

1 ÚVOD

Slídy představují širokou skupinu minerálů vyskytujících se ve všech možných typech hornin vyvřelých přes metamorfované až k sedimentárním. Řadíme je mezi alumosilikáty s vrstevnatou krystalovou strukturou, blízkce příbuzné s jílovými minerály, chlority, serpentinu či mastkem. Slídy tvoří dokonale štěpné lupínky, šupínky a tabulky či jemnozrnné, celistvé a lupenité agregáty. Mohou tvořit i sloupečkovité krystaly. Tabulky a sloupečky slíd mívají díky pseudohexagonální symetrii šestiboký tvar (průřez). Slídy bývají průhledné, průsvitné až neprůhledné; na štěpných plochách jsou perleťově lesklé. Lupínky slíd bývají mikroskopicky drobné, popřípadě dosahují velikosti řádu prvních milimetrů, na některých výskytech pegmatitů ovšem mohou krystaly slíd, konkrétně muskovitu a biotitu, dosahovat i velikosti až několika metrů. Mezi nejvýznamnější slídy patří muskovit, biotit, illit a glaukonit.

V některých vulkanitech Českého Středohoří jsou slídy celkem běžným minerálem. Mezi mnou studovanými lokalitami je jedna celkem známá lokalita biotitu z Českého Středohoří – Paškapole u Bořislavi. Biotity jak z této, tak z ostatních lokalit, tvoří dobře omezené vyrostlice (až 4 cm) v okolní vulkanické matrix. Z dalších velmi známých českých lokalit můžeme zmínit lokalitu Vlčí hora u Černošína, kde se nacházejí biotity spolu s estetickými ukázkami amfibolu a pyroxenu.

2 SLÍDY: TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Klasifikace slíd

Mezinárodní mineralogickou asociací schválené klasifikační schéma, podle kterého by měly být stanovovány názvy jednotlivých slíd jako výsledek dlouhodobé činnosti Podkomise pro slídy („Mica Sub-committee“) Komise pro nové minerály, nomenklaturu a klasifikaci („Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification“) uveřejnili Rieder et al. (1998). Klasifikace je založena na chemickém složení klasifikovaných slíd a vychází z filozofie definovat ideální stechiometrické koncové členy. Názvy těchto ideálních členů je možno dále zpřesnit použitím adjektivních modifikátorů resp. přípon.

Grafickou klasifikaci, která je v souladu s výše uvedeným schématem, a odráží chemismus oktaedricky koordinovaných kationtů, nabízí práce Tischendorfa et al. (2007) založená na základě chemických parametrů definovaných jako $mgli = (Mg - Li)$ [v jednotkách a.p.f.u.] a $feal = (Fe^{tot} + Mn + Ti - {}^{VI}Al)$ [v jednotkách a.p.f.u.]. Tyto parametry jsou pak vynášeny do standardních ortogonálních diagramů určených uvedenými chemickými parametry. Tischendorfovův diagram je přitom určen nejen pro běžné druhy di- a trioktaedrických draselných slíd, ale může být aplikován i na sodné, vápenaté a barnaté slídy a s určitými omezeními i na některé méně běžné druhy.

2.1.1 Krystalochemický vzorec

Krystalochemický (také empirický) vzorec minerálu by měl být v ideálním případě stanovován na základě chemických dat, rozměrů základní buňky a hustoty. Měření hustoty minerálů je za tímto účelem ale používáno velmi zřídka v důsledku problémů při jejím stanovování (nepřesnosti měření, nehomogenita vzorků, zonalita, atd.). Pro přepočítání empirických vzorců slíd z analytických tak Riedera et al. (1998) doporučují normalizaci na :

- 1) 12 atomů O + F, pokud je přesně stanoven obsah vody nebo
- 2) 22 nábojů kationtů, pokud voda stanovena není anebo
- 3) $22 + z$ pozitivních nábojů, kde z je množství trojmocného železa, pokud není stanoven obsah vody a navíc je možné předpokládat, že ve slídě došlo k deprotonaci aniontové skupiny v důsledku oxidace železa.

2.1.2 Koncové členy

Koncové členy jsou definovány výhradně na základě obsazení aniontové pozice *A* obecného vzorce aniontem, který v přírodě bývá v této poloze nejběžnější. Pokud v této pozici dominuje jiný aniont jméno příslušného koncového členu se označuje příslušnými předponami: ‘fluoro’ (např. u muskovitu), ‘hydroxy’ (např. u polyolithionitu) nebo ‘oxy’ (např. u annitu). Odchytky chemického složení od ideálních koncových členů mohou být vyjádřeny pomocí adjektivních modifikátorů. Pokud se v minerálu vyskytne prvek, který se liší obsahem od odpovídajícího koncového členu a obsazuje danou pozici ve vzorci v rozmezí od 10 do 50%, je možné před samotný název koncového členu použít přídavné jméno dle daného prvku (titaničitý-, barnatý, rubidný, atd). Při nižších než zmíněných koncentracích, je možné přidat spojení např. „rubidium obsahující...“. Je nutné podotknout, že používání přídavných jmen a slovních spojení není povinné, slouží pouze k lepší charakteristice daného koncového členu. Pokud byl u daného minerálu určen polytyp, je možné za název minerálu připojit příslušný symbol (např. muskovit-3*T*) viz Rieder et al. (1998).

2.2 Stopové prvky a prvky vzácných zemin

2.2.1 Stopové prvky

Stopové prvky jsou definovány jako prvky, jejichž koncentrace jsou nižší než 0,1 wt.%. Protože jejich množství nedosahuje vysokých hodnot, nevytváří tyto prvky mnoho vlastních minerálních fází, ale spíše vstupují na základě svého náboje a iontového poloměru do struktur minerálů existujících.

Komplexní krystalová struktura trioktaedrických slíd umožňuje pojmout do své struktury celou škálu prvků různých iontových poloměrů a rozdílných nábojů pomocí izomorfních substitucí. Mnoho z těchto prvků se však objevuje ve velmi malých koncentracích dosahujících jednotek či desítek ppm. Na druhé straně prvky jako Ti, F, Li, Rb, Cs, Ba, Mn a Zn však mohou dosahovat hodnot několika hm.% až 20 hm.%. Slídy mohou být vhodným indikátorem fyzikálně-chemického prostředí, ve kterém vznikly a také se dají využít ke zjišťování obsahů kovů jejich hostitelské horniny (Tischendorf et al. 2001).

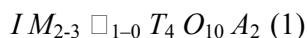
2.2.2 Prvky vzácných zemin

Obsah Ca jako typického představitele středně velkých kationtů, mezi které patří i REE, bývá v běžných pravých slídách nízký. To je způsobeno faktem, že dostupné strukturální polohy ve slídách umožňují vstup jen velmi omezeného množství prvků s podobným iontovým poloměrem. Biotity magmatických hornin tedy nebývají vhodnými nositeli REE a jejich obsahy jsou ve srovnání s horninovými analýzami velmi malé. REE ve slídách tím pádem nejsou ani vhodné k určování podmínek vzniku hornin. Další problém vyhodnocování výsledků může představovat nadhodnocení obsahu těchto prvků v důsledku kontaminace inkluzemi REE bohatých fází jako jsou apatit nebo zirkon (Speer 1984 a Fleet 2004).

2.3 Struktura slíd

2.3.1 Struktura

Skupina slíd se řadí spolu se skupinou chloritu, kaolinitu-serpentinu, mastku-pyrofylitu a jílovými minerály mezi fylosilikáty. Struktura slíd je tvořena sítí oktaedrů (O), která je vložena mezi dvě sítě tetraedrické (T), čímž vytváří vrstvu T-O-T neboli 2:1 (obr. 1.). Tyto 2:1 sítě vytváří záporně nabitě vrstvy, které jsou od sebe oddělené kladně nabitým mezivrstvím (I), které je složené z velkých nehydratovaných kationů a vytváří spolu s vrstvami oktaedrů a tetraedrů periodicky se opakující sled ...I – T – O – T – I – T – O – T... (Burzo 2007). Každá tetraedrická vrstva je tvořena jednotkou T_2O_5 (T je zde tetraedrický kationt), v každé vrstvě jsou tetraedry navzájem spojeny pomocí bazálních kyslíků a vytváří tak „hexagonální“ strukturu. Čtvrtý, vrcholový (apikální), atom kyslíku směřuje kolmo k vrstvě a je sdílen s vrstvou oktaedrů. Oktaedry tvoří středový kationt (M), který je obklopen atomy kyslíků sdílenými s tetraedry a nesdílenými anionty (A), které leží v centrech šestiramenných prstenců, tvořených tetraedry. Koordináční číslo mezivrstevních kationů je 12 a náboj jimi nesený by neměl být nižší než 0,6 na vzorcovou jednotku. Obecně lze chemický vzorec slíd vyjádřit jako (Rieder et al. 1998):



kde:

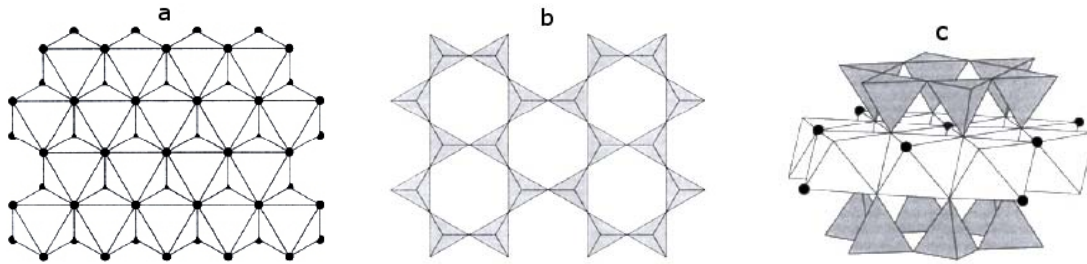
I je obsazováno: Cs, K, Na, NH₄, Rb, Ba, Ca,

M je obsazováno: Li, Fe (dvoj- nebo trojmocné), Mg, Mn (dvoj- nebo trojmocné), Zn, Al, Cr, V, Ti,

□ představuje vakanci,

T je obsazováno: Be, Al, B, Fe (trojmocné), Si,

A je obsazováno: Cl, F, OH, O (u oxyslíd), S.



Obr. 1. Schematické znázornění trioktaedrické sítě (a) a tetraedrické sítě (b).

Spojením těchto dvou sítí vzniká vrstva T-O-T (c).

Počet vzorcových jednotek může být proměnlivý v závislosti na struktuře, ale u základního 1M polytypu je $Z = 2$. Dle mezivrstevního kationtu se dělí slídy na pravé (pokud $\geq 50\%$ mezivrstevních kationů je jednomocných) a křehké (pokud $> 50\%$ mezivrstevních kationů je dvojmocných). Tyto dvě skupiny se dále dělí na di- a trioktaedrické. Nejmenší strukturální jednotka obsahuje tři oktaedry. Pokud jsou všechny tři pozice oktaedrů obsazeny kationty, nazývá se struktura trioktaedrická. Pokud jsou jen dvě pozice oktaedrů obsazeny a třetí pozice je prázdná, nebo-li vakantní, patří slída mezi dioktaedrické. V praxi nejsou žádné slídy striktně dvou- nebo tří-kationtové, ale hodnota 2,5 je pomyslná dělicí hranice mezi nimi (Bailey 1987). Oktaedricky koordinované kationy obsazují tři krystalograficky neekvivalentní pozice nebo u slíd s prostorovou grupou $C 2/m$ pouze pozice dvě (Rieder et al. 1998).

2.3.2 Polytypismus

Polytypismus vzniká rozdílným vzájemným kladem oktaedrických vrstev a rotováním přilehlých tetraedrických vrstev $n \times 60^\circ$ ($0 \leq n \leq 5$) podél osy *c*. Polytypy se rozlišují na homogenní, které rotují vždy o stejný úhel, značí se: 1M, 2M₁, 3T, 2M₂, 2O a 6H. Ostatní polytypy se nazývají nehomogenní. Polytypy se dále dělí do tří skupin v závislosti na geometrické podobnosti vrstevních párů:

- 1) podskupina A polytypů – přiléhající vrstvy rotují $2n \times 60^\circ$
- 2) podskupina B polytypů – přiléhající vrstvy rotují $(2n + 1) \times 60^\circ$
- 3) podskupina smíšených rotací podle 1) a 2).

Valná většina existujících slíd náleží polytypům podskupiny A (Nespolo 2001; Bailey 1987).

3 GEOLOGIE

3.1 Geologie Českého středohoří

Terciární vulkanismus v České republice se vyvinul jako reakce na horotvorné procesy alpského vrásnění alpsko-karpatské oblasti (Chlupáč et al., 2002; Wilson a Downes, 1991). Následkem těchto procesů byly v SZ části Českého masivu vytvořeny tzv. saxonské zlomy a zlomová pásma, která predisponovala výstupy magmat ze svrchního zemského pláště k povrchu. Zlomové pásmo tvořící tzv. oherský rift, náleží hlavnímu kenozoickému riftovému systému Evropy a tvoří hercynské předpolí alpských horotvorných procesů (Cajz et al., 1999). V oherském riftu vymezujeme dvě hlavní vulkanická centra: Doupovské hory a České středohoří (Chlupáč et al., 2002). Na našem území se však kromě výše zmíněných jednotek nachází další neméně důležitá centra jako je labská tektono-vulkanická zóna, lužická porucha atd. a dále pak samostatné vulkány či menší vulkanická centra, která je možné vysledovat nejen na území Čech, ale i Moravy a Slezska (Chlupáč et al., 2002).

Vulkanický komplex Českého středohoří je na SZ omezen předpokládaným krušnohorským a na JV litoměřickým zlomem, podél kterého vznikaly první projevy sopečné činnosti v podobě silně explozivních vulkánů následované plošnými efuzemi bazanitů a lávovými proudy z lávových jezer. Následná vulkanická fáze je charakterizována výlevy trachybazaltických vulkanitů, nahromaděním vulkanoklastik a tufů a intruzemi bazaltických a intermediálních hornin i kyselých subvulkanitů. Poslední fází sopečné činnosti byly intruze olivínem bohatších hornin (např. nefelinické bazanity) v miocénních sedimentech. Dříve velmi rozsáhlý vulkanosedimentární komplex byl formován erozními činiteli až do dnešní podoby, kdy jsou zachovány pouze relikty představované výplněmi přívodních drah a obnažených podpovrchových těles (Chlupáč et al., 2002; Ulrych et al. 1998)

Na rozmístění jednotlivých typů hornin Českého středohoří je možné nahlížet dvěma způsoby. V plošném rozmístění vulkanitů můžeme pozorovat generelní soustředění kyselejších členů do centrální části dané oblasti, zatímco bazičtější členy jsou uloženy spíše v okrajových částech riftu nebo i mimo hlavní vulkanická centra (Chlupáč et al., 2002). Dle uložení ve stratigrafickém sledu bývají horniny rozdělovány do čtyř základních skupin (Cajz et al., 1998 a 1999):

1. Bazaltické lávové proudy spadající do Spodní formace byly silně ovlivněny vodním prostředím. Spolu s nimi se zde vyskytují mocné polohy vulkanoklastik převážně

hyaloklastick a časté jsou i vložky nevulkanických sedimentů jako jsou písky, vápence a organický materiál (uhelné sloje, diatomity). Tyto produkty vulkanismu odpovídají první fázi riftového vývoje Českého středohoří. Typické horniny této formace jsou reprezentovány bazalty bohatými olivínem a méně olivinickými nefelinity. Svým složením odpovídají nediferenciovaným produktům svrchního pláště s vysokými obsahy Mg a nekompatibilních prvků (Cr, Ni, Co, Sc). Stáří těchto hornin se odhaduje na 36 – 26 Ma.

2. Svrchní formaci představují povrchové výlevy vysoce viskózních láv s balvanitou texturou doprovázené hojným pyroklastickým materiálem tvořící tak těleso stratovulkánu. Gravitačními pohyby byla pyroklastika často redeponována do oblastí okolních jezer v okolí vulkánu. Horniny jsou představované převážně sériemi tefritů, dále pak trachybazalty, alkalickými bazalty a bazaltickými trachyandezity, obecně jsou chudé na obsahy olivínu a obsahují vysoká množství Mg a nízká množství nekompatibilních prvků. Tato formace vykazuje znaky hlavní fáze riftové geneze a její stáří je odhadováno na 31 – 25 Ma.

3. Nejsvrchnější formace je tvořena samostatnými lávovými proudy olivínem bohatých bazaltů. Jejich složení odpovídá přechodu mezi složením hornin Spodní formace a intruzí spodního Miocénu (popsáno níže) s vysokými hodnotami Mg a nekompatibilních prvků. Stáří této formace se pohybuje okolo 25 Ma.

4. Skupina olivínem bohatých bazanitových intruzí spodního miocénu pronikla do uhlonosných pánevních sedimentů Oherského riftu ve formě ložních a pravých žil, bez povrchových projevů. Tato formace se vyznačuje nejprimitivnějším složením vulkanických produktů a její stáří se pohybuje v rozmezí 13 – 13,5 Ma.

3.2 Lokality

1. Kočičí vršek – drobná intruze olivinického čediče v křídových slínovcích, v poli jižně u silnice z obce Milešov do obce Páleč, přibližně 1 km jihozápadně od Milešova

2. Dobkovičky – výchoz hyaloklastitové brekcie v zářezu lomové silnice do horní části kamenolomu Dobkovičky

3. Horákův mlýn – okrajová a silně navětralá partie intruze olivinické čedičové horniny v cenomanských kvádrových pískovcích, v zářezu železniční trati Lovosice-Teplice, sv. nad budovou bývalého Horákova mlýna, východně od obce Velemín

4. Humenský vrch – vrch (kóta 245,8 m n.m.) východně u obce Sirejovice, 4 km jihovýchodně od Lovosic, bývalým lomem vytěžená intruze čedičové horniny v subvulkanické čedičové brekcii, vzorky biotitu jsou z brekcie

5. Žim – výchozy silně alterované brekciovitě čedičové horniny v zářezu staré polní cesty asi 800 m vjv. od obce

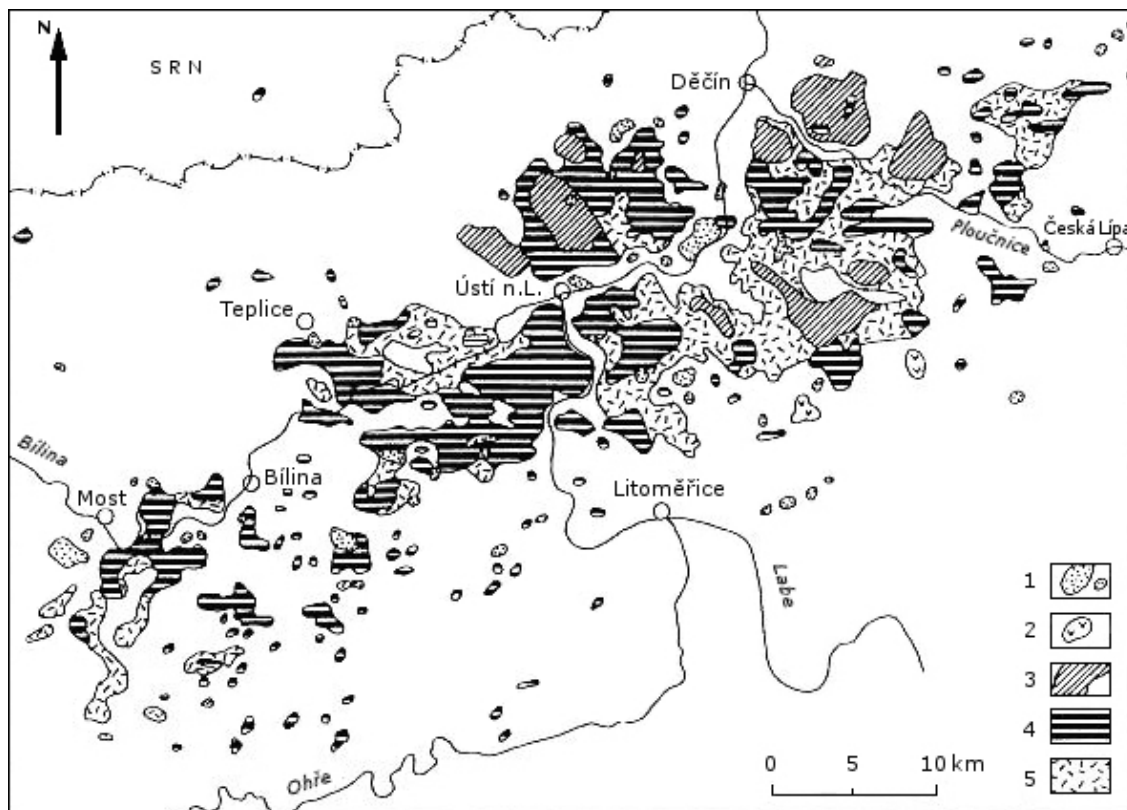
6. Paškapole – klasická lokalita augitu, těleso silně alterované bazaltoidní lávy (leucitického bazanitu) v zářezu státní silnice E55 v úseku Velemín - Bořislav, v nadmořské výšce 430 až 440 m, přibližně 1,8 km jv. od obce Bořislav

7. Bílinka – intruze olivinické čedičové horniny v čedičové brekcii, bezejmenný vrch (kóta 277 m n.m.) jihovýchodně pod obcí, pozůstatek bývalého příležitostného lůmku v čedičové hornině, uprostřed jižního svahu vrchu

8., 9. Roztoky – jemno až středně zrnný klinopyroxen-biotitický monzodiorit roztockého vulkanického komplexu

Označení vzorků v následujícím textu včetně identifikace výsledků analýz v tabulkách nebo obrázcích odpovídá výše uvedeným pořadovým číslům jednotlivých lokalit.

Výše zmíněné lokality včetně Roztockého vulkanického centra náleží podle Štencla a Vávry (2007) a Cajze et al.(2004) k nejstarší fázi vulkanismu Českého středohoří tzv. ústeckému souvrství, které je reprezentováno lávami olivínem bohatých bazaltoidů, lávami bazanitovými a jejich pyroklastiky, které odpovídají nediferenciovaným primitivním produktům svrchního pláště. Zjednodušený pohled na geologickou stavbu zkoumané oblasti nabízí obr. 2.



Obr. 2. Schématická mapa vulkanického komplexu Českého středohoří – Vysvětlivky: 1 – trachytové intruze, 2 – trachybazaltové intruze, 3 – svrchní formace, trachybazaltová pyroklastika a lávy, 4 – basanitové lávy a intruze spodní formace, 5 – bazaltová vulkanoklastika spodní formace. Podle Cajze et al. (1999).

3.3 Zmínky o slídách z předchozích studií

Biotity z některých těchto lokalit byly zmiňovány již v některých dřívějších pracích Shrbeného (1968), Ulrycha (1991) a Mihaljeviče (1993), který studoval ultramafické bezolivínové uzavřeniny (amfibol – pyroxen - flogopit) z jedné shodné a ostatních blízkých lokalit. Ulrych et al. (1991) popisuje flogopit s vysokým obsahem titanu z žilné vulkanické horniny lokality Vesec u Českého Dubu. Dále zmiňuje megakrysty Ti-biotitu z Dobkovic a biotit z nízkoteplotní horniny z Roztok. Ze shodné lokality Humenský vrch popisuje z vulkanické brekcie fenokrysty Ti-flogopitu o téměř shodném chemickém složení, který byl datován K-Ar metodou na stáří 42 mil. let (Ulrych et. al 1991). Další zmíněnou shodnou lokalitou je Paškapole, kde se nalézají krystaly flogopitů společně s augity a amfiboly.

4 METODIKA

4.1 Rentgenová prášková difrakce na odraz

Prášková rentgen-difrakční data v Bragg-Brentanově uspořádání na odraz byla pořízena s použitím difraktometru Philips X'Pert MPD s vertikálním theta-2theta goniometrem o poloměru 173 mm. Bylo použito $\text{CoK}\alpha$ záření (napětí 40kV, proud 35 mA). Divergence svazku byla vymezena fixními Sollerovými clonami a šířku svazku určovaly fixní štěrbinové (divergenční a protirozptylová štěrbinová měly divergenci 1° a štěrbinová detektoru byla 0,2 mm široká). K monochromatizaci záření sloužil grafitový sekundární monochromátor a difraktogram byl zaznamenáván bodovým proporcionalním detektorem. Vzorky byly rozetřeny v achátové misce v alkoholové suspenzi a přeneseny na křemíkový bezdifrakční nosič vzorku. Záznam byl pořízen mezi 5 a $110^\circ 2\theta$ s krokem $0,02^\circ 2\theta$ a konstantní expozicí na krok v délce 8 sekund.

4.2 Rentgenová prášková difrakce na průchod

Rentgenová prášková difrakční data vzorků byla získána také pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advanced s pozičně citlivým detektorem LynxEye a průměrem goniometru 500 mm (Národní muzeum, Praha). Vzorky zkoumaných slíd byly rozetřeny v achátové misce s podílem skla (cca. 30%), aby bylo dosaženo větší randomizace krystalitů. Vzorky byly naplněny do skleněných kapilár (vnější průměr 0,3 mm) a snímkovány v Debye-Scherrerově geometrii na průchod. Záření $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA) bylo na vzorek fokusováno Göbelovým zrcadlem. Pro kolimaci svazku byly použity fixní clony 0,2 mm a pro vymezení divergence svazku Sollerovy štěrbinové 5° (primární svazek) a $2,5^\circ$ (difraktovaný svazek). Záznamy byly pořízeny v rozmezí $5 - 60^\circ 2\theta$ s krokem $0,015^\circ 2\theta$ a variabilním načítacím časem (začátek záznamu 4 s/krok, konec záznamu 80 s/krok, celkový načítací čas byl ~ 24 hodin).

4.3 Zpracování rentgenových práškových dat

Kvalitativní fázová analýza byla provedena programem Bede ZDS Search-Match a databází ICDD PDF-2. Stejný program byl použit pro manuální vytvoření souboru s pozadím pro další použití v programu pro LeBailovu analýzu. LeBailovo zpřesnění mřížkových parametrů bylo realizováno programem FullProf a pro zobrazení výsledků byl použit program WinPlotr, který

zároveň sloužil jako uživatelské rozhraní programu FullProf. S ohledem na silnou přednostní orientaci v difraktogramech a úzké úhlové pokrytí dat nebylo překročeno ke zpřesnění struktury Rietveldovou metodou.

4.4 Elektronová mikroanalýza

Chemické složení slíd bylo stanoveno pomocí elektronového mikroanalyzátoru CAMECA SX-100 (Geologický ústav AV ČR, v.v.i., Praha – Suchdol) z leštěných nábrusů. Aby se zabránilo úniku volatilních prvků a přitom byla zachována dobrá rozlišovací schopnost přístroje, bylo urychlovací napětí nastaveno na 15 kV, proud vzorku 10 nA a elektronový paprsek byl zaostřen na 2 μm . Načítání úrovně pozadí se provádělo po dobu 5 s na každé straně dané spektrální linie, intenzita vlnitých spektrálních čar byla měřena po dobu 10 s. Pořadí měření prvků bylo optimalizováno s ohledem na obsah volatilních prvků, které byly stanovovány v každé analýze jako první, aby se zabránilo jejich ztrátě z důvodu dlouhé expozice elektronovému svazku. Ke zpracování spekter byl použit software PeakSight firmy CAMECA používající korekční proceduru ZAF. Stanovované prvky, analytické spektrální linie, detekční krystaly a standardy použité k analýzám jsou uvedeny v Tabulce XX. Empirické vzorce slíd byly poté ze získané analytických dat vypočteny pomocí programu NOVZORCE (Rieder 1997) na 22 kationtů na vzorcovou jednotku (a.p.f.u.).

Tab. 1. Detaily nastavení elektronového mikroanalyzátoru.

Prvek	Spektrální linie	Detekční krystal	Detekční limity (ppm)	Standard
Si	<i>Kα</i>	TAP	472	diopsid
Ti	<i>Kα</i>	LPET	250	TiO ₂
Zr	<i>Lα</i>	LPET	540	zirkonie
Al	<i>Kα</i>	TAP	450	jadeit
Cr	<i>Kα</i>	LLIF	656	MnCr ₂ O ₄
V	<i>Kα</i>	LLIF	785	V ₂ O ₅
Fe	<i>Kα</i>	LLIF	1685	hematit
Ni	<i>Kα</i>	LLIF	1197	Ni ₂ Si
Mn	<i>Kα</i>	LLIF	1127	MnCr ₂ O ₄

Prvek	Spektrální linie	Detekční krystal	Detekční limity (ppm)	Standard
Mg	<i>Kα</i>	TAP	540	MgO
Ca	<i>Kα</i>	LPET	207	diopsid
Ba	<i>Lα</i>	LPET	487	baryt
Na	<i>Kα</i>	TAP	545	jadeit
K	<i>Kα</i>	LPET	326	leucit
Cl	<i>Kα</i>	LPET	236	tugtupit
F	<i>Kα</i>	PCO	1154	fluorit

4.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS)

K měření stopových prvků (včetně REE) šesti vzorků (č.1,2,3,5,6,8) byl použit přístroj ICP-MS Thermo X-Series II. (Bremen, Německo) spojený s upravenou mikrosondou NewWave UP 213 (Laboratoře geologických ústavů, PŘFUK, Praha). Analýzy byly prováděny za následujícího nastavení: průměr svazku 100 μm; intenzita 0,5 mJ; délka rastru 500 μm; rychlost skenování 10 s. Jako vnější standardy sloužily Standard Reference Materials NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) 612 a 610. Pro vnitřní standardizaci bylo použito hodnot obsahu Si, jak byly naměřené na mikrosondě. Izotopy prvků použité pro výpočet koncentrací analyzovaných prvků byly vybírány dle jejich maximálního přírodního výskytu. Analyzovány byly následující prvky: Li, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U.

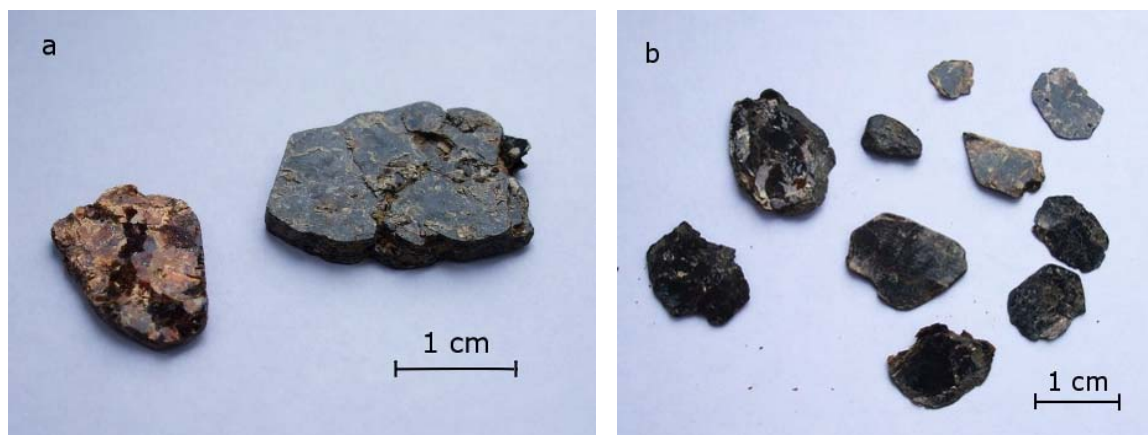
5 VÝSLEDKY

5.1 Popis vzorků

5.1.1 Makroskopický popis vzorků

Slídy vzorků 1-7 tvoří automorfní vyrostlice separované z vulkanických a vulkanoklastických hornin výše zmíněných lokalit (obr. 3 - Paškapole, Žim). Vzorky jsou více či méně alterované, mezi vrstvami štěpnosti se lokálně vyskytuje bílý drobný sekundární produkt zvětvování slíd. Krystaly mají pseudohexagonální habitus, jsou zploštělé podle báze a u většiny vzorků mírně protáhlé v jednom směru. Štěpnost je dokonalá dle (001), tenčí oddělené lupínky jsou do určité míry elastické, i když většinou je deformace semiplastická. Barva slíd je hnědočerná, tenčí plátky sytě hnědě až oranžově prosvítají.

Slídy vzorků 8 a 9 byly gravitačně a magneticky vyseparovány z horniny ve formě drobných lupenitých zrn resp. jejich agregátů do cca 1mm v průměru. Pod elektronovým mikroskopem byly pozorovány a poté měřeny světlé a tmavé zóny (obr. 4.)



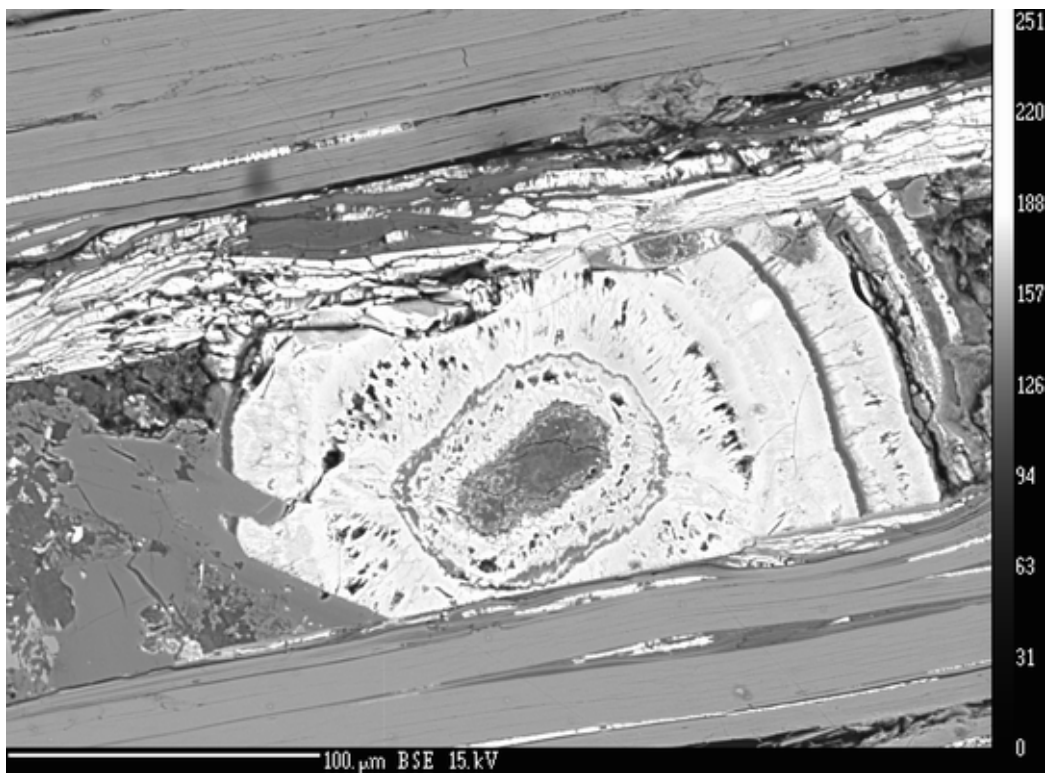
Obr. 3. Krystaly slíd z lokality Žim (a) a Paškapole (b).

5.1.2 Popis vzorků pod elektronovým mikroskopem

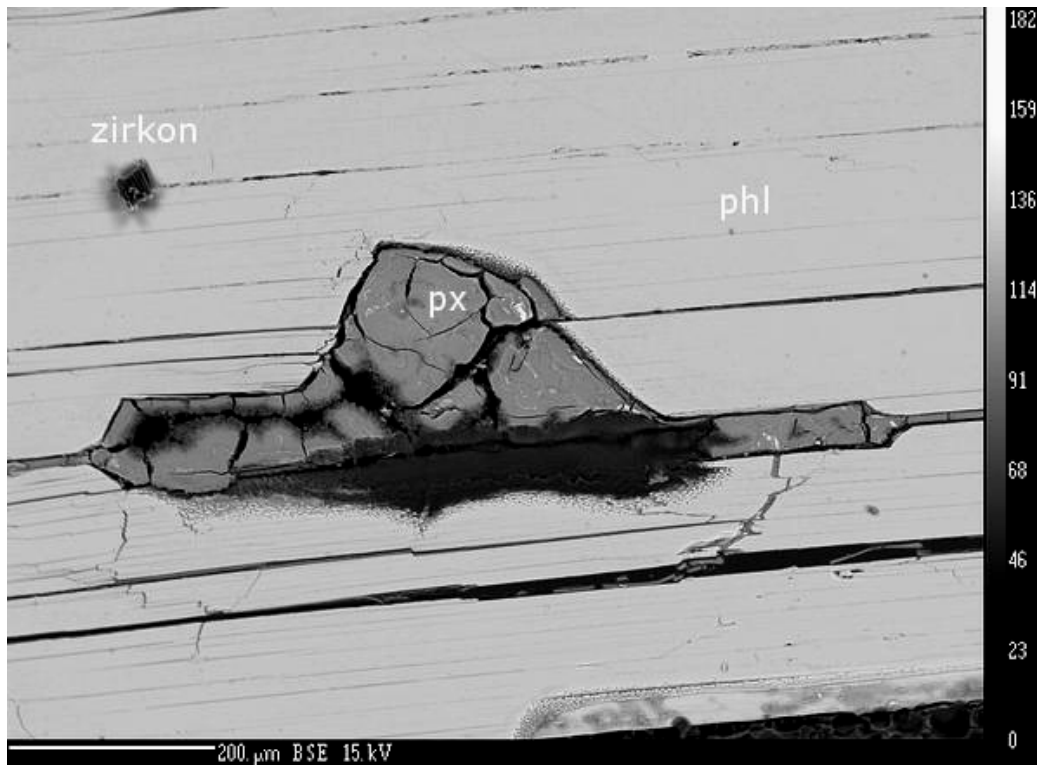
Slídy, jak ukazují fotografie pořízené pomocí elektronového mikroanalyzátoru ve zpětně odražených elektronech (BSE), obsahují inkluze jak primárních minerálů (pyroxen, amfibol, apatit, zirkon, aj.) (obr. 6), tak inkluze minerálů sekundárních např. karbonátů a koncentrických agregátů blíže neurčeného železnatého minerálu (obr. 5 a 7). Na obrázku 7 je znázorněn pohled na strukturu alterovaného kusu slídy, s brekciovitě se rozpadající strukturou slídy mísící se se sekundárními minerály (zde s Fe-fází).



Obr. 4. Zonalita a inkluze apatitu pozorované v zrnech slíd ze vzorku 8.



Obr. 5 Koncentrický agregát blízke neurčeného železem bohatého sekundárneho minerálu medzi plochami štiepnosti (vz. 3).



Obr. 6. Inkluze zirkonu s dobře patrným pleochroickým dvůrkem a pyroxenu ve flogopitu (vz. 2).

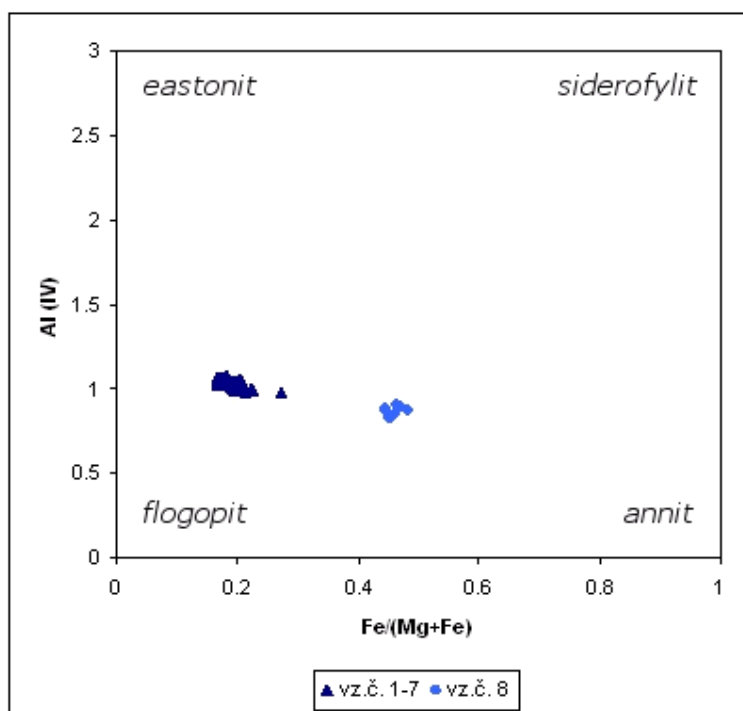


Obr. 7. Celkový pohled na strukturu flogopitu v příčném řezu s koncentrickou inkluzí Fe-minerálu (vz. 3).

5.2 Klasifikace

Studované slídy byly klasifikovány na základě chemických dat získaných z elektronové mikroanalýzy. Protože nebyl stanovován obsah vody, byla data v souladu s doporučeními Podkomise pro slídy Mezinárodní mineralogické asociace (Rieder et al., 1998) přepočtena na 22 kationtů ve vzorcové jednotce (a.p.f.u.).

Již jednoduché schéma (obr. 7) podle Speera (1987) ukazuje, že analyzované slídy svým složením spadají do pole flogopitu.

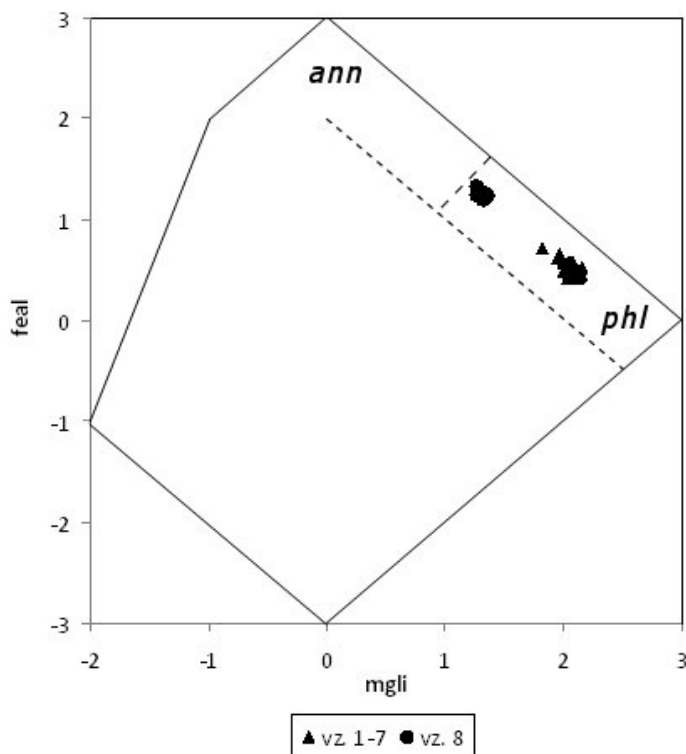


Obr. 7. Schéma tetraedrického Al proti hodnotě Fe/(Mg+Fe) (Speer 1987)

Plošný Tischendorfův diagram (Tischendorf 2004) - viz obr. 8 - je založen, jak již bylo uvedeno v kapitole 2.1, na obsazenosti oktaedrické sítě. Ta je vyjádřena chemickými parametry *mgli* (Mg – Li) a *feal* ($\text{Fe}_{\text{tot}} + \text{Mn} + \text{Ti} - \text{VIAl}$) (a.p.f.u.). Většina přírodních slíd přirozeně však nedosahuje ideálního stechiometrického složení koncových členů, a tak jsou v diagramu definována jednotlivá pole a ta jsou rozdělována pravidlem 50/50.

Hodnoty vzorků 1-7 vynesené do diagramu spadají v podstatě doprostřed pole flogopitu [$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$]. Vzorek č. 8 se svým chemismem blíží k hranici se železnatým

členem annitem $[KFe^{2+}_3AlSi_3O_{10}(OH)_2]$, zůstává však stále v oblasti náležící flogopitu. Za použití adjektivních modifikátorů navrhovaných v klasifikaci Riedera et al. (1998) je dále možné názvy obou skupin analyzovaných slíd ještě upřesnit jako železnatý flogopit.



Obr. 8. Graf závislosti hodnot *feal* proti *mgli* podle Tischendorfa et al.(2007).

Klasifikaci lze vyjádřit i numericky. Tischendorf (2007) ke zcela přesnému vymezení hodnot, které zařadí jednotlivé slídy do systému používá následující proměnné. Jsou to suma kationtů v oktaedrických pozicích (^{VI}R), obsah hliníku v oktaedrické koordinaci (^{VI}Al) a hodnota $Mg \times Li$ (hodnoty vždy v a.p.f.u.). Hodnota $^{VI}R = 2,5$ rozděluje slídy na di- a trioktaedrické, hodnota $^{VI}Al = 0,5$ rozděluje od sebe řady flogopit-annit a siderofylit-polyolithionit (dle pravidla 50/50) a $Mg \times Li$ odděluje tainiolitové slídy od trioktaedrických. Podmínky zařazení slíd do řady flogopit-annit, jež se týká zkoumaných vzorků, jsou následující: $^{VI}R > 2,5$, $^{VI}Al < 0,5$, $Mg \times Li < 0,3$. Následně pro rozlišení mezi koncovými členy flogopitem a annitem je stanovem poměr $(Mg / (Mg + Fe_{tot})) [= Mg\#]$ tak, že: $Mg\# > 0,5$ pro flogopit, $Mg\# < 0,5$ pro annit.

Tab. 2. Hodnoty chemických klasifikačních parametrů pro analyzované vzorky.

	1	2	3	4	5	6	7	8
^{VI} R	2,85	2,86	2,88	2,88	2,88	2,87	2,86	2,78
^{VI} Al	0,31	0,31	0,29	0,29	0,29	0,28	0,32	0,34
MgxLi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg#	0,80	0,80	0,79	0,83	0,82	0,83	0,80	0,54

Z tabulky vyplývá, že numerické řešení je v souladu s grafickou projekcí a analyzované slídy patří do skupiny trioktaedrických slíd, do řady flogopit – annit a všechny hodnoty nabývají hodnot $Mg\# > 0,5$, čili spadají do pole flogopitu včetně vz. 8, který leží bezprostředně u hranice s annitem ($Mg\# = 0,54$).

Nutno zmínit, že Rieder at al. (1998) vymezují obecně vžitý termín *biotit* jako tmavou trioktaedrickou slídu se zanedbatelným obsahem lithia, jejíž chemické složení padá mezi spojnice eastonit – siderofylit a flogopit – annit.

5.3 Chemismus slíd

Průměrná data získaná z elektronové mikrosondy jsou uvedena v tabulce 3 a odpovídající minima a maxima shrnuje tab. 4. Chemické složení vzorků 1 – 7 se překrývá v rámci analytické chyby; průměrné složení těchto vzorků je uvedeno v tab. 4. Vzorek 8 se podstatně liší.

Tab. 3. Poměrné obsahy jednotlivých oxidů v minerálu (hm%).

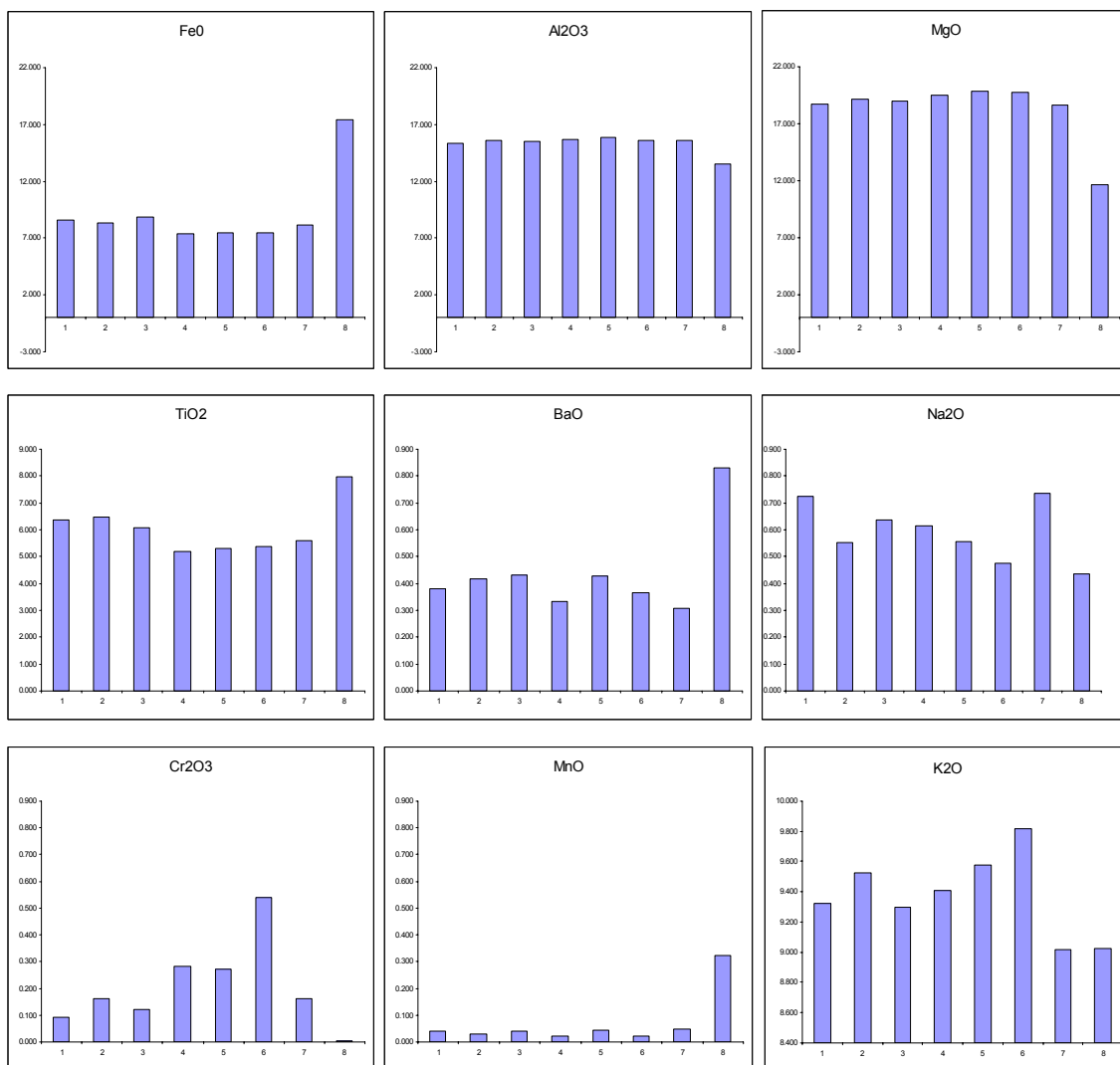
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	36,670	36,969	36,497	36,873	36,948	37,034	36,359	35,215
Al ₂ O ₃	15,380	15,588	15,537	15,661	15,848	15,597	15,600	13,525
TiO ₂	6,371	6,466	6,076	5,199	5,320	5,369	5,602	7,971
FeO	8,559	8,312	8,842	7,408	7,476	7,444	8,129	17,414
MgO	18,715	19,148	18,990	19,537	19,869	19,750	18,635	11,635
MnO	0,041	0,030	0,040	0,024	0,042	0,022	0,048	0,322
ZrO ₂	0,030	0,010	0,028	0,016	0,022	0,001	0,022	0,012
Cr ₂ O ₃	0,090	0,162	0,120	0,283	0,273	0,542	0,160	0,005

	1	2	3	4	5	6	7	8
P ₂ O ₅	0,009	0,007	0,013	0,005	0,004	0,015	0,052	0,010
Na ₂ O	0,725	0,552	0,637	0,616	0,557	0,475	0,734	0,434
K ₂ O	9,324	9,522	9,296	9,410	9,575	9,815	9,018	9,025
CaO	0,033	0,026	0,027	0,030	0,039	0,018	0,130	0,006
BaO	0,380	0,416	0,433	0,335	0,429	0,366	0,308	0,830
F	0,461	0,422	0,434	0,376	0,323	0,366	0,326	0,423
Cl	0,006	0,009	0,012	0,006	0,012	0,011	0,022	0,018
suma	96,796	97,638	96,981	95,781	96,737	96,825	95,143	96,845
-F=O	-0,180	-0,213	-0,148	-0,160	-0,150	-0,161	-0,169	-0,192
-Cl=O	0,000	-0,001	-0,004	-0,002	-0,001	-0,002	-0,003	-0,001
suma	96,616	97,424	96,829	95,618	96,585	96,661	94,971	96,652

Tab. 4. Maxima a minima všech měření (hm%).

	F	Na₂O	SiO₂	Al₂O₃	MgO	K₂O	CaO	TiO₂
max vz. 1-7	0,548	1,230	37,714	16,102	20,144	9,945	0,257	6,896
min vz. 1-7	0,167	0,393	35,135	14,788	17,453	8,691	0,000	4,936
max vz. 8	0,496	0,602	36,150	13,834	13,052	9,421	0,065	8,757
min vz. 8	0,281	0,248	34,287	12,917	11,081	8,360	0,000	7,224
	MnO	FeO	P₂O₅	Cl	Cr₂O₃	ZrO₂	BaO	
max vz. 1-7	0,130	9,508	0,115	0,050	0,728	0,092	0,576	
min vz. 1-7	0,000	7,022	0,000	0,000	0,030	0,000	0,247	
max vz. 8	0,416	18,497	0,038	0,034	0,082	0,048	2,104	
min vz. 8	0,247	15,411	0,000	0,000	0,000	0,000	0,094	

Variabilita chemismu slíd z jednotlivých lokalit je ilustrována rovněž v obr. 9. Nejvíce svým složením vybočuje vzorek č. 8 (Roztoky), který se vyznačuje zvýšenými obsahy Fe, Ti, Ba a Mn v porovnání se vzorky z ostatních lokalit.



Obr. 9. Distribuce vybraných oxidů podle lokalit.

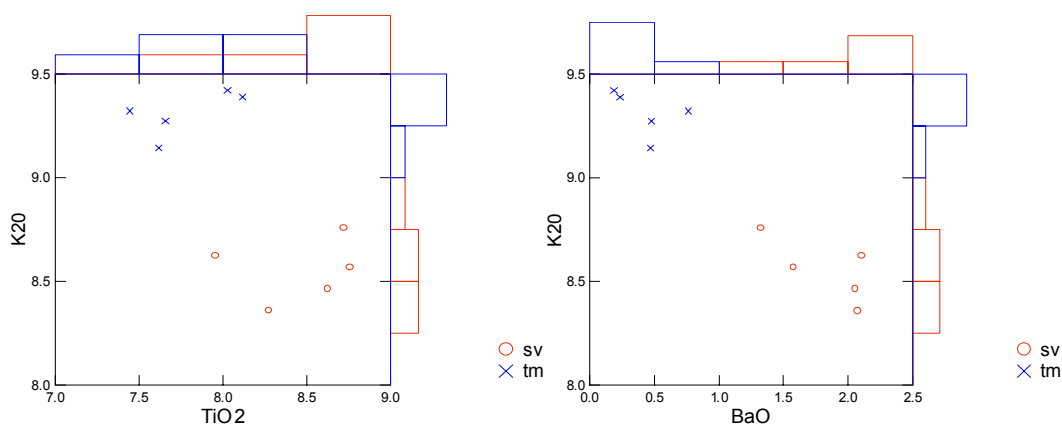
Empirické vzorce vypočítané na základě 22 kationtů na vzorcovou jednotku shrnuje tab. 10. Z tabulky je zřejmé, že mezivrstevní polohy jsou takřka zcela zaplněny, zatímco o oktaedrických pozic je možné očekávat přítomnost vakancí.

Tab. 5. Hodnoty přepočtené na vzorcovou jednotku.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Mezivrství								
K	0,860	0,869	0,850	0,873	0,875	0,901	0,843	0,873
Na	0,102	0,077	0,091	0,085	0,080	0,066	0,104	0,064
Ca	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,001	0,005	0,000
Ba	0,011	0,012	0,013	0,010	0,012	0,010	0,009	0,025
suma (I)	0,975	0,959	0,956	0,970	0,970	0,978	0,962	0,962
Oktaedry								
Li	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe	0,518	0,497	0,548	0,447	0,452	0,448	0,498	1,105
Mg	2,017	2,042	2,025	2,121	2,120	2,117	2,035	1,315
Mn	0,003	0,002	0,003	0,001	0,003	0,001	0,003	0,021
Al	0,308	0,308	0,295	0,293	0,290	0,277	0,318	0,335
V	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,005	0,009	0,007	0,016	0,016	0,031	0,009	0,000
suma (O)	2,851	2,859	2,877	2,878	2,881	2,874	2,863	2,775
Tetraedry								
Si	2,651	2,645	2,640	2,669	2,662	2,664	2,663	2,671
Ti	0,347	0,348	0,332	0,285	0,286	0,290	0,309	0,455
Al	1,003	1,007	1,027	1,046	1,052	1,045	1,029	0,874
suma (T)	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Poloha A								
OH (cal)	1,894	1,901	1,920	1,919	1,923	1,914	1,947	1,891
F	0,106	0,098	0,079	0,080	0,076	0,085	0,050	0,106
Cl	0,001	0,001	0,027	0,001	0,001	0,023	0,002	0,002
suma (A)	2,000	2,000	2,025	2,000	2,000	2,022	2,000	2,000

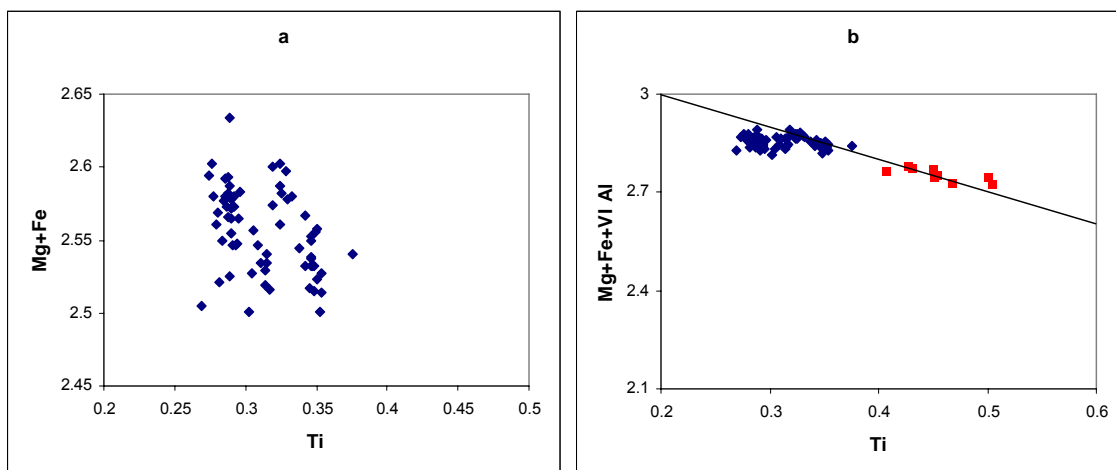
Jak již bylo zmíněno, u vzorku 8 byly pozorovány ve zpětně odražených elektronech tmavé a světlé růstové zóny, pro které byl následně změřen chemismus. Mezi zónami je patrná systematická změna chemismu, projevující se nejmarkantněji v obsazích K_2O , TiO_2 a BaO . Obr. 10 ilustruje významnou negativní korelaci mezi obsahem BaO a K_2O . V grafu TiO_2 vs

K₂O (obr. 10) je zřejmé rozčlenění dat do dvou zřetelně oddělených skupin korelujících s barvou v BSE. Je patrné, že rozhodující roli pro barvu v BSE má obsah Ba.



Obr. 10. Variace obsahů oxidů v tmavých (tm) a světlých (sv) zónách biotitů.

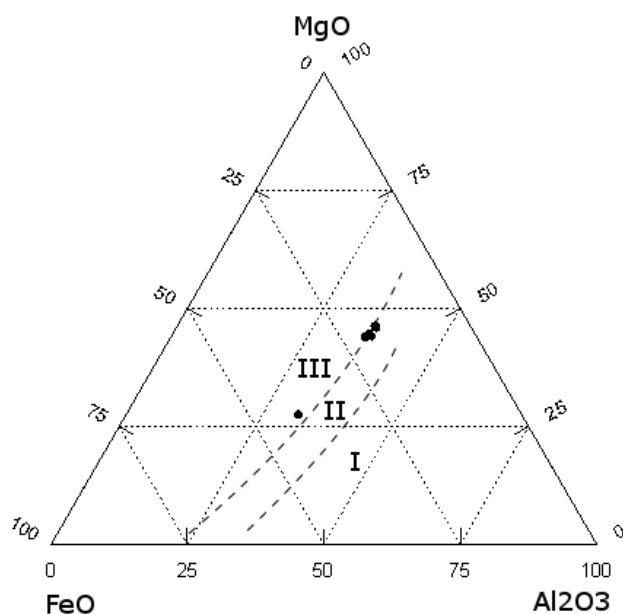
Objasnění substitučních trendů pouze na základě dat z elektronové mikroanalýzy není snadné. Je to způsobeno především komplexností substitucí ale také nemožností stanovit obsah vody a mocenství železa, případně titanu. Další problém plyne z nejasnosti, zda titan přednostně obsazuje tetraedrické nebo oktaedrické vrstvy (Shaw a Penczak 1996). Do obr. 9 byly zaneseny vztahy mezi atomy Ti a nejvíce s ním korelujícími hlavními prvky. Do grafů byly zaznamenány pouze hodnoty vzorků 1-7, aby byly patrné hlavní trendy mezi prvky a nebyly zkreslovány hodnotami vz. 8, které vybočují z kompozičního intervalu definovaného vz. 1-7. Nejvíce spolu pozitivně korelují titan a sumární Fe, s menším korelačním koeficientem pak titan a oktaedrické Al. Negativní trend titanu je patrný s Si, Cr, Mg a tetraedrickým Al. Vstupování Ti do tetraedrické sítě je pravděpodobné s ohledem na korelace s tetraedrickými kationty. Na obr. 11-a, kde proti sobě stojí Ti a součet dvou oktaedrických kationtů Fe+Mg, jsou dobře patrné dokonce dva negativní trendy těchto prvků. Faktor nejvíce ovlivňující substituční procesy je dle Sassiho (2008) petrologické prostředí determinující vznik minerálu. U slíd z prostředí chudých na obsah vody jako jsou vulkanity a ultrabazické horniny, kde minerál prodělal částečné tavení, předpokládá jako hlavní činitel Ti-oxy substituci, resp. Fe³⁺-Ti-oxy. Zatímco v prostředích bohatých vodou, by měla převládat Ti-vakantní substituce. Na obr. 11-b., kde jsou vyneseny proti sobě hodnoty Mg+Fe+oktaedrické Al proti Ti, je vidět seřazení hodnot blízko linie Ti-oxy (Cesare et al. 2008; Sassi et al. 2008) či Tschermakitová substituce (Sassi et al. 2008). Do grafu byly zahrnuty i hodnoty vz. 8, které ukazují podobný trend podél linie Ti-oxy a Tschermakitové substituce. Jsou zde také vidět, jako na obr. 11-a, dvě skupiny dat pro vz. 1-7 odvislé od obsahu Ti.



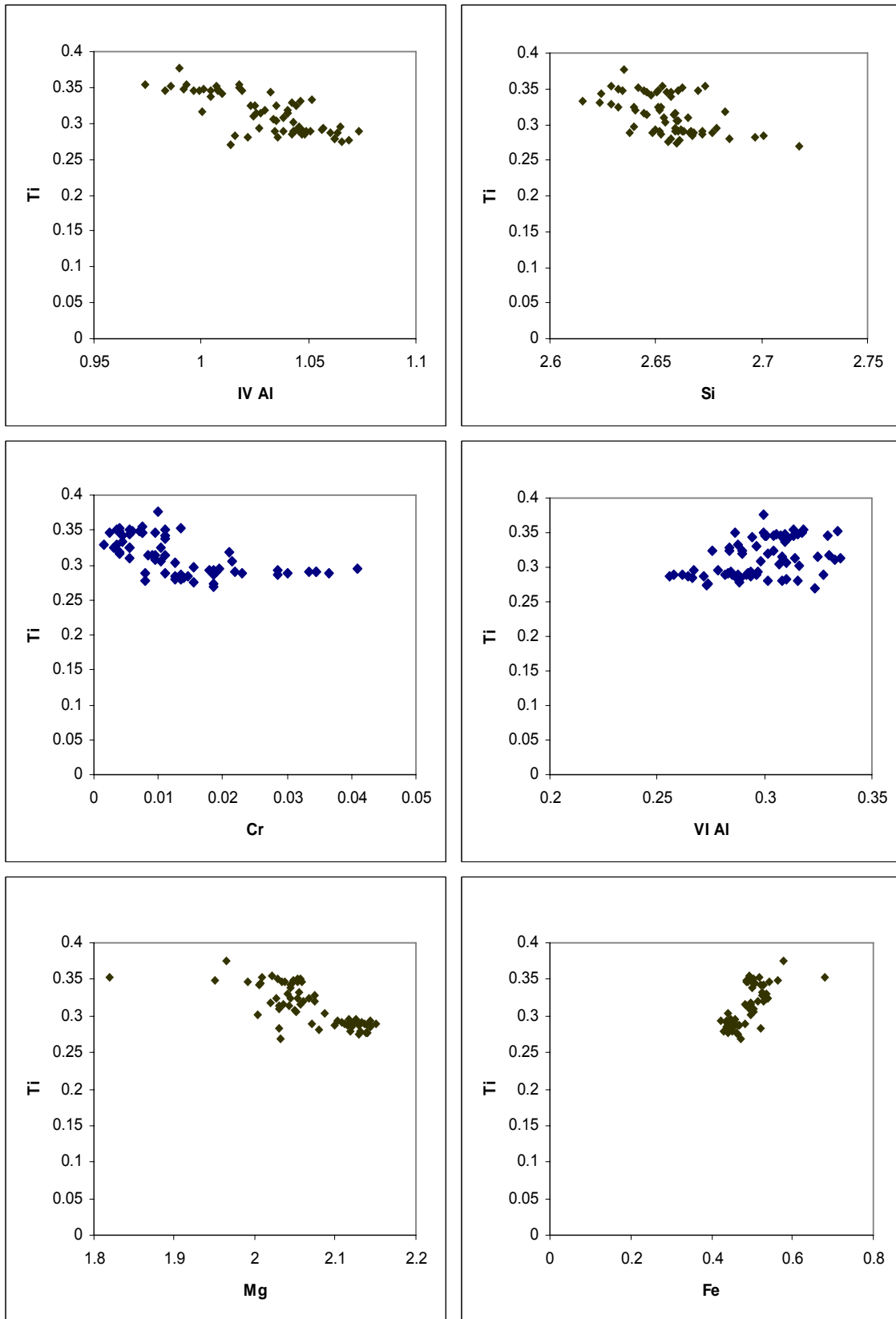
Obr. 11. Graf závislosti Fe+Mg vs Ti (a) a Ti-oxy substitute (b).

5.4 Koexistence flogopitů s jinými minerály

Na základě ternárního diagramu (obr. 12.), ve kterém jsou proti sobě postaveny oxidy MgO, FeO a Al₂O₃ je podle Speera (1987) možné posoudit koexistenci slíd s jinými minerály. Do pole I. padají slídy, které jsou sdružené s topazem a muskovitem, do oblasti II. spadají slídy, které nemají souvislost s jinými mafickými minerály a do pole III. budou spadat slídy sdružené s amfibolem, pyroxenem a olivínem. Flogopity vzorků 1-7 studie spadají na hranici pole II. a III., zatímco flogopit 8 spadá do pole III., indikující spojitost s jinými mafickými minerály.



Obr. 12. Ternární diagram koexistence slíd s dalšími minerály (dle Speera 1987).



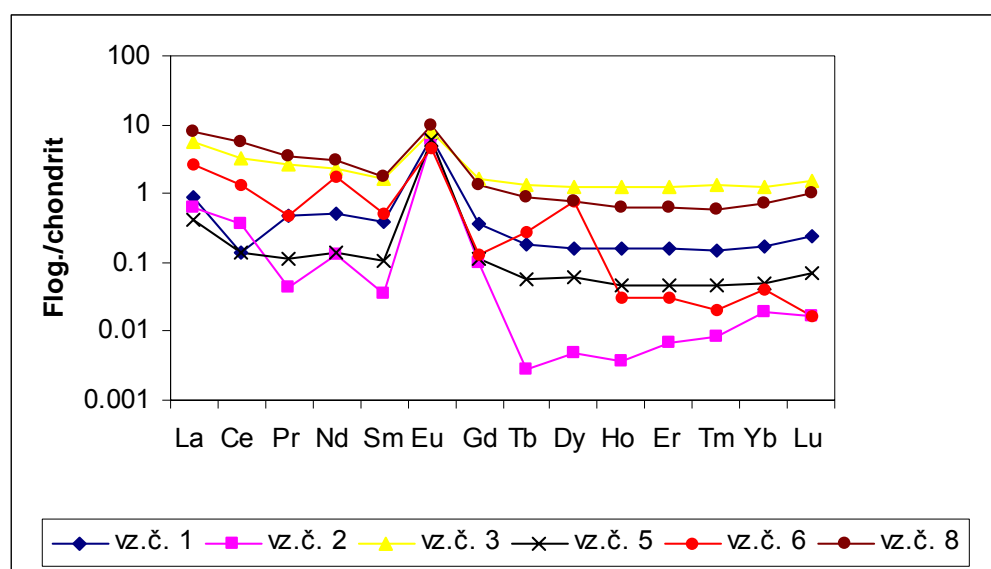
Obr. 13. Závislosti hlavních prvků a Ti (jednotky v a.p.f.u.).

5.5 Stopové prvky a vzácné zeminy

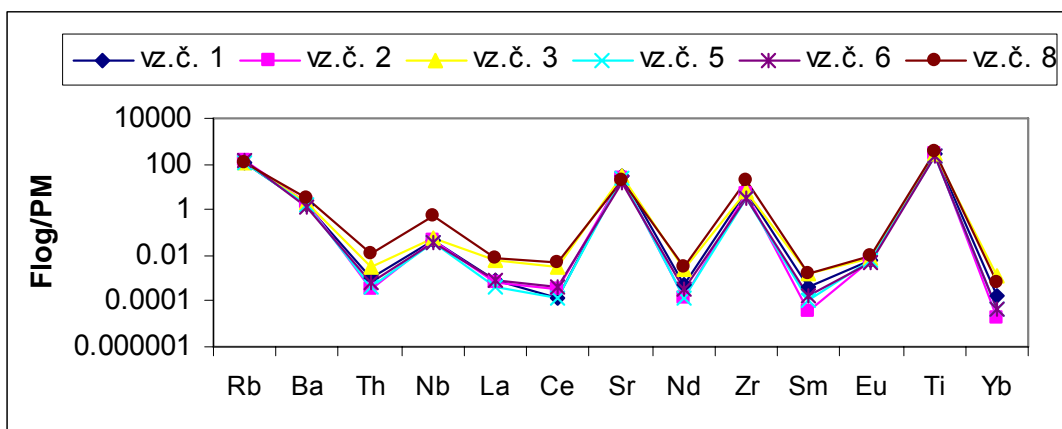
Data naměřená LA-ICP-MS byla normalizována složením uhlíkatých chondritů dle McDonougha (1995). Hodnoty ukazují typický svažující se negativní trend poukazující na hlavní fázi magmatické frakcionace REE; je zde také patrná pozitivní Eu anomálie (obr. 14). Poměr $La/Yb = 14,4$ značící převahu LREE je v porovnání s horninovými daty Českého středohoří dle Cajze et. al (1999) (průměr $La/Yb = 22$) poměrně nízký. Nejvyššího nabožení oproti C1 chondritům nabývají vzorky č.3 (Horákův mlýn) a 8 (Roztoky), naopak nejvíce ochuzený je vzorek č. 2 (Dobkovičky), který má navíc spolu se vzorkem č. 6 (Paškapole) nejvariabilnější hodnoty podstatně se odlišujících od trendu ostatních vzorků.

Možnost srovnání s již naměřenými hodnotami nabízí data Mihaljeviče (1993), který studoval flogopity z ultramafických uzavřenin. Obsahy zjištěné v těchto materiálech jsou ale o řád vyšší než ve vzorcích studovaných v této práci. To je ale vzhledem ke zcela jiné geologické pozici obou typů vzorků vcelku snadno pochopitelné.

Obsah vybraných prvků (obr. 15.), normalizován na primitivní plášť (McDonough 1995), byl porovnán s horninovými daty ze spodní formace Českého středohoří odpovídající málo diferencovaným magmatům plášťového zdroje (Cajz et al. 1999). Z porovnání je patrný shodný trend pouze u prvních tří prvků (Ba, Th, Nb), poté převažuje trend zcela inverzní. Hodnoty z horninových měření navíc převyšují hodnoty flogopitů nejméně o řád.



Obr. 14 - Obsahy REE normalizované na chondrit (McDonough 1995).



Obr. 15. Obsahy vybraných prvků normalizovaných na primitivní plášť (PM) dle McDonougha (1995).

Tab. 6. Průměrné obsahy prvků (ppb) a jejich směrodatné odchylky, maxima a minima pro vzorky 1-7 a 8.

	1	sm.odch.	2	sm.odch.	3	sm.odch.	5	sm.odch.
Li	11,602	3,446	1,431	0,702	6,517	1,445	2,861	0,702
Ca	447	141	375	111	923	453	1155	111
Sc	24,240	0,791	22,284	0,626	21,886	1,168	22,643	0,626
Ti	42838	1747	41027	1242	40548	3433	32717	1242
V	422,00	15,57	410,71	13,09	405,86	26,57	382,92	13,09
Cr	463,4	51,0	1107,0	130,1	1039,2	419,6	1708,6	130,1
Mn	374,40	27,80	325,97	14,56	1134,04	1130,97	359,31	14,56
Co	83,616	2,958	83,040	2,467	98,524	14,994	79,809	2,467
Ni	308,36	12,75	350,45	16,23	353,84	45,48	410,21	16,23
Cu	37,436	4,018	32,558	1,274	36,814	7,292	41,582	1,274
Zn	82,916	2,740	77,271	3,716	98,534	8,030	96,259	3,716
Ga	17,120	0,556	16,146	0,498	16,948	0,681	15,027	0,498
As	3,170	1,105	1,371	1,137	2,784	2,313	3,174	1,137
Rb	288,74	10,92	302,30	10,51	292,76	12,43	278,54	10,51
Sr	203,58	8,28	187,60	11,22	218,36	30,94	171,54	11,22
Y	0,239	0,206	0,031	0,014	1,803	2,130	0,088	0,014
Zr	23,256	0,486	20,164	0,799	22,368	6,475	13,208	0,799
Nb	11,382	0,300	10,829	1,914	13,312	2,316	9,388	1,914
Cs	1,182	0,172	1,069	0,110	1,681	0,207	1,264	0,110
Ba	4154	162	4540	208	4500	318	4180	208
La	0,217	0,157	0,144	0,155	1,378	1,493	0,101	0,155
Ce	0,087	0,093	0,218	0,474	1,960	1,957	0,084	0,474

	1	sm.odch.	2	sm.odch.	3	sm.odch.	5	sm.odch.
Pr	0,045	0,050	0,004	0,007	0,252	0,285	0,011	0,007
Nd	0,232	0,239	0,062	0,134	1,028	1,149	0,065	0,134
Sm	0,056	0,053	0,005	0,005	0,239	0,272	0,016	0,005
Eu	0,361	0,022	0,329	0,024	0,436	0,065	0,332	0,024
Gd	0,071	0,068	0,019	0,014	0,319	0,329	0,023	0,014
Tb	0,006	0,008	0,000	0,000	0,048	0,054	0,002	0,000
Dy	0,038	0,038	0,001	0,002	0,315	0,367	0,015	0,002
Ho	0,009	0,010	0,000	0,000	0,067	0,090	0,003	0,000
Er	0,025	0,025	0,001	0,002	0,204	0,258	0,008	0,002
Tm	0,004	0,004	0,000	0,000	0,033	0,043	0,001	0,000
Yb	0,027	0,030	0,003	0,002	0,203	0,246	0,008	0,002
Lu	0,006	0,005	0,000	0,000	0,036	0,043	0,002	0,000
Hf	0,792	0,025	0,708	0,053	0,618	0,086	0,432	0,053
Ta	1,193	0,036	1,079	0,174	1,294	0,163	0,753	0,174
Pb	0,564	0,167	0,332	0,110	0,314	0,064	0,344	0,110
Th	0,032	0,055	0,010	0,012	0,089	0,047	0,012	0,012
U	0,013	0,017	0,003	0,005	0,169	0,240	0,016	0,005

	6	sm.odch.	min (vz.1-7)	max (vz.1-7)	8	sm.odch.	min (vz.8)	max (vz.8)
Li	3,277	1,430	0,963	17,410	13,007	2,685	0,963	17,410
Ca	575	202	231	3846	1504	1021	231	3846
Sc	20,290	1,159	1,456	25,260	17,644	0,679	1,456	25,260
Ti	31234	1989	4990	47980	45338	1918	4990	47980
V	366,64	24,41	27,81	440,60	334,22	17,02	27,81	440,60
Cr	3898	270,355	2,722	4405	4,417	1,025	2,722	4405
Mn	325	28,8	278	3360	2441	114	278	3360
Co	75,40	3,490	9,038	127,100	64,353	4,280	9,038	127,100
Ni	397,75	27,85	10,16	462,40	12,84	2,10	10,16	462,40
Cu	32,085	2,012	7,498	60,880	40,400	3,947	7,498	60,880
Zn	99,18	9,76	23,50	226,40	186,58	10,80	23,50	226,40
Ga	13,820	0,629	1,417	28,670	26,324	1,801	1,417	28,670
As	1,543	0,741	0,076	7,363	1,272	0,666	0,076	7,363
Rb	351,38	14,01	31,34	374,70	262,28	17,75	31,34	374,70

	6	sm.odch.	min (vz.1-7)	max (vz.1-7)	8	sm.odch.	min (vz.8)	max (vz.8)
Sr	107,81	7,57	41,08	255,50	128,92	36,52	41,08	255,50
Y	0,071	0,061	0,013	5,846	0,907	0,768	0,013	5,846
Zr	11,352	1,325	5,413	116,8	71,257	23,135	5,413	116,8
Nb	7,889	0,501	2,149	150,6	137,7	12,211	2,149	150,6
Cs	1,406	0,063	0,234	5,879	2,778	1,355	0,234	5,879
Ba	3426	286	471	13420	7534	2901	471	13420
La	0,178	0,246	0,050	4,608	1,838	1,470	0,050	4,608
Ce	0,271	0,513	0,003	6,274	3,335	2,346	0,003	6,274
Pr	0,031	0,065	0,000	0,783	0,332	0,259	0,000	0,783
Nd	0,144	0,258	0,002	3,158	1,347	1,073	0,002	3,158
Sm	0,028	0,044	0,000	0,758	0,256	0,201	0,000	0,758
Eu	0,278	0,026	0,056	0,860	0,551	0,145	0,056	0,860
Gd	0,029	0,031	0,001	0,930	0,273	0,194	0,001	0,930
Tb	0,002	0,003	0,000	0,146	0,032	0,030	0,000	0,146
Dy	0,011	0,015	0,000	1,002	0,189	0,172	0,000	1,002
Ho	0,002	0,003	0,000	0,241	0,035	0,030	0,000	0,241
Er	0,005	0,005	0,000	0,701	0,104	0,097	0,000	0,701
Tm	0,001	0,001	0,000	0,115	0,015	0,013	0,000	0,115
Yb	0,007	0,005	0,000	0,679	0,117	0,094	0,000	0,679
Lu	0,000	0,001	0,000	0,117	0,025	0,019	0,000	0,117
Hf	0,365	0,034	0,173	2,163	1,292	0,405	0,173	2,163
Ta	0,676	0,037	0,257	6,932	6,097	0,544	0,257	6,932
Pb	2,316	0,855	0,176	5,929	4,222	1,301	0,176	5,929
Th	0,020	0,037	0,000	1,248	0,345	0,392	0,000	1,248
U	0,011	0,005	0,000	0,640	0,309	0,185	0,000	0,640

5.6 Rentgenové práškové difrakce

Rentgenová prášková data v uspořádání na odraz, vykazovala extrémní přednostní orientaci, která znemožňovala další spolehlivé zpracování. Přesto jsem se pokusil difraktogramy zpřesnit LeBailovou metodou s cílem získat mřížkové parametry. Zpřesnění bylo provedeno v prostorové grupě $C2/m$, protože data neumožňovala rozlišení polytypů studované slídy. Výsledky zpřesnění jsou uvedeny v Tab. 12.

Tab. 7. Parametry základní buňky.

	1	2	3	4	5	6	7
a(Å)	5,363(1)	5,365(1)	5,363(1)	5,377(2)	5,356(4)	5,365(1)	5,366(2)
b(Å)	9,208(2)	9,218(2)	9,214(2)	9,212(3)	9,192(6)	9,209(2)	9,205(3)
c(Å)	10,197(1)	10,208(1)	10,206(1)	10,210(1)	10,179(3)	10,201(1)	10,199(2)
β (°)	100,42(2)	100,40(1)	100,39(8)	100,34(2)	100,39(4)	100,39(2)	100,38(2)
V (Å ³)	495,2(2)	496,6(2)	496,0(1)	497,5(2)	497,5(2)	495,7(2)	495,5(2)

Ačkoliv je metoda na průchod se vzorkem umístěným v kapiláře obecně považována za ideální techniku pro studium fází se silnou přednostní orientací, v případě slíd z Českého středohoří se ukázalo, že randomizace vzorku je i přes pečlivou přípravu preparátu stále nedostačující. Nicméně pořízená data dosahovala nesrovnatelně vyšší kvality než u metody na odraz a i přes stále nepříznivý poměr bazálních a nebazálních difrakcí bylo možné spekulovat o charakteru polytypismu. Ukázalo se, že kromě dominantního polytypu 1M, ve dvou vzorcích (6 a 9) převládá polytyp 2M₁. Z tohoto důvodu byl pro LeBailovu metodu pro posledně jmenované vzorky zvolen model dvojrstevné struktury s protstorovou grupou C2/c a odpovídajícími mřížkovými parametry. Výsledky zpřesnění jsou uvedeny v tab. 13.

Tab. 8. Parametry základní buňky.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a(Å)	5,331(2)	5,325(1)	5,329(1)	5,267(2)	5,314(1)	5,326(2)	5,322(2)	5,329(1)	5,349(2)
b(Å)	9,223(4)	9,231(1)	9,231(2)	9,256(2)	9,216(1)	9,216(1)	9,222(4)	9,260(2)	9,262(4)
c(Å)	10,200(3)	10,211(1)	10,207(1)	10,207(2)	10,180(1)	20,168(3)	10,196(2)	10,177(2)	20,132(7)
β (°)	100,13(4)	100,01(1)	100,10(1)	99,95(2)	99,97(1)	95,05(2)	99,93(3)	100,25(2)	94,91(3)
V (Å ³)	493,81(3)	494,33(1)	494,42(1)	490,21(2)	491,17(1)	986,10(4)	493,04(3)	494,24(2)	993,86(7)

Porovnáme-li výsledky zpřesnění mřížkových parametrů LeBailovou metodou, pro vzorky snímkané v reflexním, resp. transmisním uspořádání je zřejmé, že extrémní dominance bazálních difrakcí u difraktometrů pořízených v geometrii na odraz znevěhodní velikosti mřížkových parametrů s výjimkou délky mřížkového parametru c. Mřížkový parametr c je naopak velmi dobře interpretován v obou uspořádáních jak dokazují tab. 7, 8, kde jsou jeho hodnoty totožné vrámci experimentální chyby. S ohledem na vzájemné poměry bazálních a nebazálních difrakcí lze očekávat že výsledky získané z difraktogramů pořízených v kapiláře poskytují správnější hodnoty, což podporuje rovněž rozsáhlá kompilace mřížkových a strukturních dat v (Brigatti a Guggenheim 2002).

6 ZÁVĚR

Studované slídy z oblasti Českého středohoří nebylo možné pro nedostatek srovnávací literatury výrazněji porovnávat. Přesto byl učiněn pokus o srovnání s vulkanickou horninou ze stejné oblasti a stejného stáří, kdy některé stopové prvky jeví až negativní trend vůči této hornině. Slídy do své struktury pojmají poměrně obtížně středně velké kationty, proto jsou měřené slídy ochuzené o REE komponenty vůči chondritu (McDonouh 1995) i vůči okolním horninám. To samé platí pro některé stopové prvky normalizované primitivním pláštěm (McDonouh 1995). Některé prvky jako Ti, Rb, Ba, Sr, Zr atd se vyskytují ve větších koncentracích ppb. Mohou vstupovat do neobsazených pozic v jednotlivých sítích. Klasifikace slíd dle Tischendorfa (2007) je železnatý flogopit, či Fe-Ti flogopit. Práškovými rentgenovými metodami byl mimo běžného polytypu $1M_1$ byl objeven dvojrstevný polytyp $2M_1$. Byl učiněn pokus o odhalení substitučních vektorů. Nejvíce se hodnoty blíží Ti-oxy substituci.

LITERATURA

Bailey S.W. 1987. Classification and structures of the micas. In. Bailey S.W. (ed.) *Reviews in Mineralogy. Micas*. vol. 13, 2. vyd., Jan., str. 1-12.

Bailey S.W. 1987. Crystal chemistry of the true micas. In. Bailey S.W. (ed.) *Reviews in Mineralogy. Micas*. vol. 13, 2. vyd., Jan., str. 13-56.

Brigatti F. M., Guggenheim S., 2002. Mica Crystal Chemistry and the Influence of Pressure, Temperature, and Solid Solution on Atomistic Models. *Reviews in min. and geochemistry*. vol. 46, 579 str.

Burzo E., 2007. True micas. Wijn, H.P.J. (ed.). *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database - The Landolt-Börnstein Database*. vol. 2715a: Phyllosilicates.

Cajz V., Vokurka K., Balgh K., Lang M., Ulrych J., 1998. *Cenozoic volcanic komplex of The České Středohoří Mts.: Volcanostratigraphy and Geochemistry of the central part. Magmatism and rift basin evolution*. Czech Geological Survey.

Cajz V., Vokurka K., Balogh K., Lang M., Ulrych J. 1999. *The České středohoří Mts.: volcanostratigraphy and geochemistry*. Geolines 9, str. 21-28.

Cajz V., Adamovič J., Mrlina J., Mach K., 2004. Vulkanické centrum Českého středohoří, strukturní aspekty vývoje. *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2004*. ČGS, str. 26-30.

Cesare B., Satish-Kumar M., Cruciani G., Pocker S., Nodari L., 2008. Mineral chemistry of Ti rich biotite from pegmatite and metapelitic granulites of the Kerala Khondalite Belt (SE India): Petrology and further insight into titanium substitutions. *American Mineralogist*. vol. 93, str. 327-338.

Chlupáč I., 2002. *Geologická minulost ČR*. Academia Praha.

McDonough W. F., Sun S-s., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*. 120, str. 223–253.

Mihaljevič M., 1993. *Geochemie bezolivínových ultramafických uzavřenin z Českého středohoří*. Kandidátská disertační práce, PřF UK, Praha, 113 str.

Nespolo M., 2001. Perturbative theory of mica polytypism. Role of the M2 layer in the formation of inhomogenous polytypes. *Clays and Clay Minerals*, vol. 49, No. 1, str. 1–23.

Rieder M., 1997. Micas: calculation of crystallochemical formulas by a FORTRAN IV computer program. *Věstník ústřed. ústavu geol.* 52, str. 333 – 342.

Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Yu.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi, G., Guggenheim S., Koval' P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R., 1998. Nomenclature of the micas. *The Canadian Mineralogist*, 36, str. 905-912.

Rodriguez-Carvajal, J., 2001. Recent developments of the program FullProf“, Commission on Powder Diffraction. Newsletter, 26, str. 12-19.

Roisnel, T., Rodriguez-Carvajal, J., 2001. WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis. Materials Science Forum, str. 118-123.

Sassi R., Cruciani G., Mazzoli C., Nodari L., Craves J., 2008. Multiple titanium substitutions in biotites from high-grade metapelitic xenoliths (Euganean Hills, Italy): Complete crystal chemistry and appraisal of petrologic control. *American Mineralogist*. vol. 93, str. 339-350.

Shaw C. S. J., Penczak R. S., 1996. Barium and titanium rich biotite and phlogopite from western and eastern gabbro, Coldwell alkaline complex, northwestern Ontario. *The Canadian Mineralogist*. vol. 34, str. 967-975.

Shrbený O., 1968. *Terciérní vulkanity střední části českého středohoří*. Rigorózní disertační práce. Ústřední ústav geologický, Praha, 173 str.

Slade P. G., Fleet M. E. 2004. *Rock-Forming Minerals. Volume 3A: Sheet Silicates: Micas*, 2. vyd., Deer, Howie & Zussman (ed). London, Bath: Geological Society of London. 759 str.

Speer J.A., 1987. Micas in igneous rocks. In: Bailey S.W. (ed.) *Reviews in Mineralogy. Micas*. vol 13, 2. vyd., Jan., str. 299-356.

Štencl J., Vávra V., 2007. Multimediální mineralogicko - petrografický exkurzní průvodce po území Čech. <http://pruvodce.geol.cechy.sci.muni.cz/index.htm> 5.3.2010.

Tischendorf G., Förster J. H., Gottesmann B., 2001. *Mineralogical Magazine*. April, vol. 65(2), str. 249–276.

Tischendorf G., Rieder M., Förster H. J., Gottesmann B., Guidotti Ch. V., 2004. A new graphical presentation and subdivision of potassium micas. *Mineralogical Magazine*, Aug, vol. 68(4), str. 649–667.

Tischendorf G., Förster H. J., Gottesmann B., Rieder M., 2007. True and brittle micas: composition and solid-solution series. *Mineralogical Magazine*. vol. 71(3), str. 285–320.

Ulrych J., Kopecký L., Kropáček V., 1991. *Neoidic volcanism of the Bohemian massif*. SCEAVR - Guide to post-symposium excursion. Jun. 27-29, 58 str.

Ulrych, J., Cajz, V., Adamovič, J., 1998. Magmatism and rift basin evolution – excursion guide abstracts. Czech geol. Survey, Praha, 1-10.

Weiss Z, Rieder M., Chmielová M., 1992. Deformation of coordination polyhedra and their sheets in phyllosilicates. *Eur. J. Mineral.* 4, str. 665-682.

Wilson M., Downes H., 1991. *Tertiary-Quaternary extension-related alkaline magmatism in western and central Europe*. *Journal of Petrology*, 32, str. 811-849.

Yavuz F., Gültekin A. H., Örgün Y., Çelik N., Karakaya M. C., Sasmaz A., 2002. Mineral chemistry of barium- and titanium-bearing biotites in calc-alkaline volcanic rocks from the Mezitler area (Balıkesir-Dursunbey), western Turkey. *Geochemical Journal*, vol. 36, str. 563 – 580.