 0.13 - 0.21 *apfu*, báze přepočtu 11 atomů O). Obsah mezivrstevních kationtů, mezi nimiž dominuje K, slabě zastupovaný Na (max. 0.05 *apfu*) a Ba (max. 0.01 *apfu*), činí 0.90 - 0.96 *apfu*. Obsah F je nízký (0.02 - 0.04 *apfu*). Šupinkovitý trioktaedrický **chlorit** je v těsné asociaci s muskovitem (obr. 4f). Jeho chemismus (tab. 4; Si = 2.72 - 2.80 *apfu*, $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}) = 0.37 - 0.38$) odpovídá klinochloru v klasifikacích Baylisse (1975) i Melky (1965). Malé množství Fe^{3+} (0.17 - 0.21 *apfu*) bylo vypočítáno postupem podle Inoueho et al. (2018). Obsah mezivrstevních kationtů (K, Na, Ca) je zanedbatelný (v součtu max. 0.05 *apfu*), nasvědčující absenci slídových mezivrstev ve studovaném chloritu.



Obr. 5 Variace v chemismu rutilu z křemenné mineralizace a z okolního fyllitu z Pasek nad Jizerou. a - diagram W - Fe a W - Nb. b - diagram R^{5+} vs. $R^{4+,6+}$ vs. $R^{2+,3+}$ (Dixon et al. 2014).

Chemické složení apatitu z křemenné žiloviny (tab. 2) odpovídá velmi čistému fluorapatitu, v němž je malé množství P pravděpodobně zastupováno uhlíkem (0.07 a 0.14 *apfu*; báze přepočtu 5 kationtů v pozici Ca). Vyšší než teoretický obsah F (1.02 a 1.18 *apfu*) pravděpodobně souvisí s nevhodnou orientací analyzovaného zrna vůči dopadajícímu svazku elektronů, umožňující difuzi F během analýzy (viz Stormer et al. 1993). **Muskovit** vytváří hypautomorfně omezené šupinky srůstající s chloritem (obr. 4f). Chemickým složením (tab. 3) odpovídá *fengitickému* muskovitu (Si = 3.19 - 3.20 *apfu*, Al = 2.45 - 2.52 *apfu*, Fe = 0.18 - 0.21 *apfu*, Mg = 0.13 - 0.21 *apfu*, báze přepočtu 11 atomů O). Obsah mezivrstevních kationtů, mezi nimiž dominuje K, slabě zastupovaný Na (max. 0.05 *apfu*) a Ba (max. 0.01 *apfu*), činí 0.90 - 0.96 *apfu*. Obsah F je nízký (0.02 - 0.04 *apfu*). Šupinkovitý trioktaedrický **chlorit** je v těsné asociaci s muskovitem (obr. 4f). Jeho chemismus (tab. 4; Si = 2.72 - 2.80 *apfu*, $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}) = 0.37 - 0.38$) odpovídá klinochloru v klasifikacích Baylisse (1975) i Melky (1965). Malé množství Fe^{3+} (0.17 - 0.21 *apfu*) bylo vypočítáno postupem podle Inoueho et al. (2018). Obsah mezivrstevních kationtů (K, Na, Ca) je zanedbatelný (v součtu max. 0.05 *apfu*), nasvědčující absenci slídových mezivrstev ve studovaném chloritu.

Diskuse

Studovaná mineralizace odpovídá svou geologickou pozicí (dlouze protažené křemenné čočky konformní s foliací okolního fyllitu) metamorfně-sekrečním mobilizátům, jejichž nerostný obsah byl mobilizován z hostitelského horninového prostředí.

dí v průběhu metamorfních dějů. S takovou představou je v souladu i prakticky shodné chemické složení horninového rutilu a rutilu z žilné mineralizace, kdy v obou případech dochází k uplatnění těchto minoritních prvků v obdobných rozsazích koncentrace. Z toho lze soudit i na obdobné podmínky, za nichž tyto rutily krystalizovaly. Určitý malý rozdíl lze přesto zmínit při rozpočtu valence Fe. Slabě zvýšený kalkulovaný obsah Fe^{2+} v horninovém rutilu (tab. 1) může indikovat více redukční charakter krystalizačního prostředí, pufovaný okolní horninou se značným zastoupením trioktaedrického chloritu s významnými obsahy Fe^{2+} . Naproti tomu pro rutil z křemenné žiloviny lze interpretovat všechno Fe jako Fe^{3+} (tab. 1).

Texturně a chemicky je ve studované mineralizaci bezesporu nejzajímavějším minerálem rutil. Polysyntetické lamely v rutilu jsou běžným jevem a mohou vznikat buď primárně při krystalizaci (růstové lamely) nebo druhotně působením tlaku (deformační lamely), přičemž jejich odlišení není vždy jednoduché (Ramdohr 1980). Velmi pozoruhodné jsou ale hlavně destičkovité inkluze ilmenitu, víceméně homogenně distribuované v rutilu v krystalograficky definovaných směrech (obr. 4a-d). Takový mikrotextrní vztah obou fází je velmi neobvyklý; mnohem běžnější jsou nerovnovážné stavby zřetelně svědčící o vzájemném zatlačování jedné Ti-fáze druhou při změnách P-T-X podmínkách (rutilizace ilmenitu či ilmenitizace rutilu). Zjištěný mikrotextrní vztah obou fází připomíná spíše odmíšeniny, vzniklé rozpadem tuhého roztoku při poklesu teploty a/nebo tlaku (např. Rudnick et al. 2000). Interpretace v tomto směru jsou však v literatuře velmi vzácné. Zcela analogické mikrotextrury jako v případě Pasek nad Jizerou popsali Liu et al. (2004) a Patel et al. (2009) z vysokotlakých eklogitických hornin, metamorfovaných za tlaků mezi 28 a 80 kbar. Liu et al. (2004) předpokládají, že jimi zjištěná mikrotextrura je výsledkem transformace železem bohaté vysokotlaké modifikace TiO_2 (II) na rutil při poklesu tlaku pod 60 - 70 kbar během exhumace horniny, při níž došlo k odmíšení ilmenitu. Je zřejmé, že tento mechanismus nemůže poskytnout vysvětlení v našem případě, protože studovaná křemenná mineralizace s rutilem, uložená ve fylitu, jistě nevznikla

Tabulka 2 Chemické složení apatitu z křemenné žiloviny z Pasek nad Jizerou. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi pěti kationtů v pozici Ca. Obsah CO_2 je dopočten na bázi $P+C = 3$ apfu. bdl - pod mezí stanovitelnosti

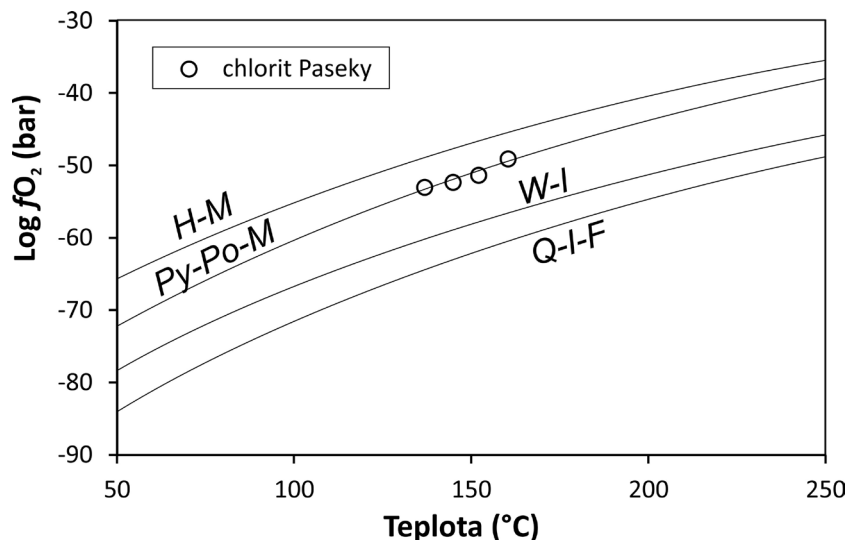
An. č.	1	2
P_2O_5	39.75	40.89
CO_2	1.20	0.58
Al_2O_3	0.05	0.06
CaO	54.79	55.01
MnO	0.07	bdl
F	4.39	3.82
O=F	-1.85	-1.61
Celkem	98.40	98.75
P^{5+}	2.861	2.933
C^{4+}	0.139	0.067
Subtot.	3.000	3.000
Al^{3+}	0.005	0.006
Ca^{2+}	4.990	4.994
Mn^{2+}	0.005	bdl
Subtot.	5.000	5.000
F ⁻	1.180	1.024

Tabulka 3 Chemické složení muskovitu z křemenné žiloviny z Pasek nad Jizerou. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi 11 atomů kyslíku. I^{tot} - suma mezivrstevních kationtů

An. č.	1	2	3	4
SiO_2	45.99	46.48	47.49	47.17
TiO_2	0.59	0.29	0.69	0.68
Al_2O_3	30.11	31.01	31.37	30.64
MgO	1.99	1.25	1.75	1.96
FeO	2.98	3.71	3.24	3.35
BaO	0.39	0.15	0.41	0.42
Na_2O	0.19	0.19	0.10	0.38
K_2O	10.29	9.91	10.14	10.20
F	0.20	0.11	0.10	0.17
Celkem	92.73	93.10	95.29	94.97
Si^{4+}	3.192	3.200	3.195	3.197
Ti^{4+}	0.031	0.015	0.035	0.035
Al^{3+}	2.464	2.517	2.487	2.448
Mg^{2+}	0.206	0.128	0.175	0.198
Fe^{2+}	0.173	0.214	0.182	0.190
Ba^{2+}	0.011	0.004	0.011	0.011
Na^+	0.026	0.025	0.013	0.050
K^+	0.911	0.871	0.870	0.882
Celkem	7.013	6.974	6.969	7.010
I^{tot}	0.958	0.904	0.905	0.954
F ⁻	0.044	0.024	0.021	0.036

Tabulka 4 Chemické složení chloritu z křemenné žiloviny z Pasek nad Jizerou. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi 14 atomů kyslíku. Rozpočet celkového Fe na Fe^{3+} a Fe^{2+} a výpočet fugacity kyslíku ($\log fO_2$) byl proveden podle postupu Inoueho et al. (2018). bdl - pod mezí stanovitelnosti, $F/FM = Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$, T_1 - chloritový termometr (°C) podle Kranidiotise a MacLeana (1987), T_2 - chloritový termometr (°C) podle Inoueho et al. (2018)

An. č.	1	2	3	4
SiO_2	26.96	26.73	27.15	26.29
TiO_2	0.09	0.05	0.03	0.10
Al_2O_3	21.68	21.48	21.74	22.29
Fe_2O_3	2.35	2.24	2.18	2.73
MgO	16.55	16.28	16.92	16.62
CaO	0.05	bdl	bdl	0.09
MnO	0.32	0.35	0.31	0.39
FeO	17.56	18.06	18.06	17.39
Na_2O	bdl	bdl	bdl	0.20
Celkem	85.56	85.19	86.39	86.10
Si^{4+}	2.802	2.799	2.798	2.723
Ti^{4+}	0.007	0.004	0.002	0.008
Al^{3+}	2.656	2.651	2.641	2.721
Fe^{3+}	0.184	0.176	0.169	0.213
Mg^{2+}	2.564	2.541	2.600	2.566
Ca^{2+}	0.006	bdl	bdl	0.010
Mn^{2+}	0.028	0.031	0.027	0.034
Fe^{2+}	1.526	1.582	1.557	1.507
Na^+	bdl	bdl	bdl	0.040
Celkem	9.772	9.784	9.794	9.822
F/FM	0.37	0.38	0.37	0.37
T_1	173	174	173	181
T_2	137	145	152	160
$\log fO_2$	-53.1	-52.4	-51.4	-49.2



Obr. 6 Diagram teplota vs. fugacita kyslíku pro chlority z křemenné mineralizace z Pasek nad Jizerou. Oba parametry byly vypočítány z WDS analýz chloritu podle Inoueho et al. (2018). Referenční křivky pro vybrané fugacitní pufry byly vypočítány z dat Frosta (1991). Zkratky: I - železo, H - hematit, W - wüstit, M - magnetit, F - fayalit, Q - křemen, Po - pyrotin, Py - pyrit.

za takto extrémních tlakových podmínek (píkové tlakové podmínky metamorfózy ve facii modrých břidlic dosahovaly ve východněji situovaných horninových komplexech krkonošsko-jizerského krystalinika hodnot „jen“ kolem 20 kbar; Žáčková et al. 2010). Další příklad možného exsolučního původu ilmenitu v rutilu popsali Černý et al. (1999) z NYF pegmatitu McGuire (Colorado). Zde autoři interpretují rozpad Nb, Ta, W-bohatého rutilu na asociaci Nb-chudšího rutilu, Ti-bohatého columbitu a ilmenitu. Autoři však předpokládají vznik této asociace na úkor ještě staršího produktu rozpadu tuhého roztoku odpovídajícího pseudorutilu. Navíc ani texturně neodpovídá jimi studovaná asociace našim pozorováním. Všeobecná vzácnost výskytu exsolučních odmíšenin ilmenitu v rutilu v přírodě nepochybně souvisí s malou vzájemnou rozpustností obou fází - při teplotě 1050 °C uvádí Basta (1959) limit rozpustnosti 7 hm. % ilmenitu v rutilu.

Zdá se tedy pravděpodobné, že námi pozorované mikrotextrní uspořádání rutilu a ilmenitu je třeba interpretovat spíše jako výsledek naložených hypogenních alterací za změněných P-T-X podmínek. V tomto kontextu lze předpokládat krystalizaci ilmenitu ve štěpných trhlinách pre-existujícího rutilu během retrogradní fáze metamorfózy. Nezbytnou podmínkou je relativně nízká aktivita kyslíku koexistujících fluid, potřebná pro vznik ilmenitu s nominálně dvojhvalentním železem. Že takové podmínky během pozdně-metamorfního vývoje studovaného vzorku skutečně panovaly, lze doložit z chemického složení chloritu, přítomného spolu s muskovitem a apatitem na neprůběžné smouze v křemeni. Empirická kompoziční chloritová termometrie podle Kranidiotise a MacLeana (1987) indikuje teploty krystalizace chloritu mezi 173 a 181 °C, zatímco semi-empirický termometr podle Inoueho et al. (2018) poskytl poněkud nižší hodnoty mezi 137 a 160 °C (tab. 4). Hodnoty $\log fO_2$, vypočítané z chemického složení chloritu podle Inoueho et al. (2018), se pohybují mezi -49.2 a -53.1 bar (tab. 4) a odpovídají fugacitě kyslíku pufry pyrit-pyrhotin-magnetit (obr. 6).

Výše uvedenou genetickou interpretaci je nutno brát jako pracovní hypotézu, formulovanou pouze na základě analogie s jinými systémy. Vznik analogické mřížové mikrotextury, jakkoliv může sugestivně vypadat jako výsledek rozpadu tuhého roztoku, byl například v systému bornit - chalkopyrit experimentálně doložen mimo jiné i naloženým působením Cu-bohatých roztoků na pre-existující chalkopyrit (Durazzo, Taylor 1982).

Závěr

Podrobné mineralogické studium vzorku křemenné mineralizace s makroskopicky patrným jehlicovitým rutilem, odebraného v prostoru bývalého rudního kutiska sv. od Pasek nad Jizerou, přineslo řadu nových dílčích mineralogických zjištění. Mineralizace je vázána na křemenné čočky, uložené konformně s foliací hostitelských fylitů krkonošsko-jizerského krystalinika. Rutil je polysynteticky lamelovaný a kompozičně zonální, se zvýšenými obsahy Fe (0.004 - 0.015 *apfu*), Nb (0.001 - 0.004 *apfu*), V (0.001 - 0.002 *apfu*) a W (0.000 - 0.006 *apfu*). Obsahuje mikroskopické destičkovité inkluze ilmenitu, pravidelně distribuované v až třech krystalografických směrech (pravděpodobně rovinách štěpnosti). V křemeni byla dále sporadicky zaznamenána přítomnost agregátů fluorapatitu, *fengitického* muskovitu a klinochloru. Studovaná mineralizace je metamorfně-sekrečního původu. Zjištěné mikrotextrní uspořádání inkluzí ilmenitu v rutilu je velmi neobvyklé i ve světovém měřítku. Vzhledem ke geologické pozici interpretujeme náš nález nikoliv jako výsledek rozpadu tuhého roztoku, ale předpokládáme vliv mladších hypogenních alterací pre-existujícího rutilu roztoky s relativně nízkým Eh. Aktivitu takových „vhodných“ fluid lze doložit například během krystalizace chloritu, jenž byl formován za teplot 137 - 160 °C a při $\log fO_2$ mezi -49.2 a -53.1 bar.

Poděkování

Práce na dané problematice byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 1.II.d). Autoři děkují oběma recenzentům (J. Cempírek, Z. Losos) za podnětné připomínky, které přispěly ke zvýšení kvality rukopisu.

Literatura

- BASTA EZ (1959) New data on the system Fe_2O_3 - $FeTiO_3$ - TiO_2 (ferriilmenites and titanomaghemites). Proc Egypt Acad Sci 14: 1-15
- BAYLISS P (1975) Nomenclature of the trioctahedral chlorites. Can Mineral 13:178-180.
- BERNARD JH (1981) Minerály rudonosných hydrotermálních procesů - Český masív. In: BERNARD JH, ČECH F, DÁVIDOVÁ Š, DUDEK A, FEDIUK F, HOVORKA D, KETTNER R, KODÉRA M, KOPECKÝ L, NĚMEC D, PADĚRA K, PETRÁNEK J, SEKANINA J, STANĚK J, ŠIMOVÁ M (eds.) Mineralogie Československa: 186-343. Academia Praha

- ČERNÝ P, CHAPMAN R, SIMMONS WB, CHACKOWSKY LE (1999) Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park County, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation. *Am Miner* 84: 754-763
- DIXON A, CEMPÍREK J, GROAT LA (2014) Mineralogy and geochemistry of pegmatites on Mount Begbie, British Columbia. *Can Mineral* 52(2): 129-164
- DURAZZO A, TAYLOR LA (1982) Experimental exsolution textures in the system bornite-chalcocopyrite: genetic implications concerning natural ores. *Miner Deposita* 17: 79-97.
- FROST BR (1991) Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: LINDSLEY DH (ed): *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Reviews in Mineralogy, 25: 1-9. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- CHÁB J, VRÁNA S (1979) Crossite-actinolite amphiboles of the Krkonoše-Jizera crystalline complex and their geological significance. *Věst Ústř Úst Geol* 54: 143-150
- CHALOUPSKÝ J, ČERVENKA J, JETEL J, KRÁLÍK F, LÍBALOVÁ J, PÍCHOVÁ E, POKORNÝ J, POŠMOURNÝ K, SEKYRA J, SHRBEŇNÝ O, ŠALANSKÝ K, ŠRÁMEK J, VÁCL J (1989) *Geologie Krkonoš a Jizerských hor*. ČGÚ Praha
- INOUE A, INOUÉ S, UTADA M (2018) Application of chlorite thermometry to estimation of formation temperature and redox conditions. *Clay Miner* 53: 143-158
- KRANIDIOTIS P, MACLEAN WH (1987) Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Econ Geol* 82: 1898-1911.
- KRATOCHVÍL J (1962) *Topografická mineralogie Čech V (O-Ř)*. Nakladatelství ČSAV. Praha.
- KRYZA R, MAZUR S (1995) Contrasting metamorphic paths in the SE part of the Karkonosze-Izera block (Western Sudetes, SW Poland). *N Jahrb Mineral, Abh* 169: 157-192
- LIU L, ZHANG J, GREEN HV, JIN Z, SUN Y (2004) UHP ilmenite exsolution from ironbearing rutile in eclogite from the Altyn Tagh, NW China. In: *AGU Fall Meeting*, 2004(12): 13-17. San Francisco
- MELKA K (1965) Návrh na klasifikaci chloritových minerálů. *Věst Ústř Úst geol* 40: 23-27.
- PATEL SC, RAVI S, ANILKUMAR Y, NAIK A (2009) Mafic xenoliths in Proterozoic kimberlites from Eastern Dharwar Craton, India: Mineralogy and P-T regime. *J Asian Earth Sci* 34(3): 336-346
- POUCHOU J, PÍCHOIR F (1985) „PAP“ (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): *Microbeam Analysis*: 104-106. San Francisco Press. San Francisco
- RAMDOHR P (1980) *The ore minerals and their intergrowths*. Pergamon Press, Oxford. 1-1205
- RUDNICK RL, BARTH M, HORN I, McDONOUGH WF (2000) Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle. *Science* 287: 278-281
- STORMER JCJR, PIERSON MJ, TACKER RC (1993) Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion of apatite during electron microprobe analysis. *Am Mineral* 78: 641-648
- ŽÁČKOVÁ E, KONOPÁSEK J, JEŘÁBEK P, FINGER F, KOŠLER J (2010) Early Carboniferous blueschist facies metamorphism in metapelites of the West Sudetes (Northern Saxothuringian Domain, Bohemian Massif). *J Metamorph Geol* 28: 361-379