

Zinek v diopsidu v mramorech moldanubika jižních Čech

Zinc in diopside in marbles of southern part of the Moldanubian Zone (Czech Republic)

VLADIMÍR ŽÁČEK¹ – RADEK ŠKODA²

¹ Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1;
vladimir.zacek@geology.cz

² Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 6,
611 37 Brno

Please cite this article as: Žáček, V. – Škoda, R. (2017): Zinc in diopside in marbles of southern part of the Moldanubian Zone (Czech Republic). – Geoscience Research Reports, 50, 73–79. (in Czech)

Key words: *clinopyroxene, zincian diopside, petedunnite, marble, Moldanubian Zone*

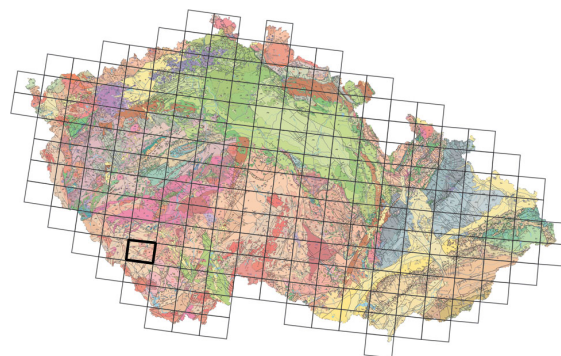
Summary: The clinopyroxenes from marbles and associated calc-silicate rocks from the vicinity of Výškovice, Vnarovy and Sudslavice (Prachatice District, České Budějovice Region, Czech Republic, see Fig. 1) contain up to 0.89 wt.% ZnO (~7,130 ppm Zn, 2.5 mol.% of petedunnite component), corresponding to an empirical formula of $(\text{Ca}_{0.99}\text{Na}_{0.01})(\text{Mg}_{0.74}\text{Fe}_{0.21}\text{Zn}_{0.024}\text{Mn}_{0.02})(\text{Si}_{1.99}\text{Al}_{0.01})\text{O}_6$.

The marbles studied (Table 1) form lenses enclosed in biotite-sillimanite gneiss to migmatite of the Moldanubian Zone, Bohemian Massif, which underwent a polyphase metamorphic development at $P = 0.4\text{--}0.8$ Gpa, and $T = 630\text{--}760$ °C (e.g. Vrána et al. 1995).

The studied marbles are composed of major calcite, while minor is clinopyroxene ($\text{Di}_{64\text{--}87}\text{Hd}_{11\text{--}35}$, Table 2), and even less abundant are wollastonite and phlogopite with scarce plagioclase, potassium feldspar, quartz and secondary actinolite. As accessory minerals were identified fluorapatite, titanite, zircon, rutile, pyrite, galena, and sphalerite (Figs 2 and 3).

Low S content 0.02 wt. % suggests that the amount of sulphide minerals is not exceeding ~0.05 %. The mineral assemblage indicates the possible formation of the petedunnite component in clinopyroxene via the following reaction (modified after Essene – Peacor 1987): 2CaSiO_3 (wollastonite) + 2ZnS (sphalerite) + 2SiO_2 (quartz) + $\text{O}_2 = 2 \text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ (petedunnite) + S_2 .

Analogous occurrences from various high-grade metamorphic



(22-34 Vimperk)

units of the Bohemian Massif mostly contain Zn-bearing spinel as a main Zn-carrier, but in fact the Zn content in pyroxenes was mostly not determined (see e.g. Houzar – Novák 1995, Novák et al. 1997).

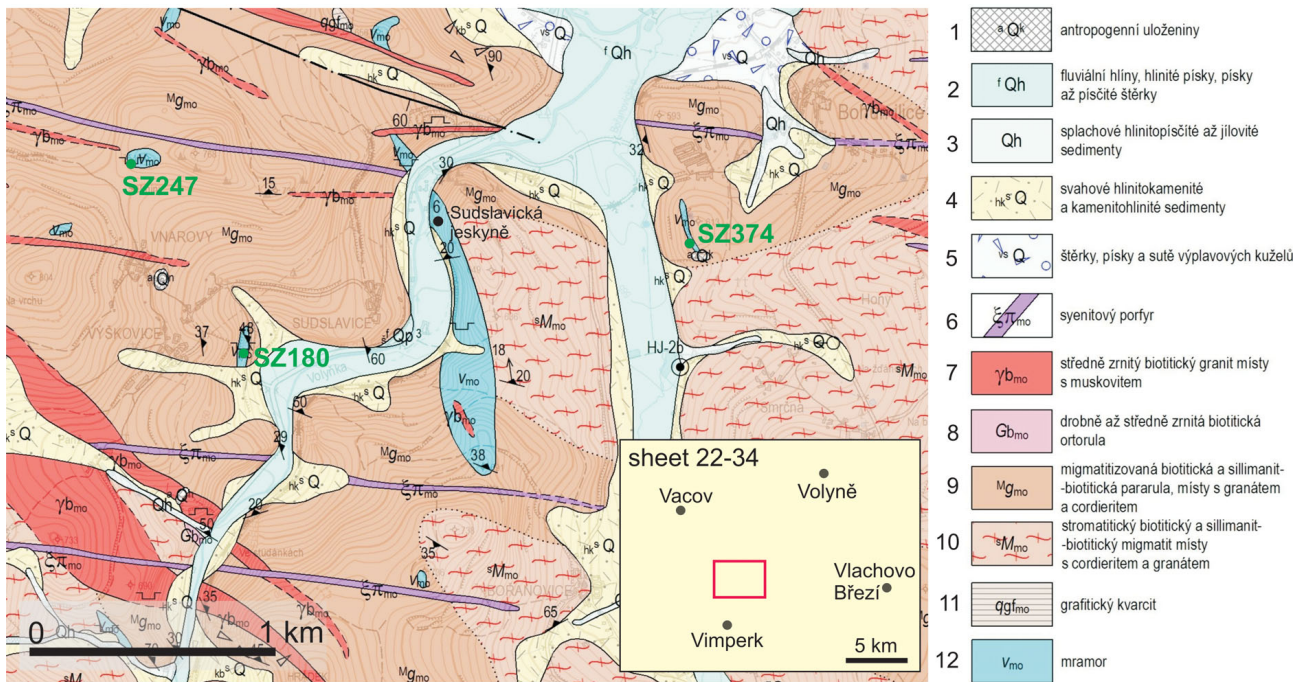
The content of Zn in clinopyroxene studied is the highest ever recorded in marbles in the Czech Republic, and one of the highest found in natural clinopyroxenes worldwide, with the exception of a unique Zn-deposit of Franklin, New Jersey, USA (Essene and Peacor 1987). It is close to the Zn-richest clinopyroxenes of Pb-Zn skarns of Åmmeberg and Långban, Sweden, and the Nakatatsu mine, Japan, which contain up to ~10,000 ppm Zn, whereas the clinopyroxenes from other localities display mostly concentrations not exceeding ~1,500 ppm Zn (Huber et al. 2012, Fig. 4).

The experimental study of Huber et al. (2012) has shown that an increasing petedunnite component in pyroxene shifts its stability fields to higher pressures in a similar way as the jadeite component, and there is also negative correlation between the petedunnite component in clinopyroxene and $f_{\text{S}_2}/f_{\text{O}}$ ratio, as well. It is assumed that the main reason for Zn entering the clinopyroxenes and the absence of spinels in the studied marbles was due to the existence of a convenient protolith showing low Al/Si and $f_{\text{S}_2}/f_{\text{O}}$ ratios, high Si activity in fluids, and up to granulite facies metamorphism.

Zn-dominantní klinopyroxen petedunnit, hypoteticky $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$, byl popsán na unikátním Zn-ložisku Franklin ve státě New Jersey, USA (Essene – Peacor 1987) a na dalších lokalitách nebyl dosud nalezen. Petedunnit z Franklinu měl při nejvyšší zjištěné koncentraci 12,6 hmot. % ZnO empirický vzorec

$(\text{Ca}_{0.92}\text{Na}_{0.06}\text{Mn}_{0.02})(\text{Zn}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Fe}^{3+}_{0.19}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Mg}_{0.14})(\text{Si}_{1.94}\text{Al}_{0.06})\text{O}_6$. Vysoké koncentrace Zn (3,1–7,8 hmot. % ZnO) byly zjištěny ještě v antropogenních pyroxenech z metalurgických strusek po hutnění zinkové rudy (Huber et al. 2012).

V přírodních horninách z různých paragenezí z celého světa byly zjištěny v pyroxenech nesrovnatelně nižší koncentrace zinku. Relativně nejvyšší koncentrace Zn byly zjištěny v několika skarnech spjatých s Pb-Zn mineralizací. V klinopyroxenu z japonského Pb-Zn skarnového ložiska Nakatatsu kolísají koncentrace Zn v rozmezí 1 000–10 000 ppm, v Pb-Zn skarnu Åmmeberg, Švédsko, obsahuje hedenbergitický klinopyroxen až 8 800 ppm Zn, ve skarnu z Långbanu obsahuje klinopyroxen ~3 000 až 5 000 ppm Zn (Huber et al. 2012). Koncentrace Zn



Obr. 1. Geologická mapa s vyznačením studovaných vzorků (upraveno podle geologické mapy 1 : 25 000, 14-343 Vimperk, Žáček et al. 2012a). Studovaná oblast je červeně zvýrazněna na schématu topografické mapy 1 : 50 000, list 22-34 Vimperk.

Fig. 1. Geological map with marked studied samples (modified after 1 : 25,000 geological map, 14-343 Vimperk, following Žáček et al. 2012a). The area studied is highlighted in red in the scheme of the topographic map 1 : 50,000, sheet 22-34 Vimperk. 1–5 – Quaternary sediments, 6 – syenite porphyry, 7 – biotite granite, 8 – orthogneiss, 9 – migmatized paragneiss, 10 – migmatite, 11 – quartzite, 12 – marble.

v klinopyroxenech v jiných typech hornin, včetně řady dalších Pb-Zn skarnů, však obvykle nepřesahují 1 500 ppm (Huber et al. 2012).

V rámci projektu geologického mapování České republiky v měřítku 1 : 25 000, list 22-343 Vimperk (Žáček et al. 2012a, b), byly studovány také vzorky hornin z těles krystalických vápenců a erlanů z dílčího pásu pestré skupiny moldanubika z okolí Vimperku od Výškovic, Vnarov a Sudslavic (okres Prachatice). V železnatém diopsidu krystalických vápenců a sružených vápenato-silikátových hornin byly zjištěny poměrně vysoké koncentrace zinku, dosud z oblasti moldanubika ani jinde z českého masivu v pyroxenech neuváděné, které se blíží nejvyšším koncentracím Zn v přírodních klinopyroxenech, zjištěným mimo lokalitu Franklin. Tato práce tak přináší první informaci o výskytu klinopyroxenu s anomálně zvýšenými koncentracemi zinku z mramorů moldanubika a diskutuje jeho možnou genezi.

Geologická stavba

Horninové komplexy širší studované oblasti náleží k regionálnímu celku moldanubika, respektive jednotce moldanubika jižních Čech jako součásti Českého masivu, která patří k nejvýše metamorfovaným celkům variského orogenního pásma. Jde o exhumované (vyzdvižené) části spodní až střední kontinentální kůry variského orogenu, které prodělaly polyfázovou metamorfni přeměnu a částečnou anatexi

(Vrána et al. 1995). Stáří protolitu silně metamorfovaných metasedimentů monotónní a pestré skupiny moldanubika není jednoznačně doložené. Uvažuje se zejména o neoproterozoickém až spodněpaleozoickém stáří zdrojového sedimentu. Nejvyšší dosažené metamorfni podmínky – $P = 0,4\text{--}0,8\text{ GPa}$ a $T = 630\text{--}760\text{ }^{\circ}\text{C}$ – odpovídají vyšší amfibolitové až nižší granulitové facií (např. Vrána et al. 1995).

V širší studované oblasti dominují horniny jednotvárné skupiny moldanubika: migmatizované pararuly, migmatity a ortoruly (obr. 1). Mramory vystupují hlavně v okolí obcí Vnarovy, Sudslavice, Výškovice a Bohumilice a podél toku Spůlky, od jejího soutoku s Volyňkou směrem k západu. Počet jejich těles dovoluje v této zóně vyčlenit dílčí pás pestré skupiny. V tomto pásu, stejně jako ve skupině monotónní, dominuje biotitická až biotit-sillimanitická migmatizovaná pararula až migmatit, místy s cordieritem. Vedle těles krystalického vápence (místy i dolomitického) zde podřízeně vystupují také drobné granitové intruze a žíly syenitového porfyru. Kvartérní pokravné útvary jsou přítomny jen v omezeném rozsahu, jde hlavně o fluvialní sedimenty niv vodních toků, svahové sedimenty a sedimenty výplavových kuželů (Žáček et al. 2012a, b, obr. 1).

V okolí Výškovic, Vnarov a Sudslavic je v mramorech řada starých lomů, kde se dobývala surovina na výrobu vápna nebo kámen pro stavební i dekorační účely (Kratochvíl 1963). Tělesa mramoru dosahují mocností většinou jen několika desítek metrů, převažují krátce čokovitá až skoro izometrická tělesa tvaru velkých budin; některá

tělesa konzervují starší s.-j. stavby a jsou tak diskordantní vůči dominantní foliaci směru SZ-JV. Největší těleso mramoru ležící východně od Sudslavic, dosahuje směrné délky 1450 m, přičemž maximální nepravá mocnost činí 230 m. V tomto tělese je také patrné zkrasovění (Sudslavická jeskyně, obr. 1). Ve většině těles dominuje hrubě lavicovitě odlučný, světle šedý až šedobílý, někdy tmavěji šmouhovaný až nevyrazně páskovaný mramor, který vždy obsahuje podíl silikátových minerálů. Kontakty s migmatizovanými pararulami a migmatity jsou ostré, místy se však při okrajích těles vyvinuly v decimetrových až metrových mocnostech zóny vápenato-silikátových hornin, většinou diopsidického erlanu, tvořeného hlavně křemenem, plagioklasem, draselným živcem a pyroxenem. Tělesa mramoru hojně pronikají žilky aplitického granitu, časté jsou také hrubě zrnité pegmatoidní žíly a čočky decimetrových až metrových rozměrů. Při kontaktech těchto žil s mramorem nejsou obvykle vyvinuty žádné reakční lemy (Žáček et al. 2012b). Slabou Pb-Zn mineralizací zdejších mramorů, s výskytem vtroušeného sfaleritu a galenitu, zmínil prvně v roce 1897 Jan Nepomuk Woldřich (viz Kratochvíl 1963, str. 279, heslo Sudslavice). Zvýšené koncentrace Zn (900 ppm) a Pb (49 ppm) byly zjištěny v dolomitickém mramoru od nedaleké Čkyně (analýza J361, Čadková et al. 1985). Žáček et al. (2012b) uvádějí z mramoru z jižní části velkého tělesa u Sudslavic nález až 1 cm velkých zrnitých akumulací galenitu a sfaleritu; ve stejném tělese nedaleko nálezů Pb-Zn mineralizace pak v půdním vzorku anomální obsahy 3 840 ppm Zn, 601 ppm Pb a 21,2 ppm Cd, přičemž v půdě odebrané poblíž vzorku SZ247 byly obsahy těchto prvků také zvýšené (390 ppm Zn, 123 ppm Pb a 2,1 ppm Cd). Naproti tomu v mramorech v širší oblasti moldanubika jižních Čech (7 analýz, lokality Rábí, Sušice, Peklo, Krty 2x, Dražejov a Velké Hydčice) jsou uváděny vesměs velmi nízké obsahy Zn v rozmezí 5–20 ppm (Čadková et al. 1985).

Metodika

Vzorky mramoru byly odebrány v rámci geologického mapování území listu Vimperk v letech 2008–2010 (Žáček et al. 2012b). Podrobně byly studovány dva vzorky mramoru: SZ180, opuštěný jámový lom u obce Výškovice (49° 05' 12,8" N, 13° 47' 05,9" E); SZ247, opuštěný malý lom u obce Vnarovy (49° 05' 37,1" N, 13° 46' 42,8" E) a jeden vzorek wollastonitového reakčního skarnu (SZ374) z opuštěného lůmku u Bohumilic (49° 05' 26,8" N, 13° 41' 50,5" E), viz obr. 1.

Pro zjištění chemického složení horninotvorných minerálů byl materiál studován na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 ve vlnově disperzním režimu (společná laboratoř Masarykovy univerzity a České geologické služby se sídlem na Masarykově univerzitě v Brně) za následujících analytických podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud 10–20 nA, doba načítání 10–60 s na píku a 1/2 načítací doby píku pro každé pozadí pro jednotlivé prvky. Jako standardy byly použity dobře definované minerály nebo syntetické fáze načítané na K α linii: Na (TAP) – albit; K (PET), Al (TAP), Si (TAP) – sanidin; Mg (TAP) – forsterit;

Tabulka 1. Chemické složení mramoru z Výškovic, Vnarov a Čkyně (hmot. %, ppm)

Table 1. Chemical composition of marble from Výškovice, Vnarovy and Čkyně (wt.%, ppm)

sample	SZ180	J359	SZ247a	J361
locality	Výškovice	Výškovice	Vnarovy	Čkyně
SiO ₂	5.01	1.74	7.62	13.79
TiO ₂	0.03	0.02	0.07	0.04
Al ₂ O ₃	0.44	0.65	1.14	0.42
Fe ₂ O ₃	< 0.01	0.12	0.05	0.14
FeO	0.50	0.31	0.50	0.15
MgO	1.18	0.43	1.25	16.27
MnO	0.097	0.056	0.260	0.143
CaO	52.00	53.71	50.04	33.63
SrO	0.015	0.020	0.019	0.01
BaO	0.016	n.a.	0.013	0.02
Li ₂ O	< 0.001	0.001	< 0.001	0.003
Na ₂ O	0.10	0.21	0.19	0.10
K ₂ O	0.27	0.28	0.56	0.15
P ₂ O ₅	0.031	0.070	0.084	0.03
F	0.034	0.06	0.025	0.09
CO ₂	41.31	41.93	39.13	31.15
C	< 0.005	0.1	< 0.005	0.2
S	0.018	0.010	0.017	0.02
H ₂ O ⁺	< 0.05	0.40	< 0.05	2.95
H ₂ O ⁻	0.08	0.08	0.10	0.35
F _(ekv)	-0.014	-0.003	-0.011	-0.040
S _(ekv)	-0.005	-0.002	-0.004	-0.006
Total	99.97	100.19	99.74	99.61
Zn	n.a.	59	n.a.	900
Pb	320	56	115	49

n.a. – not analyzed

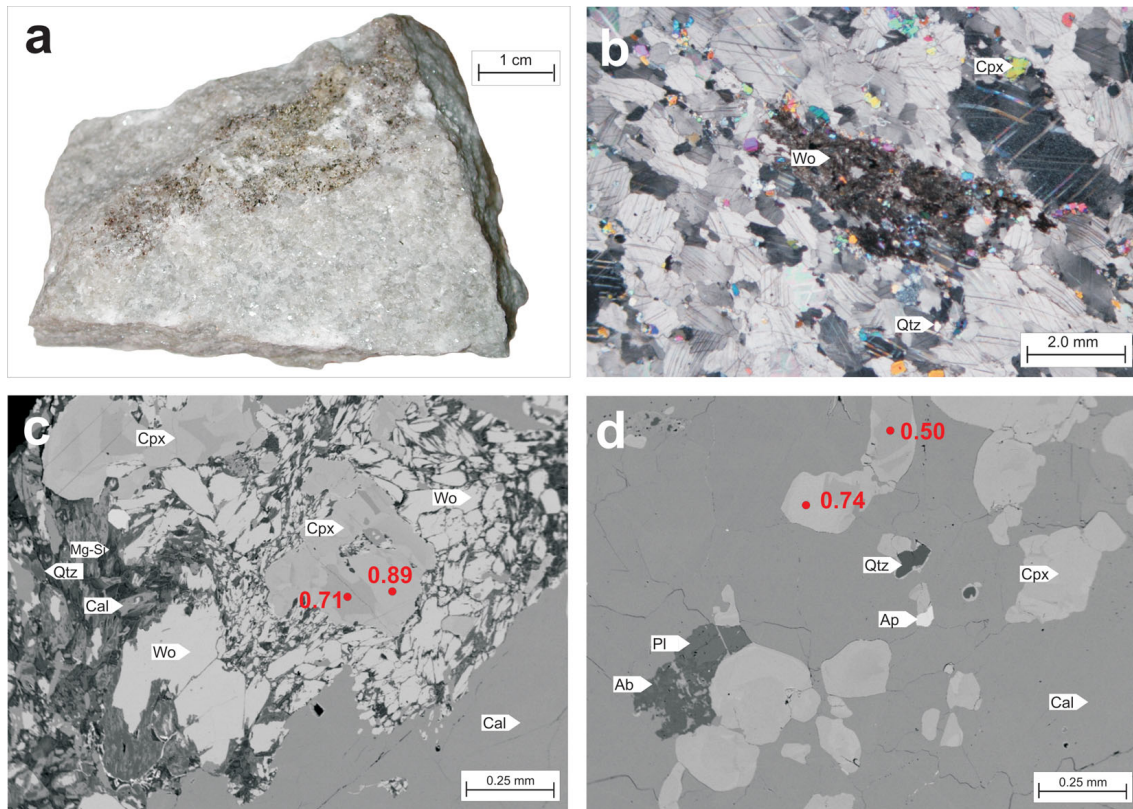
Studované vzorky SZ podle Žáčka et al. (2012), analýzy J archivní podle Čadkové et al. (1985).

Studied samples SZ following Žáček et al. (2012 b), analyses J are from Čadková et al. (1985).

Ti (PET) – titanit; Cr (PET) – chromit; Cl (PET) – vanadin; Ca (PET) – wollastonit; Fe (LIF) – almandin; Mn (LIF) – spessartin; Zn (LIF) – gahnit; Ni (LIF) – Ni₂SiO₄; F (PC1) – topaz. Detekční limity se pohybují od ~300 do ~1100 ppm, v závislosti na konkrétním prvku a koncentraci. Empirické vzorce klinopyroxenu byly vypočteny na bázi šesti atomů O na vzorcovou jednotku (apfu).

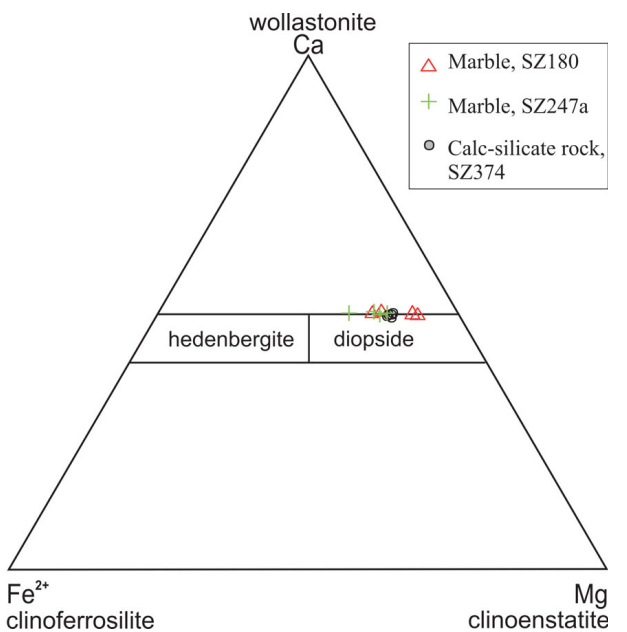
Petrografie a mineralogie

Studované mramory z Výškovic a Vnarov obsahují 50–54 hmot. % CaO, kolísavý podíl SiO₂ (1,74–7,62 hmot. %) a MgO (0,43–1,18 hmot. %), dále 0,44–1,14 hmot. % Al₂O₃, 0,30–0,50 hmot. % FeO¹, 0,06–0,26 hmot. % MnO, 0,10–0,21 hmot. % Na₂O, 0,27–0,56 hmot. % K₂O a kolem



Obr. 2. Vzorek mramoru SZ180 z Výškovice (foto podle Žáčka et al. 2012 b). a – odebraný vzorek; b – mikrofotografie výbrusu s pravidelně rozptýlenými drobnými zrny klinopyroxenu a akumulací zrn wollastonitu v centru. Zkřížené nikoly; c – BSE mikrofoto části výbrusu mramoru s akumulací zrn wollastonitu a zonálních zrn klinopyroxenu; d – BSE mikrofoto zonálních zrn klinopyroxenu zarostlých do kalcitu. Červeně jsou vyznačeny analytické body a koncentrace ZnO (hmot. %).

Fig. 2. Hand-specimen SZ180 of marble from Výškovice (photo from Žáček et al. 2012b). a – sample of marble; b – photomicrograph in crossed nicols showing aggregate of wollastonite and roughly regular distribution of clinopyroxene in the groundmass; c – BSE image of wollastonite aggregate and zoned grains of clinopyroxene; d – BSE image of zoned grains of clinopyroxene grown in calcite. Analytical points and concentrations of ZnO (wt.%) are highlighted in red colour.



Obr. 3. Složení studovaného klinopyroxenu v ternárním diagramu Ca-Fe²⁺-Mg.

Fig. 3. The compositions of studied clinopyroxene plotted in the ternary diagram Ca-Fe²⁺-Mg.

0,02 hmot. % S (viz tab. 1). Obsahy Zn zřejmě silně kolísají (jen 59 ppm Zn v archivní analýze J359) a ve studovaných vzorcích nebyly stanoveny, podle obsahů Zn z analýz půd nad mramorem (viz výše) lze očekávat koncentrace Zn v rozmezí X00–X 000 ppm. Koncentrace Pb kolísají mezi 56–320 ppm.

Mikroskopicky má mramor studovaných vzorků SZ180 a SZ247 drobně až středně všesměrně zrnitou (1–4 mm) granoblastickou až maltovitou strukturu, jako jediný karbonát je přítomen kalcit. Silikáty tvoří buď několik milimetrů velké agregáty, nebo jsou nepravidelně vtroušeny. Nejhojnější je diopsid v hypidiomorfních izometrických zrnkách do 0,5 mm, které se sdružují, někdy s wollastonitem, do agregátů až 3 mm velkých. Vzorek SZ180 tvoří kalcit ~85 %, diopsid ~7 %, wollastonit ~4 %, křemen ~2 %, plagioklas ~2 % a sekundární aktinolit ~1 %; akcesorické jsou K-živec, apatit a sekundární pravděpodobný mastek. Z rudních minerálů byl zjištěn akcesorický galenit v zrnkách do 50 μm, zatlačovaný cerusitem.

Vzorek SZ247a tvoří kalcit ~80 %, diopsid ~8 %, flogopit ~4 %, plagioklas ~4 %, křemen ~2 % a titanit ~1 %, akcesorické jsou sekundární chlorit, rutil, apatit a zirkon, z rudních minerálů přistupují akcesorická zrna galenitu do 50 μm, pyritu do 10 μm a sfaleritu do 2 μm.

Tabulka 2. Chemické složení studovaného klinopyroxenu (hmot. %; přepočteno na 6 atomů kyslíku)
 Table 2. Chemical composition of studied clinopyroxene (wt.%, number of cations based on 6 oxygens per formula unit)

sample	SZ180	SZ180	SZ180	SZ180	SZ247	SZ247	SZ374	SZ374
rock	1	1	1	1	1	1	2	2
SiO ₂	54.36	53.39	54.41	53.55	53.89	53.82	52.92	53.82
TiO ₂	0.04	0.03	0.04	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	0.32	0.35	0.30	0.30	0.73	0.73	0.37	0.37
FeO ^t	3.87	7.82	3.46	6.66	6.06	6.70	11.05	8.05
MnO	0.24	0.57	0.22	0.59	0.67	0.60	0.31	0.09
MgO	15.36	12.66	15.74	13.34	14.00	13.82	11.40	13.50
CaO	25.07	24.36	24.95	24.88	24.57	24.58	24.78	25.05
Na ₂ O	0.17	0.08	0.13	0.13	0.28	0.30	0.05	0.07
BaO	0.13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZnO	0.50	0.74	0.71	0.89	0.06	0.15	0.28	0.39
total	100.05	99.99	99.94	100.34	100.26	100.74	101.16	101.34
Si	2.000	2.002	1.999	1.995	1.993	1.988	1.987	1.988
Ti	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Al	0.014	0.015	0.013	0.013	0.032	0.032	0.016	0.016
Fe ²⁺	0.119	0.245	0.106	0.208	0.187	0.207	0.347	0.249
Mn	0.007	0.018	0.007	0.018	0.021	0.019	0.010	0.003
Mg	0.842	0.707	0.862	0.741	0.772	0.761	0.638	0.744
Ca	0.988	0.978	0.982	0.993	0.973	0.971	0.997	0.991
Na	0.012	0.006	0.009	0.010	0.020	0.021	0.004	0.005
Ba	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.014	0.021	0.019	0.024	0.002	0.004	0.008	0.010
Total	3.999	3.993	3.999	4.003	4.000	4.004	4.006	4.006
Diopside	0.857	0.713	0.867	0.747	0.786	0.768	0.636	0.739
Hedenbergite	0.121	0.247	0.107	0.210	0.191	0.209	0.346	0.247
Johannsenite	0.008	0.018	0.007	0.019	0.021	0.019	0.010	0.003
Petedunnite	0.014	0.021	0.019	0.025	0.002	0.004	0.008	0.010

1 – mramor / marble. 2 – skarn / calc-silicate rock; n.d. – pod mezí detekce / below detection limit; oxidy Cr, K, Sr, V byly pod mezí detekce / oxides of Cr, K, Sr, V were analyzed but not detected

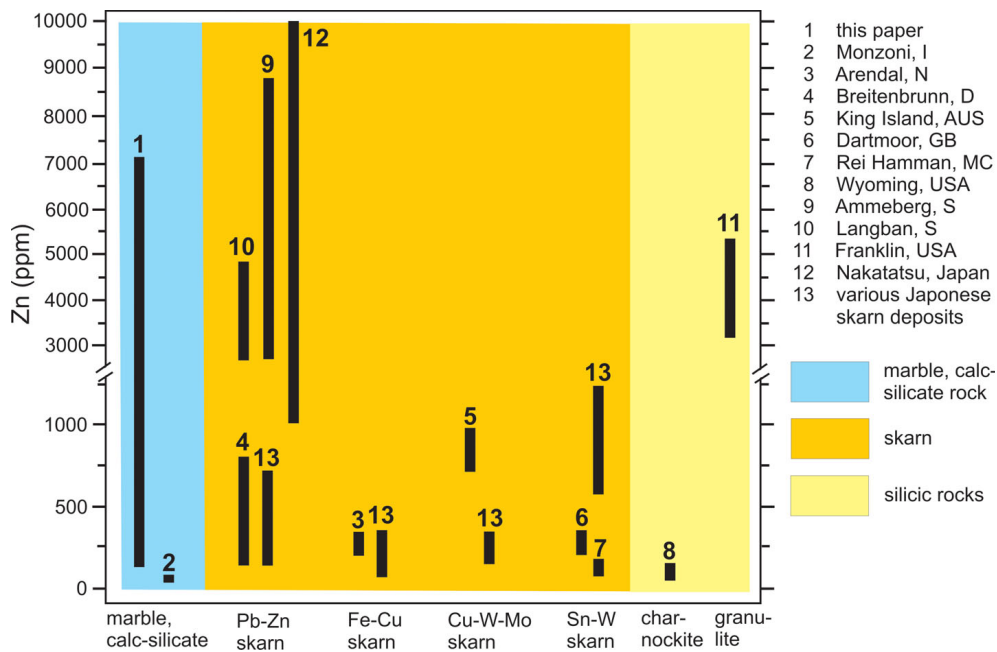
Wollastonitový skarn (vzorek SZ374) tvoří asi 50 cm mocnou polohu v lemu čocky mramoru na jejím styku s migmatitem. Páskovaná drobně až středně zrnitá hornina má šedobílou barvu, paprštěně vláknitou strukturu a je nepravidelně červeně skvrnitá. Skládá se z převažujícího wollastonitu (80–90 %), s podřízeným vesuvianem, granátem, klinopyroxenem a kalcitem. Akcesorické fáze jsou křemen, titanit, albit, apatit a zirkon.

Klinopyroxen tvoří idiomorfní až hypidiomorfní izometrická nebo krátce sloupcovitá zrna většinou o velikosti 0,1–0,5 mm. Zrna jsou jednotlivě nebo ve skupinách uzavřená v kalcitu nebo v agregátech wollastonitu. Zatímco zrna uzavřená v kalcitu mají rovné okraje, zrna ve wollastonitu mají okraje korozivní s náznaky konzumace klinopyroxenu wollastonitem (obr. 2). Klinopyroxen uzavírá nehojně wollastonit, kalcit a křemen.

Ve zpětně odražených elektronech (BSE) jeví klinopyroxen výraznou sektorovou zonálnost, přičemž zóny bohatší na Fe bývají situované spíše při okraji zrn. Chemicky je to

železnatý diopsid (Di_{64–87}, Hd_{11–35}; tab. 2, obr. 3), chudý Al (0,013–0,035 apfu), s nízkým podílem johannsenitové komponenty (0,2–2,2 mol. %) a koncentrací ZnO v rozmezí 0,07–0,89 hmot. % (0,002–0,024 Zn apfu), která odpovídá 0,2–2,5 mol. % petedunnitové komponenty CaZnSi₂O₆, a také s mírně zvýšenými koncentracemi Na₂O (0,08–0,30 hmot. %). Vyšší koncentrace Zn bývají v sektorech tvořených Fe-bohatším diopsidem (obr. 2). Empirický vzorec klinopyroxenu s obsahem 0,89 hmot. % ZnO je (Ca_{0,99}Na_{0,01}) (Mg_{0,74}Fe_{0,21}Zn_{0,024}Mn_{0,02}) (Si_{1,99}Al_{0,01}) O₆.

Chemické složení ostatních horninotvorných minerálů studovaných vzorků mramoru je navzájem podobné. **Kalcit** je chudý na oxidy Fe, Mn i Mg (do 0,27 hmot. %), jiný karbonát nebyl zjištěn. **Plagioklas** je většinou oligoklas až andezin (An_{10–44}), ojediněle albit (An₂); **K-živec** je chudý na Ba, Sr i P (Kf_{93–97}Ab_{1–6}). **Wollastonit** obsahuje do 0,3 hmot. % ZnO, sekundární **aktinolit** (Si = 7,78–7,84 apfu, X_{Mg} = 0,74–0,89) pak 0,01–0,59 hmot. % ZnO. **Vesuvian** ze vzorku skarnu obsahuje do 0,2 hmot. % ZnO, granát



Obr. 4. Obsahy Zn v klinopyroxenu z různých minerálních asociací a lokalit (upraveno podle Hubera et al. 2012).

Fig. 4. Concentrations of Zn in clinopyroxene from various mineral assemblages and localities (modified following Huber et al. 2012).

je **grosulár** ($\text{Gr}_{90-99}\text{Adr}_{1-8}$), Akcesorický **titanit** je u mramorů chudý na Al_2O_3 (0,97–2,36 hmot. %) i fluor (0,21–0,72 hmot. %), u skarnu je to naopak – Al_2O_3 3,93–5,22 hmot. % a fluor 1,22–1,46 hmot. %. Sulfidické minerály byly určeny jen kvalitativně v EDX spektrech.

Diskuse a závěr

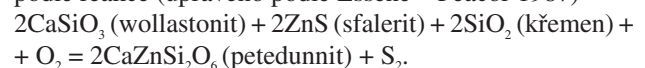
Petedunnit a klinopyroxeny s výrazným podílem Zn (3,3–12,6 hmot. % ZnO) byly dosud zjištěny na jediné lokalitě na metamorfovaném zinkovém ložisku Franklin, New Jersey, v USA a v několika případech také v klinopyroxenech z metalurgických strusek (Huber et al. 2012). Jak dále uvádějí Huber et al. (2012), jsou data o koncentracích Zn v pyroxenech poměrně vzácná, protože často nebyl zinek v pyroxenech systematicky analyzován; totéž platí také o mramorech z Českého masivu. Z oblasti moldanubika souhrnně studovali mramory např. Novák (1987) a Houzar a Novák (1995). Mramory bohaté na zinek (439–3 925 ppm Zn) byly v Českém masivu popsány z poličského krystalinika a ze staroměstské skupiny z oblasti lugika (Novák et al. 1997). Zinek je v těchto mramorech vázán převážně ve formě spinelidů, hlavně gahnitu.

Kromě uvedených vzorků Zn-bohatých klinopyroxenů byly vyšší koncentrace zinku v klinopyroxenu zjištěny jen v několika Pb-Zn skarnech, kde byly silikátové minerály v přímém kontaktu se sfaleritem. Nejvyšší koncentrace zinku byla zjištěna v klinopyroxenu na dole Nakatatsu v Japonsku (až ~10 000 ppm Zn) a pak v Ammebergu a v Långbanu ve Švédsku (až 8 800 ppm, Huber et al. 2012). Stejní autoři, kteří shrnuli publikované údaje o koncentracích Zn v klinopyroxenu z různých typů skarnů a dalších hornin, uvádějí, že obsah Zn v klinopyroxenu nepřesahuje většinou ~1 500 ppm (obr. 4).

Diopsid z krystalického vápence a sdružených vápenato-silikátových hornin z pestré skupiny moldanubika

jižních Čech z okolí Výškovic, Sudslavic a Vnarov obsahuje podobně vysoké koncentrace zinku (přes 7 000 ppm) jako v Pb-Zn skarnech, i když se podíl sfaleritu v těchto horninách pohybuje v řádu setin procenta. Koncentrace ZnO v klinopyroxenu se pohybují v rozmezí 0,07 až 0,89 hmot. % ZnO (0,002–0,024 apfu), viz tab. 2, což odpovídá 560–7 150 ppm Zn. Empirický vzorec klinopyroxenu s obsahem 0,89 hmot. % ZnO je $(\text{Ca}_{0,99}\text{Na}_{0,01})(\text{Mg}_{0,74}\text{Fe}_{0,21}\text{Zn}_{0,024}\text{Mn}_{0,02})(\text{Si}_{1,99}\text{Al}_{0,01})\text{O}_6$, což odpovídá podílu 2,5 mol. % petedunnitové komponenty. Koncentrace zinku v klinopyroxenu v mramorech a sdružených vápenato-silikátových horninách v šumavském moldanubiku je proto překvapivě vysoká vzhledem k celkově nízké Zn-mineralizaci hornin.

Mramory obsahují vedle kalcitu další nekarbonátové minerály v podílu ~1–20 %. Vedle nejčastějšího klinopyroxenu jsou to wollastonit, flogopit, plagioklas, draselný živec, křemen a aktinolit, akcesorické jsou fluorapatit, titanit, zirkon, rutil, pyrit, galenit a sfalerit. Mramory se zároveň vyznačují jen stopovými koncentracemi S (0,02 hmot. %); podíl sulfidických minerálů (sfaleritu + galenitu ± pyritu) tak nepřevyšuje v sumě ~0,05 %. Jak dále ukazují chemické analýzy obou vzorků mramoru, horniny mají celkově nízký podíl hliníku (0,44, resp. 1,14 hmot. % Al_2O_3 , tab. 1). Zjištěná minerální asociace a inkluze wollastonitu a křemene v klinopyroxenu svědčí pro vznik petedunnitové složky podle reakce (upraveno podle Essene – Peacor 1987)



Minerální asociace krystalizovala během variské regionální metamorfózy v podmínkách amfibolitové až nižší granulitové facie, za nízké aktivity síry v mramorech chudých na hliník. To svědčí pro fakt, že zinek a zřejmě i olovo a kadmium mohly být přítomny již v sedimentárním protolitu, případně že k mineralizaci došlo před variským orogenním cyklem či v jeho raných etapách.

Zn-spinel nevznikal pravděpodobně z důvodu vysoké

aktivity Si ve fluidech, protože např. metamorfované, na Zn bohaté mramory z poličského a staroměstského krystalinika obsahují obdobně nízké koncentrace Al, Zn i hlavních oxidů a jako hlavní Zn fáze je přítomen právě Zn-spinel (srov. např. Houzar – Novák 1995, Novák et al. 1997). Spinel je nositelem Zn místy i v jihočeském moldanubiku a je vedle akcesorického sfaleritu přítomen např. v tělese krystalického vápence v Modlenicích u Vimperka (Čopjaková et al. 2008). Podle experimentálního studia (Huber et al. 2012) petedunnitová komponenta vzniká v klinopyroxenu za vysoce metamorfních podmínek a je citlivá zejména na tlak, podobně jako jadeitová komponenta (obsah Na), a také na poměr aktivit $f_{\text{Si}_2}/f_{\text{O}}$ během krystalizace pyroxenu. V případě studovaných hornin hrály klíčovou roli metamorfní podmínky i nízký poměr aktivit $f_{\text{Si}_2}/f_{\text{O}}$, vliv mohl mít i nízký poměr Al/Si bránící tvorbě spinelu, který obvykle váže zinek v metamorfovaných karbonátových horninách (Novák et al. 1997). Zinek tak mohl vstoupit do struktury klinopyroxenu v nezvykle vysokých koncentracích až 0,024 Zn apfu, která odpovídá 2,5 mol. % petedunnitové komponenty, $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$. Zřejmě jde o čtvrté světově nejvyšší obsahy Zn zjištěné v klinopyroxenu – po Franklinu (New Jersey), Nakatatsu mine v Japonsku a Åmmebergu ve Švédsku – a vůbec nejvyšší dosud popsané z klinopyroxenu z mramorů.

Poděkování. Práce byla vytvořena v rámci interního projektu České geologické služby č. 321183. Autoři děkují recenzentům S. Houzarovi a J. Sejkorovi a editorovi K. Breiterovi za připomínky k rukopisu článku.

Literatura

- ČADKOVÁ, Z. – JAKEŠ, P. – HAKOVÁ, M. – MRÁZEK, P. (1985): Katalog geochemických dat základní regionální sítě. In: Litogeochemická databáze České geologické služby [databáze online]. – Čes. geol. služba, Praha. Dostupné z URL <http://www.geology.cz/litogeochemie>.
- ČOPIJKOVÁ, R. – VRÁNA, S. – HOUZAR, S. – ČERVENÝ, A. – MALEC, J. (2008): Zirkonolit, baddeleyit a geikielit v klinohumit-spinel-forsteritových mramorech z okolí Horažďovic a Prachatic, jihozápadní Čechy. – Acta Mus. Mor., Sci. geol. 93, 1, 37–53.
- ESSENE, E. J. – PEACOR, D. R. (1987): Petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$), A new zinc clinopyroxene from Franklin, New Jersey, and phase equilibria for zincian pyroxenes. – Amer. Mineralogist 72, 157–166.
- HOUZAR, S. – NOVÁK, M. (1995): Moldanubian marbles and regional subdivisions of Moldanubicum. – J. Czech Geol. Soc. 40, 3–15.
- HUBER, A. L. – HEUSS-ABBICHLER, S. – FEHR, K. T. – BROMILEY, G. D. (2012): Petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$): Stability and phase relations in the system CaO-ZnO-SiO_2 . – Amer. Mineralogist 97, 4, 157–166.
- KRATOCHVÍL, J. (1963): Topografická mineralogie Čech VI (S–T). – 439 str. Nakl. ČSAV, Praha.
- NOVÁK, M. (1987): Metamorfované karbonátové horniny při severovýchodním okraji moldanubika. – Acta Mus. Mor., Sci. nat. 77, 5–28.
- NOVÁK, M. – HOUZAR, S. – ŠREIN, V. (1997): Gahnite-bearing marbles and their significance for regional classification of the eastern part of the Bohemian Massif. – J. Czech Geol. Soc. 42, 1–2, 33–40.
- VRÁNA, S. – BLÜMEL, P. – PETRAKAKIS, K. (1995): Metamorphic evolution (Moldanubian region: Moldanubian zone, ch. VII.C.4). In: DALLMEYER, R. D. – FRANKE, W. – WEBER, K., ed.: Pre-Permian geology of central and eastern Europe, 403–410. – Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- ŽÁČEK, V. et al. (2012a): Základní geologická mapa České republiky 1 : 25 000, list 22-343 Vimperk. – MS Čes. geol. služba, Praha.
- ŽÁČEK, V. et al. (2012b): – Vysvětlivky k základní geologické mapě České republiky 1 : 25 000, list 22-343 Vimperk. – 155 str. MS Čes. geol. služba, Praha.