PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Chondroditové a klinohumitové mramory podolského komplexu na Písecku a jejich fluorem bohatá Mg-Si-Ti-Ba-Zr minerální asociace (moldanubikum, Český masiv)

Chondrodite- and clinohumite-bearing marbles of the Podolsko Complex in Písek area and related F-rich Mg-Si-Ti-Ba-Zr mineral assemblage (Moldanubian Zone, Bohemian Massif)

STANISLAV HOUZAR^{1)*} A JAROSLAV CÍCHA²⁾

¹⁾Mineralogicko-petrografické oddělení, Moravské zemské muzeum, Zelný trh 6, 659 37, Brno, *e-mail: shouzar@mzm.cz ²⁾Prácheňské muzeum, Velké náměstí 114, 397 24 Písek

Houzar S., Cícha J. (2016) Chondroditové a klinohumitové mramory podolského komplexu na Písecku a jejich fluorem bohatá Mg-Si-Ti-Ba-Zr minerální asociace (moldanubikum, Český masiv). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Pra-ha) 24, 1, 33-45. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Sporadic bodies of calcite-dolomite marble occur in migmatites and gneisses in the vicinity of the town Písek in Southern Bohemia (Podolsko Complex, Gföhl Unit, Moldanubian Zone, Bohemian Massif). The occurrence of low Si- and high Al/Si-, fluorine-rich chondrodite marbles is typical for Podolsko Complex. Mineral assemblages of marbles are characterized by a high content of the humite-group minerals; especially chondrodite (5.57 to 7.54 wt. % and 1.008 - 1.368 *apfu* F, X_F = 0.50 - 0.68), rarely clinohumite (3.24 to 3.68 wt. % and 1.093 - 1.230 *apfu* F, X_F = 0.55 - 0.62) and hydroxyl-clinohumite (1.07 to 2.87 wt. % and 0.358 to 0.964 *apfu* F, X_F = 0.18 - 0.48), respectively. Clinochlore and spinel occur frequently in the assemblage with humite-group minerals, while tremolite, forsterite and Ba-mica are less abundant and diopside is exceptional. Barium-bearing phlogopite (≤14.53 wt. % BaO, ≤0.456 *apfu* Ba), unique fluorine-rich kinoshitalite (15.99 to 20.70 wt. % BaO; 0.492 - 0.658 *apfu* Ba; ≤1.050 *apfu* F) and clintonite are scarce. Accessory minerals represent fluorapatite, ilmenite-geikielite, zirconolite and baddeleyite. Fluorite, serpentine-group minerals and baryte represent secondary (retrograde) phases. The P-T conditions of the assemblage calcite + chondrodite ± clinochlore ± spinel ± dolomite (± clinohumite ± forsterite ± geikielite) can be estimated only approximately. We expect particularly influx of F and Si into the relatively pure marbles by external fluids under conditions of the HT/MP-LP metamorphism (P ~ 3 - 4 kbar, T> 600 °C X_{CO2} 0.3 - 0.8).

Keywords: chondrodite, clinohumite, kinoshitalite, geikielite, zirconolite, baddeleyite, marble, Podolsko Complex, Moldanubian Zone, Bohemian Massif

Obdrženo: 29. 3. 2016; přijato: 22. 4. 2016

Úvod a historie výzkumu

Moldanubický podolský komplex obsahuje v okolí Písku vložky mramorů, které byly v minulosti předmětem intenzivního vyhledávání a těžby, po níž se dnes v terénu dochovala řada drobných, většinou silně zasutých lůmků. Minerální asociace těchto mramorů se místy vyznačují výskytem minerálů humitové skupiny, zejména hojného chondroditu, který je jinak v mramorech Českého masivu vzácným minerálem.

Poprvé se detailněji výskytem mramorů na Písecku zabýval Pažout (1857), který mj. uvádí řadu míst jejich tehdejší těžby. Pro poznání minerálů píseckých mramorů měly zásadní význam práce Krejčího (1894; 1899; 1923a,b; 1925). V první z nich (Krejčí 1894) se věnuje spinelu z vápencových lomů v Hradišťském lese u Písku a titanitu, vyskytujícímu se na kontaktu mezi mramorem a okolními horninami u většiny píseckých vápencových lomů. V další své práci Krejčí (1899) popisuje výskyt tremolitu a spinelu ve vápencovém lomu U Obrázku (Obrázek IV) a vesuvianu z vápencového lomu v Borkách u Semic (Krejčí 1899). V roce 1923 publikuje první doložený nález ferroaxinitu v Čechách z úlomku pegmatitu od vápencového lomu Za Dudáčkem u osady Flekačky (Krejčí 1923a) a dále výskyty wollastonitu z drobných poloh mramorů odkrytých v údolních svazích Otavy severně od Písku (Krejčí 1923b). V poslední práci pak stručně shrnuje poznatky o veškerých tehdy známých minerálech na Písecku a jejich lokalitách (Krejčí 1925); uvádí chondrodit ve vápencových lomech U Obrázku, v Hradišťském lese, v Borkách u Semic a Za Dudáčkem, spinel z lomů v Hradišťském lese a u Chrastin, fluorit z lomu U Obrázku, vesuvian ve vápencovém lomu u Mlak, granát v lomu Za Dudáčkem, zoisit v Borkách a pyroxeny od Staré Vápenice, za Dudáčkem a nad Honzíčkem (vrch Provazce v Píseckých horách). Krejčí také zmiňuje blíže nespecifikovanou "křehkou slídu" v asociaci se spinelem (Krejčí 1899) ve vápencovém lomu U Obrázku - později ji uvádí jako "brandisit" (Krejčí 1925). Další nové nálezy minerálů z píseckých mramorů publikuje Chalupský (1929). Z vápencového lomu u Staré Vápenice uvádí velmi hojný "krvavě červený" chondrodit ("… jehož drobná zrnka jsou uložena ve vápenci tak hustě, že nabývá od nich barvy cihlově červené"), spinel, růžový zoisit (klinozoisit) a wollastonit, z vápencových lomů v Záduší spinel, zoisit a granát, u Topělce titanit a (tremolitový) azbest.

Ojedinělé práce věnované minerálům píseckých mramorů byly uveřejněny ve 2. polovině 20. stol. Výskyt chondroditu v lomu U Obrázku byl analyticky potvrzen Němcem (1972). V lomu Kamenné Doly u Písku byl detailně studován kontaktní scheelitový skarn s raritním niobovým titanitem a Bi-teluridy, zatlačující těleso chondroditového mramoru. Bylo zde zjištěno celkem 35 druhů minerálů (Houzar et al. 2008).

Geologická situace

Okolí Písku přilehlé ke středočeskému plutonu náleží k části gföhlské jednotky moldanubika, označované jako podolský komplex (Cháb et al. 2008), s dominantními texturně variabilními leukokratními migmatity (metatexity až diatexity, částečně tzv. "perlové ruly"), metagranity a občasnými felsickými (Fediuková, Fediuk 1971) a granát -ortopyroxenickými granulity (Fišera et al. 1982a). Místy jsou v něm hojná malá tělesa dolomit-kalcitických mramorů a skarnoidů, vázaná na komplex "perlových rul" (Fišera et. al. 1978; 1982b; 1986), ojediněle se vyskytují kvarcity, amfibolity a serpentinity (obr. 1). Podle Faryada a Žáka (2016) lze podolský komplex považovat za polymetamorfovaný středně krustální migmatit-granitový dóm, vystupující podél tektonické hranice oddělující svrchní kůru od



Obr. 1 Geologická mapka okolí Písku s lokalitami studovaných mramorů (upraveno podle Základních geologických map 1:25 000, listy 22-411 Písek a 22-412 Kluky; srov. Fišera et al. 1978, 1982b). 1. Hradiště u Písku - Vlčí jáma;
2. Chrastiny - Na Lomech; 3. Hradiště u Písku - Proti Vápenici; 4. Zátaví - Stará Vápenice; 5. Písek - Obrázek IV (V Živci); 6. Písek - Kamenné Doly; 7. Svatonice - Na Lomech (Záduší).

hluboce erodovaného jádra variského orogenu (moldanubické zóny Českého masivu).

Výjimečně jsou zachovány relikty hornin dokumentující etapu ultravysokotlaké (UHP) regionální metamorfózy. Kotková et al. (1997) popsala z ojedinělého bloku Mg-Al -bohatý granátovec, který vznikl v UHP podmínkách (2.6 - 2.8 ± 0.3 GPa) za T > 800 °C. Vápníkem bohatá jádra granátů odpovídají vysokým metamorfním tlakům eklogitové facie při spodní hranici stability coesitu a teplotám 550 - 600 °C. Relikty vysokotlakých minerálních asociací byly zjištěny také v granulitech (Faryad, Žák 2016).

Následná granulitová metamorfóza vedla ke vzniku asociací s ternárními živci + ortopyroxen + spinel (ortopyroxenické typy) a sillimanit + spinel (felsické typy). Izotermální dekompresi a následnému prohřátí odpovídají podmínky vzniku lemů granátu (T = 900 °C a P = 0.5 GPa). Tyto asociace jsou reliktní a prostorově omezené, převládá metamorfóza v podmínkách střední kůry (Faryad, Žák 2016).

Nízkotlaké HT podmínky reprezentuje v granulitech na Písecku výskyt sekaninaitu (71.7 % Fe-složky), který představuje pozdně metamorfní minerál zatlačující starší asociaci s granátem (Fediuková, Fediuk 1971); sekaninait vzniká v podmínkách P < cca 2 - 4 kbar a T > 500 °C (Mukhopadhyay, Holdaway 1994). Také podle podílu Al v hornblendu v granodioritech je při kontaktu středočeského plutonického komplexu s moldanubikem předpokládán tlak 3.2 - 5.2 kbar (Žák et al. 2005).

Migmatity podolského komplexu jsou ve směru SV -JZ prostoupeny variskými magmatity středočeského plutonického komplexu (silně deformovaný amfibol-biotitický červenský granodiorit blatenské suity; 346 Ma) s ultradraselnými horninami durbachitového typu (343 - 340 Ma), pod něž migmatity zapadají ve směru k SZ pod úklonem 30 - 40° (Žák et al. 2005). Velmi hojné jsou žilné leukogranity, lokálně se vyskytují žíly komplexních berylových pegmatitů, místy i lamprofyry (Fišera et. al. 1978; 1982b).

Mramory v okolí Písku vystupují jako drobná tělesa převážně v metagranitech a "perlových rulách". Lze mezi nimi vymezit relativně čisté dolomit-kalcitické typy a mramory s polohami bohatšími silikátovými minerály a oxidy (flogopit, chlorit, chondrodit, forsterit, klinohumit, amfiboly, spinel). Karbonátová tělesa jsou zcela vytěžená a na dobývanou surovinu lze pak usuzovat jen ze skromných zbytků v odvalovém materiálu. Taková tělesa mramorů nebývají v novějších geologických mapách vždy zaznamenána. Při okrajích těles vystupují mramory s převládajícími Ca-Al silikáty, místy vystupují polohy vápenato-silikátových hornin chudých kalcitem, které obsahují diopsid + plagioklas + titanit ± křemen, dále wollastonit, granát (grossular-andradit), vesuvian, případně scheelit a akcesorické rudní minerály (Krejčí 1899; Krejčí 1923b; Fišera et al. 1986). Mramory jsou také nezřídka prostoupeny žilami bezslídných jednoduchých pegmatitů (K-živec + plagioklas + diopsid + titanit ± křemen).

Metodika

Horniny byly studovány ve výbrusech v polarizačním mikroskopu. Odlišení kalcitu a dolomitu v makrovzorcích bylo provedeno barvením roztokem CuSO₄ · 5H₂O (Houzar 2004). Zkratky minerálů jsou uvedeny, až na výjimky, podle Whitneyho a Evanse (2010), zkratka *apfu* označuje počet atomů ve vzorci.

Studium chemismu minerálů bylo realizováno na spo-



Obr. 2 Lokalita chondroditových mramorů Písek - Obrázek IV; foto J. Cícha.

lečném pracovišti elektronové mikroskopie a mikroanalýzy ÚGV PřF MU a ČGS (analytik P. Gadas, R. Čopjaková) za použití přístroje Cameca SX 100. Měření probíhalo za těchto podmínek: vlnově disperzní mód, urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 10 a 20 nA, velikost svazku 2 - 5 µm. Při analýze jednotlivých oxidů a silikátů bylo využito těchto standardů: sanidin (Si Ka, Al Ka, K Ka); albit (Na K α); baryt (Ba K α); Mg₂SiO₄ (Mg K α pro silikáty); MgAl₂O₄ (Mg Kα, Al Kα pro spinel); wollastonit (Ca Kα); spessartin (Mn K α , Si K α); titanit, TiO (Ti K α); almandin (Fe K α); ScVO, (V Ka); topaz (F Ka); vanadinit (Cl Ka); chromit (Cr K α); gahnit (Zn K α); Ni₂SiO₄ (Ni K α); fluorapatit (P K α); SrSO₄ (Sr Ka, S Ka); zirkon (Zr Ka); fosfáty příslušných prvků - REE(PO₄) (Ce, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly pod mezí detekce přístroje (cca 0.01 - 0.03 hm. %). Naměřená data byla korigována pomocí X-phi korekce (Merlet 1994). K určení minerálu humitové skupiny bylo využito zejména jejich chemické složení, respektive Gasperův diagram poměru M_{π}/Si , kde M_{π} = Mg+Fe+Mn+-Ti+Ca (Gasper 1992).

Minerály skupiny humitu byly studovány také rentgenometricky. Data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (operátor Jiří Sejkora, Národní muzeum, Praha) s PSD - detektorem LynxEye za užití CuKα záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.02°, načítací čas 1 s/krok detektoru), v intervalu 3-65° 20. Získané experimentální záznamy pak byly porovnány s daty v databázi PDF2 (ICDD 2005).

Studované lokality

1. Hradiště u Písku - Vlčí jáma (N 49°18'24.2" E 14°7'9.7")

Vápencový lom na s. úbočí Hradišťského vrchu při z. okraji Písku. Lokalita je nyní téměř bez výchozů, studovaný materiál pochází ze zarostlého odvalu pod cestou před lomem.

2. Chrastiny - Na Lomech (N 49°19'4.5" E 14°13'3.4")

Pásmo vápencových lomů asi 1 km jjz. od Chrastin poblíž samoty Na Křižatkách, hlavní lom je zavezený bývalou skládkou komunálního odpadu. Ve zbytcích lomových stěn jsou zastiženy pouze okolní horniny, kalcitické i dolomitické mramory s hojným klinohumitem a spinelem se nacházejí v zarostlých odvalech.

3. Hradiště u Písku - Proti Vápenici (N 49°17'47.8" E 14°6'50.7")

Drobnější vápencový lůmek bez výchozů při horní hraně údolního svahu na pravém břehu Otavy asi 0.5 km z. od Hradiště u Písku. Ojedinělé úlomky mramorů s hojným chondroditem se nacházejí v sutích rozvlečeného odvalu ve svahu pod lomem.





4. Zátaví - Stará Vápenice (N 49°17'36.1" E 14°6'35.8")

Vápencový lom nad stejnojmennou samotou nad levým údolním svahem Otavy, asi 400 m jz. od předchozí lokality. Přístup do okolí lomu včetně odvalů je omezen hustou chatovou zástavbou a lom je zavážený odpadem z chatové kolonie. Chondroditové mramory se vyskytují v úlomcích sutí v lomu.

5. Písek - Obrázek IV (V Živci) (N 49°18'41.7" E 14°11'42.9")

Malý vápencový lůmek při lesní silnici k samotě Na Křižatkách asi 100 m v. od turistické chaty V Živci, poblíž klasické písecké pegmatitové lokality U Obrázku (obr. 2). Lom je dnes bez výchozů, úlomky mramorů bohatých chondroditem se nacházejí v sutích na dně lomu.

6. Písek - Kamenné Doly (N 49° 9'6.3" E 14°11'23.9")

Velký několikaetážový činný kamenolom asi 2 km ssv. od Písku, vpravo od hlavní silnice na Tábor, založený v migmatitech až metagranitech podolského komplexu, lokálně s nevelkými izolovanými tělesy durbachitů. V minulosti zde byla těžbou příležitostně odkrývána drobnější tělesa mramorů. Studovaný materiál pochází z chondroditového mramoru zatlačovaného kontaktním skarnem, zastiženého v lomu počátkem tohoto století (Houzar et

al. 2008).

7. Svatonice - Na Lomech (Záduší) (N 49° 19' 43.3" E 14° 10' 56.3")

Skupina jámových vápencových lomů asi 1 km v. od Dolních Novosedel, těžba mramorů zde částečně překrývá místa starší těžby zlata a těsně sousedí s bývalou těžbou cihlářských hlín. Výchozy jsou ve stěnách lomů zachovány jen v drobných reliktech, hojné úlomky mramorů se vyskytují v rozsáhlých odvalech. Chondroditové mramory byly zjištěny pouze v několika málo větších volných blocích v nejvýchodnějším z lomů.

Výsledky

Petrografie mramorů

Studované mramory jsou bílé, našedlé až namodralé, středně zrnité až hrubozrnné, s masivní texturou, s nepravidelně rozmístěnými zrny minerálů, kromě flogopitu nejevících preferenční orientaci (obr. 3a, b). V některých případech nekarbonátová složka tvoří nesouvislé, neostře omezené proužky. Podíl silikátů se odhadem pohybuje od 5 - 20 obj. %, v průměru víc silikátů je v klinohumitových typech, u spinelu obsahy silně kolísají - v čistých mramorech je jen akcesorický, většinou mezi 1 - 5 obj. %, výjimečně ≤ 10 - 15 obj. % (staré vzorky Krejčího z lomu Obrázek IV).

Obr. 3 a) spinel-chondroditový mramor (lokalita Proti Vápenici); b) klinohumit-forsteritový mramor (lokalita Vlčí jáma); foto J. Cícha.

Nejnápadnějším silikátem je světle žlutý až hnědožlutý, výjimečně až oranžový chondrodit a oranžový klinohumit (Vlčí jáma), ostatní silikáty jsou bezbarvé, nažloutlé nebo slabě nazelenalé. Dalším typickým minerálem je tmavozelený a fialový spinel v drobných oktaedrech a jejich srůstech. Obsah slíd, chloritů a amfibolů je ve srovnání s jinými podobnými mramory moldanubika zřetelně nižší. Nejvyšší je v klinohumitovém mramoru (Vlčí jáma), kde tvoří i samostatné proužky. Ve výbrusech převládají zrna **kalcitu** o průměrné velikosti 1 - 2 mm, maximálně ≤ 1 cm. **Dolomit** tvoří nejméně dvě generace. Starší, s velikostí zrna cca 1 mm, srůstá se silikáty a spinelem a náleží k podstatným minerálům mramoru (cca > 10 - 20 % karbonátové složky). Mladší dolomit tvoří nepravidelné



Obr. 4 Minerální asociace mramorů: a) Flogopit obrůstaný a zatlačovaný chloritem I s chondroditem v kalcitickém mramoru; b) Ba-flogopit a kinoshitalit (nejsvětlejší zóny) s chondroditem, dolomitem a kalcitem s odmíšeninami dolomitu. Mladší chlority zatlačují flogopit a uzavírají chondrodit; c) Retrográdní chlorit II s inkluzemi geikielitu (bílý) na styku zrn chondroditu a spinelu. Na styku kalcitu s odmíšeninami dolomitu a chondroditu je úzká zóna dolomitu II; d) Flogopit v klinohumit - forsteritovém mramoru je zatlačovaný chloritem I, forsterit na okrajích žilkovitě pronikaný klinohumitem; e) silně alterovaný chondroditový mramor, bez spinelu, kalcit s odmíšeninami dolomitu, fluorit v serpentinu v intergranulárách chondroditu; f) retrográdní baryt na plochách štěpnosti Ba-flogopitu až kinoshitalitu (nejsvětlejší partie). BSE foto R. Škoda a R. Čopjaková.

inkluze (velikost většinou ≤ 10 µm) v kalcitu, někdy "splývající" do tenkých žilek vyplňujících styk mezi zrny kalcitu, případně kalcitu a silikátů. Minerály skupiny humitu tvoří izometrická subhedrální zrna velikosti do 2 - 3 mm, srůstající se spinelem a chloritem I, mladší než flogopit. Chondrodit jeví většinou jen slabý pleochroismus (X a Y = bezbarvý, Z= světle žlutý, ojediněle Z = žlutý); klinohumity mají většinou barvy sytější (X = bezbarvý, Y = světle žlutý, Z = kanárkově žlutý). Slídy (flogopit, Ba-flogopit, kinoshitalit a clintonit), chlority i amfiboly jsou převážně bezbarvé, místy slabě nazelenalé. Chlorit I představuje vzhledem ke slídám převážně mladší minerál (obr. 4a, b), ve vztahu k forsteritu a minerálům skupiny humitu je v texturní rovnováze. V některých případech je zatlačován spinelem. Spinel je bezbarvý, euhedrální, větší oktaedrické krystaly jsou někdy slabě barevně zonální, se zelenavým středem a nafialovělými okraji. Na styku chondroditu a spinelu bývají často reakční lemy tvořené mladším chloritem II, který tvoří vějířovité agregáty (obr. 4c); zatlačuje rovněž clintonit. Postavení amfibolů v minerální asociaci není jasné, ve srůstech s minerály skupiny humitu je tremolit nebo (vzácněji) edenitový amfibol. Hojný je forsterit v klinohumitovém mramoru.



Tabulka 1 Reprezentativní analýzy chondroditu (hm. %)

lokalita	3	3	4	4	5	5	5	6	6	7	7	7
SiO ₂	34.54	33.68	35.33	35.20	34.49	35.13	34.90	34.65	34.80	34.88	34.98	35.14
TiO,	0.23	2.32	0.40	0.94	0.04	0.07	0.08	0.32	0.68	0.41	0.45	0.94
FeŌ	2.56	3.64	1.91	1.91	3.20	2.78	3.05	1.88	1.90	1.24	1.31	1.18
MnO	0.03	0.06	0.04	0.04	0.08	0.08	0.08	0.04	b.d	0.16	0.09	0.04
MgO	57.87	55.26	57.80	57.38	56.67	56.33	56.88	56.9	57.36	58.61	58.43	58.07
F	7.41	5.91	6.75	6.13	5.99	5.71	5.57	7.38	7.02	7.45	7.35	6.97
H ₂ O	1.75	2.41	2.10	2.39	2.37	2.51	2.60	1.71	1.93	1.76	1.81	2.00
O=F	-3.12	-2.49	-2.84	-2.58	-2.52	-2.40	-2.35	-3.11	-2.96	-3.14	-3.09	-2.93
Suma	101.27	100.79	101.49	101.41	100.31	100.21	100.82	99.77	100.73	101.38	101.32	101.41
Si ⁴⁺	1.969	1.939	1.999	1.993	1.986	2.017	1.996	1.996	1.986	1.975	1.981	1.986
Ti ⁴⁺	0.010	0.1	0.017	0.040	0.002	0.003	0.003	0.014	0.029	0.017	0.019	0.040
Fe ²⁺	0.122	0.175	0.090	0.090	0.154	0.134	0.146	0.091	0.091	0.059	0.062	0.056
Mn ²⁺	0.001	0.003	0.002	0.002	0.004	0.004	0.004	0.002		0.008	0.004	0.002
Mg ²⁺	4.918	4.743	4.876	4.842	4.866	4.822	4.851	4.887	4.879	4.948	4.933	4.891
F⁻	1.336	1.076	1.208	1.097	1.091	1.037	1.008	1.345	1.267	1.334	1.317	1.246
OH⁺	0.664	0.924	0.792	0.903	0.909	0.963	0.992	0.655	0.733	0.666	0.683	0.754
O ²⁻	8.664	8.924	8.792	8.903	8.909	8.963	8.992	8.655	8.733	8.666	8.683	8.754
CATSUM	7.021	6.961	6.984	6.967	7.012	6.980	7.000	6.990	6.985	7.007	7.000	6.975
AN SUM	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
F/(F+OH)	0.67	0.54	0.60	0.55	0.55	0.52	0.50	0.67	0.63	0.67	0.66	0.62
* vypočteno	ze stech	iometrie:	Al, Ca, Z	n pod me	zí stanov	vení.						

Tvoří izometrická bezbarvá anhedrální zrna velikosti < 1 mm v mramoru s flogopitem a chloritem. Bývá obrůstaný či zatlačovaný klinohumitem, případně hydroxyl-klinohumitem (obr. 4d). Subhedrální zrna vzácného *diopsidu* v klinohumitovém mramoru (Vlčí jáma) jsou pouze v mramoru s tremolitem, nikdy se nenachází v bezprostředním kontaktu s forsteritem, minerály humitové skupiny, ani se spinelem.

Akcesorické minerály dosahují velikosti 50 - 100 μm. Kromě níže popsaného *fluorapatitu*, *ilmenitu-geikielitu*, *zirkonolitu* a *baddeleyitu* byl zjištěn *arzenopyrit*, *pyrhotin*, *pyrit*, výjimečně i *grafit*.

Místy jsou mramory silně postiženy pozdně metamorfními přeměnami, které se projevily zejména tvorbou odmíšenin dolomitu v kalcitu a vznikem chloritu II na styku chondroditu a spinelu. Alterací chondroditu rovněž došlo k uvolnění F, který je vázán do *fluoritu*, vyskytujícího se v intergranulárách (obr. 4e). Retrográdní nebo supergenní alterací kinoshitalitu vznikl ojediněle *baryt*, tvořící mikroskopické krystaly na jeho plochách štěpnosti (obr. 4f, viz také Houzar 2015). Forsterit bývá přeměněn v okrově zbarvenou směs *minerálů serpentinové skupiny* a *jílových minerálů* a připomíná minerály skupiny humitu.

Obr. 5 Klasifikační diagram M_τ/Si minerálů humitové skupiny (Gaspar 1992).

Mineralogie mramorů

Minerály skupiny humitu (chondrodit, klinohumit, hydroxylklinohumit)

Minerály skupiny humitu jsou obecně definovány vzorcem nMg2SiO4.Mg1-x- $Ti_{x}(OH,F)_{2-2x}O_{2x}$, kde n = 1 (norbergit), n = 2 (chondrodit), n = 3 (humit) a n = 4 (klinohumit). Jde o minerály rozlišitelné jen na základě chemického složení. Jejich složení závisí na třech substitucích: heterovalentní (Mg,Fe)+2(OH,F) = Ti+2(O) a monovalentních MgFe, a FOH, (Dymek et al. 1988).

Nejhojnější je chondrodit (obr. 5), v případě lokality Vlčí jáma a Chrastiny byl zjištěn klinohumit a hydroxyl-klinohumit. Chondrodity studovaných mramorů jsou bohaté fluorem (5.57 - 7.54 hm. %, 1.008 - 1.368 apfu F; X_r = 0.50 - 0.68. Nejvyšší obsah má chondrodit ze Svatonic (≥ 6.97 hm. % F) a Kamenných Dolů (≥ 6.35 hm. % F), nejnižší z lokality Obrázek IV (≤ 5.99 hm. % F). Výrazně kolísavý je obsah Ti (0.04 - 2.32 hm. % TiO₂, 0.002 - 0.100 apfu Ti) a to i na jediné lokalitě. Velmi nízký je obsah Ti na lokalitě Obrázek IV, nejvyšší obsah byl zjištěn u oranžového chondroditu na lokalitě (3) Proti Vápenici (tab. 1). Podobně je tomu u železa (1.18 - 3.64 hm. % FeO, 0.056 - 0.175 apfu Fe) a manganu (0.00 - 0.16 hm. % MnO, 0 -0.008 apfu Mn).

V případě klinohumitu byl rozlišen fluorem bohatší klinohumit (3.24 - 3.68 hm. %, 1.093 - 1.230 apfu F, $X_{F} = 0.55 - 0.62$) s nízkým obsahem Ti (≤ 0.49 hm. % TiO₂,

Obr. 6 Složení spinelu v Mg-Fe-Zn diagramu.



0.3 0.5Fe Mg^{0} 0.2 0.4 0 1

Col

Col

Cnl

Col

Tabulka 3 Reprezentativní analýzy spinelu, ilmenitu a geikielitu (hm. %) minorál Cnl Cnl Ma IIm Col Chi CH

mineral	Opi	Opi	ivig-iiiii	Орі	Орі	ON	Opi	Opi	Opi	Opi
lokalita	1*	1	1	3	4	4	5	6	6	7
TiO	0.04	0.03	55.58	0.05	0.03	58.85	b.d.	b.d.	b.d.	0.04
Al ₂ O ₃	67.82	67.94	b.d.	68.51	69.48	b.d.	67.83	70.51	70.68	69.65
Fe ₂ O ₃	0.50	1.79	-	0.85	0.66	-	2.14	0.26	0.18	b.d.
Cr_2O_3	0.05	b.d.	b.d.	0.03	0.04	b.d.	b.d.	0.07	b.d.	0.04
$V_2 O_3$	0.06	0.04	b.d.	b.d.	0.05	b.d.	0.12	0.03	0.07	0.12
FeO	7.68	5.38	35.1	5.28	2.37	23.92	3.88	3.67	3.76	3.24
MnO	0.03	0.05	0.86	0.06	0.04	0.41	0.08	0.05	b.d.	0.12
MgO	22.18	24.21	7.90	24.23	26.34	15.87	24.09	25.81	25.8	25.39
ZnO	1.09	0.18	b.d.	0.26	0.10	b.d.	2.22	0.13	0.28	0.10
Suma	99.48	99.62	99.44	99.26	99.15	99.05	100.38	100.54	100.83	98.73
Ti ⁴⁺	0.001	0.001	1.000	0.001	0.001	1.002				0.001
Al ³⁺	1.985	1.965		1.982	1.983		1.957	1.993	1.993	2.000
Fe ³⁺	0.009	0.033		0.016	0.012		0.039	0.005	0.003	
Cr ³⁺	0.001			0.001	0.001			0.001		0.001
V ³⁺	0.001	0.001			0.001		0.002	0.001	0.001	0.002
Fe ²⁺	0.160	0.110	0.702	0.108	0.048	0.453	0.079	0.074	0.075	0.066
Mn ²⁺	0.001	0.001	0.017	0.001	0.001	0.008	0.002	0.001		0.002
Mg ²⁺	0.821	0.886	0.282	0.887	0.951	0.536	0.879	0.923	0.920	0.922
Zn ²⁺	0.02	0.003		0.005	0.002		0.040	0.002	0.005	0.002
CATSUM	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3
0	4	4	3	4	4	3	4	4	4	4
hd = nod me	zí stanoven	í [.] * označ	ení lokality	odpovídá (označení v	textu (obi	r 1)			

Tabulka 2 Reprezentativní analýzy klinohumitu (hm. %)

minerál	Chu	Chu	H-Chu	H-Chu	Chu	Chu	Chu
lokalita	1	1	1	1	2	2	2
SiO,	38.18	37.27	37.14	37.51	38.41	38.44	38.46
TiO,	0.28	0.49	1.94	2.83	0.14	0.03	0.15
FeO	5.73	6.19	6.26	6.04	2.89	3.24	3.15
MnO	0.14	0.11	0.12	0.06	0.15	0.16	0.17
MgO	54.37	52.9	51.32	51.23	54.69	54.33	54.65
F	3.42	3.24	2.53	1.07	3.64	3.68	3.32
H ₂ O	1.25	1.28	1.61	2.33	1.12	1.09	1.27
O=F	-1.44	-1.36	-1.07	-0.45	-1.53	-1.55	-1.40
Suma	101.93	100.11	99.85	100.62	99.51	99.5	99.83
Si ⁴⁺	3.988	3.975	3.970	3.967	4.053	4.063	4.050
Ti ⁴⁺	0.022	0.039	0.156	0.225	0.011	0.002	0.012
Fe ²⁺	0.501	0.552	0.560	0.534	0.255	0.286	0.277
Mn ²⁺	0.012	0.01	0.011	0.005	0.013	0.014	0.015
Mg ²⁺	8.467	8.41	8.178	8.077	8.603	8.560	8.579
F-	1.130	1.093	0.855	0.358	1.215	1.230	1.106
OH⁺	0.87	0.907	1.145	1.642	0.785	0.770	0.894
O ²⁻	16.87	16.907	17.145	17.642	16.785	16.77	16.894
CATSUM	12.99	12.986	12.874	12.808	12.936	12.935	12.938
AN SUM	18	18	18	18	18	18	18
F/(F+OH)	0.56	0.55	0.43	0.19	0.61	0.62	0.55
t va vo o čto o		hiomotri		Znnad	morí otor	a a v a m í	

	1					, ,		· · · ·	/	
lokalita	3	4	1	1	2	7	7	6	6	5**
SiO ₂	30.23	30.75	30.85	32.57	31.02	31.17	31.05	29.88	30.63	34.69
TiO ₂	0.05	0.02	0.15	0.09	0.02	0.10	0.12	0.06	0.02	b.d.
$Al_2 \tilde{O}_3$	20.88	21.85	21.02	19.06	20.22	20.77	21.34	22.98	20.75	15.18
FeO	1.68	1.18	2.22	2.24	1.53	0.77	0.85	2.36	1.47	1.34
MgO	31.36	31.68	31.17	33.25	32.28	32.43	32.37	31.24	32.84	35.09
H ₂ O*	12.2	12.55	12.5	12.89	12.43	12.39	12.48	12.77	12.43	12.63
F	0.57	0.34	0.28	b.d.	0.39	0.65	0.60	b.d.	0.55	0.40
O=F	-0.24	-0.14	-0.12		-0.16	-0.27	-0.25		-0.23	-0.17
Suma	96.73	98.23	98.07	100.10	97.74	98.00	98.55	99.29	98.46	99.16
Si ⁴⁺	2.907	2.901	2.930	3.032	2.949	2.945	2.918	2.807	2.894	3.245
IVAI	1.093	1.099	1.070	0.968	1.051	1.055	1.082	1.193	1.106	0.755
Ti ⁴⁺	0.004	0.001	0.011	0.006	0.001	0.007	0.008	0.004	0.001	
VIAI	1.273	1.331	1.283	1.123	1.215	1.257	1.282	1.351	1.205	0.919
Al ³⁺	2.366	2.430	2.353	2.091	2.266	2.312	2.364	2.544	2.311	1.674
Fe ²⁺	0.135	0.093	0.176	0.174	0.122	0.061	0.067	0.185	0.116	0.105
Mg ²⁺	4.495	4.456	4.413	4.614	4.576	4.567	4.535	4.375	4.626	4.894
OH⁺	7.827	7.899	7.916	8.000	7.883	7.806	7.822	8.000	7.836	7.882
F⁻	0.173	0.101	0.084		0.117	0.194	0.178		0.164	0.118
O ²⁻	17.827	17.899	17.916	18.000	7.883	17.806	17.822	18.000	17.836	17.882
CATSUM	9.907	9.882	9.883	9.917	9.916	9.892	9.892	9.916	9.949	9.918
AN SUM	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
* vypočteno z	ze stechiome	trie [,] ** ana	alýza renre	zentuie ret	rográdní	chlorit II 72	atlačující sr	ninel nodél	hranice s	

Tabulka 4 Reprezentativní analýzy chloritů v asociaci s minerály skupiny humitu a se spinelem (hm. %)

* vypočteno ze stechiometrie; ** analýza reprezentuje retrográdní chlorit II zatlačující spinel podél hranice s chondroditem (srov. obr. 4c).

$\mathbf{Tabulka} = \mathbf{T} \mathbf{C} \mathbf{C} \mathbf{C} \mathbf{C} \mathbf{C} \mathbf{C} \mathbf{C} C$	Tabulka	5 Reprezentativní	analýzy	floqopitu.	kinoshitalitu a	clintonitu	(hm.	%
--	---------	-------------------	---------	------------	-----------------	------------	------	---

'							•	,				
Minerál	Phl	Phl	Phl	Phl	Cli	Cli	Phl	Phl	Knsh	Knsh	Knsh	Knsh
lokalita	1	1	3	4	5	6	6	6	7	7	7	7
SiO ₂	40.24	39,00	40.75	39.56	19.85	19.34	41.23	42.86	32.86	31.95	30.64	30.14
TiO2	0.60	1.11	0.20	0.06	b.d.	b.d.	0.34	0.15	0.10	b.d.	b.d.	0.04
Al ₂ O ₃	16.39	17.56	13.70	16.76	38.88	40.37	15.64	12.41	16.81	18.29	18.18	18.12
FeO	2.06	2.06	1.18	1.01	0.74	1.75	0.70	0.76	0.66	0.43	0.45	0.48
MgO	26.28	23.77	25.94	25.54	21.90	19.99	26.75	27.85	22.46	23.08	22.70	22.05
CaO	0.05	0.08	0.05	0.03	13.40	12.99	0.04	b.d.	0.25	0.04	0.06	0.07
BaO	b.d.	0.31	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.03	0.29	18.13	15.99	18.85	20.70
Na ₂ O	0.23	0.59	0.51	0.33	0.28	0.31	0.41	0.11	1.52	1.69	0.91	0.82
K ₂ Ō	9.31	9.55	10,00	9.71	b.d.	b.d.	10.29	10.46	0.39	1.49	1.61	1.47
H ₂ O*	3.92	3.70	2.84	3.59	3.26	3.67	3.21	3.13	2.15	2.04	1.75	1.79
F	0.78	1.10	2.79	1.29	2.11	1.20	2.31	2.43	3.45	3.71	4.15	4.01
O=F	-0.33	-0.46	-1.17	-0.54	-0.89	-0.51	-0.97	-1.02	-1.45	-1.56	-1.75	-1.69
Suma	99.55	98.37	96.78	97.37	99.53	99.12	99.98	99.42	97.32	97.24	97.69	98.01
Si ⁴⁺	2.811	2.772	2.937	2.820	1.397	1.368	2.869	3.004	2.606	2.511	2.459	2.446
Ti ⁴⁺	0.032	0.059	0.011	0.003			0.018	0.008	0.006			0.002
Al ³⁺	1.349	1.471	1.164	1.408	3.224	3.365	1.282	1.025	1.571	1.694	1.719	1.733
Fe ²⁺	0.120	0.122	0.071	0.060	0.044	0.104	0.041	0.045	0.044	0.028	0.03	0.033
Mg ²⁺	2.736	2.519	2.787	2.714	2.297	2.108	2.775	2.910	2.655	2.704	2.716	2.667
Ca ²⁺	0.004	0.006	0.004	0.002	1.010	0.984	0.003	0.008	0.021	0.003	0.005	0.006
Ba ²⁺		0.009					0.001		0.563	0.492	0.593	0.658
Na⁺	0.031	0.081	0.071	0.046	0.038	0.043	0.055	0.015	0.234	0.258	0.142	0.129
K ⁺	0.830	0.866	0.920	0.883			0.913	0.935	0.039	0.149	0.165	0.152
OH⁺	1.828	1.753	1.364	1.709	1.530	1.732	1.492	1.461	1.135	1.070	0.937	0.971
F ⁻	0.172	0.247	0.636	0.291	0.470	0.268	0.508	0.539	0.865	0.922	1.053	1.029
O ²⁻	11.828	11.753	11.364	11.709	11.53	11.732	11.492	11.461	11.135	11.07	10.937	10.971
CATSUM	7.914	7.907	7.965	7.937	8.010	7.971	7.957	7.950	7.739	7.844	7.833	7.826
AN SUM	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
$X_F = F/(F+OH)$	0.09	0.12	0.32	0.15	0.24	0.13	0.25	0.27	0.48	0.43	0.53	0.52
Knsh = kinoshit	alit [.] * vv	nočteno	ze stech	iometrie [.]	Mn Cr	V a 7n r	od mezí	stanove	ní			

≤ 0.039 *apfu* Ti) a fluorem chudý **hydroxyl-klinohumit** (1.07 - 2.87 hm. %, 0.358 - 0.964 *apfu* F, X_F = 0.18 - 0.48) s vyšším obsahem titanu (≥ 1.94 hm. % TiO₂, ≥ 0.156 *apfu* Ti). Poměrně vysoký a kolísavý je v klinohumitech obsah železa (2.89 - 7.61 hm. %, FeO, 0.255 - 0.676 *apfu* Fe) (tab. 2).

Spinel

Vedle minerálů humitové skupiny jde o nejtypičtější minerál mramorů podolského komplexu na Písecku, zastoupený na všech studovaných lokalitách. Vyznačuje se jednoduchým chemickým složením a vedle převažující Mg-složky v něm kolísá pouze podíl Fe (≤ 16 mol. % hercynitové složky). Železem nejbohatší jsou spinely z obou lokalit v okolí Hradiště. Na lokalitě Vlčí jáma obsahuje spinel v asociaci s klinohumitem 5.38 - 7.68 hm. % FeO a 0.50 - 1.82 hm. % Fe₂O₃; 0.110 - 0.160 apfu Fe²⁺, 0.009 - 0.034 apfu Fe3+, na lokalitě (3 -Proti Vápenici) má spinel s chondroditem v průměru 5.30 hm. % FeO a 0.85 hm. % Fe₂O₃. Spinely ostatních lokalit jsou železem chudší (< 10 % hercynitové komponenty, obr. 6, tab. 3), při velmi nízkém obsahu Zn (< 0.10 - 0.67 hm. %, ZnO, 0.002 - 0.012 apfu Zn). Pouze na lokalitě Obrázek IV spinel obsahuje ~5% gahnitové složky (viz tab. 3).

Chlorit (klinochlor)

Ve studovaných mramorech jde o velmi hojný minerál, který tvoří dvě generace. V obou případech jde o klinochlor se silně kolísavým obsahem Fe (1.09 - 2.39 hm. % FeO, 0.087 - 0.191 *apfu* Fe). Nejvyšší obsahy Fe má chlorit I v asociaci s klinohumitem (Vlčí jáma) a retrográdní chlorit II (Obrázek IV), nejnižší chlorit II v asociaci s chondroditem (St. Vápenice). Nízký a výrazně kolísavý je obsah Ti (\leq 0.12 hm. % TiO₂, \leq 0.008 *apfu* Ti) a F (\leq 0.65 hm. %, \leq 0.194 *apfu* F); v chloritu II jsou jejich koncentrace pod mezí detekce. V chloritu I je jeho obsah poměrně stálý na všech studovaných lokalitách a kolísá v rozmezí 1.030 - 1.112 *apfu* ^{IV}AI, vyšších hodnot dosahuje pouze na lokalitě Kamenné doly (1.106 - 1.193 *apfu* ^{IV}AI). Typický retrográdní chlorit II obsahuje < 0.80 *apfu* ^{IV}AI (tab. 4).

Slídy (flogopit, kinoshitalit, clintonit)

Převládající slída studovaných lokalit odpovídá flogopitu, který náleží ke starším minerálům v asociaci. Chemické složení *flogopitu* je na všech studovaných lokalitách podobné a odráží chemické složení celé asociace (tab. 5). Jen místy obsahuje zvýšené množství Ba, nejvíc na lokalitě Svatonice (≤ 14.53 hm. % BaO, ≤ 0.456 *apfu* Ba), kde s ním srůstá kinoshitalit (obr. 7). Množství železa je v průměru nízké (0.45 - 1.01 hm. % FeO, 0.026 - 0.060 *apfu* Fe), nejvyšší v klinohumit-forsteritových mramorech na lokalitě Vlčí jáma (1.18 - 2.16 hm. % FeO, 0.071 - 0.129 *apfu* Fe), kolísavý je podíl Ti (0.04 - 1,11 hm. % TiO₂, 0.002 - 0.059 *apfu* Ti), nejvyšší v klinohumitovém mramoru, a mírněji kolísá Na (0.11 - 0.60 hm. % Na₂O, 0.015 - 0.081 *apfu* Na). Obsah fluoru je vyšší v chondroditových mramorech (1.25 - 2.76 hm. %, 0.286 - 0.636 *apfu* F, X_F = 0.14 - 0.32) v klinohumitových je zřetelně nižší (0.78 - 1.26 hm. %, 0.172 - 0.284 *apfu* F, X_F = 0.09 - 0.14).

Pouze na lokalitě Svatonice - Na Lomech byla identifikována vedle *barnatého flogopitu* rovněž křehká slída *kinoshitalit* (tab. 5). Po Dolní Rožínce na západní Moravě představuje tento výskyt druhou lokalitu v Českém masivu a jednu z mála lokalit v mramorech na světě (Doležalová et al. 2005, 2006). Kinoshitalit obsahuje 15.99 - 20.70 hm. % BaO; 0.492 - 0.658 *apfu* Ba. Podíl sodíku kolísá (0.55 - 1.69 hm. % Na₂O, 0.083 - 0.257 *apfu* Na). Je chudý Fe, Ti, Mn. Fluor kolísá většinou od 3.35 do 3.71 hm. %, 0.841 - 0.922 *apfu* F, X_F = 0.42 - 0.48.

Některé bodové analýzy kinoshitalitu nejbohatšího Ba vykázaly vysoký podíl fluoru (4.01 - 4.15 hm. %, 1.020 - 1.050 *apfu* F, X_F = 0.52 - 0.53) a minerál by mohl být klasifikován jako *fluorokinoshitalit*, dosud popsaný pouze z jediné lokality na světě (Miyawakl et al. 2011). Nehledě na obtíže přesného stanovení obsahu F ve slídách je však analýz kinoshitalitu s F > OH ze Svatonic dosud velmi málo a jeho obsah by měl být v budoucnu upřesněn.

Výjimečně byl zjištěn rovněž *clintonit*, náležející k tzv. křehkým slídám, v asociaci s chondroditem v Kamenných Dolech (Houzar et al. 2008) a ve stejné asociaci potvrzen ojediněle na lokalitě Obrázek IV, kde tvoří jen zcela nepatrné relikty v chloritu II. Kromě hlavních složek obsahuje 0.70 - 1.75 hm. % FeO, 0.041 - 0.104 *apfu* Fe a 0.14 - 0.31 Na₂O, 0.019 - 0.043 *apfu* Na. Ve srovnání s clintonitem mramorů v okolí třebíčského plutonu (Houzar, Novák 2006) je chudší fluorem (1.20 - 2.21 hm. %, 0.268 - 0.489 *apfu* F, X_E = 0.13 - 0.25).

Forsterit

Byl zjištěn pouze na lokalitě Hradiště - Vlčí jáma. Je relativně bohatý železem (7.43 - 8.05 hm. % FeO, 0.15 - 0,16 *apfu* Fe, ≤ 8 mol. % fayalitové komponenty) a v porovnání s podobnými asociacemi v mramorech moldanubika má mírně zvýšený obsah manganu (0.13 - 0.19 hm. % MnO, 0.003 - 0.004 *apfu* Mn). Je obrůstán a žilkovitě zatlačován hydroxyl-klinohumitem (obr. 3d).



Amfiboly (tremolit, edenit)

Na rozdíl od jiných moldanubických mramorů podobného typu jsou studované mramory chudší amfiboly, z nichž dominuje pouze tremolit. Vyznačuje se nízkým obsahem Fe (0.46 - 1.31 hm. % FeO, 0.052 - 0.149 *apfu* Fe) a Al (0.10 - 1.56 hm. % Al₂O₃, 0.016 - 0.189 *apfu* Al) a kolísavým podílem Na (0.06 - 0.73 hm. % Na₂O, 0.016 - 0.193 *apfu* Na); (tab. 6). Jen v Kamenných Dolech se vyskytl amfibol odpovídající edenitu, bohatší fluorem, X_F = 0.28 - 0.33 (Houzar et al. 2008). Výrazným rozdílem oproti jiným studovaným silikátům je poměrně nízký obsah fluoru (≤ 1.06 hm. %, ≤ 0.390 *apfu* F, X_F = ≤ 0.23) v tremolitu. V případě texturní rovnováhy s chondroditem je to způsobeno pravděpodobně preferencí vazby F do struktury chondroditu, místy (Vlčí jáma) možným vznikem tremolitu při retrográdní fázi metamorfózy.

Diopsid

Ve studovaných mramorech jde o vzácný minerál, vyskytující se pouze v neostře omezených silikátových proužcích s převažujícím flogopitem a amfiboly. Jde o relativně čistý diopsid s malým obsahem železa, ≤ 5 mol. % Hd složky (1.30 - 1.54 hm. % FeO, 0.04 - 0.05 *apfu* Fe), až na výjimky chudý Al (0.40 - 0.74, max. 2.79, hm. % Al₂O₃, 0.02 - 0.03, max. 0.12 *apfu* Al) a Na (≤ 0.18 hm. % Na₂O, ≤ 0.01 *apfu* Na) a Ti (≤ 0.15 hm. % TiO₂, ≤ 0.004 *apfu* Ti) (tab. 6).

Akcesorické minerály

Z akcesorických minerálů je nejhojnější *fluorapatit*, jehož izometrická mikroskopická zrna jsou nepravidelně rozšířená v chondroditových mramorech. Jeho složení je shodné na všech lokalitách. Za zmínku stojí vysoký obsah fluoru (3.66 - 3.74 hm. % F; 0.969 - 0.991 *apfu* F), podíl CI, LREE, Sr, Si leží pod 0.01 *apfu*.

Z Ti-obsahujících minerálů převládá *hořčíkem bohatý ilmenit* nad geikielitem (41.15 - 23.92 hm. % FeO, 0.855 - 0.453 *apfu* Fe; 3.21 - 15.87 hm. % MgO, 0.119 - 0.536 Mg *apfu*; ≤ 0.90 MnO, ≤ 0.02 *apfu* Mn). Železem bohatý *geikielit* byl zjištěný pouze na jediné lokalitě (Stará Vápenice). Vznikl retrográdní reakcí chondroditu se spinelem za vzniku chloritu II za uvolnění Ti z chondroditu; reakce vzniku zirkonolitu a baddeleyitu nejsou z výbrusů doložitelné.

Zirkonolit náleží k velmi vzácným akcesorickým minerálům, který byl nalezen pouze na lokalitě Hradiště -Vlčí jáma (obr. 8, tab. 7). Kromě hlavních složek obsahuje mírně zvýšený podíl uranu (4.05 - 8.50 hm. % UO₂; 0.06 - 0.13 *apfu* U) a thoria (2.10 - 6.61 hm. % ThO₂; 0.03 -0.10 *apfu* Th). Jeho složení je velmi podobné zirkonolitu z podobných klinohumitových mramorů v okolí třebíčského plutonu (Čopjaková, Houzar 2009).

Baddeleyit je vzácný ve srůstech se zirkonolitem i v zrnech dolomitu a kalcitu. Tvoří anhedrální, převážně izometrická zrna velikosti řádu μm. EDX analýzou byl zjištěn pouze Zr. Na lokalitě Svatonice byl zjištěn výjimečně baddeleyit (velikost < 15 μm) obrůstaný zirkonem (obr. 9).

	Tabulka 6 Repreze	entativní analýzv	v amfibolů. o	diopsidu a	forsteritu ((hm.	%
--	-------------------	-------------------	---------------	------------	--------------	------	---

minerál	Tr		Di	Fo	Fo	Tr	Tr	Tr	Tr	Ed
lokalita	1	1	1	1	1	3	5	5	6	6
SiO	57 97	53 71	55 59	41 57	41 31	57 19	58.86	58.83	56.91	46.48
	0.01	0.15	0.13	н.07 h d	н.51 h d	0.23	00.00 h d	b d	0.13	0.40
	1 18	2 70	0.10	b.d. b.d	b.d. h.d	0.20	0.38	0.50	1 56	12 73
FeO	1.10	1 53	1 30	8.05	7.60	0.80	0.00	1 12	0.60	1 38
MnO	1.51 h.d	0.03	0.02	0.00	0.17	0.00 h d	0.04	0.01	0.00 h d	0.01
MaO	23 50	16.87	18.26	50.73	51 25	2/ 10	24.02	24.08	22.03	20.44
CaO	13.69	25.51	25.57	50.71 b.d	51.25 h.d	12.92	12 97	12.95	12 07	20.44
Na O	0.26	20.01	20.07	D.U.	D.U.	0.20	0.14	0.10	0.72	14.14
	0.20	0.10	0.03 h.d	-	-	0.20	0.14	0.19	0.73	0.75
	0.11	-	D.U.	-	-	0.00	0.10	0.07	1 70	0.75
	۲.۲ I	-	-	-	-	1.70	2.11	2.21	1.70	1.40
	D.U.	-	-	-	-	0.9	0.23	0.02	1.00	1.47
<u>0=r</u>		-	-	-	-	-0.30	-0.1	-0.01	-0.45	-0.02
Suma	100.32	100.77	101.30	100.52	100.33	99.69	100.58	100.97	100.25	100.26
Si ⁴⁺	7.876	1.935	1.987	1.004	0.998	7.828	7.960	7.931	7.759	6.490
Ti ⁴⁺	0.001	0.004	0.003			0.024			0.013	0.007
Al ³⁺	0.189	0.118	0.017			0.131	0.061	0.094	0.251	2.095
Fe ²⁺	0.149	0.046	0.039	0.163	0.154	0.092	0.106	0.126	0.068	0.161
Mn ²⁺		0.001	0.001	0.004	0.003		0.003	0.001		0.001
Mg ²⁺	4.778	0.906	0.973	1.826	1.846	4.936	4.843	4.839	4.864	4.254
Ca ²⁺	1.991	0.985	0.979			2.028	2.010	2.000	2.041	2.115
Na⁺	0.068	0.013	0.002			0.074	0.037	0.050	0.193	0.531
K⁺	0.019					0.014	0.017	0.012	0.019	0.134
OH⁺	2.000					1.610	1.902	1.991	1.543	1.351
F⁻						0.39	0.098	0.009	0.457	0.649
O ²⁻	24.000					23.610	23.902	23.991	23.543	23.351
CATSUM	15.072	4.008	4.002	2.996	3.002	15.127	15.037	15.053	15.208	15.788
AN SUM	24	6	6	4	4	24	24	24	24	24
F/(F+OH)						0.20	0.05	0.01	0.23	0.33
* vypočteno z	e stechiome	trie								



Obr. 8 Anhedrální nepravidelně zonální zrna zirkonolitu (Zirc) s ojedinělým baddeleyitem (Bad) - nejsvětlejší drobná zrnka, vše zarostlé v kalcitu (Cal). Lokalita Vlčí jáma. BSE foto R. Škoda.

Diskuse a závěr

V podolském komplexu hojně vystupují mramory tzv. *chondroditového typu,* jinde v Českém masivu ojedinělé. Minerální asociace Chn + Chl + Spl ± Phl ± Amf ± Cli je typická pro dolomitické mramory, avšak kalcit v nich bývá převládající složkou (Houzar 2004). Tento typ lze blíže definovat jako dolomit-kalcitický mramor tvořící nevelká tělesa v migmatitech až leukokratních metagranitech. V rámci metakarbonátových hornin jsou relativně bohaté F (obsahují jako podstatný silikát chondrodit) a mají relativně vyšší poměry Mg/Si (v chondroditové asociaci chybí diopsid) a Al/Si (relativně vysoký podíl spinelu a chloritu), zatímco obsahy Fe a Ti jsou nízké. Podle složení fluid a T vzniku v nich lze rozlišit hojnější asociaci Chn+Chl a vzácnější Chn+Spl; v obou případech je typickým, ale vzácným minerálem clintonit. Dále se vyskytuje flogopit, tremolit a edenit-pargasit, náležející ke starším minerálům. Akcesorické Fe-Mg-Ti-oxidy (ilmenit-geikielit) jsou ojedinělé, neboť Ti vstupuje přednostně do struktury chondroditu, naopak typickým produktem alterace chondroditu je mladší fluorit.

V chondroditových mramorech v podolském komplexu se na Písecku vyskytuje převážně chondrodit relativně bohatý F, v asociaci s chloritem, spinelem a ojediněle rovněž clintonitem. Tyto asociace se vyznačují širokým polem stability za T > cca 600 °C, nižším X_{CO2} (asociace Spl+Cal namísto Cor+-Dol, Garnier et al. 2008; Tzen-Fu Yui et al. 2008), závisejí také na složení fluid - poměru Si/Al a rozdílných aktivitách aH₂O a aF. Reakce F-Tr + 15Dol + $3H_2O \rightarrow 4$ Chn + 17Cal + $13CO_2$ nebo 2Fo + Dol + $H_2\dot{O} + F \rightarrow Chn + Cal + CO_2$, které uvádí pro vznik chondroditu Rice (1980b), nebyly texturně ve studovaných mramorech doloženy, teoreticky je pravděpodobnější reakce dolomitu přímo s SiO₂: dolomit + SiO₂ + H₂O + F \rightarrow Chn + CO₂, přičemž nelze vyloučit externí přínos Si, F a H₂O externími fluidy.



Fabulka	7 Analýzy	zirkonolitu	z lokality	Hradiště -	Vlčí j	iáma
(hm.	%)					

(11111.	/0/						
	65	82	83		65	82	83
WO ₃	0.46	0.50	0.41	W ⁶⁺	0.007	0.009	0.007
Nb ₂ Ŏ ₅	0.89	0.97	1.10	Nb ⁵⁺	0.025	0.029	0.034
Ta ₂ O ₅	0.05	b.d.	0.07	Ta⁵⁺	0.001		0.001
ZrÕ ₂	33.49	31.64	31.71	Zr ⁴⁺	1.015	1.021	1.064
HfO ₂	0.93	0.89	0.77	Hf⁴⁺	0.017	0.017	0.015
TiO,	38.49	33.43	30.78	Ti ⁴⁺	1.799	1.663	1.593
ThŌ ₂	2.10	5.98	6.61	Th4+	0.030	0.090	0.104
UO ₂	4.05	4.62	8.5	U ⁴⁺	0.056	0.068	0.130
$Y_2 O_3$	0.14	1.30	0.90	Y ³⁺	0.005	0.046	0.033
Yb ₂ O ₃	0.02	0.07	0.09	Yb ³⁺		0.001	0.002
Ce ₂ O ₃	0.21	0.46	0.41	Ce ³⁺	0.005	0.011	0.010
Nd ₂ O ₃	0.09	0.55	0.37	Nd ³⁺	0.002	0.013	0.009
Sm ₂ O ₃	0.02	0.25	0.21	Sm³⁺		0.006	0.005
$Dy_2 O_3$	0.05	0.34	0.28	Dy ³⁺	0.001	0.007	0.006
Er_2O_3	0.03	0.19	0.13	Er ³⁺	0.001	0.004	0.003
FeO	1.85	4.45	4.10	Fe ²⁺	0.096	0.246	0.236
MnO	0.04	0.07	0.12	Mn ²⁺	0.002	0.004	0.007
MgO	0.43	0.38	0.37	Mg ²⁺	0.040	0.037	0.038
CaO	13.71	10.64	9.23	Ca ²⁺	0.913	0.754	0.681
PbO	0.19	0.32	0.45	Pb ²⁺	0.003	0.006	0.008
F	0.05	0.05	0.05	F	0.010	0.010	0.011
O=F	-0.02	-0.02	-0.02	O ²⁻	6.990	6.990	6.989
suma	97.27	97.08	96.64	CATSUM	4.018	4.032	3.987
				AN SUM	7	7	7



Mineralogicky podobné, avšak daleko rozšířenější, jsou v moldanubiku forsteritové typy mramorů, subtyp klinohumit - forsteritový (Houzar 2004). Jsou rovněž charakteristické celkově nízkou aktivitou Si ve fluidech (častý je spinel, chybí obvykle diopsid, a to včetně rovnovážné asociace forsterit-diopsid), oproti chondroditovému typu je ale tento typ mramoru relativně bohatší Mg a Fe a v průměru chudší F (až na výjimky převládá hydroxyl-klinohumit nad klinohumitem). Jejich typickými a relativně častými akcesorickými minerály jsou Fe-geikielit, baddeleyit a zirkonolit (Houzar et al. 2010). Na Písecku jsou klinohumitové mramory vzácné; typická asociace s forsteritem je zastoupena pouze na lokalitě Vlčí jáma, zatímco fluorem bohatší klinohumit značně chudý titanem, bez forsteritu, se vyskytuje na lokalitě Chrastiny. Kromě výskytu fluorem chudšího klinohumitu a zvláště hydroxyl -klinohumitu jsou minerály z lokality Vlčí jáma v průměru bohaté Fe a vyskytuje se rovněž diopsid. Asociace diopsidu s forsteritem je, podobně jako v jiných moldanubických mramorech, zcela výjimečná, odpovídající spíše rozdílnému gradientu Si ve fluidech než průběhu známé prográdní reakce Tr+Cal \rightarrow Fo+Di+CO₂+H₂O (např. Tracy, Frost 1991), neboť texturně rovnovážná asociace forsteritu s diopsidem chybí.

Odhad konkrétních PTX podmínek metamorfózy píseckých mramorů je komplikován velkým rozsahem stability jejich minerálních asociací, včetně akcesorických Ti-Zr- minerálů, které jsou známy z mramorů nízkotlakých aureol granitoidních plutonů (Gieré 1987; Tracy, Frost 1991; Ferry 1996 aj.), z podmínek granulitové facie i z UHP terénů, kde byly nověji popsány například z komplexu Kimi, Rhodopy, Řecko (Proyer et al. 2014). Na Písecku mramory vystupují v "perlových rulách" a metagranitech podolského komplexu, v němž byly zjištěny relikty ultravysokotlaké (UHP) a granulitové (HP-HT) metamorfózy postižené ve velkém rozsahu mladším středně až nížetlakým (MP-LP/HT) přetiskem (Kotková et al. 1997; Faryad et al. 2016).

Relikty UHP metamorfózy v píseckých mramorech nebyly zjištěny. Podmínky pro nejstarší asociace mramorů s Ba-flogopitem - kinoshitalitem nebyly upřesněny, neboť není znám vliv Ba na stabilitu flogopitu. Barnaté flogopity (včetně kinoshitalitu) bývají typické jak pro mramory granulitové facie, tak i pro mramory nízkotlakých aureol (např. Sauter 1983; Ferry 1996).

Podmínky stability mladších, přednostně neorientovaných minerálů (chondrodit + chlorit I + spinel ± dolomit ± klinohumit ± forsterit ± geikielit) lze odhadnout na T cca > 600°, P = 3 - 4 kbar a X_{co2} 0.3 - 0.8, přičemž chondrodit + kalcit je stabilní při vyšším X_{co2} a X_{F} než klinohumit + kalcit (Rice 1980a, b). Nepřítomnost periklasu v asociacích omezuje spodní hranici na P > 2 kbar při X_{co2} 0.1 (Cartwright, Weaver 1993). Zjištěné PTX podmínky jsou blízké těm, které byly popsány pro klinohumit-forsteritové mramory sušicko-horažďovické oblasti pestré jednotky (Čopjaková et al. 2008) a klinohumit-forsteritové a chondroditové mramory v kontaktní aureole třebíčského plutonu (Houzar, Novák 2006; Leichmann et al. 2016).

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Moravské zemské muzeum (DKRVO, MK000094862).

Literatura

- Cartwright I., Weaver T. R. (1993) Fluid-rock interaction between syenites and marbles at Stephen Cross Quarry, Québec, Canada: petrological and stable isotope data. *Contrib. Mineral. Petrol.* 113, 533-544.
- Čopjaková R., Houzar S. (2009) Zirkonolit v mramoru u Krahulova a stáří HT/LP metamorfózy moldanubika v kontaktní aureole třebíčského plutonu. Acta Mus. Morav., Sci. geol. 94, 67-76.
- Čopjaková R., Vrána S., Houzar S., Červený A., Malec J. (2008) Zirkonolit, baddeleyit a geikielit v klinohumit -spinel-forsteritových mramorech v okolí Horažďovic a Prachatic, jihozápadní Čechy. Acta Mus. Morav., Sci. geol. 93, 37-51.
- Doležalová H., Houzar S., Losos Z., Škoda R. (2006) Kinoshitalite with high magnesium content in sulphide -rich marbles from Rožná uranium deposit, Western Moravia, Czech Republic. *N. Jb. Miner. Abh. 182,* 165-171.
- Doležalová H., Houzar S., Škoda R. (2005) Minerální asociace forsteritových mramorů s Ba-flogopitem a kinoshitalitem na uranovém ložisku Rožná, moldanubikum, západní Morava. Acta Mus. Morav., Sci. geol. 90, 75-88.
- Dymek R. F., Boak J. L., Brothers S. C. (1988) Titanian chondrodite- and titanian clinohumite-bearing metadunite from the 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland: Chemistry, petrology, and Origin. *Amer. Mineral.* 73, 547-558.
- Faryad W. S., Žák J. (2016) High-pressure granulites of the Podolsko complex, Bohemian Massif: An example of crustal rocks that were subducted to mantle depths and survived a pervasive mid-crustal high-temperazure overprint. *Lithos 247, 246-260.*
- Fediuková E., Fediuk F. (1971) Moldanubian granulites of the Písek - Týn area. Acta Univ. Carol. 2 (Hejtman Vol.), 25-47.
- Ferry J. M. (1996) Three novel isograds in metamorphosed siliceous dolomites from the Ballachulish aureole, Scotland. Amer. Mineral. 81, 485-494.
- Fišera M., Bernard J. H., Horáková V., Malecha A., Manová M., Odehnal L., Šalanský K. (1978) Vysvětlivky k základní geologické mapě ČSSG 1:25 000, 22-412 Kluky. 1-58, Ústřední ústav geologický, Praha.
- Fišera M., Čeloudová J., Domácí L., Holásek O., Klečák J., Krásný J., Líbalová J., Machart J., Manová M., Odehnal L., Střída M., Šalanský K. (1982b) Vysvětlivky k základní geologické mapě ČSSG 1:25 000, 22-411 Písek. 1-55, Ústřední ústav geologický, Praha.
- Fišera M., Rybka R., Moravcová H. (1986) Kontaktní skarn se scheelitem ze Semic u Písku. Čas. Nár. Muz., Ř. přírod. 155, 72-80.
- Fišera M., Vrána S., Kotrba Z. (1982a) Orthopyroxenegarnet granulites in the Podolsko complex. Věst. Ústř. Úst. Geol. 57, 322-328.
- Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D., Anthony E., Fallick A. E., Jean Dubessy J., Banks D., Hoàng Quang V., Lhomme T., Maluski H., Pêcher A., Kausar A. B., Pham Van L., Phan Trong T., Schwarz D. (2008) Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. Ore Geology Reviews 34, 1-2, 169-191.
- Gasper J. C. (1992) Titanian clinohumite in the carbonatites of the Jacupianga Complex, Brasil: Mineral Chemistry and comparisions with titanian clinohumite from other environments. *Amer. Mineral.* 77, 168-178.

- Gieré R. (1987) Titanian clinohumite and geikielite in marbles from the Bergell contact aureole. *Contrib. Mineral. Petrol.* 96, 496-502.
- Houzar S. (2004) Metamorfované karbonátové horniny v geologické stavbě a vývoji jihovýchodní části Českého masivu. *MS, Disertační práce. ÚGV MU Brno* 1-155.
- Houzar S. (2015) Zinkem a baryem bohaté minerální asociace (sfalerit - Zn-spinel - hyalofán - Ba-flogopit) z mramoru u Číchova na západní Moravě (moldanubikum). Acta Rerum natur. 18, 1-7.
- Houzar S., Gadas P., Čopjaková R. (2010) Minerální asociace geikielit-baddeleyit v dolomitických mramorech moravského moldanubika v kontaktní aureole třebíčského plutonu. Acta Mus. Morav., Sci. geol. 95, 71-82.
- Houzar S., Litochleb J., Sejkora J., Cempírek J., Cícha J. (2008) Unusual mineralization with niobian titanite and Bi-tellurides in scheelite skarn from Kamenné doly quarry near Písek, Moldanubian Zone, Bohemian Massif. J. Geosci. 53, 1-16.
- Houzar S., Novák M. (2006) Clintonite-bearing assemblage in chondrodite marbles from the Moldanubian Zone, western Moravia, Bohemian Massif. J. Czech geol. Soc. 51, 249-258.
- Cháb J., Breiter K., Fatka O., Hladil J., Kalvoda J., Šimůnek Z., Štorch P., Vašíček Z., Zajíc J., Zapletal J. (2008) Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu. 1-283, Česká geologická služba, Praha.
- Chalupský J. (1929) Nová naleziště a nové druhy píseckých minerálů. Otavan 12, 140-141.
- ICDD (2005) Powder Diffraction File 2. International Centre for Diffraction Data, edited by Frank McClune, 12 Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania.
- Kotková J., Harley S., Fišera M. (1997) A vestige of very high-pressure (ca. 28 kbar) metamorphism in the Variscan Bohemian Massif, Czech Republic. *Eur. J. Mineral.* 9, 1017-1033.
- Krejčí A. (1894) O některých minerálech píseckých. Věst. Král. čes. Spol. Nauk, Tř. math.-přírodověd. 40, 1-8.
- Krejčí A. (1899) Další poznámky o některých minerálech píseckých. Věst. Král. čes. Spol. Nauk, Tř. math.-přírodověd. 44, 1-8.
- Krejčí A. (1923a) Axinit, nový minerál pro Čechy bezpečně zjištěný. Čas. Mineral. Geol. 1, 70.
- Krejčí A. (1923b) Wollastonit z okolí píseckého. Čas. Mineral. Geol. 1, 23-24.
- Krejčí A. (1925) Minerály písecké a jich naleziště. Čas. Nár. Muz., Odd. Přírod. 99, 49-65.
- Leichmann J., Gnojek I., Novák M., Sedlák J., Houzar S. (2016) Durbachites from the Eastern Moldanubicum (Bohemian Massif) - erosional relics of large, flat tabular intrusions of ultrapotassic melts: geophysical and petrological records. *Inter. J. Earth Sci. Doi* 10.1007/ s00531-016-1296-1.

- Merlet C. (1994) An accurate Computer Correction Program for Quantitative Electron Probe Microanalyses. *Microchimica Acta 114/115, 363-376.*
- Miyawakl R., Shimazaki H., Shigeoka M., Yokoyama K., Matsubara S., Yurimoto H., Zhuming Yang, Peishan Zhang (2011) Fluorokinoshitalite and fluorotetraferriphlogopite: new species from Bayan Obo, Inner Mongolia, China. *Clay Science* 15, 13-18.
- Mukhopadhyay B., Holdaway M. J. (1994) Cordierite-garnet-sillimanite-quartz equilibrium: I. New experimental calibration in the system FeO - AI_2O_3 - SiO_2 - H_2O and certain P-T-X_{H2O} relations. *Contrib. Mineral. Petrol. 116*, 462-472.
- Němec D. (1972) Výskyt minerálů humitové skupiny v Českém masivu. Čas. Morav. Muz., Vědy přír. 67, 41-46.
- Pažout J. (1857) Okolí Písku. Geognostický nástin. Jahresbericht des k. k. Gymnasiums zu Pisek im Schuljahre 1857 (Písek), 1-39.
- Proyer A., Baziotis I., Mposkos E., Rhede D. (2014) Tiand Zr-minerals in calcite-dolomite marbles from the ultrahigh-pressure Kimi Complex, Rhodope Mountains, Greece: Implications for the *P-T* evolution based on reaction textures, petrogenetic grids, and geothermobarometry. *Amer. Mineral.* 99, 1429-1448.
- Rice J. M. (1980a) Phase equilibria involving humite minerals in impure dolomitic limestones: Part II. Calculated stability of clinohumite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75.
- Rice J. M. (1980b) Phase equilibria involving humite minerals in impure dolomitic limestones: Part II. Calculated stability of chondrodite and norbergite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75, 205-223.
- Sauter P. C. C. (1983) Metamorphism of siliceous dolomites in the high-grade Precambrian of Rogaland, SW Norway. *Geologica Ultraiect.* 32, 1-143.
- Tracy R. J., Frost, B. R. (1991) Phase equilibria and thermobarometry of calcareous, ultramafic and mafic rocks, and iron formations. *In: Kerrick M. D. (ed): Contact metamorphism, Reviews in Mineralogy 26, 207-*289. Vyd. Mineral. Soc. America.
- Tzen-Fu Yui, Khin Zaw, Chao-Ming Wu. (2008) A preliminary stable isotope study on Mogok Ruby, Myanmar. Ore Geology Reviews 34, 1-2, 192-199.
- Whitney D. L., Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock forming minerals. *Amer. Mineral.* 95, 185-187.
- Žák J., Holub F. V., Verner K. (2005) Tectonic evolution of a continental magmatic arc from transpression in the upper crust to exhumation of mid-crustal orogenic root recorded by episodically emplaced plutons: the Central Bohemian Plutonic Complex. *Int. J. Earth Sci* 94, 385-400.