Katodoluminiscence horninotvorných minerálů a fosilií s využitím spektrometrie

Cathodoluminescence of rock-forming minerals and fossils using spectrometry

Václav Procházka [1] – Jiří Zachariáš [2] – Dobroslav Matějka [2]

[1] Česká geologie, Pštrossova 16, 110 00 Praha 1; vprochaska@seznam.cz
[2] Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2

Key words: *cathodoluminescence (CL), spectra, fluorapatite, plagioclase, K-feldspar, zircon, database*

Abstract: Cold-stage cathodoluminescence spectra from various geological units of Bohemian Massif, prevalently of rock-forming minerals from silicate rocks of the Moldanubian zone, are presented. Apatite spectra are dominated by broad emission band of Mn^{2+}, narrow peaks of REE, or both. In spectra of biogenic phosphate only REE-related peaks are important. Feldspar spectra are relatively simple, with no evidence for exotic admixtures, like Cr or Ti. CL is also effective tool for documentation of plagioclase alteration, including the frequent replacement of plagioclase by K-feldspar, or damage related to alpha-irradiation. Zircon has REE-induced green (bluish) luminescence in Ca-rich rocks, but usually no CL of zircon was observed in rocks where it is abundant (granites, durbachites, paragneisses, and granulites). Scheelite occurs (though usually in very small amount) in surprisingly large number of rocks with medium to high Ca content.

Katodoluminiscence (CL) se studenou (nežhavenou) katodou (tzv. cold-stage cathodoluminescence) v komoře umístěné přímo na stolek polarizačního mikroskopu umožnuje rychlou a přehlednou charakteristiku různých minerálů v hornině. Kromě minerálů s vlastní dobře viditelnou luminiscencí (hlavně živce, karbonáty a apatit) bývá rozlišitelný i křemen, který spíše rozptyluje světlo jiných minerálů. Ačkoli je nejvýhodnější použít ke studiu preparáty s leštěným povrchem, lze u minerálů s výraznou luminiscencí docílit obstojných výsledků i u vzorků s neleštěným povrchem. Hlavní poznatky o katodoluminiscenci minerálů shrnuli např. Pagel et al. (2000), jako příklad různých konkrétních aplikací lze pak uvést výzkum CL apatitu z ložisek vzácných kovů (Kempe – Götze 2002) nebo karbonátových hornin použitých jako stavební kameny (Štastná et al. 2009). V tomto článku jsou prezentovány některé výsledky z databáze katodoluminiscenčních spekter z různých geologických jednotek v ČR, z nichž zatím nejvíce pochází z moldanubika a moldanubického plutonu. Byla použita katodoluminiscenční aparatura CLmk4 (Cambridge) a spektrometr Avantes připojený k mikroskopu Leica na ÚGMNZ PřF UK Praha. Identifikace emisních pásů a píků v získaných spektrech byla provedena podle literatury (Pagel et al. 2000, Kempe – Götze, 2002, McRae – Wilson 2008, Gaft et al. 1998). Dále jsou shrnuty výsledky podle minerálů.

Živce

Pro K-živec je charakteristické modré luminiscenční zbarvení, zatímco plagioklasy jsou zpravidla žluté až zelené, někdy až téměř šedé (obr. 1–3). V luminiscenčních spektrech plagioklasu většinou dominuje pás Mn^{2+} s vrcholem při vlnové délce cca 550–560 nm (obr. 4a), pouze v horninách bazičtějších může být významný také pás Fe^{3+} v červené až infračervené části spektra. Podstatně méně výrazný pás v oblasti mírně přes 400 nm je způsoben defekty v krystalové struktuře. Drobné úzké píky naložené na hlavní spektrum, které jsou ovlivněné různými stopovými příměsmi (např. Cr, Ti, REE), nebyly ve studovaných živcích spolehlivě prokázány.

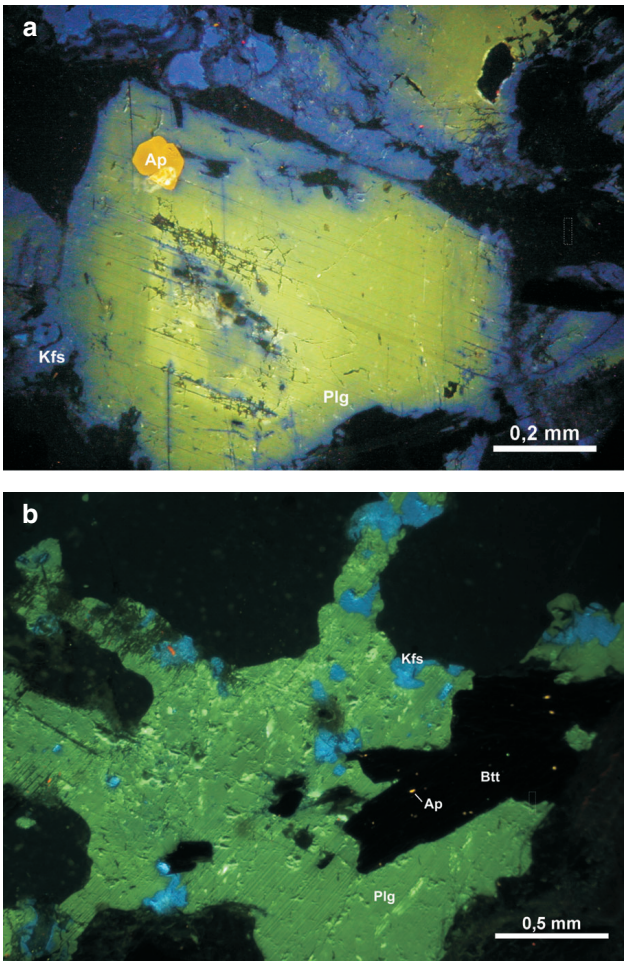
V granitoidech a některých pararulách je běžná přeměna plagioklasu na K-živec, postupující od okrajů a trhlin (obr. 1). V kyselejších granitech jsou plagioklasy čím dál více alterované a postupně nápadné spíše luminiscencí sekundárního apatitu než svou vlastní. Často se objevuje i jemnozrnný sekundární kalcit nebo fáze s fialovou CL, s největší pravděpodobností fluorit. Podobná situace je i v kyselých subvulkanických horninách (obr. 2).

Modrou luminiscenci v K-živci způsobuje hlavně pás s maximem kolem 500 nm, jehož intenzita by měla korelovat se substitucí dvojmocných kationtů (Ba, Sr) za draslík. S tímto předpokladem souhlasí velmi silná luminiscence K-živce v durbachitech a často také v granulitech (obr. 3). Podobně jako v plagioklasu může být i v K-živci v mafičtějších horninách významný pás odpovídající Fe^{3+}.

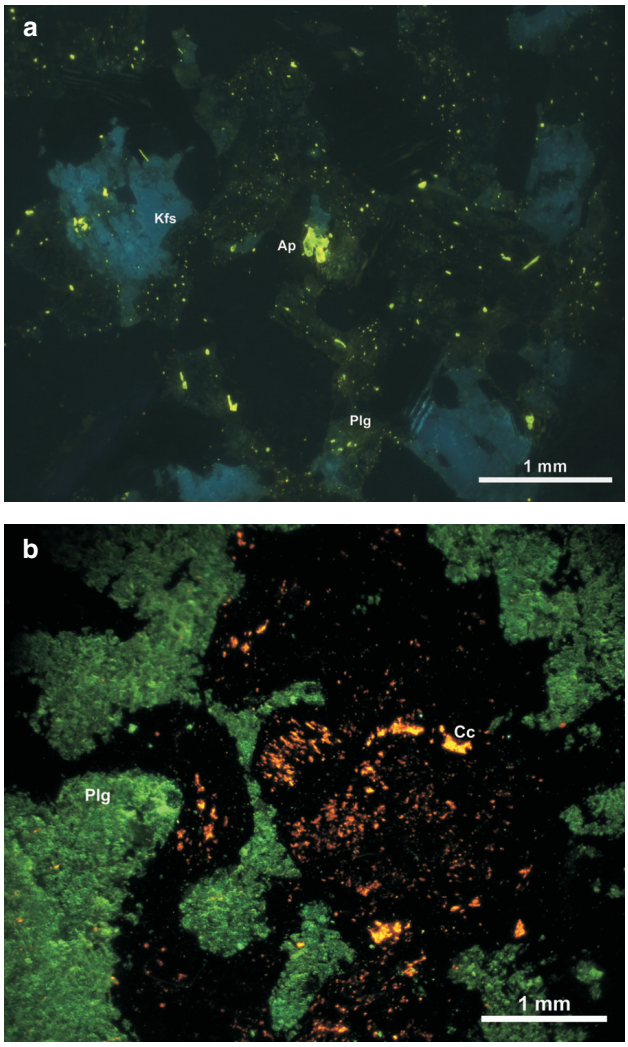
V některých pararulách (Orlík, Rohozná), kde jsou v živcích běžné radioaktivní uzavřeniny, lze sledovat ztmavnutí luminiscence (hlavně v plagioklasu) v oblasti vymezené doběhem částic α (obr. 1b), na rozdíl od apatitu však v živcích často dochází i k radiochemickým alteracím s fázovými změnami (viz Procházka 2010).

Apatit

S možnou výjimkou některých mladých biogenních fosfátů by mělo jít vždy o fluorapatit (viz též Povondra 1992, Procházka 2010). Ve většině hornin má apatit víceméně žlutou luminiscenci (subjektivní barva se pohybuje od žlutooranžové do žlutozelené – obr. 1a, 2a, 3), přičemž je zpravidla jasnější než podobně zbarvený plagioklas. Pod



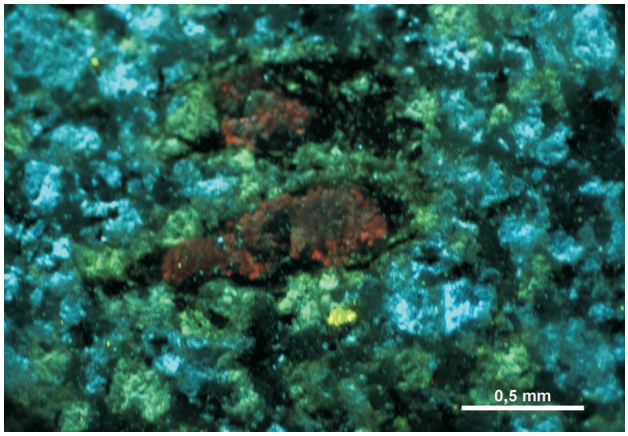
Obr. 1. a – přeměna plagioklasů na K-živec (v největším plagioklasu vlevo nahoře uzavřenina apatitu), granit, Lipnice nad Sázavou; šířka záběru 1,2 mm; b – plagioklas s drobnými K-živci, cordieritická pararula, Orlík (u Humpolce); „pleochroický dvůrek" u tmavé uzavřeniny, vlevo dole od středu slabší od uzavřeniny pod povrchem výbrusu; v biotitu vpravo četné uzavřeniny apatitu; šířka záběru 1,2 mm.



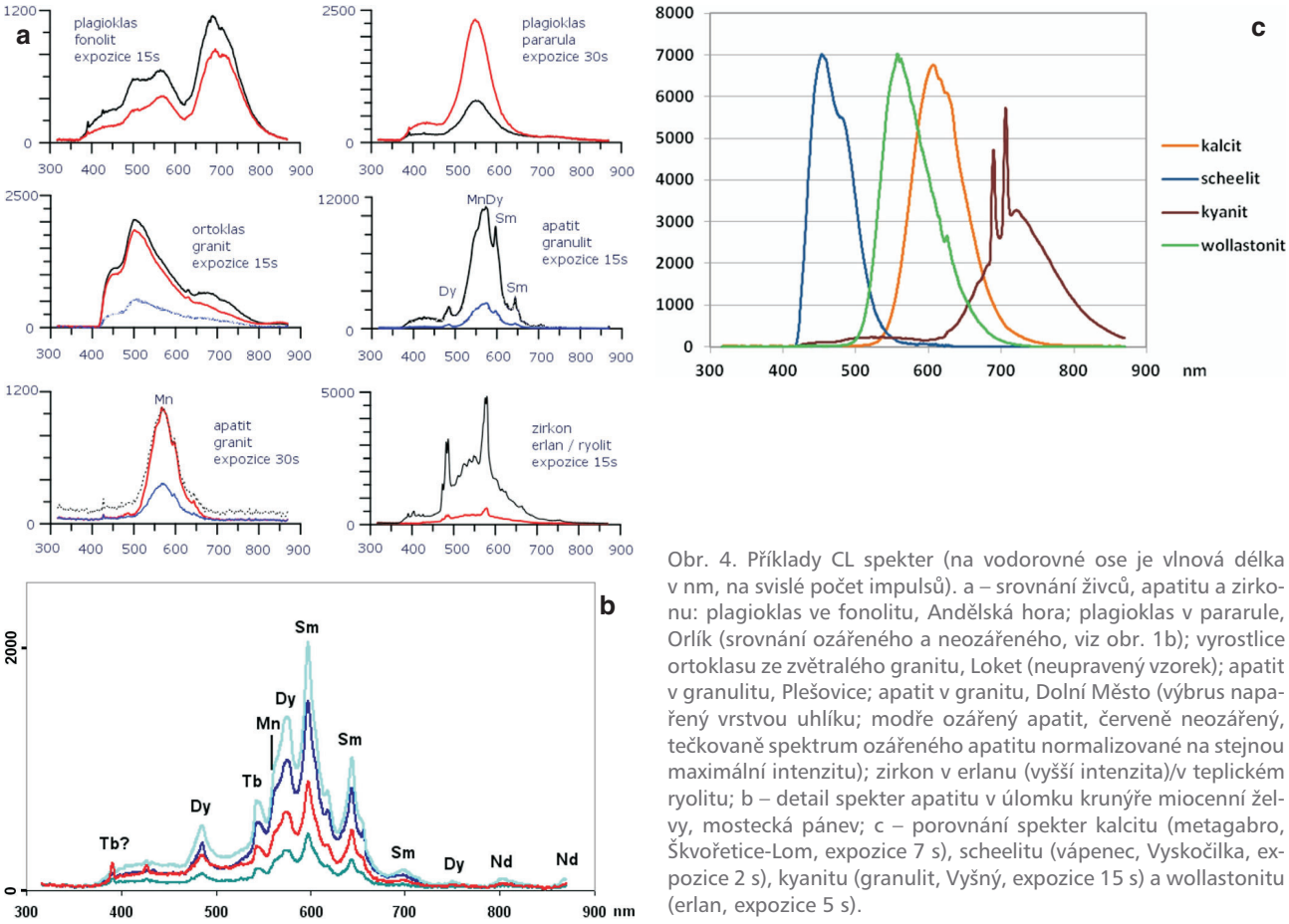
Obr. 2. a – alterace plagioklasu za vzniku hojného sekundárního apatitu (žlutozelený); modrý K-živec (subvulkanický žilný ryolit, Pohled, šířka záběru 4,4 mm); b – sekundární kalcit (oranžový) v blíže neurčeném tmavém minerálu, méně v žlutozeleném plagioklasu (metagabro, Škvořetice-Lom, neleštěný povrch; šířka záběru 5 mm).

žluté odstíny však spadají velmi různorodá spektra, odrážející příměsi Mn, Dy a Sm. V intermediálních a méně kyselých horninách (zvl. granodiority, durbachity, granulity, některé granity a pararuly) jsou v apatitu významné píky prvků vzácných zemin (REE), hlavně Dy a Sm. V kyselejších granitech, peraluminických pegmatitech a v rulách chudších na Ca ve spektru výrazně dominuje pás Mn a píky REE mohou být zcela potlačeny. To je charakteristické zvláště pro drobný sekundární apatit v alterovaných plagioklasech. Velké krystaly primárního apatitu jsou v luminiscenci často zonální a jejich vnitřní část může být tmavá, vzhledem k samozhášení luminiscence při vysokém obsahu Mn, či vlivem Fe^{2+} a REE (Kempe – Götze 2002, Procházka – Matějka 2007). V literatuře často popisovaný apatit s fialovou CL, vyvolanou hlavně Ce (Kempe – Götze 2002), byl zjištěn pouze v jednom vzorku erlanu.

Ve vzdálenosti do cca 15(–20) µm od povrchu radioaktivních zrn (hlavně monazitu) je výrazně zeslabena luminiscence apatitu, přitom však není patrná žádná změna v procházejícím světle, ani v obsahu prvků stanovených na



Obr. 3. Kyanit (červený) s lemem tmavého minerálu a nažloutlého plagioklasu; modrý K-živec, šedý křemen a jasně žlutý apatit (granulit, Vyšný, neleštěný povrch; šířka obrázku 2,5 mm).



Obr. 4. Příklady CL spekter (na vodorovné ose je vlnová délka v nm, na svislé počet impulsů). a – srovnání živců, apatitu a zirkonu: plagioklas ve fonolitu, Andělská hora; plagioklas v pararule, Orlík (srovnání ozářeného a neozářeného, viz obr. 1b); vyrostlice ortoklasu ze zvětralého granitu, Loket (neupravený vzorek); apatit v granulitu, Plešovice; apatit v granitu, Dolní Město (výbrus napařený vrstvou uhlíku; modře ozářený apatit, červeně neozářený, tečkovaně spektrum ozářeného apatitu normalizované na stejnou maximální intenzitu); zirkon v erlanu (vyšší intenzita)/v teplickém ryolitu; b – detail spekter apatitu v úlomku krunýře miocenní želvy, mostecká pánev; c – porovnání spekter kalcitu (metagabro, Škvořetice-Lom, expozice 7 s), scheelitu (vápenec, Vyskočilka, expozice 2 s), kyanitu (granulit, Vyšný, expozice 15 s) a wollastonitu (erlan, expozice 5 s).

mikrosondě. Tento jev byl poprvé popsán v granitoidech melechovského masivu (Procházka – Matějka 2007), kde jsou radioaktivní uzavřeniny v apatitu běžné. Jak je vidět na obr. 4a, tvar spektra se znatelně nemění, ale výrazně klesá intenzita pásu Mn.

Z několika zkoumaných úlomků kostí, zubů apod. se zdá, že luminiscence biogenního fosfátu zesiluje se stářím vzorku, přičemž v holocenních vzorcích nebyla vůbec pozorována. To odpovídá poznatkům o postupném obohacování fosilií o REE (Trueman – Toross 2002). Ve spektrech, která lze snímat z homogennějších nažloutlých partií obsahujících submikroskopické krystaly fosfátů, jsou významné pouze píky vzácných zemin (obr. 4b). Zčásti podobnou luminiscenci, s modrým až zeleným odstínem, má i apatit vyskytující se v některých vápencích a mramorech (často je však problematické očištění spektra od vlivu okolního karbonátu).

Karbonáty

Karbonáty, včetně fosilií, mají CL převážně oranžové barvy (vyvolané manganem), většinou vysoké, ale celkově velmi proměnlivé intenzity (obr. 2b, 4c). Píky stopových prvků nebyly ve spektrech primárních ani sekundárních karbonátů zjištěny. Z hlediska významu CL zejména horninotvorných karbonátů je však zatím zpracováno poměrně málo vzorků, proto zde nejsou blíže prezentovány.

Scheelit

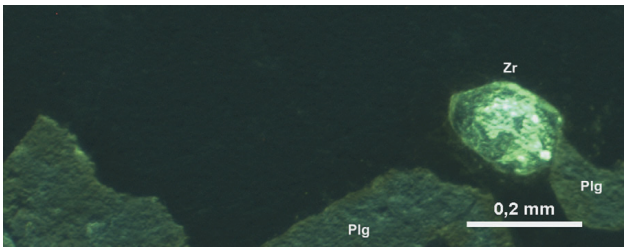
Má extrémně silnou, převážně modrou (modrofialovou) luminiscenci, která někdy přechází do zelena, což může být způsobeno příměsí Mo (Gaft et al. 1998). I velmi drobné krystalky s délkou do prvních μm jsou tak nepřehlédnutelné. Vyskytují se ve většině silikátových hornin s dostatkem Ca. K vzorkům s nejvyšším obsahem akcesorického scheelitu překvapivě patří tmavý silurský bioklastický vápenec z Vyskočilky.

Zirkon

Ve většině hornin, kde je zirkon hojný (většina granitů a pararul, granulity, durbachity), nebyla jeho významnější luminiscence pozorována. Objevuje se spíše v horninách bohatších na Ca (erlany, amfibolity), kde jsou v jeho spektru píky těžkých vzácných zemin (hlavně Dy) na stejných vlnových délkách jako v apatitu (obr. 4a, 5).

Křemen

Zpravidla se v CL jeví jako šedý nebo tmavě fialový, vlastní luminiscence však bývá příliš slabá. K výjimkám patří část hydrotermálních křemenů a magmatický křemen v teplickém ryolitu, který má světle modrou CL



Obr. 5. Zirkon (jasně zelený, zonální) v erlanu, plagioklas se slabší luminiscencí; šířka záběru 1,4 mm.

zvláště ve vnějších zónách krystalů (viz též Müller et al. 2005).

Wollastonit

Wollastonit má intenzivní zelenou luminiscenci způsobenou příměsí Mn (obr. 4c).

Kyanit a sillimanit

Kyanit (obr. 3) a sillimanit mají emisní pás v červené až infračervené části spektra, z nějž v kyanitu často vystupují též dva velmi výrazné píky Cr^{3+} (obr. 4c). Katodoluminiscence sillimanitu je však zpravidla slabá, také kyanit může být subjektivně velmi tmavý.

Závěr

Katodoluminiscenční spektra různých minerálů umožnují identifikovat příměs prvků budících luminiscenci či přítomnost specifických defektů v krystalové struktuře. Horniny a minerály pocházející z různých lokalit nebo geologických jednotek se vzájemně liší nejen v celkové intenzitě luminiscence, ale též v poměru a intenzitách jednotlivých pásů/píků v luminiscenčním spektru. V některých případech lze tak luminiscenční spektra použít k identifikaci a diskusi o provenienci studovaného vzorku na základě jeho porovnání se spektry uloženými ve vytvářené databázi. Výhodou je též možnost nedestruktivní charakterizace horniny i z nevelkých úlomků.

Poděkování. Práce byla podpořena z projektu Ministerstva vnitra ČR VG20102015065. Děkujeme též všem, kdo poskytli své vzorky, zejména V. Kachlík, L. Chadimová, A. Šťastná, P. Rajlich, S. Čermák, V. Rapprich, J. Měšťan.

Literatura

GAFT, M. – REISFELD, R. – PANCZER, G. – BLANK, P. – BOULON, G. (1998): Laser-induced time-resolved luminescence of minerals. – Spectrochim. Acta, Part A 54, 2163–2175.

KEMPE, U. – GÖTZE, J. (2002): Cathodoluminescence (CL) behaviour and crystal chemistry of apatite from rare-metal deposits. – Mineral. Mag. 66, 151–172.

MCRAE, C. M. – WILSON, N. C. (2008): Luminescence database I – minerals and materials. – Microsc. Microanal. 14, 184–204.

MÜLLER, A. – BREITER, K. – SELTMANN, R. – PÉCSKAY, Z. (2005): Quartz and feldspar zoning in the eastern Erzgebirge volcano-plutonic complex (Germany, Czech Republic): evidence of multiple magma mixing. – Lithos 80, 201–227.

PAGEL, M. – BARBIN, V. – BLANC, P. – OHNENSTETTER, D., ed. (2000): Cathodoluminescence in Geosciences. – 514 str. Springer Verlag.

POVONDRA, P. (1992): Crystal chemistry of rock-forming apatites from the Bohemian Massif. – Acta Univ. Carol., Geol. 1992/2, 197–224.

PROCHÁZKA, V. (2010): Fosfáty a akcesorické oxidy ve vybraných granitoidech a pararulách moldanubické oblasti v jihovýchodních a jižních Čechách. Disert. práce, 87 str. – MS Přírodověd. fak. Univ. Karl., Praha.

PROCHÁZKA, V. – MATĚJKA, D. (2007): Fluorapatit v granitoidech severní části centrálního masívu moldanubického plutonu. – Geochem. Mineralogie 1/1, 17 str.

ŠŤASTNÁ, A. – PŘIKRYL, R. – JEHLIČKA, J. (2009): Methodology of analytical study for provenance determination of calcitic, calcite-dolomitic and impure marbles from historic quarries in the Czech Republic. – J. Cult. Herit. 10/1, 82–93.

TRUEMAN, C. – TUROSS, N. (2002): Trace elements in recent and fossil bone apatite. – Rev. Mineral. 48, 489–521.