

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



**Miloslava Hánová**

Stopové prvky jako indikátor petrogenese korundu: shrnutí poznatků a aplikace na vybrané výskyty v Českém masivu

Trace elements in corundum as indicators of its origin: State of knowledge and application to selected occurrences of corundum in the Bohemian Massif

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Mgr. Václav Špillar, Ph.D.

Praha, 2021

Chtěla bych poděkovat Mgr. Václavovi Špillarovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnoval. Taktéž bych chtěla poděkovat Mgr. Janu Bubalovi za poskytnutí vzorků a Mgr. Martinovi Rackovi, Ph.D. za pomoc při analýzách vzorků. Na závěr bych chtěla vyjádřit velké díky mé rodině a přátelům, kteří mi byli oporou po celou dobu mého studia.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala pod vedením vedoucího bakalářské práce samostatně výhradně s použitím citovaných pramenů a literatury.

V Praze dne 27. 08. 2021

.....

## **Abstrakt**

Korund je relativně vzácný akcesorický minerál, který nicméně může vznikat řadou petrogenetických procesů. Jeho obsahy stopových prvků (Ga, Mg, Fe, Ti, Cr, V) do jisté míry odrážejí mechanismus jeho vzniku a můžou tak sloužit k jeho určení. V této práci je pomocí elektronové mikrosondy studováno stopově-prvkové složení korundu z Českého masivu a je srovnáno se složením korundu z jiných výskytů ve světě. Obsahy stopových prvků předběžně ukazují, že historicky významná lokalita Jizerka, je nejspíše magmatického původu (nízké poměry Ga/Mg a Fe/Mg), což je v kontrastu s výskyty v Českém středohoří, kde je vznik asociován spíše s magmatickými procesy (vysoké poměry Ga/Mg a Fe/Mg). Pro jistější určení geneze by bylo vhodné přesnější určení obsahu zájmových prvků např. pomocí laserové ablace (ICP-MS-LA).

## **Klíčová slova:**

korund; Český masiv; geneze; stopové prvky

## **Abstract**

Corundum is a relatively rare accessory mineral, which can be formed by a number of petrogenetic processes. Its contents of trace elements (Ga, Mg, Fe, Ti, Cr, V) to some extent reflect the mechanism of its formation and can thus serve to determine it. In this work, the composition of trace elements of corundum from the Bohemian Massif is studied using an electron microprobe and compared with the composition of corundum from other occurrences in the world. The contents of trace elements preliminarily show that the historically significant locality Jizerka is probably of magmatic origin (low Ga/Mg and Fe/Mg ratios), which is in contrast to the occurrences in the Central Bohemian Uplands, where the formation is associated more with magmatic processes (high Ga/Mg and Fe/Mg). For a better determination of the genesis, it would be appropriate to determine the content of the elements of interest more precisely, using ICP-MS-LA analyses.

## **Key words:**

corundum; Bohemian Massif; genesis; trace elements

## Obsah

1	Úvod .....	1
2	Petrogeneze a výskyt korund .....	2
2.1	Výskyt korund .....	2
2.2	Petrogeneze korundu .....	4
3	Determinace původu korundu .....	7
3.1	Stopové prvky v korundu .....	7
3.2	Ga/Mg a Ga/Fe poměry .....	8
4	Metodika práce .....	11
4.1	Výběr vzorků .....	11
4.2	Analytická metodologie .....	11
5	Výsledky .....	12
5.1	Kvalitativní charakteristika .....	12
5.2	Stopově-prvkové složení .....	13
6	Diskuze .....	15
7	Závěr .....	16
8	Reference .....	17

# 1 Úvod

Tato práce se zabývá shrnutím stopových geochemických dat z výskytu modrých korundů z různých světových lokalit a v rámci těchto dat jsou navrhovány různé způsoby vzniku. Vyskytuje se spousta lokalit nejasné geneze a je zajímavé hledat způsoby určení původu korundu buď stopovými prvky či sadou inkluzí.

Korundy se vyskytují jako akcesorické minerály v řadě hornin. Jejich vztah k těmto horninám není jasný, jelikož se v nich mohou vyskytovat ve formě fenokrystů či xenokrystů. Typickou manifestací tohoto problému jsou korundy v asociaci s alkalickými bazalty, které jsou velmi rozšířené po celém světě, ale jejich vztah k samotnému bazaltovému magmatu není jasný.

Byly zkoumány výskyty modrého korundu v Českém masivu (Jizerská louka, Podsedice, Třebenice) a Ilmenských horách a jsou interpretovány v rámci získaných informací, které jsou známy z ostatních světových lokalit. Tato práce se zabývá rešerší stopově-prvkových dat korundu ze světových výskytů a byly srovnávány s výskyty v rámci Českého masivu. Jeden z příkladů historicky významného výskytu modrého korundu je oblast Jizerka a cíl této práce je objasnit původ těchto korundů.

## 2 Petrogeneze a výskyt korund

Korund se jako minoritní akcesorický minerál nachází v řadě typů magmatických i metamorfovaných hornin. Jeho primární krystalizace je možná v prostředích bohatých na hliník, zároveň ale  $\text{SiO}_2$  nenasycených. Takováto kombinace podmínek hliníku neumožňuje, nebo umožňuje jen v omezené míře, vstupovat do struktur běžných alumosilikátů. Nadbytečný hliník pak krystalizuje v oxidické formě jako korund (Palke et al., 2016). V magmatickém prostředí je tak primární krystalizace korundu vázána převážně na alkalické, hliníkem bohaté horninové typy (Peucat et al., 2007; Baldwin et al., 2017). V prostředí metamorfním pak na silně peraluminické protolity nebo na situace, kdy korund zůstává stabilní např. jako peritektická fáze při rozpadu alumosilikátů (Palke et al., 2016, 2017). Výskyt korundu je však vázán i na řadu dalších horninových typů, které jeho primární krystalizaci za běžných podmínek svého vzniku neumožňují, např. hojné výskyty v asociaci s alkalickými bazaltoidy, kde zrna korundu pravděpodobně reprezentují xenokrysty (Levinson a Cook, 1994).

### 2.1 Výskyt korund

Korundy se vyskytují v primárních nebo sekundárních ložiscích. V primárních ložiscích se korund velmi často nachází v asociaci s alkalickými bazalty, kde daný minerál buďto vykrytalizoval, nebo se zde nachází ve formě xenolitů či xenokrystů (Peucat et al., 2007; Baldwin et al., 2017). V sekundárních ložiscích je korund zděděným minerálem. Nachází se jako součást asociace těžkých minerálů v sedimentárním prostředí, kde dochází k jeho oddělení od mateřské horniny a gravitačnímu nahromadění v průběhu transportu (Guiliani et al., 2007; Baldwin et al., 2017).

Korundy jsou často modré, zelené a žluté barvy. Tato barevná asociace označována jako *blue-green-yellow suita* (tzv. BGY) bývá obvykle asociovaná právě s výskytem v alkalických bazaltoidech (Baldwin et al., 2017; Sutherland et al., 1998). Konkrétním primárním výskytem BGY safírů je ložisko v Německé vulkanické oblasti Siebengebirge. Tyto safíry mohou obsahovat široké spektrum minerálních inkluzí, jako jsou uhličitany, silikáty

a oxidy Nb, Ta a Th (Baldwin et al., 2017). Podobný případ je u korundů z oblasti Weldborough v Tasmánii, kde se vyskytují BGY safíry, ale vzácně se objevuje také safír růžové barvy. Obsahují inkluze olivínu, spinelu, zirkonu, živce, molybdenitu a oxidů Nb-Ta (McGee, 2005). Dalším významným výskytem je ložisko Dusi, které leží v centrální Keni. V této oblasti se nachází biotit-amfibolická rula s monzonitovou žílou, která obsahuje modré korundy. Tyto safíry jsou velice podobné safírům z oblasti Turkana v Keni, které jsou nicméně v asociaci s alkalickými bazalty a mají podobnou škálu barev BGY safírů s různými odstíny modré, žluté a zelené. Oba tyto výskyty obsahují inkluze zirkonu a Fe-Ti oxidů (Simonet et al., 2004). Odlišné jsou safíry, které se objevují v syenitické žíle v oblasti Garba Tula (Keňa). Obsahují jen inkluze zirkonu a bývají jen modré a žluté barvy (Peucat et al., 2007). Další modré safíry byly nalezeny v asociaci s pegmatity v oblasti Kašmíru (Indie) s inkluzemi turmalínu, pargasitu, zirkonu, anortitu, uraninitu a allanitu (Peucat et al., 2007). Neobvyklá ložiska korundu jsou popsána ze dvou různých pegmatitických žil v oblasti Hafafit-Nugrus (Egypt). Jedna pegmatitová žíla s bezbarvými, šedými a světle fialovými korundy se nachází v melanži ofiolitů a druhá žíla se světle zelenými, šedými a žlutými korundy, prochází serpentinizovanými ultramafickými horninami. Korundy se v těchto žilách vyskytují společně v asociaci s plagioklasy, grosulárem, flogopitem, muskovitem a klinochlorem a s akcesorními zirkony, spinely a almandiny (Mahmoud a Ali, 2020).

Mezi výskyty metamorfovaného původu se podle Palkeho et al. (2016) řadí ložisko Yogo Gulch v centrální Montaně. Safíry, nacházející se zde v lamprofyrech, jsou interpretovány jako xenokrysty původně metamorfního původu, mají sytě modrou barvu a obsahují inkluze tavenin (Palke et al., 2016). Metamorfované bauxity tvoří budiny uzavřené v hrubozrnných mramorech. Tyto horniny, obsahující převážně korundy šedé barvy, dále chloritoid, bílé slídy a Fe-Ti oxidy, se nacházejí v Tureckém masivu Menderes (Aydoğan a Moazzen, 2012). Dalším výskytem korundu v asociaci s mramory se nachází ložisko Revelstoke v Britské Kolumbii (Kanada). Korundy jsou převážně růžové až červené barvy a méně zastoupeny jsou korundy bezbarvé, modré či fialové barvy. Obsahují inkluze kalcitu, apatitu, rutilu, velmi vzácně zirkonu a také inkluze tekutin (Dzikowski et al., 2014). Odlišným výskytem možného metamorfovaného původu jsou pegmatitické žíly nesoucí korund a andalusit, které jsou uzavřeny v termálně metamorfovaných sedimentech (kvarcit, kontaktní rohovec, amfibolit) oblasti May Lake (Kalifornie). Tyto korundy mají většinou různé



odstíny modré barvy a méně časté jsou sytě žluté či bezbarvé. Korund je uzavřen v muskovitu a zirkon, rutil a apatit představují akcesorie (Rose, 1957).

Mezi sekundární výskyty se řadí ložiska Houai Sai, Sam Sai v Laosu a Bo Phloi v Thajsku, kde se nacházejí korundy v aluviálních uloženinách, a v oblasti Chantaburi (Thajsko), kde se vyskytují safíry v eluviálních uloženinách. V těchto oblastech se nejvíce objevují safíry tmavě modré, modro-zelené a vzácně žluté barvy pocházející pravděpodobně primárně z asociace s alkalickými bazalty (Peucat et al., 2007). Podle Peucata et al. (2007) jsou safíry z Nigérie z oblasti Jos Plateau, kde jsou v asociaci s alkalickými bazalty, podobné safírům z jihovýchodní Asie a Číny. V Číně se vyskytují nejčastěji tmavě modré safíry v aluviálním a eluviálním prostředí (Peucat et al., 2007). Další významné množství modrých, růžových, fialových, oranžových, žlutých či bezbarvých korundů se nachází v ložisku Ilkakaka na Madagaskaru v sedimentární pánvi Isalo. Korundy se zde nacházejí v asociaci se zirkonem, topazem, alexandritem, granátem, spinelem, andalusitem a turmalínem (Guiliani et al., 2007; Peucat et al., 2007). Trochu jinak je to u korundů jižně od Ilkakaka, kde se safíry a rubíny vyskytují v asociaci s metamorfovanými horninami, konkrétně s granulitem. Ostatní ložiska na Madagaskaru v oblasti Vatomandry a Andilamena jsou neznámého původu a vyskytují se zde růžové až růžovo-hnědé korundy v aluviálních sedimentech (Guiliani et al., 2007). Dalšími korundy s velmi pestrou škálou zbarvení, jsou v aluviálních uloženinách v oblasti Rio Mayo (Kolumbie) poblíž bazaltového a andezitového stratovulkánu Andského pásu. Nacházejí se zde téměř bezbarvé či modro-zelené, šedo-modré, žluto-hnědé až červeno-hnědé korundy. Obsahují inkluze rutilu, apatitu, zirkonu a méně často plagioklasu (Sutherland et al., 2008). Dalšími aluviálními výskyty korundu jsou v oblastech na Srí Lance, kde se korundy nacházejí v prostředí granulitických rul a v oblasti Mogoku (Myanmar) se korundy vyskytují v asociaci s mramory a spinely. V těchto oblastech byly nalezeny pouze modré safíry (Peucat et al., 2007).

## **2.2 Petrogeneze korundu**

Korund vzniká jako akcesorický minerál různými petrogenetickými procesy, jako je metamorfóza nebo krystalizace z tavenin s vysokým obsahem hliníku. Může mít metasomatický, metamorfovaný či magmatický původ.

Bylo publikováno několik genetických modelů pro korundy magmatického původu: 1) krystalizace v magmatické komoře poblíž hranice mezi kontinentální litosférou a horní hranicí pláště za vysokého tlaku. Tato krystalizace probíhá ve vyvinutých taveninách, jako jsou například syenity, vzniklých frakcionací alkalicko bazaltových magmat kontaminovaných taveninami spodní kůry (Coenraads et al., 1990; Garnier et al., 2005; Giuliani et al., 2009). Korund se pravděpodobně tvořil z tavenin bohatých na těžké a nekompatibilní prvky, jako jsou U, Th, Zr, Nb a Tb (Coenraads et al., 1990).

2) krystalizace korundu v hluboce uložené syenitické tavenině v zemském plášti či spodní kůře, která nese amfibol (Sutherland et al., 1998; Simonet et al., 2004). Sutherland et al. (1998), navrhuje vyšší teploty pro krystalizaci korundu a pomocí programu MELTS simuluje procesy krystalizace amfibol nesoucích plášťových tavenin. Výpočty byly provedeny při rozmezí tlaků od 0,6 GPa (střední kůra) do 1,1 GPa (spodní kůra/svrchní plášť) a ukazují, že systémy nesoucí amfibol produkovaly zbytkové taveniny, které začaly krystalizovat korund při teplotách kolem 725–880 °C. Tento případ vzniku korundu je podle Sutherlanda et al. (1998) charakteristický pro oblast Nové Anglie (Austrálie). Procesy krystalizace doprovázejí minerály bohaté na Hf, Nb a Ta (Sutherland et al., 1998).

3) míšení či interakce mezi složením alkalického granitu, syenitu nebo pegmatitu a karbonatitickým magmatem, tzv. hybridizační proces. Granitické a syenitické horniny se vyskytují téměř ve všech kontinentálních tektonických prostředích a jejich pegmatitické ekvivalenty jsou výsledkem krystalizace magmatu ve spodní kůře, ale původ karbonatitových magmat je předpokládán v zemském plášti. Hybridizační zóny vznikly rychlou interakcí mezi karbonatitem a silikátovou komponentou a předpokládá se, že korund mohl krystalizovat v hybridizační zóně vlivem rychlého přesycením hliníkem (Guo et al., 1996).

Genetické modely pro metamorfní krystalizaci korundu zahrnují obvykle účast hliníkem bohatých protolitů: 1) krystalizace korundů při částečném tavení metapelitů či jiných protolitů bohatých na Al, jako jsou např. anortozity, které obsahují hojné množství alkalických živců (Palke et al., 2016, 2017). Palke et al. (2016) říkají, že v těchto protolitech dochází k anatektickému tavení při tlacích nad 1 GPa za teplot nad zhruba 800 °C. Korund se nejspíš tvoří při peritektické reakci, v níž se rozpadá alumosilikát (kyanit) a SiO<sub>2</sub> se uvolňuje do taveniny, přičemž po sobě zanechává Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2) metamorfní rekrystalizace mateřských hornin bohatých na hliník s nízkým obsahem SiO<sub>2</sub> (Levinson a Cook, 1994; McGee, 2005). Tyto protolity (např. laterity či bauxity), které jsou

přirozeně zbaveny  $\text{SiO}_2$ , jsou v hloubkách 25-50 km přeměněny metamorfovanými procesy na horniny obsahující korund (Levinson a Cook, 1994). Tito autoři zároveň poukazují na to, že fragmenty výše uvedených hornin mohly být později vyneseny na povrch alkalickými bazaltoidními magmaty, které se tvoří v hloubce pod 50 km, a korund v nich tak pravděpodobně představuje xenokrysty.

3) metamorfóza anortozitu za vysokých tlaků, během které se vyvíjí korund a amfibol. V anortozitu je přítomen klinopyroxen, jenž se přemění na amfibol a při vyvrcholení metamorfózy se může vytvořit asociace korund + amfibol + anortit (Karmarkar et al., 2017). Podle Karmarkara et al. (2017) metamorfní  $P$ - $T$  podmínky určené termodynamickým modelováním v programu Perplex naznačují, že magmatické protolity byly pohřbeny do hloubky více než 30 km, v níž proces metamorfózy produkoval amfibol a korund.

4) metasomatická reakce, při které dochází k mechanismu desilikace (např. desilikované pegmatity). Při tomto procesu dochází ke kontaktu dvou kontrastních litologií, jako jsou běžné Al bohaté a Si chudé horniny (např. granitový pegmatit a hadec/peridotit). Tento mechanismus doprovází difúze Si z pegmatitů, tím po sobě zanechává Al a za těchto podmínek se nejspíš tvoří korund (Guiliani a Groat, 2019).

Rozlišení mezi magmatickým či metamorfním původem korundu může být založen na sadě minerálních inkluzí (Guo et al., 1996), na obsahu železa a na poměru Ga/Mg, kdy pro magmatické korundy je poměr Ga/Mg vyšší ( $>10$ ) a nízký pro metamorfní korundy ( $<10$ ) (Peucat et al., 2007).

## 3 Determinace původu korundu

### 3.1 Stopové prvky v korundu

Korund, oxid o ideálním složení  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obsahuje různé stopové prvky, jako je Fe, Ti a Cr. V menším množství jsou přítomné další prvky, jako je V, Ga a Mg. Existují rozdíly v obsazích stopových prvků mezi magmatickým a metamorfním korundem, a proto znalost přesné koncentrace stopových prvků umožňuje rozlišit původ korundů (Peucat et al., 2007). Některé příměsi mohou mít vliv na zbarvení korundů. Železo a titan způsobují modrou barvu safíru a chrom způsobuje červenou barvu rubínu.

Metamorfní a magmatické modré safíry lze rozlišit podle obsahu železa a poměru Ga/Mg. Podle Peucata et al. (2005), jsou magmatické modré safíry konkrétně v asociaci s alkalickými bazalty (např. Afrika, Čína a jihovýchodní Asie) poměrně bohaté na Fe (2000 až 11 000 ppm), mají vyšší obsah Ga (100 až 300 ppm) a nízký obsah Mg (<10 ppm), tudíž s vysokým poměrem Ga/Mg typicky větší než 10. Odlišné je to u metamorfovaného a metasomatického původu safírů (např. Mogok, Srí Lanka, Ilakaka), které se vyvíjely v různých prostředích, jež mají obecně vysoký obsah Mg a nízký obsah Ga. Vyznačují se nižším obsahem Fe (300 až 5000 ppm), nízkým obsahem Ga (<100 ppm) a vysokými hodnotami Mg (30 až 250 ppm), tudíž s nízkým poměrem Ga/Mg, jenž je menší než 10 (Peucat et al., 2005; Peucat et al., 2007).

Dalším způsobem, jak rozlišit magmatický či metamorfovaný původ může být podle Guilianiho et al. (2009) založen na poměru  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Krystaly korundu nazývané "magmatické" se vyznačují modrozeleno-žlutou barvou s poměrem  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ , jenž je většinou menší než 1 a obsahují inkluze hercynitu, ferotantalitu, pyrochloru, ferokolumbitu, zirkonu a oxidu železa. Krystaly korundu nazývané "metamorfované" jsou charakteristické pro jejich pastelově modrou, růžovou, oranžovou až rubínově červenou barvu, jsou obohaceny chromem a ochuzené o galium. Jejich poměr  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  je většinou více než 3 (Guiliani et al., 2009).

### 3.2 Ga/Mg a Ga/Fe poměry

V této práci byla provedena rešerše publikovaných stopově-prvkových dat z 24 výskytů korundu, zahrnujících různé typy geneze od magmatických, po metamorfní a metasomatické. Získaná data jsou shrnuta v tab. 1.

**Tab. 1.** Souhrn publikovaných stopově prvkových dat (ppm) v modrém a šedém korundu různého původu.

Výskyt	Geneze	Fe	Mg	Ga	Ti	Cr	V	Ref
Weldborough, Tasmánie	alkalický bazalt	2590	23	258	383	5	9	1
Turkana, Keňa	alkalický bazalt	8504	10	140	134	b.d.l.	6	2
Pailin, Kambodža	alkalický bazalt	2311	5	143	205	b.d.l.	8	2
Houai Sai, Laos	alkalický bazalt	3720	6	191	89	b.d.l.	2	2
Sam Sai, Laos	alkalický bazalt	11098	5	189	172	b.d.l.	6	2
Chantaburi, Thajsko	alkalický bazalt	6125	18	186	279	16	11	2
Bo Phloi, Thajsko	alkalický bazalt	2187	15	139	126	b.d.l.	6	2
Jos Plateau, Nigérie	alkalický bazalt	8661	9	173	176	b.d.l.	19	2
Garba Tula, Keňa	syenit	9552	11	133	33	b.d.l.	2	2
Yogo Gulch, USA	lamprofyr	2851	147	36	184	45	12	2
Hajnáčka, Slovensko	xenolit syenitu v bazaltoidu	1546	16	42	509	<39	12	3
Hajnáčka, Slovensko	xenolit syenitu v bazaltoidu	1926	49	45	421	93	32	3
Hajnáčka, Slovensko	xenolit syenitu v bazaltoidu	1006	27	44	292	191	37	3
Gortva, Slovensko	xenolit syenitu v bazaltoidu	2714	61	82	1234	2	58	3
Hafafit-Nugrus, Egypt	desilikovaný pegmatit	4299	277	b.d.l.	701	7	1	4
Kašmír, Indie	desilikovaný pegmatit	1356	73	62	635	b.d.l.	11	2
Ilakaka, Madagaskar	granulit	757	63	65	255	b.d.l.	18	2
Ratnapura, Srí Lanka	metamorfované horniny	1199	115	74	264	27	20	2
Mogok, Myanmar	metamorfované horniny	2515	60	73	118	b.d.l.	9	2
Umba, Tanzanie	plumasit	2131	70	109	75	11	12	2
Mt. Ismail, Turecko	metamorfovaný bauxit	2705	12	-	12	1528	-	5
Revelstoke, Kanada	mramor	544	121	-	2218	753	204	6
Rio Mayo, Kolumbie	aluvia – pravděp. metamorfní	13745	227	92	422	36	110	2
Rio Mayo, Kolumbie	aluvia – pravděp. metamorfní	3397	43	48	60	47	18	2

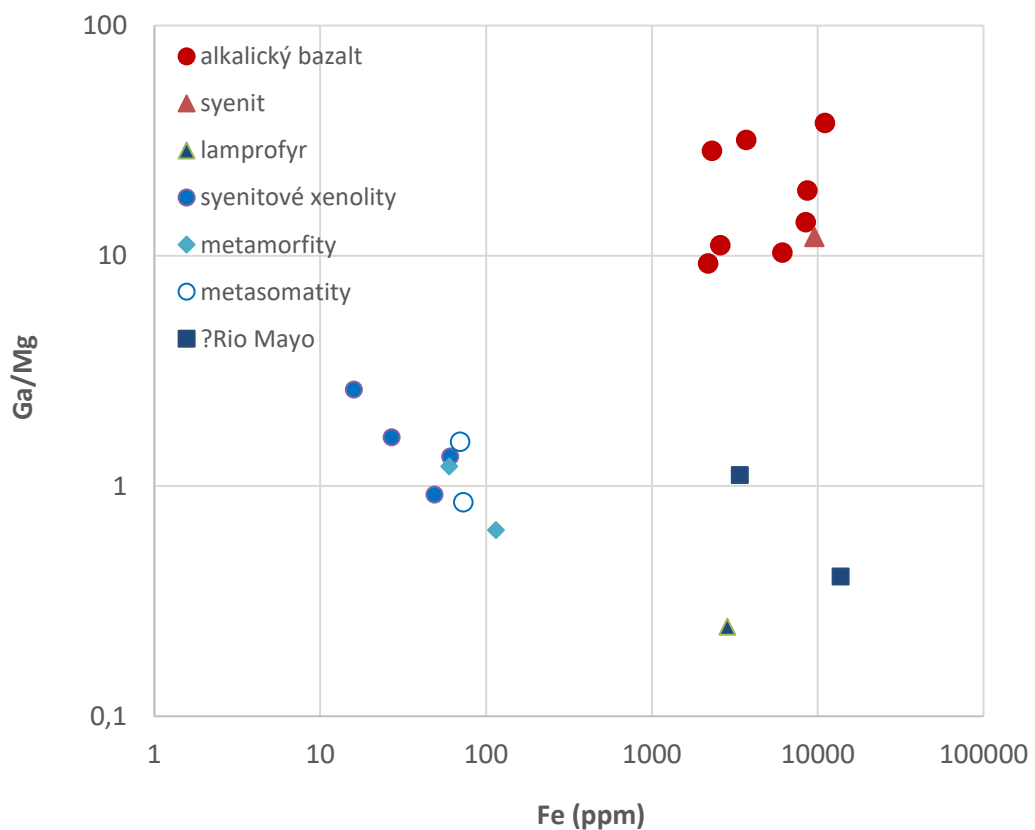
Reference: 1 – McGee (2005); 2 - Peucat et al. (2007); 3 - Uher et al. (2012); 4 - Mahmoud a Ali (2020); 5 - Aydogan a Moazzen (2012); 6 - Dzikowski et al. (2014).

Obsahy železa jsou v řádu stovek až tisícovek ppm a tyto vysoké obsahy jsou proměnlivé napříč různých typů výskytu. Tyto obsahy neodrážejí žádný typ výskytu. Obsahy Ga ukazují, že u magmatického typu výskytu je Ga obecně vyšší než pro výskyty typu metamorfovaného. Jinak to vypadá u obsahu hořčíku. Obsah Mg je v řádu desítek až stovek

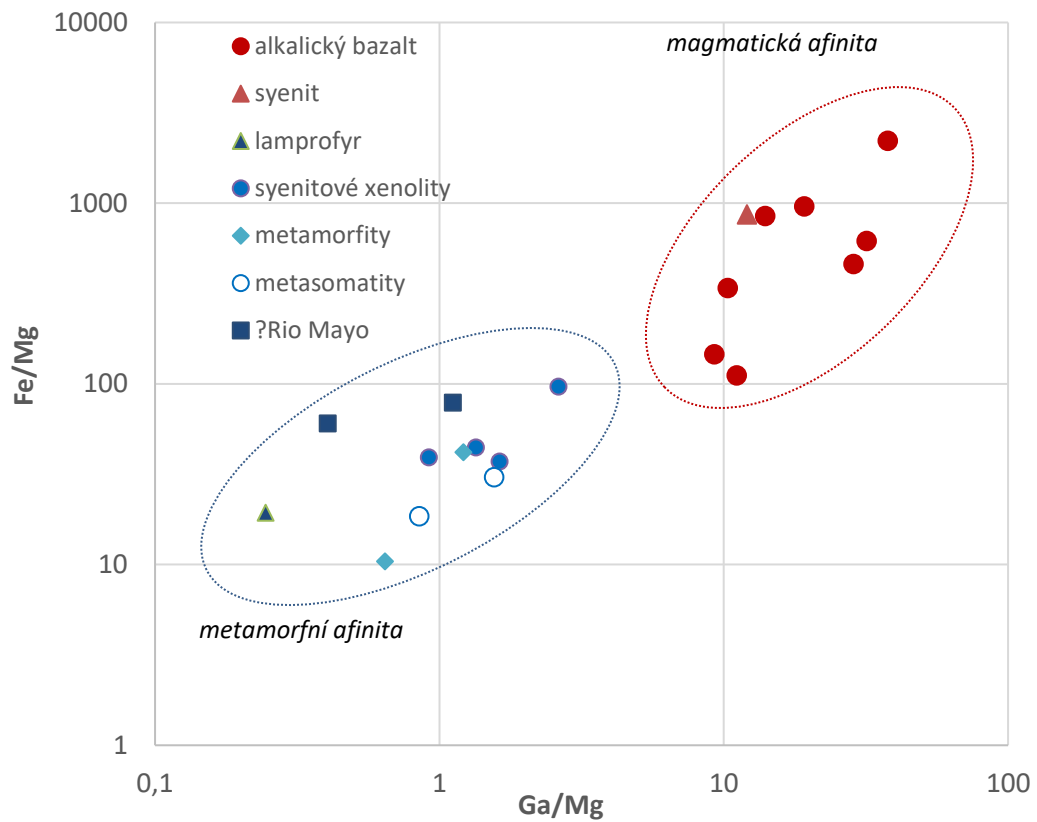
ppm a je také proměnlivý napříč různými typy výskytů. Obsahy Cr a V jsou nízké a často pod limitem detekce. Tyto obsahy také nekorelují s žádným typem výskytu.

Data také ukazují, že publikovaný poměr Ga/Mg vůči Fe (Peucat et al., 2005) dobře rozlišuje původ korundu (obr. 1). V získaných datech bylo pozorováno, že diskriminace původu korundu je možná také při porovnání poměru Ga/Mg s poměrem Fe/Mg (Obr. 2).

Složení korundu z alkalických bazaltů tvoří kompaktní shluk v diagramu poměru Ga/Mg vůči Fe/Mg, kdy jsou oba tyto poměry větší než 10 (Obr. 2). Do tohoto shluku zapadá i výskyt v syenitu a jako celek to lze považovat za magmatický původ. Naproti tomu ostatní výskyty mají nižší poměry Ga/Mg i Fe/Mg a lze je tak považovat za metamorfní původ (Peucat et al., 2005). K těmto výskytům zapadají překvapivě i lamprofyrové výskyty (např. Yogo Gulch) a promítají se sem i korundy ze syenitových xenolitů z lokality Hajnáčka. Nepřekvapivě sem zapadají i metasomatické výskyty (desilikované pegmatity a plumasity) a také aluviální výskyt Rio Mayo, což může podporovat jeho metamorfogenní původ (Peucat et al., 2007).



Obr. 1. Diagram Fe vůči Ga/Mg poměru v korundech různé geneze.



**Obr. 2.** Diagram Fe/Mg vůči poměru Ga/Mg v korundech různé geneze.

## 4 Metodika práce

### 4.1 Výběr vzorků

Bylo studováno šest vzorků modrého korundu z výskytu v Českém masivu i ze zahraničí (Tab. 2). Vzorky byly ochotně poskytnuty Mgr. Janem Hubalem v podobě valounků o velikosti v řádu milimetrů. Zrna byla zalita do epoxidové pryskyřice a byly z nich připraveny petrografické nábrusy, které byly studované elektronovou mikroskopií (*electron probe microanalyzer*, EPMA) s připojeným WDX spektrometrem.

Pro účely této práce byly vybrány vzorky modrého korundu z lokalit Jizerka (J-1 a J-2), Podsedice (P-1 a P-2), Třebenice (T-1) a Ilmenké hory (I-1).

**Tab. 2.** Seznam studovaných vzorků korundu.

Číslo	Lokalizace	Typ výskytu	Reference
I1	Ilmenké hory, Rusko	syenitový pegmatit	Sorokina et al., 2021
J1	Jizerka, Česká republika	aluviální - nejasný původ	Kotrlý et al., 1997
J2	Jizerka, Česká republika	aluviální - nejasný původ	Kotrlý et al., 1997
P1	Podsedice, Česká republika	aluviální - vazba patrně na alkalické bazaltoidy	Ulrych a Uher, 1999
P2	Podsedice, Česká republika	aluviální - vazba patrně na alkalické bazaltoidy	Ulrych a Uher, 1999
T1	Třebenice, Česká republika	aluviální - vazba patrně na alkalické bazaltoidy	Ulrych a Uher, 1999

### 4.2 Analytická metodologie

Studovány byly vzorky ve zpětně odražených elektronech (BSE), v katodové luminiscenci (CL) a byly prováděny kvantitativní bodové analýzy chemického složení za účelem charakterizace obsahu stopových prvků korundu a identifikace inkluzí. Použit byl elektronový mikroanalyzátor se Schottkyho katodou jako zdrojem elektronů (field emission gun, FEG) JXA-8530F výrobce Jeol za použitím akceleračního napětí 15 kV. Přístroj byl kalibrován za použití přírodních a syntetických standardů. Změřeny byly koncentrace prvků Fe, Ti, Cr, Ga, Al, Si a Mg. Průměrné hodnoty meze detekce byly přibližně 19 ppm pro Fe, 23 ppm pro Ti, 26 ppm pro Cr, 45 ppm pro Ga, 57 ppm pro Al, dále 14 ppm pro Si a 13 ppm pro Mg.



## 5 Výsledky

V českém masivu jsou dokumentovány korundy z několika oblastí a analyzovány byly vzorky safírů z oblasti Jizerky, Podsedice a Třebenice v Českém středohoří a z Ilmenských hor (Rusko).

Významným historickým nalezištěm safírů v Českém masivu je oblast Jizerské louky v Jizerských horách (Blumrich, 1925). Krystalický podklad je tvořen variským granitovým žulovým tělesem krkonoško-jizerského plutonu s pegmatitovými a aplitovými žilami. Štěrk s obsahem těžkých minerálů jsou zde překryté rašelinami na většině míst a původ safíru zde není objasněný. Nacházejí se zde v asociaci s ilmenity, zirkony, titanity, rubíny a spinely (Ulrych a Uher, 1999).

Oblast Třebenice a Podsedice Českého středohoří leží na krystalickém podkladu pokrytém svrchnokřídovými sedimenty. Tato oblast je charakteristická pro výskyt českého granátu v asociaci se serpentinity a vulkanickými brekciemi. Safír se zde nachází v asociaci s těžkými minerály jako je pyrop, zirkon a ilmenit (Ulrych a Uher, 1999).

Další známé výskyty korundu u nás se nacházejí v pegmatitech a metamorfovaných horninách v oblasti Pokojovic u Třebíče (Trnka a Houzar, 1993) a v pegmatitových tělesech v oblasti Dolní Bory. Tyto lokality se rozprostírají na krystalinickém podkladu moravského moldanubika.

Ilmenské hory spadají do Ilmenogorského alkalického komplexu na Uralu. V této oblasti s hojným alkalickým magmatismem se megakrysty modrých safírů nacházejí v syenitových pegmatitech (Sorokina et al., 2021).

### 5.1 Kvalitativní charakteristika

Studium vybraných vzorků korundu pomocí elektronové mikroskopie ukazuje, že jednotlivé výskyty korundu se výrazně odlišují vnitřní zonalitou i sadou inkluzí.

U vzorku I-1 z oblasti Ilmenských hor se objevují pouze inkluze zirkonu a není zde pozorován téměř žádný vzor v katodové luminiscenci (obr. 3-A). Vzorky J-1 a J-2 z oblasti Jizerky obsahují inkluze Nb-Mn-Fe a Nb-Th fází, kde obsah Th je až 30 %. U vzorku J-1 (obr. 3 -D) není pozorována žádná oscilační zonalita a je vidět jemné lamelování. Ve vzorku P-1 je pozorováno několik typů inkluzí (obr. 3-F). Zrno obsahuje inkluze drobných

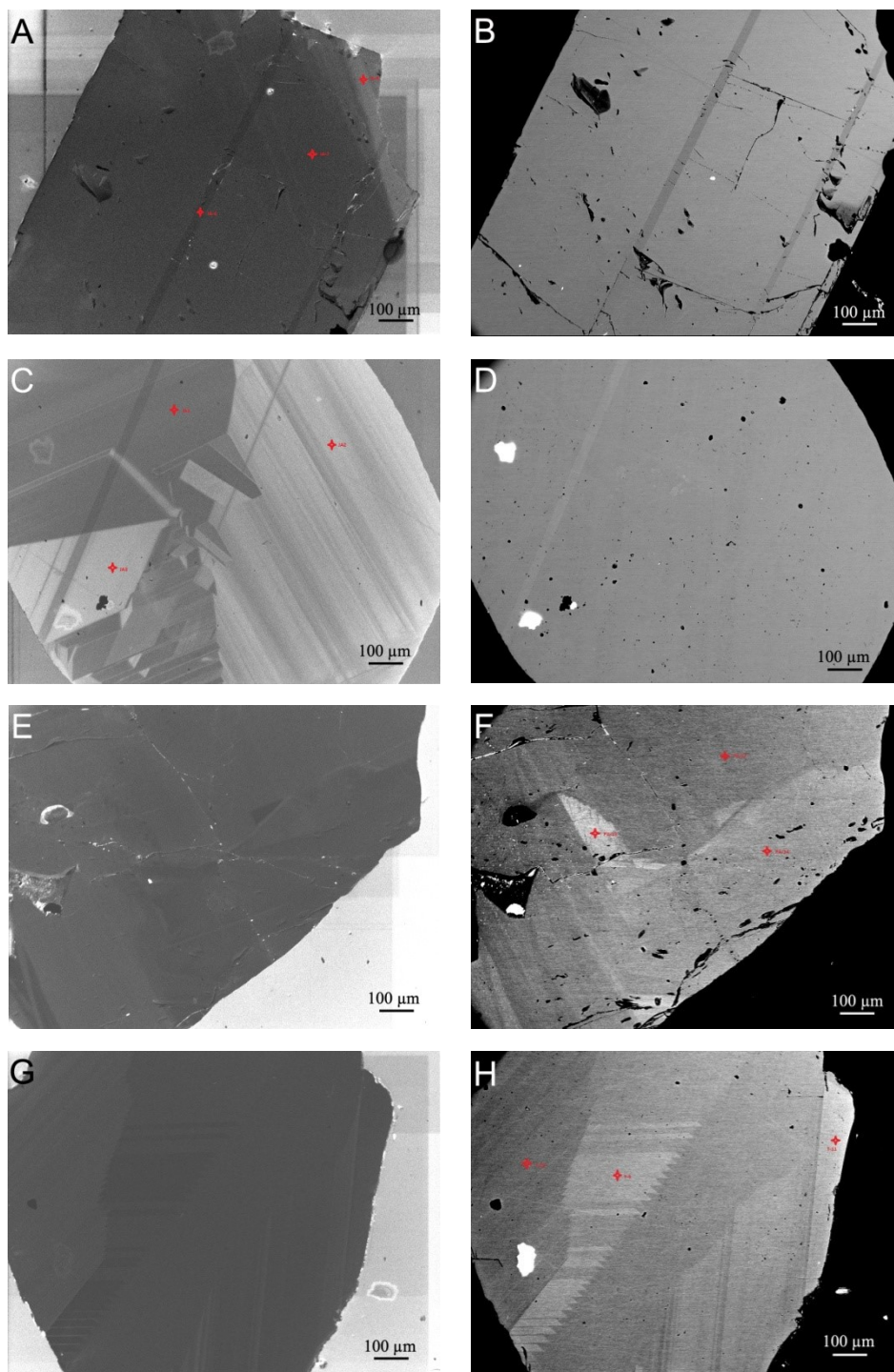
zrn neidentifikované Ca-Ti-Fe/Mg-Na fáze, větší kompozitní inkluze směsi karbonátů a jílových minerálů o rozměru desítek až stovek mikronů a obsahuje také spoustu drobných inkluzí vysoce hořčnatého ilmenitu a spinelu náhodně rozmístěných nebo srovnaných do linií. Na obr. 3-E je vidět poměrně slabý kontrast v katodové luminiscenci. Ve vzorku T-1 z Třebenic nejsou žádné inkluze (obr. 3-G, 3-H). V tomto vzorku je pozorován téměř podobný vzor zrna v katodové luminiscenci i ve zpětně odražených elektronech. Vzorky T-1 a P-1 mají oscilační zonalitu v BSE, zatímco J-1 ji má v CL a v BSE je bez zonality.

## 5.2 Stopově-prvkové složení

Měřené vzorky v Českém středohoří mají proměnlivé, ale generelně vyšší obsahy Ti v řádu stovek až tisíce ppm a vzorky oblasti Jizerka ukazují nízké a hodně proměnlivé obsahy Ti. Ilmenské vzorky ukazují obsah Ti nulový, ale jejich hodnoty Cr jsou poměrně vysoké. Železo je u všech vzorků proměnlivé a není tu žádný viditelný trend. Obsahy Ga jsou v řádu stovek ppm s výjimkou u jednoho vzorku, kde je Ga velmi vysoké. Hodnoty Si a Mg nic neukazují.

**Tab. 3.** Stopově-prvkové složení (ppm) studovaných vzorků korundu.

Vzorek	Číslo analýzy	Ti	Cr	Fe	Ga	Si	Mg	Poznámky
J-1	JA-1	0	0	3210	283	9	0	tmavá zóna (CL)
J-1	JA-2	60	14	3350	305	346	283	světlá lamela blízko okraje (CL)
J-1	JA-3	671	0	2861	268	19	0	světlá zóna blízko okraje zrna (CL)
J-2	JB-4	761	0	1850	164	0	0	tmavší zóna blíž ke středu zrna (CL)
J-2	JB-5	48	0	1834	216	19	0	světlá zóna blízko okraje zrna (CL)
I-1	IA-6	0	21	2962	253	9	0	tmavá lamela, střed zrna (CL)
I-1	IA-7	0	1266	2946	283	9	0	tmavší zóna blízko okraje zrna (CL)
I-1	IA-8	0	1279	2588	528	0	0	okraj zrna, světlejší lamela (CL)
T-1	T-9	563	0	13137	424	23	0	střed zrna, světlejší lamela (BSE)
T-1	T-10	791	0	9825	387	14	0	tmavší zóna blízko okraje zrna (BSE)
T-1	T-11	408	34	12196	469	640	0	okraj zrna, světlejší lamela (BSE)
P-1	PA-12	360	0	7074	268	0	0	tmavší zóna spíše k okraji zrna (BSE)
P-1	PA-13	1702	14	9203	290	33	6	střed zrna, světlejší lamela (BSE)
P-1	PA-14	1127	0	8659	2440	14	0	světlejší zóna blízko okraje zrna (BSE)
P-2	PB-15	1457	27	12048	327	33	0	světlejší zóna blízko okraje zrna (BSE)
P-2	PB-16	2865	0	10781	238	5	0	tmavší zóna blízko okraje zrna (BSE)
P-2	PB-17	3896	21	13168	245	9	0	světlejší zóna blízko okraje zrna (BSE)
P-2	PB-18	2122	0	13712	245	19	0	světlejší lamela, okraj zrna (BSE)
P-2	PB-19	72	1006	6351	245	28	0	tmavá zóna blízko okraje zrna (BSE)



**Obr. 3.** BSE (B, D, F, H) a CL (A, C, E, G) fotografie studovaných vzorků. Vzorky I-1 (A, B), J-1 (C, D), P-1 (E, F), T-1 (G, H). Červené body značí místa mikrosondových analýz.

## 6 Diskuze

Obsahy stopových prvků lze použít k odhadu geneze (McGee, 2005; Peucat et al., 2007; Aydoğan a Moazzen, 2012; Uher et al., 2012; Dzikowski et al., 2014; Mahmoud a Ali, 2020). Užitečný se jeví poměr Ga/Mg ve srovnání s Fe nebo případně poměr Ga/Mg vůči Fe/Mg (Obr. 1, 2).

Ve studovaných vzorcích z Českého masivu a z Ilmenských hor mikrosondová analýza ve většině případů nestačila na stanovení věrohodných koncentrací stopových prvků potřebných k determinaci původu a to zejména u prvků Ga, Mg, což poukazuje na budoucí potřebu podrobnější analýzy pomocí laserové ablace (LA-ICP-MS). Nicméně u vzorku J-1 (Jizerka) a P-1 (Podsedice, České středohoří) byly stanoveny koncentrace Ga (305 ppm, resp. 290 ppm) i Mg (283 ppm, resp. 6 ppm). Tyto hodnoty umožňují alespoň hrubý odhad poměru Ga/Mg a Fe/Mg. Poměr Ga/Mg vychází ~1 a ~50 pro vzorky J-1 a P-1, přičemž poměr Fe/Mg nabývá hodnot ~10 a ~1500 při obsazích Fe zhruba 3300 ppm a 9200 ppm.

Zatímco vysoký absolutní obsah Fe není diagnostický pro žádný typ výskytu, tak relativně nízká hodnota poměru Ga/Mg i Fe/Mg pro vzorek J-1 (Jizerka) indikuje spíše metamorfní původ tohoto korundu (Obr. 2). Naproti tomu, vysoký poměr Ga/Mg i Fe/Mg u vzorku P-1 (Podsedice), představuje silnou indikaci pro magmatický původ, jenž je v souladu s jeho výskytem v rámci významné Kenozoické vulkanické provincie vázané na počínající etapu kontinentálního riftingu, jakou představuje vulkanismus Českého středohoří.

Mimo vzorky z Českého masivu je zajímavé, že vzorek ze syenitového pegmatitu (I-1) má nulové obsahy Ti a relativně vysoké obsahy Cr, které jsou běžně typické pro růžové zbarvené korundy. Jeho nulový obsah Ti je anomální v kontextu ostatních studovaných světových výskytů (Tab. 1).

## 7 Závěr

Korund představuje relativně méně hojný akcesorický minerál vznikající v řadě typů magmatických, metamorfovaných, i metasomatických hornin a vyskytující se často druhotně v aluviálních uloženinách, odkud bývá získáván pro jeho gemologický význam. Genezi korundu ovlivňují obsahy stopových prvků (např. Ga, Mg, Fe), jejichž hodnoty a poměry pak mohou být zpětně využity k jejímu určení.

V této práci je provedena rešerše publikovaných stopově-prvkových dat z řady výskytů ve světě. V kontextu těchto dat je proveden pokus o interpretaci elektrotonovou mikrosoudou (EPMA) nově naměřených stopově-prvkových dat z několika historických i současných výskytů korundů z Českého masivu (lokality Jizerka, Podsedice, Třebenice).

Naměřená data předběžně indikují odlišnou genezi korundu v Českém středohoří a na lokalitě Jizerka. Zatímco pro modré korundy z Podsedic data ukazují relativně vysoké poměry koncentrací Ga/Mg a Fe/Mg na spíše magmatický původ, tak na lokalitě Jizerka je tomu naopak a nízké hodnoty obou poměrů indikují spíše původ metamorfní.

Získané interpretace je třeba nicméně chápat jako předběžné; jejich spolehlivější vymezení by vyžadovalo přesnější měření obsahu stopových prvků např. pomocí laserové ablace (LA-ICP-MS).

## 8 Reference

- Aydogan M. S., Moazzen M. (2012). Origin and Metamorphism of Corundum-Rich Metabauxites at Mt. Ismail in the Southern Menderes Massif, SW Turkey. *Resource Geology* 62, 243-262.
- Baldwin L. C., Tomaschek F., Ballhaus C., Gerdes A., Fonseca R. O. C., Wirth R., Geisler T., Nagel T. (2017). Petrogenesis of alkaline basalt-hosted sapphire megacrysts. Petrological and geochemical investigations of in situ sapphire occurrences from the Siebengebirge Volcanic Field, Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 172, 43.
- Blumrich J. (1925). Heimatkunde des Bezirkes Friedland in Bohmen. Teil I. Anhang. Die Iserwiefie. 140-152. Verlag Friedlander Lehrervereines, Friedland.
- Dzikowski T. J., Cempírek J., Groat L. A., Dipple G. M., Guiliani G. (2014). Origin of gem corundum in calcite marble: The Revelstoke occurrence in the Canadian Cordillera of British Columbia. *Lithos* 281-297.
- Coenraads R. R. (1990). Key areas for alluvial diamond and sapphire exploration in the New England gem fields, New South Wales, Australia. *Economic Geology* 85, 1186-1207.
- Garnier V., Ohnenstetter D., Giuliani G., Fallick A., Phan Trong T., Hoàng Quang V., Pham Van L., Schwarz D. (2005). Basalt petrology, zircon ages and sapphire genesis from Dak Nong, southern Vietnam. *Mineralogical Magazine* 69, 21-38.
- Giuliani G., Fallick A., Rakotondrazafy M. *et al.* (2007). Oxygen isotope systematics of gem corundum deposits in Madagascar: relevance for their geological origin. *Mineralium Deposita* 42, 251.
- Giuliani G., Fallick A., Ohnestetter D., Pegere G. (2009). Oxygen isotopes composition of sapphires from the French Massif Central: implications for the origin of gem corundum in basaltic fields. *Mineralium Deposita* 44, 221-231.
- Giuliani G., Groat L. A. (2019). Geology of corundum and Esmerald gem deposits: a review. *Gems & Gemology* 55, 464–489.
- Guo J., O'Reilly S. Y., Griffin W. L. (1996). Corundum from basaltic terrains: A mineral inclusion approach to the enigma. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 122, 368-386.

- Karmakar S., Mukherjee S., Sanyal S., Sengupta P. (2017). Origin of peraluminous minerals (corundum, spinel, and sapphirine) in a highly calcic anorthosite from the Sittampundi Layered Complex, Tamil Nadu, India. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 172, 67.
- Kotrlý M., Malíková P., Holub F. X. (1997). Malá Jizerská louka, klasické naleziště drahokamové asociace. *Bulletin mineralogicko-petrografického oddělení Národního muzea v Praze* 4-5, 25-40.
- Levinson A. A., Cook F. A. (1994). Gem corundum in alkali basalt: origin and occurrence. *Gems & Gemology* 30, 253-262.
- Mahmoud S. A. E. A., Ali H. H. (2020). Geology and genesis of vein-type corundum deposits in the Hafafit-Nugrus area, South Eastern Desert, Egypt. *Geologos* 26, 181-197.
- McGee B. M. (2005). Characteristics and origin of the Weldborough sapphire, NE Tasmania. (Unpublished BSc thesis): University of Tasmania, School of Earth Science, Hobart, Australia.
- Oakes G. M., Barron L. M., Lishmund S. R. (1996). Alkali basalts and associated volcanoclastic rocks as a source of sapphire in Eastern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* 43, 289-298.
- Palke A. C., Renfro N. D., Berg R. B. (2016). Origin of sapphires from a lamprophyre dike at Yogo Gulch, Montana, USA: clues from their melt inclusions. *Lithos* 260, 339–344.
- Palke A. C., Renfro N. D., Berg R., B. (2017). Melt inclusions in alluvial sapphires from Montana, USA: formativ sapphires as a restitic component of lower crustal melting? *Lithos* 43-53, 278-281.
- Peucat J. J., Ruffault E., et al. (2005). "A new geochemici tool to separate basaltic from metamorphic blue sapphires." *Goldschmidt Conference Abstracts* A287.
- Peucat J. J., Ruffault P., Fritsch E., Bouhnik-Le Coz M., Simonet C., Lasnier B. (2007). Ga/Mg ratio as new geochemical tool to differentiate magmatic from metamorphic blue sapphire. *Lithos* 98, 261-274.
- Rose R. L. (1957). Andalusite- and corundum-bearing pegmatites in Yosemite National Park, California. *The American Mineralogist* 42.

- Simonet C., Paquette J. L., Pin C., Lasnier B., Fritsch E., (2004). The Dusi (Garba Tula) sapphire deposit, central Kenya—a unique Pan-African corundum-bearing monzonite. *Journal of African Earth Sciences* 38, 401-410.
- Sorokina E. S., Botcharnikov R. S., Kostitsyn Z. A., Rösel D., Häger T., Rassomakhin M. A., Kononkova N. N., Somsikova A. V., Berndt J., Ludwig T., Medvedeva E. V., Hofmeister W. (2021). Sapphire-bearing magmatic rock strace the boundary between paleocontinents: A case study of Ilmenogorsky alkalit komplex, Uralian collision zone of Russia. *Gondwana Research* 92, 239-252.
- Sutherland F. L., Hoskin P. O. W., Fanning C. M., Coenraads R. R. (1998). Models of corundum origin from alkali basaltic terrains: A reappraisal. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 133, 356-372.
- Sutherland F. L. Sutherland, J.M. Duroc-Danner, S. Meffre (2008). Age and origin of gem corundum and zircon megacrysts from the Mercaderes–Rio Mayo area, South-west Colombia, South America. *Ore Geology Reviews* 34, 155-168.
- Trnka M., Houzar S. (1993). Corundum-bearing pegmatite from Pokojovice near Třebíč, Czech Republic. *Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae* 78, 3-12.
- Uher P., Giuliani G., Szakall S., Fallick A., Strunga V., Vaculovic T., Ozdin D., Greganova M. (2012). Sapphires related to alkali basalts from the Cerova Highlands, Western Carpathians (southern Slovakia): composition and origin. *Geologica Carpathica* 63, 71-82.
- Ulrych J., Uher P. (1999). Low-hafnium zircon from alluvial and colluvial placers of northern Bohemia: composition and possible sources. *Geologia Sudetica* 32, 139-146.