

Minerály skupiny pyrochlóru z granitových pegmatitov Západných Karpát: variácie chemického zloženia a substitučné mechanizmy

PETER CHUDÍK a PAVEL UHER

Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava;
chudik@fns.uniba.sk

Pyrochlore group minerals from the granitic pegmatites of the Western Carpathians: Compositional variations and substitution mechanisms

Niobium-tantalum oxide minerals of the pyrochlore group from the Tatric Unit granitic pegmatites were identified and investigated by EMPA. The minerals show a wide compositional variations with the following dominant substitutions: $\text{NaFCa}_{-1}\text{O}_{-1}$, TaNb_{-1} , $\text{SbTi}(\text{Ca}, \text{Pb})_{-1}(\text{Nb}, \text{Ta})_{-1}$, and $\text{UTiSb}_{-1}(\text{Nb}, \text{Ta})_{-1}$. The most widespread mineral is microlite which is related to pegmatites derived from monazite-bearing orogenic S-type granites (Malé Karpaty, Považský Inovec and Žiar Mts.). Chemistry of these minerals reflects composition of early crystallized Nb and Ta bearing phases (e.g. columbite-tantalite, ferrotapiolite). The second group of the pyrochlore group minerals (pyrochlore, microlite, betafite, uranpyrochlore, uranmicrolite, plumbomicrolite, stibiomicrolite and stibiobetafite) is related to pegmatite type derived from allanite-bearing orogenic I-type granites (Low Tatra Mts.). All these minerals occur as late, probably hydrothermal replacement products of early crystallizing Nb and Ta bearing phases. Their specific composition, especially Pb and Sb enrichment, indicates an external source related to late hydrothermal fluids.

Key words: pyrochlore group minerals, substitutions, hydrothermal alteration, granitic pegmatites, Western Carpathians, Slovakia

Úvod

Minerály skupiny pyrochlóru spolu s ďalšími Nb a Ta minerálmi, predovšetkým minerálmi zo skupiny columbitu-tantalitu, tapiolitu a ixiolitu, patria k typickým akcesorickým minerálom vyskytujúcim sa vo vzácnoprvkových granitových pegmatitoch. Minerály pyrochlórovej skupiny sa vyskytujú prevažne v štyroch typoch hornín: 1. karbonatity (napr. Araxá, Brazília – Nasraoui a Waerenborgh, 2001; Panda Hill, Tanzánia; Alnö, Švédsko – Lumpkin a Ewing, 1995; Qaqarssuk, Grónsko – Knudsen, 1989); 2. nefelinické syenity (napr. Sabatini a Alban Hills, Taliansko – Caprilli et al., 2006); 3. niektoré typy špecializovaných, vysoko frakcionovaných leukogranitov, napr. granit Beauvoir, Francúzsko (Ohnenstetter a Piantone, 1992); 4. vzácnoprvkové granitové pegmatity. Minerály skupiny pyrochlóru zároveň predstavujú najvýznamnejší zdroj Nb, predovšetkým na ložiskách spätých s karbonatitmi. Najväčšie ložisko tohto typu na svete sa nachádza v oblasti Araxá v Brazílii (Issa Filho et al., 1984).

Výskyt minerálov skupiny pyrochlóru na území Západných Karpát sa jednoznačne potvrdil len v posledných rokoch, aj keď prvú zmienku o možnom výskyte pyrochlóru, resp. mikrolitu možno nájsť už v práci Valacha (1954). Neskorší detailný mineralogický výskum potvrdil systematický výskyt minerálov skupiny pyrochlóru vo viacerých vyššie frakcionovaných granitových pegmatitoch

berylovo-columbitového subtypu LCT skupiny (sensu Černý a Ercit, 2005), spätých s karbónskymi orogénnymi granitmi typu S (Uher et al., 1994; Uher a Broska, 1995; Novák et al., 2000; Uher et al., 2007), menej často aj typu I (Uher et al., 1998b; Uher, 2000).

Táto práca predstavuje zhrnutie poznatkov o všetkých známych výskytoch minerálov pyrochlórovej skupiny v granitových pegmatitoch Západných Karpát. Charakterizuje variácie ich chemického zloženia, možné základné substitučné mechanizmy, ako aj ich genetické aspekty.

Kryštalochémia minerálov skupiny pyrochlóru

Minerály skupiny pyrochlóru majú základný vzorec $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{1-n} \cdot p\text{H}_2\text{O}$, kde $m = 0 - 2$, $n = 0 - 1$ a $p = 0 - ?$ (Hogarth, 1977; Černý a Ercit, 1989). Kubická štruktúra minerálov pyrochlórovej skupiny je extrémne prispôsobivá katiónom s rôznym iónovým polomerom a valenciou, a preto počet vedľajších prvkov vstupujúcich do štruktúry je pomerne veľký. Do pozície A vstupujú predovšetkým katióny s väčším iónovým polomerom a nižším mocnenstvom, najmä Na, Ca, Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Sr, Ba, REE, Sb^{3+} , Bi, U^{4+} a Th. Naopak, do pozície B vstupujú katióny s menším iónovým polomerom a vyššou valenciou, najmä Nb, Ta, Ti, W a Fe^{3+} . Podľa súčasne platnej klasifikácie minerálov pyrochlórovej skupiny (Hogarth, 1977) možno rozlíšiť tri podskupiny, ktoré sú rozčlenené na základe

Tab. 1
Klasifikácia minerálov pyrochlórovej skupiny (Hogarth, 1977, upravené)
Classification of pyrochlore group minerals (Hogarth, 1977, updated)

Podskupina		Pyrochlór Nb + Ta > 2Ti Nb > Ta	Mikrolit Nb + Ta > 2Ti Ta ≥ Nb	Betafit 2Ti ≥ Nb + Ta
žiadny kation A, okrem Na a Ca, > 20 % všetkých kationov A		pyrochlór	mikrolit	kalciobetafit (Ca > Na)
kation A, okrem Na a Ca, > 20 % všetkých kationov A	K Sn	kalipyrochlór	stannomikrolit	
názov je odvodený od dominantného kationu (okrem Na a Ca)	Ba Pb Sb Bi Y Ce U Sr	bariopyrochlór plumbopyrochlór bizmutopyrochlór yttropyrochlór ceriopyrochlór uránpyrochlór stronciopyrochlór	bariomikrolit plumbomikrolit stibiomikrolit bizmutmikrolit uránmikrolit	plumbobetafit stibiobetafit yttrobetafit betafit

prevládajúceho kationu v pozícii B (tab. 1): 1. pyrochlórová podskupina, v ktorej Nb + Ta > 2Ti a zároveň Nb > Ta; 2. podskupina mikrolitu, kde Nb + Ta > 2Ti a Ta ≥ Nb; 3. podskupina betafitu, kde 2Ti ≥ Nb + Ta. Jednotlivé minerálne druhy boli definované na základe kationov v pozícii A, kde možno rozlíšiť dve hlavné skupiny: 1. Na-Ca členy, kde sodík alebo vápnik musí dosiahnuť hodnotu minimálne 20 atómových % zo všetkých kationov v pozícii A, ale zároveň žiadny iný kation v pozícii A nesmie presiahnuť túto sumu; 2. ostatné členy, kde jeden alebo viac kationov je v pozícii A, iné ako Na alebo Ca musia dosiahnuť hodnotu minimálne 20 atómových % zo všetkých kationov A (Hogarth, 1977). Osobitnú podskupinu reprezentujú tzv. inverzné pyrochlóry, kde pri významnejšom obsahu Cs, jednomocného kationu s extrémne veľkým iónovým polomerom (vyšším ako $1,7 \times 10^{-10}$ m), tento kation nevstupuje do obvyklej pozície A, ale do aniónovej pozície (napr. cezstibantit; Ercit et al., 1993).

(Nd Lβ), SmPO₄ (Sm Lβ), GdPO₄ (Gd Lα), Sb (Sb Lα), hematit (Fe Kα), rodonit (Mn Kα), wollastonit (Ca Kα), barit (Ba Lα), SrTiO₃ (Sr Lα), SnO₂ (Sn Lα), PbS (Pb Mα), albit (Na Kα), ortoklas (K Kα), BaF₂ (F Kα) a NaCl (Cl Kα).

Na prístroji CAMECA SX 50 sa použili tieto podmienky: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 20 nA (Nb, Ta, Si, Ti, U, Sb, Fe, Mn, Ca, Pb, Na, F), resp. 40 nA (Sn, Zr, Y, As, Bi, Sr, Ba, K, Sc), čas merania na píku 20 s, priemer elektrónového lúča 1 – 2 μm. Použité štandardy: MnNb₂O₆ (Nb Lα, Mn Kα), manganotantalit (Ta Mα), diopsid (Si Kα), ZrO₂ (Zr Lα), UO₂ (U Mβ), YAG (Y Lα), mimetit (As Lα), stibiotantalit (Sb Lα), BiTaO₄ (Bi Mβ), CaNb₂O₆ (Ca Kα), SnO₂ (Sn Lα), mikrolit (Na Kα, F Kα), ortoklas (K Kα) a pollucit (Cs Lα).

Údaje sa korigovali procedúrou PAP (Pouchou a Pichoir, 1985) na prístrojoch CAMECA SX 100 a SX 50, resp. ZAF na prístroji JEOL JXA-733.

Metodika

Minerály pyrochlórovej skupiny sa analyzovali pomocou elektrónového mikroanalýzátora CAMECA SX 100 na pracovisku ŠGÚDŠ Bratislava a v Ústave geologických vied Masarykovej univerzity v Brne. Staršie analýzy sa merali na prístroji CAMECA SX 50 na Katedre geologických vied Manitobskej univerzity vo Winnipegu (Kanada), ako aj na prístroji JEOL JXA-733 na pracovisku ŠGÚDŠ Bratislava. Podmienky merania pre minerály skupiny pyrochlóru na prístroji CAMECA SX 100: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 1 – 3 μm, čas merania na píku 20 s. Použité štandardy: W (W Lα), LiNbO₃ (Nb Lα), LiTaO₃ (Ta Lα), TiO₂ (Ti Kα), ZrSiO₄ (Zr Lβ), ThO₂ (Th Mα), UO₂ (U Mβ), ScPO₄ (Sc Kα), YPO₄ (Y Lα), LaPO₄ (La Lα), CePO₄ (Ce Lα), PrPO₄ (Pr Lβ), NdPO₄

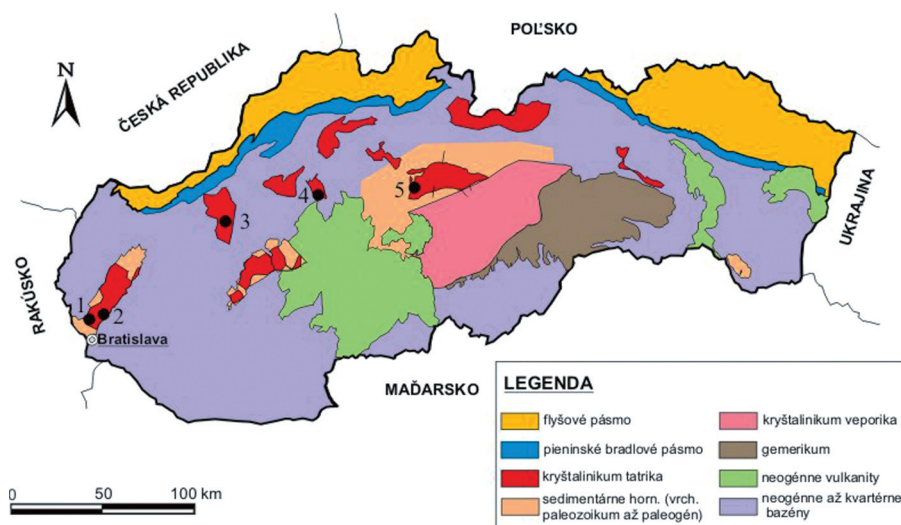
Geologická a mineralogická charakteristika pegmatitov

Minerály skupiny pyrochlóru sa doteraz zistili na piatich lokalitách granitových pegmatitov v oblasti bratislavského masívu Malých Karpát, bojníanskeho masívu Považského Inovca, v pohorí Žiar a v oblasti Prašivej v Nízkych Tatrách (obr. 1).

1. Lokalita Jezuitské lesy sa nachádza v katastrálnom území miestnej časti Bratislava-Devín v Malých Karpatoch. Pegmatit vystupuje priamo v prostredí biotitických granodioritov až granitov bratislavského masívu, ktorý predstavuje orogénne, peraluminózne vápenato-alkalické granity s tendenciou k typu S (Cambel a Vilinovič, 1987). Na základe doterajších údajov vytvára pegmatit žilné až šošovkovité teleso s hrúbkou minimálne 1 m. Možno v ňom

Obr. 1. Zjednodušená geologická mapa územia Slovenskej republiky s vyznačením lokalít skúmaných granitových pegmatitov.

Fig. 1. Simplified geological map of the Slovak Republic with localization of the examined granitic pegmatites.



pozorovať viacero nevýrazne diferencovaných zón, medzi ktoré patria okrajová muskovitovo-kremeňovo-živcová zóna, bloková živcovo-kremeňovo-muskovitová zóna a slabšie vyvinutá centrálna zóna blokového kremeňa. Uvedené zóny sú nepravidelne zatlačené jemnozrnným cukrovitým albitom, prípadne lištovitým albitom (cleavelanditom). Z horninotvorných minerálov prevláda kremeň, K živec, albit a muskovit. Z akcesorických minerálov boli identifikované beryl a produkty jeho alterácie (fenakit a bertrandit), granát (almandín-spessartín), fluórapatit obohatený o Mn, gahnit, zirkón obohatený o Hf, uraninit, galenit, pyrit, monazit-(Ce), cheralit, a Nb-Ta fázy – ferocolumbit, manganocolumbit, ferotantalit, manganotantalit, ferotapiolit, ferowodginat a mikrolit (Chudík et al., v príprave).

2. Nb-Ta minerály z lokality Limbach pochádzajú z ťažkej frakcie v recentných náplavách Limbašského potoka v Slnecnom údolí vzdialeného 3 km severne od obce Limbach v Malých Karpatoch. Limbašský potok a jeho prítoky drénujú granitové teleso Staré Mesto, ktoré je súčasťou bratislavského masívu, a taktiež okolité metapelity a metapsamity. V okolí Limbašského potoka priamo v leukokratných granitoch sa nachádza množstvo pegmatitových žíl. S najväčšou pravdepodobnosťou z nich pochádzajú aj nájdené Nb-Ta minerály. Identifikované boli minerály skupiny columbitu-tantalitu, ferotapiolit, ixiolit obohatený o Sn (resp. wodginat), tantalový rutil, mikrolit a uránmikrolit (Uher et al., 2007).

3. Granitový pegmatit Moravany nad Váhom, hrebeň Striebornica v Považskom Inovci, sa považuje za najväčšie a najdiferencovanejšie pegmatitové teleso v Západných Karpatoch. Pegmatit má pravdepodobne šošovkovitý až žilný tvar s rozmermi približne 100 – 150 x 8 m, pričom preráža cez dvojsludové granodiority až granity, ako aj metapelity biotitovo-muskovitovo-sillimanitovej subfácie (Uher et al., 1994; Uher, 2005). Pegmatit má výraznú zonálnosť a boli v ňom vyčlenené nasledujúce zóny: grafická zóna, zóna blokového mikroklinu, hrubokryštalická živcovo-kremeňovo-muskovitová až kremeňovo-muskovitová zóna, zóna blokového kremeňa (kremenné jadro), jemnozrnná albitová zóna (cukrovitý albit) a hrubokryštalická albitovo-

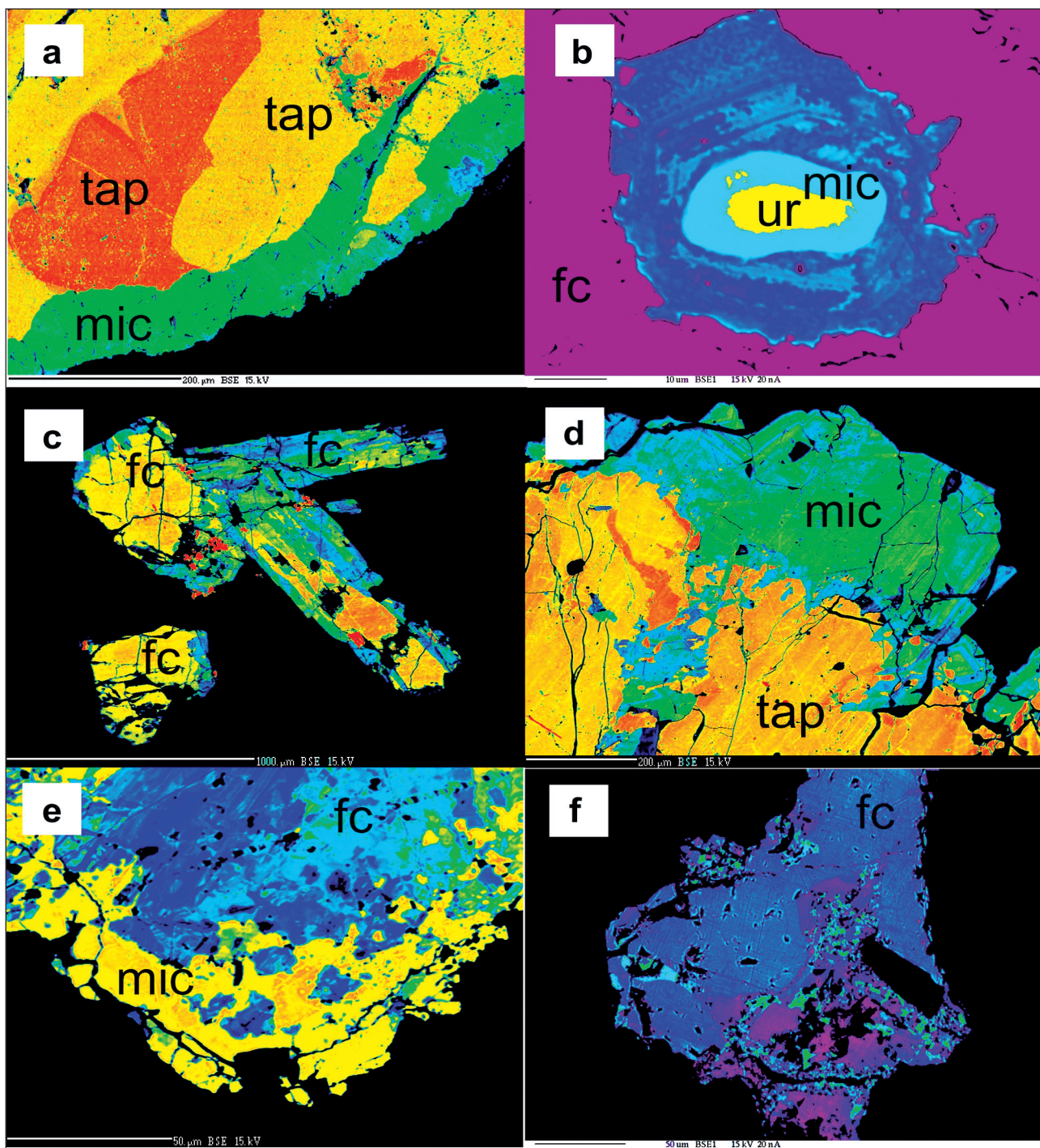
-kremenná (cleavelanditová) zóna (Uher, 2005). Popri mineráloch pyrochlórovej skupiny boli identifikované aj minerály skupiny columbitu-tantalitu, ferotapiolit a fersmit.

4. Lokalita Nad Uhliskom v pohorí Žiar sa nachádza neďaleko obce Ráztočno. Pegmatity pochádzajú zo sutiny na úpätí zalesneného svahu. V okolí lokality vystupujú biotitické až dvojsludové granity a pararuly. V pegmatite sa vyčlenili tieto zóny: grafická zóna, mikroklinová bloková zóna, hrubozrnná živcovo-kremeňovo-muskovitová zóna a bloková kremenná zóna. Kryštály columbitu-tantalitu s veľkosťou do 2 mm sa vyskytujú v jemnozrnnnej albitovej zóne a sú lokálne intenzívne zatlačené mikrolitom (Uher et al., 1994).

5. Lokalita Sopotnica (Sopotnická dolina) sa nachádza v západnej časti Nízkych Tatier severne od obce Brusno. Žily granitových pegmatitov prerážajú cez biotitické granodiority až granity prašivského typu s afinitou k typu I. Pegmatity majú zväčša jednoduché zloženie (kremeň, K živec, plagioklas, biotit a muskovit) a sú pomerne slabo diferencované. Na dvoch blízko situovaných, pomerne tenkých a takmer nezonálnych K-živcovo-kremeňovo-muskovitových žilách (hrúbka do 15 cm) však bola opísaná pestrá asociácia primárnych a sekundárnych Nb-Ta minerálov: Nb-Ta rutil, Ti ixiolit, ferocolumbit, manganocolumbit, Nb-Ta armalcolit až pseudobrookit, Nb ilmenit, Nb-Ta titanit, fersmit, mikrolit, pyrochlór, betafit, uránmikrolit, uránpyrochlór, plumbomikrolit, stibiomikrolit, stibiobetafit a Nb-Ta roméit (Uher et al., 1998a, b).

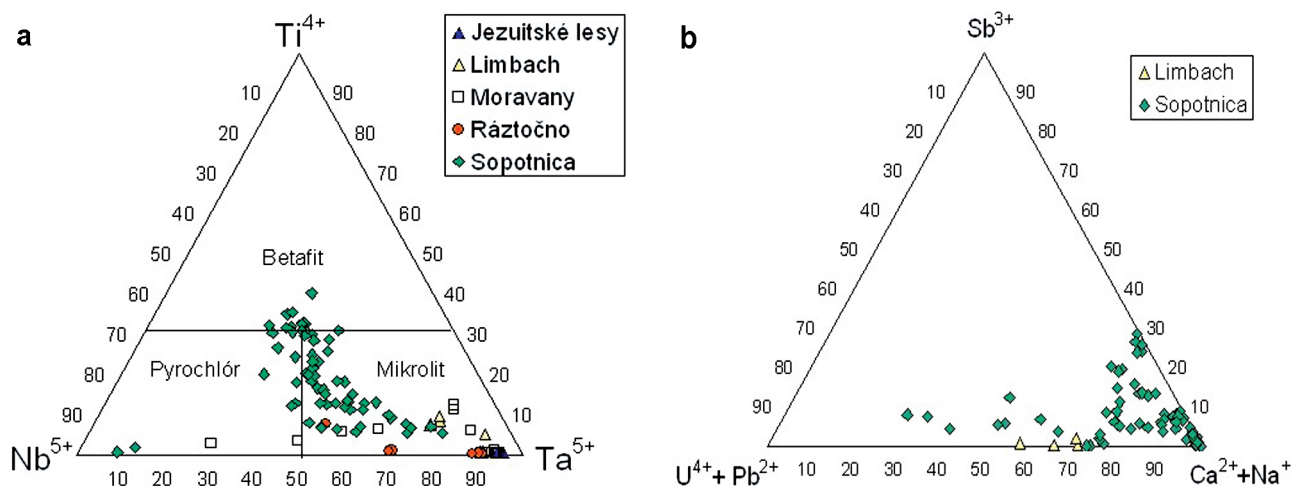
Chemické zloženie minerálov skupiny pyrochlóru

Minerály pyrochlórovej skupiny sa na všetkých študovaných lokalitách vyskytujú v podobe nepravidelných žiliek, inklúzií, výplní trhlín a okrajov, ktoré intenzívne zatláčajú primárne Nb-Ta minerály, predovšetkým columbit-tantalit a ferotapiolit (obr. 2). Ich pestré chemické zloženie je odrazom variácií kationov v pozícii A a B, najmä Nb, Ta, Ti, Ca, Na, U, Pb a Sb (tab. 2, obr. 3). Na základe chemického zloženia ich môžeme rozdeliť na dve genetické skupiny. Prvá skupina zahŕňa výskyty mikrolitu



Obr. 2. Farebné BSE mikrofotografie minerálov skupiny pyrochlóru z granitových pegmatitov Západných Karpát. a – mikrolit (zelená) zatlačujúci ferrotapiolit (žltá až oranžová), Bratislava – Jezuitské lesy, b – nárast oscilačne zonálneho uránmikrolitu (modrá) na inklúzií uraninitu (žltá) s reakčným lemom (slabo modrá) vo ferrocolumbite (fialová), Limbach, c – zrast kryštálov columbitu-tantalitu (žltá, modrá, zelená) s inklúziami mikrolitu až uránmikrolitu (červená), Moravany nad Váhom, d – mikrolit (modrá a zelená) zatlačujúci kryštál ferrotapiolitu (žltá až oranžová), Moravany nad Váhom, e – mikrolit až mikrolit obohatený o urán (žltá) zatlačujúci ferrocolumbit (modrá), Ráztočno, f – kryštál ferrocolumbitu (modrá až fialová) zatlačený mikrolitom a stibiomicrolitom (zelená), Brusno – Sopotnická dolina.

Fig. 2. Coloured BSE images of pyrochlore group minerals. a – microlite (green) replacing ferrotapiolite (yellow to orange), Bratislava, Jezuitské lesy, b – overgrowths of uranmicrolite with oscillatory zoning (blue) on uraninite (yellow, light blue) in ferrocolumbite (purple), Limbach, c – crystals of columbite-tantalite (yellow, blue, green) with inclusions of microlite to uranmicrolite (red), Moravany nad Váhom, d – microlite (blue and green) replacing ferrotapiolite (yellow to orange), Moravany nad Váhom, e – microlite to uran-rich microlite (yellow) replacing ferrocolumbite (blue), Ráztočno, f – crystal of ferrocolumbite (blue to purple) replaced by microlite and stibiomicrolite (green), Brusno, Sopotnická dolina.



Obr. 3. Nb-Ti-Ta (a) a (U + Pb)-Sb-(Ca + Na) (b) diagramy minerálov skupiny pyrochlóru z granitových pegmatitov Západných Karpát.

Fig. 3. Nb-Ti-Ta (a) and (U + Pb)-Sb-(Ca + Na) (b) diagrams for the pyrochlore group minerals from the Western Carpathian granitic pegmatites.

až pyrochlóru v pegmatitoch spätých s granitmi typu S (Bratislava – Jezuitské lesy, Limbach, Moravany nad Váhom a Ráztočno) a druhá výskyty minerálov pyrochlórovej skupiny v pegmatitoch spätých s granitmi typu I v oblasti doliny Sopotnica v Nízkych Tatrách (tab. 2, obr. 3).

Mikrolit z lokality Bratislava – Jezuitské lesy sa nachádza vo forme lemův na kontakte ferotapiolitu a berylu dlhých 2 mm a hrubých 100 μm , pričom na okraji, ako aj v trhlinách intenzívne zatláča ferotapiolit. Mikrolit je nezonálny. Tomu zodpovedá aj pomer $\text{Ta}/(\text{Ta} + \text{Nb})$ pohybujúci sa v úzkom intervale, 0,91 – 0,96. Dominantný kation v pozícii A je Ca (1,24 – 1,48 apfu, 12,9 – 14,9 % CaO) a Na (0,28 až 0,6 apfu, 1,55 – 3,45 % Na_2O). Obsah Ti (max. 0,3 % TiO_2) a Sn (max. 1,0 % SnO), ako aj W, Zr, U, Pb a Sb je nízky až zanedbateľný. Obsah fluóru je pomerne vysoký a pohybuje sa v rozmedzí 2,4 až 3,3 % (tab. 2a).

Mikrolit až uránmikrolit z Limbachu sme pozorovali v podobe nepravidelného lemu okolo inklúzie uraninitu vo ferocolumbite veľkého do 15 μm (Uher et al., 2007). Pomer $\text{Ta}/(\text{Ta} + \text{Nb})$ dosahuje hodnoty 0,82 – 0,94. Obsah Ca (0,46 – 0,68 apfu, 4,6 – 6,9 % CaO) nie je taký vysoký ako v prípade mikrolitu z lokality Jezuitské lesy. Je to spôsobené obsahom iných kationův v pozícii A, predovšetkým U (0,18 – 0,42 apfu, 8,6 – 19,3 % UO_2), ako aj zvýšeným obsahom Fe (do 0,38 apfu, max. 4,9 % FeO), ktorý však môže zaplňať aj pozíciu B (v podobe Fe^{3+}). Nízky je aj obsah Ti (0,1 – 0,2 apfu, 1,5 – 2,8 % TiO_2), koncentrácia W, Pb, Zr, Sn a Sb je zanedbateľná (tab. 2a).

Mikrolit z pegmatitu pri Moravanoch nad Váhom sa nachádza vo forme koncentricky zonálnych kryštálov s veľkosťou do 200 μm , ktoré zatláčajú ferotapiolit a ferotantalit až manganotantalit (Novák et al., 2000). Pomer $\text{Ta}/(\text{Ta} + \text{Nb})$ v mikrolite dosahuje 0,89 – 0,97. Ojedinele sa zistil uránový mikrolit s obsahom do 8,7 % UO_2 (0,18 apfu U), zatláčajúci ferocolumbit-manganocolumbit. Popri mikrolite sa tu ojedinele nachádzajú aj drobné inklúzie pyrochlóru až mikrolitu veľké do 20 μm s pomerom $\text{Ta}/(\text{Ta} + \text{Nb}) = 0,30 – 0,69$. Vystupujú v asociácii s fersmitom

a spoločne zatláčajú columbit-tantalit (Uher et al., 1994). Rozdiely v chemickom zložení badať v obsahu Ca a Na aj vedľajších prvkův. Pyrochlórové fázy v porovnaní s mikrolitmi obsahujú menšie množstvo Ca (0,80 – 0,86 apfu, 10,9 – 11,9 % CaO, v prípade mikrolitu max. 1,4 apfu, 13,7 % CaO) aj Na (0,01 – 0,04 apfu, 0,1 – 0,3 % Na_2O , v prípade mikrolitu max. 0,39 apfu, 2,2 % Na_2O). Obsah niektorých vedľajších prvkův je však výrazne vyšší. Možno to pozorovať najmä na obsahu Fe (max. 0,2 apfu, 3,3 % FeO, pri mikrolite max. 0,01 apfu, 0,15 % FeO), Mn (max. 0,23 apfu, 3,6 % MnO, pri mikrolite max. 0,05 apfu, 0,6 % MnO) a Ti (max. 0,13 apfu, 2,1 % TiO_2 , mikrolit max. 0,03 apfu, 0,4 % TiO_2). Výnimku tvorí obsah Sn, U a Sr, ktorý je vyšší v prípade fáz bližších ku koncovému členu mikrolitu (max. 2,1 % SnO, v prípade pyrochlóru max. 0,5 % SnO). Zaujímavý je miestami zvýšený obsah Sr, ktorý v uránovom mikrolite z Moravian nad Váhom dosahuje až 1,9 % SrO (0,1 apfu) – tab. 2a. Obsah fluóru má hodnotu maximálne 1,9 % F.

Mikrolit z pegmatitu neďaleko Ráztočna tvorí sieť tenkých žiliek, prípadne nepravidelných zŕn a lemův, po okrajoch zatláčajúcich ferocolumbit. Pomer $\text{Ta}/(\text{Ta} + \text{Nb})$ je 0,56 – 0,91. Dominantný kation v pozícii A je Ca (1,32 až 1,59 apfu, 14,2 – 16,8 % CaO), v prípade mikrolitu obohateného o urán aj U (0,17 apfu, 8,9 % UO_2). Mierne zvýšený je aj obsah Mn (max. 2,0 % MnO) a Ti (2,48 % TiO_2), obsah F sa pohybuje v rozmedzí 0,6 – 0,9 % (tab. 2a).

Minerálna asociácia Nb-Ta fáz z granitových pegmatitův v doline Sopotnica je výrazne pestrejšia, pričom sa zistilo až 8 členův zo skupiny pyrochlóru (Uher et al., 1998a, b). Obsah Nb, Ta a Ti, ako aj U, Pb a Sb v mineráloch pyrochlórovej skupiny varíruje v oveľa širšom intervale ako v opísaných pegmatitoch. Ich chemické zloženie je zobrazené v tab. 2b a na obr. 3 – 4. Rozmanitosť minerálnych druhův odráža distribúcia kationův v pozícii B (pyrochlór, mikrolit a betafit) aj A (uránpyrochlór, uránmikrolit, plumbomikrolit, stibiomikrolit a stibiobetafit). Okrem uvedených minerálov pyrochlórovej skupiny boli identifikované aj rozličné

Tab. 2a

Reprezentatívne mikrosondové analýzy minerálov skupiny pyrochlóru z granitových pegmatitov z lokalít Bratislava – Jezuitské lesy (JL), Limbach (Lim), Moravany nad Váhom (MnV) a Ráztočno (Ráz)
 Representative microprobe compositions of pyrochlore group minerals from the granitic pegmatites from Bratislava, Jezuitské lesy (JL), Limbach (Lim), Moravany nad Váhom (MnV) and Ráztočno (Ráz)

	Mic JL	Mic JL	Umc Lim	uMic Lim	Mic MnV	Pyr MnV	uMic MnV	Mic Ráz	Mic Ráz	uMic Ráz
WO ₃	0,00	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,04	0,00
Nb ₂ O ₅	2,63	4,53	7,77	2,82	4,25	47,91	4,38	14,37	4,45	21,12
Ta ₂ O ₅	74,02	73,76	57,09	70,61	72,28	33,61	61,95	58,39	74,62	45,27
TiO ₂	0,21	0,24	2,11	1,52	0,23	1,26	3,58	0,36	0,08	2,48
ZrO ₂	0,00	0,00	0,06	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
UO ₂	0,01	0,07	19,34	8,63	0,00	0,16	8,73	0,00	0,00	8,89
Sc ₂ O ₃	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,19	0,31	0,05	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	1,25	0,03	0,43	4,90	0,13	1,22	0,13	0,31	0,92	0,89
MnO	0,55	0,16	0,07	0,46	0,47	3,39	0,32	0,71	1,56	0,61
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,07	0,02	0,25	0,20	0,08	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SnO	0,72	0,53	0,06	0,15	2,06	0,10	0,15	0,23	0,08	0,37
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	0,00	1,87	0,00	0,00	0,11
CaO	14,90	12,91	5,69	4,61	13,63	11,89	11,07	16,75	14,23	13,60
Na ₂ O	1,55	3,45	0,00	0,00	1,90	0,09	0,90	1,41	0,71	1,79
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	2,37	3,32	0,00	0,00	1,88	0,36	0,08	0,00	0,00	0,61
O = Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O = F	-0,12	-0,17	0,00	0,00	-0,10	-0,02	-0,03	0,00	0,00	-0,26
Spolu	98,35	98,90	93,37	94,39	97,84	100,26	93,76	92,53	96,69	95,52
W ⁶⁺	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,001	0,000
Nb ⁵⁺	0,111	0,184	0,339	0,117	0,177	1,364	0,183	0,574	0,180	0,805
Ta ⁵⁺	1,874	1,800	1,497	1,769	1,807	0,576	1,559	1,402	1,814	1,038
Ti ⁴⁺	0,015	0,016	0,153	0,105	0,016	0,060	0,249	0,024	0,005	0,157
Zr ⁴⁺	0,000	0,000	0,003	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B suma	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
U ⁴⁺	0,000	0,001	0,415	0,177	0,000	0,002	0,180	0,000	0,000	0,167
Sc ⁴⁺	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Y ³⁺	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
Sb ³⁺	0,000	0,000	0,008	0,012	0,002	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ²⁺	0,097	0,002	0,035	0,378	0,010	0,064	0,010	0,023	0,069	0,063
Mn ²⁺	0,043	0,012	0,006	0,036	0,037	0,181	0,025	0,053	0,118	0,044
Mg ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ba ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb ²⁺	0,002	0,000	0,006	0,005	0,002	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000
Zn ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn ²⁺	0,033	0,024	0,003	0,007	0,095	0,003	0,006	0,010	0,004	0,014
Sr ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,052	0,000	0,100	0,000	0,000	0,005
Ca ²⁺	1,487	1,241	0,588	0,455	1,343	0,803	1,097	1,585	1,363	1,228
Na ⁺	0,279	0,600	0,000	0,000	0,339	0,011	0,161	0,241	0,123	0,293
A suma	1,952	1,884	1,061	1,069	1,879	1,073	1,589	1,913	1,676	1,818
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
F	0,698	0,943	0,000	0,000	0,547	0,072	0,023	0,000	0,000	0,163
Ta/(Ta + Nb)	0,944	0,907	0,815	0,938	0,911	0,297	0,895	0,710	0,910	0,563

Symbols: Mic – mikrolit, Umc – uránmikrolit, Pyr – pyrochlór, uMic – uránový mikrolit

Symbols: Mic – microlite, Umc – uranmicrolite, Pyr – pyrochlore, uMic – uranium-rich microlite

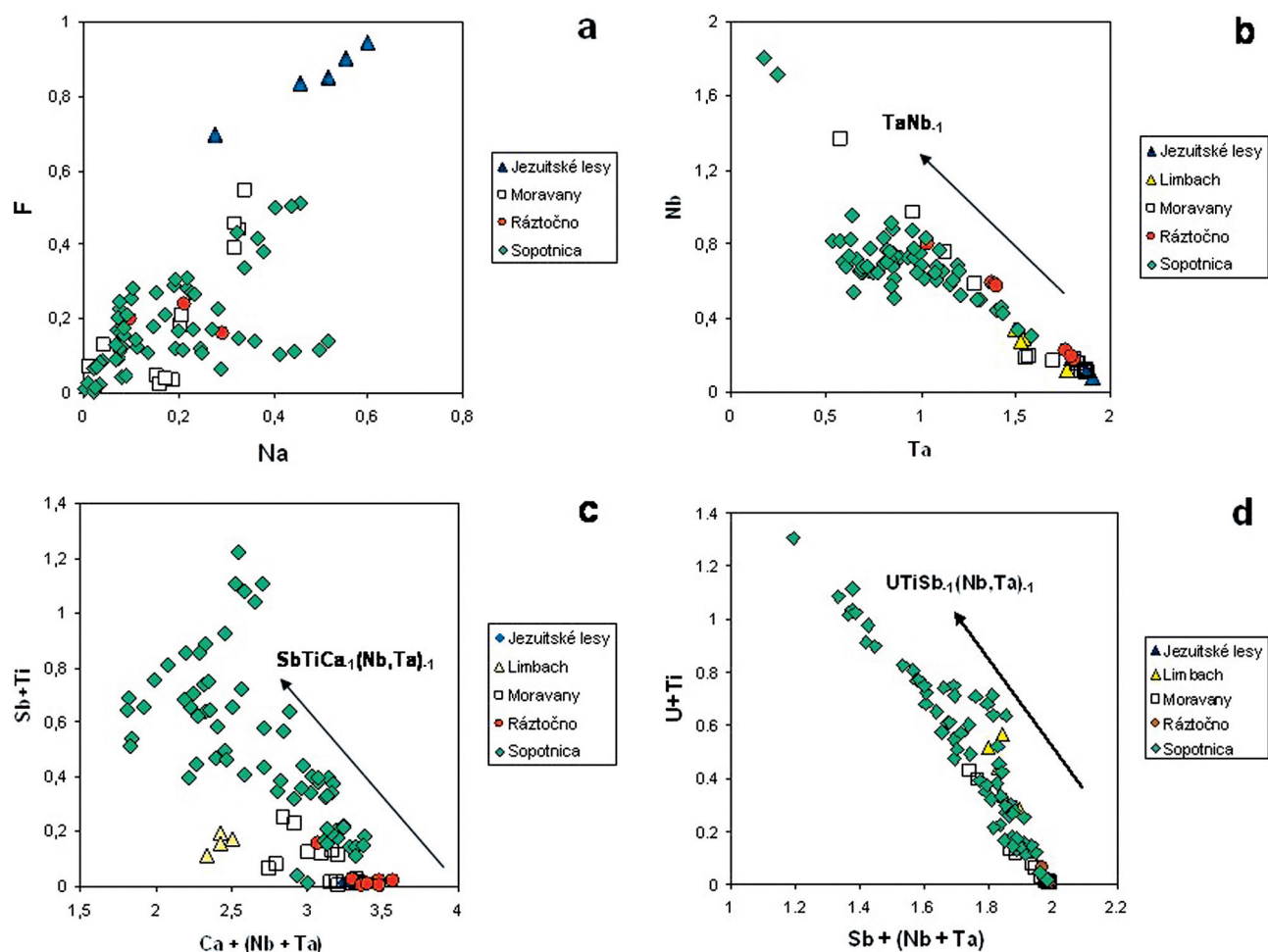
Tab. 2b

Reprezentatívne mikrosondové analýzy minerálov skupiny pyrochlóru z granitových pegmatitov z lokality Brusno – Sopotnická dolina
Representative microprobe compositions of pyrochlore group minerals from the granitic pegmatites from locality Brusno – Sopotnická dolina

	Mic Sop	Pyr Sop	Bet Sop	Upy Sop	Umc Sop	Pmc Sop	Smc Sop	Stb Sop	PUMc Sop	uPy Sop	usMc Sop
WO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	8,98	65,17	14,12	20,43	12,58	18,07	18,64	20,80	14,71	22,67	16,68
Ta ₂ O ₅	66,52	15,45	28,05	28,62	35,15	34,22	34,72	29,04	26,12	26,55	40,57
TiO ₂	2,31	0,94	12,60	10,51	9,16	5,28	10,45	12,48	7,80	10,14	10,03
ZrO ₂	0,17	0,00	0,00	0,06	0,00	0,57	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00
UO ₂	1,16	0,39	26,21	15,57	24,41	8,86	1,61	0,52	13,31	20,76	7,92
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,19	0,00	0,13	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
Sb ₂ O ₃	0,06	0,09	0,00	1,71	0,00	2,24	13,28	16,65	1,16	1,01	8,66
FeO	0,84	0,11	0,33	1,68	0,51	1,69	0,39	0,64	1,37	1,66	0,76
MnO	0,58	0,12	0,26	0,39	0,26	0,25	0,29	0,33	0,21	0,41	0,30
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,62	0,00	0,00	0,73	0,14	0,00
PbO	0,10	0,00	0,19	0,19	0,16	18,33	0,21	0,15	11,35	0,25	0,46
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SnO	0,28	0,00	0,69	0,19	1,23	0,08	0,48	0,24	0,19	0,12	0,12
SrO	0,31	0,00	0,06	0,96	0,16	0,30	0,09	0,07	0,23	0,47	0,15
CaO	16,02	15,63	9,77	5,38	9,34	6,74	15,26	15,56	3,78	11,01	10,55
Na ₂ O	0,49	0,00	3,02	0,22	2,94	0,64	0,27	0,14	0,12	1,88	0,46
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,69	0,00	0,44	0,10	0,50	0,43	0,35	0,28	0,05	0,26	0,37
O = Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O = F	-0,04	0,00	-0,02	-0,01	-0,03	-0,02	-0,02	-0,01	0,00	-0,01	-0,02
Spolu	98,52	98,10	95,81	86,57	96,44	98,64	96,04	96,92	81,55	97,47	97,10
W ⁶⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nb ⁵⁺	0,339	1,714	0,543	0,740	0,514	0,752	0,655	0,705	0,677	0,817	0,577
Ta ⁵⁺	1,509	0,244	0,649	0,624	0,864	0,857	0,734	0,592	0,723	0,575	0,845
Ti ⁴⁺	0,145	0,041	0,807	0,634	0,623	0,366	0,611	0,704	0,597	0,608	0,578
Zr ⁴⁺	0,007	0,000	0,000	0,002	0,000	0,026	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000
B suma	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
U ⁴⁺	0,022	0,005	0,497	0,278	0,491	0,181	0,028	0,009	0,301	0,368	0,135
Sc ⁴⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Y ³⁺	0,000	0,006	0,000	0,006	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Sb ³⁺	0,002	0,002	0,000	0,056	0,000	0,085	0,426	0,514	0,049	0,033	0,273
Fe ²⁺	0,059	0,005	0,023	0,113	0,039	0,130	0,025	0,040	0,117	0,111	0,049
Mn ²⁺	0,041	0,006	0,019	0,026	0,020	0,019	0,019	0,021	0,018	0,028	0,019
Mg ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ba ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,029	0,004	0,000
Pb ²⁺	0,002	0,000	0,004	0,004	0,004	0,454	0,004	0,003	0,311	0,005	0,009
Zn ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn ²⁺	0,012	0,000	0,029	0,008	0,056	0,004	0,019	0,009	0,010	0,005	0,004
Sr ²⁺	0,015	0,000	0,003	0,045	0,008	0,016	0,004	0,003	0,014	0,022	0,007
Ca ²⁺	1,432	0,974	0,891	0,462	0,904	0,665	1,271	1,249	0,412	0,940	0,866
Na ⁺	0,079	0,000	0,499	0,034	0,515	0,114	0,041	0,020	0,024	0,290	0,068
A suma	1,664	0,999	1,965	1,031	2,036	1,691	1,837	1,870	1,284	1,806	1,431
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
F	0,182	0,000	0,118	0,025	0,143	0,125	0,086	0,066	0,016	0,066	0,090
Ta/(Ta + Nb)	0,817	0,125	0,544	0,457	0,627	0,533	0,528	0,456	0,516	0,413	0,594

Symbols: Mic – mikrolit, Pyr – pyrochlór, Bet – betafit, Upy – uránpyrochlór, Umc – uránmikrolit, Pmc – plumbomikrolit, Smc – stibiomikrolit, Stb – stibiobetafit, PUMc – „plumbo-uránmikrolit“, uPy – uránový pyrochlór, usMc – uránovo-antimónový mikrolit

Symbols: Mic – microlite, Pyr – pyrochlore, Bet – betafite, Upy – uranpyrochlore, Umc – uranmicrolite, Pmc – plumbomicrolite, Smc – stibiomicrolite, Stb – stibiobetafite, PUMc – “plumbo-uranmicrolite”, uPy – uranian pyrochlore, usMc – uranian-stibioan microlite



Obr. 4a – d. Diagramy zobrazujúce substitučné mechanizmy v mineráloch skupiny pyrochlóru z granitových pegmatitov Západných Karpát (apfu).

Fig. 4a – d. Substitution diagrams of pyrochlore group minerals from the Western Carpathian granitic pegmatites (apfu).

prechodné členy, napr. uránovo-antimónový mikrolit, uránový pyrochlór, antimónový pyrochlór až mikrolit a ďalšie. Navyše, jeden člen, identifikovaný ako „plumbo-uránmikrolit“, spĺňa podmienku klasifikácie súčasne aj pre plumbomikrolit aj uránmikrolit (tab. 2b, anal. S2A84).

Diskusia a závery

Asociáciu minerálov skupiny pyrochlóru nachádzajúcich sa v granitových pegmatitoch Západných Karpát možno na základe určitých mineralogických a geochemických rozdielov rozdeliť na dve skupiny. Tieto skupiny odrážajú ich afinitu k dvom základným typom granitických hornín: monazitové orogénne granity typu S (Bratislava – Jezuitské lesy, Limbach, Moravany nad Váhom, Ráztočno) a allanitové orogénne granity typu I (Brusno – dolina Sopotnica) – Uher a Broska (1995). Najzreteľnejší rozdiel medzi týmito typmi granitov, ako aj medzi minerálmi pyrochlórovej skupiny možno pozorovať najmä v obsahu Ti. V pegmatitoch, ktoré sú geneticky späté s granitmi typu I v doline Sopotnica, sa v hojnom množstve vyskytuje rutil obohatený o Nb a Ta, ako aj ixolit obohatený o titán a columbit (až do 12 % TiO_2 ; Uher et al., 1998a). Zvýšený

obsah Ti v materskej hornine sa prejavil aj v chemickom zložení sekundárnych minerálov pyrochlórovej skupiny, predovšetkým výskytom betafitu, ale aj zvýšeným obsahom Ti v pyrochlóre a mikrolite (až do 11 % TiO_2 v prípade mikrolitu). V prípade minerálov skupiny pyrochlóru z pegmatitov viazaných na granity typu S sa obsah Ti pohybuje zvyčajne len okolo 1 % TiO_2 a len výnimočne dosahuje hodnoty blízke k 3 % TiO_2 . Relatívne komplikované chemické zloženie a prítomnosť vakancií v kationových a aniónových pozíciách často neumožňuje jednoznačne charakterizovať substitučné mechanizmy prítomné v mineráloch pyrochlórovej skupiny. Napriek tomu možno preukázať niekoľko substitučných mechanizmov v pyrochlórových mineráloch zo západokarpatských pegmatitov. Nahrádzanie Na a F za Ca a O, reprezentované substitučným mechanizmom $\text{Na}^+ + \text{F}^- \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$, môže poukazovať na sekundárnu alteráciu pyrochlórov (Lumpkin, 1992). Tento fenomén indukuje pozitívna korelácia Na vs. F a ich nízky obsah najmä na lokalite Sopotnica, Moravany nad Váhom a Ráztočno (zhruba menej ako 0,3 apfu Na, resp. F; obr. 4a). Relatívne nízke sumy chemických analýz sú pomerne typické pre minerály skupiny pyrochlóru a zvyčajne indikujú zvýšené množstvo H_2O v nich.

Zastúpenie katiónov v pozícii *B* kontroluje najmä homovalentná substitúcia $Ta^{5+} \leftrightarrow Nb^{5+}$ (obr. 4b). Vstup štvormocného titánu do pozície *B* v mineráloch pyrochlórovej skupiny sa môže kompenzovať najmä prostredníctvom zložitejších, heterovalentných substitúcií spoločne so vstupom Sb a U v pozícii *A*. V študovaných vzorkách prichádzajú do úvahy najmä substitúcie typu $Sb^{3+} + Ti^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} + (Nb, Ta)^{5+}$ [resp. v obmedzenom množstve aj $Sb^{3+} + Ti^{4+} \leftrightarrow Pb^{2+} + (Nb, Ta)^{5+}$] a $U^{4+} + Ti^{4+} \leftrightarrow Sb^{3+} + (Nb, Ta)^{5+}$ (obr. 4c, d). Uvedené heterovalentné substitúcie sa uplatňujú najmä v členoch, ktoré sú výraznejšie obohatené o Sb, Pb a U (lokalita Brusno – dolina Sopotnica).

Ako už bolo spomenuté, minerály skupiny pyrochlóru v granitových pegmatitoch sa vyskytujú najmä ako produkt alterácie primárne magmatických Nb-Ta fáz, napr. columbitu-tantalitu, tapiolitu, fersmitu, wodginitu atď. (napr. Wise a Černý, 1990; Tindle a Breaks, 1998; De Vito et al., 2006), známe sú však aj výskyty minerálov pyrochlórovej skupiny ako primárnych fáz (napr. Lumpkin et al., 1986; Novák et al., 2003). Textúrne znaky minerálov pyrochlórovej skupiny v západokarpatských pegmatitoch, najmä zatlačanie primárnych minerálov pozdĺž trhlín a okrajov, jasne dokumentujú ich sekundárny, postmagmatický vznik (obr. 2).

Chemické zloženie minerálov skupiny pyrochlóru môže odrážať chemické zloženie materskej magmy, prípadne primárneho Nb-Ta minerálu (napr. obsah Ti, REE), ktorý nahrádza (Uher a Broska, 1995). Najmä obsah Ti v pyrochlóroch kopíruje ich primárne Nb-Ta fázy: nízky obsah Ti v columbite-tantalite a ferotapiolite aj pyrochlóre-mikrolite je typický pre pegmatity späté s monazitovými granitmi typu S. Naopak, zvýšený obsah Ti je v primárnom columbite a ixolite, ako aj sekundárnych mineráloch pyrochlórovej skupiny v pegmatitoch spätých s granitmi typu I (Prašivá). Obohatenie o urán je zrejme aj primárnym znakom pegmatitov a členy skupiny pyrochlóru obohatené o urán mohli vzniknúť reakciou medzi reziduálnymi pegmatitickými fluidami obohatenými o U a primárne Nb-Ta fázy, pravdepodobne počas záveru magmatického štádia až raného hydrotermálneho štádia tvorby pegmatitu. V niektorých prípadoch však bývajú minerály pyrochlórovej skupiny obohatené aj o prvky, ktoré sa nenachádzajú vo zvýšenej koncentrácii ani v materskej hornine, ani v asociujúcich mineráloch. To indikuje externý zdroj týchto prvkov, napr. Pb a Sb (Uher et al., 1998b). Aj keď je vo svete známych viacero výskytov granitových pegmatitov s Pb a Sb členmi pyrochlórovej skupiny, viažu sa predovšetkým na relatívne vysoko frakcionované vzácno-prvkové granitové pegmatity, napr. Věžná v Českej republike (Černý et al., 1979), Varuträsk vo Švédsku (Černý et al., 2004) či Tanco v Kanade (Van Lichtenvelde et al., 2006). Predpokladá sa tam zvýšená koncentrácia Pb a Sb najmä v dôsledku procesov frakcionácie alebo špecifického zloženia zvyškových pegmatitových roztokov, resp. fluid, a nie ich externý zdroj. Naopak, zdrojom Pb a Sb v tenkých a relatívne slabšie frakcionovaných pegmatitových žilách v oblasti doliny Sopotnice boli pravdepodobne hydrotermálne roztoky. Tie súvisia s formovaním sulfidických ložísk a výskytov Sb a Pb nachádzajúcich sa v blízkom okolí prašivských pegmatitov. Pri tom nastala lokálna alterácia pegmatitov a vznikli Sb a Pb členy pyrochlórovej skupiny (Uher, 1998a, b; Uher, 2000).

Podakovanie. Prácu financovala Agentúra na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0557-06. Autori ďakujú D. Ozdínovi, P. Konečnému a P. Gadasovi za asistenciu pri meraní na elektrónovej mikrosonde. Ďakujeme recenzentovi I. Broskovi za podnetné pripomienky k článku. Staršie analýzy Nb-Ta minerálov sa získali počas postdoktorandského pobytu P. Uhera na Univerzite vo Winnipegu (Kanada) pod vedením prof. P. Černého.

Literatúra

- BROSKA, I. & UHER, P., 1988: Accessory minerals of granitoid rocks of Bojná and Hlohovec blocks, Považský Inovec Mts. In: *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, Vol. 39, pp. 505 – 520.
- CAMBEL, B. & VILINOVIČ, V., 1987: Geochemia a petrológia granitoidných hornín Malých Karpát. *Bratislava, Veda*, s. 1 – 248.
- CAPRILLI, E., DELLA VENTURA, G., WILLIAMS, T. C., PARODI, G. C. & TUCCIMEI, P., 2006: The crystal chemistry of non-metamict pyrochlore group minerals from Latium, Italy. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 44, pp. 1 367 – 1 378.
- ČERNÝ, P. & ERCIT, T. S., 1989: Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. In: Möller, P., Černý, P. & Saupé, F. (eds.): *Lanthanides, tantalum and niobium. Mineralogy, geochemistry, character of primary ore deposits, prospecting and applications. Proceedings of a workshop in Berlin, November 1986. Berlin – Heidelberg – New York – London – Paris – Tokyo, Springer-Verlag*, pp. 27 – 79.
- ČERNÝ, P. & ERCIT, T. S., 2005: The classification of the granitic pegmatites revisited. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 43, pp. 2 005 – 2 026.
- ČERNÝ, P., HAWTHORNE, F. C., LAFLAMME, J. H. G. & HINTHORNE, J. R., 1979: Stibiobetafite, a new member of the pyrochlore group from Věžná, Czechoslovakia. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 17, pp. 583 – 588.
- ČERNÝ, P., CHAPMAN, R., FERREIRA, K. & SMEDS, S. A., 2004: Geochemistry of oxide minerals of Nb, Ta, Sn and Sb in the Varuträsk granitic pegmatite, Sweden: The case of an "anomalous" columbite-tantalite trend. In: *Amer. Mineralogist (New Haven)*, 89, pp. 505 – 518.
- DE VITO, C., PEZZOTTA, F., FERRINI, V. & AURISICCHIO, C., 2006: Nb-Ti-Ta oxides in the gem-mineralized and "hybrid" Anjanabonoina granitic pegmatite, central Madagascar: A record of magmatic and postmagmatic events. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 44, pp. 87 – 103.
- ERCIT, T. S., ČERNÝ, P. & HAWTHORNE, F. C., 1993: Cesstibtantite: A geologic introduction to the inverse pyrochlores. In: *Mineral. Petrol.*, 48, pp. 235 – 255.
- HOGARTH, D. D., 1977: Classification and nomenclature of the pyrochlore group. In: *Amer. Mineralogist (New Haven)*, 62, pp. 403 – 410.
- CHUDÍK, P., UHER, P., KOHÚT, M. & BAČÍK, P., 2008: Accessory columbite-tantalite, tapiolite and zircon: Products of extreme fractional crystallization in highly peraluminous pegmatitic granite from the Považský Inovec Mountains, Western Carpathians, Slovakia. In: *J. Geosci.*, 53, pp. 323 – 334.
- ISSA FILHO, A., LIMA DOS SANTOS, P. R. A. & DE SOUZA, O. M., 1984: Aspects of the geology of the Barreiro Carbonatitic Complex, Araxá, MG, Brazil. In: *Carbonatitic complexes of Brazil: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, São Paulo*, pp. 19 – 44.
- KNUDSEN, C., 1989: Pyrochlore group minerals from the Qaqarssuk carbonatite complex. In: Möller, P., Černý, P. & Saupé, F. (eds.): *Lanthanides, tantalum and niobium. Mineralogy, geochemistry, character of primary ore deposits, prospecting and applications. Proceedings of a workshop in Berlin, November 1986. Berlin – Heidelberg, Springer-Verlag*, pp. 80 – 99.
- LUMPKIN, G. R., CHAKOUMAKOS, B. C. & EWING, R. C., 1986: Mineralogy and radiation effects of microlite from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. In: *Amer. Mineralogist (New Haven)*, 71, pp. 569 – 588.
- LUMPKIN, G. R. & EWING, R. C., 1992: Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Microlite subgroup. In: *Amer. Mineralogist (New Haven)*, 70, pp. 179 – 188.
- LUMPKIN, G. R. & EWING, R. C., 1995: Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Pyrochlore subgroup. In: *Amer. Mineralogist (New Haven)*, 80, pp. 732 – 743.

- NASRAOUI, M. & WAERENBORGH, J. C., 2001: Fe speciation in weathered pyrochlore group minerals from the Lueshe and Araxá (Barreiro) carbonatites by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 39, pp. 1 073 – 1 080.
- NOVÁK, M. & ČERNÝ, P., 1998: Niobium-tantalum oxide minerals from complex granitic pegmatites in the Moldanubicum, Czech Republic: Primary versus secondary compositional trends. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 36, pp. 659 – 672.
- NOVÁK, M., UHER, P., ČERNÝ, P. & SIMAN, P., 2000: Compositional variations in ferrotapilolite + tantalite pairs from the beryl-columbite pegmatite at Moravany nad Váhom, Slovakia. In: *Mineral. Petrol.*, 69, pp. 295 – 306.
- NOVÁK, M., ČERNÝ, P. & UHER, P., 2003: Extreme variation and apparent reversal of Nb-Ta fractionation in columbite-group minerals from Scheibengraben beryl-columbite granitic pegmatite, Maršikov, Czech Republic. In: *Eur. J. Mineral.*, 15, pp. 565 – 574.
- OHNSTETTER, D. & PIANTONE, P., 1992: Pyrochlore group minerals in the Beauvoir peraluminous leucogranite, Massif Central, France. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 30, pp. 771 – 784.
- POUCHOU, J. L. & PICHOR, F., 1985: "PAP" (ϕ -rho-Z) procedure for improved quantitative microanalysis. In: J.T. Armstrong (ed.): *Micro-beam Analysis*. San Francisco, San Francisco Press, pp. 104 – 106.
- TINDLE, A. G. & BREAKS, F. W., 1998: Oxide minerals of the Separation Rapids rare element granitic pegmatite group, northwestern Ontario, Canada. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 36, pp. 609 – 635.
- UHER, P. & BROSKA, I., 1992: Ti-Nb-Ta minerály v leukogranitoch Tribeča. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 24, s. 271 – 277.
- UHER, P., 2000: Stibiotantalit v pegmatite Sb ložiska Dúbrava – produkt hydrotermálnej alterácie kolumbitu-tantalitu. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 32, s. 109 – 114.
- UHER, P., ČERNÝ, P., NOVÁK, M. & SIMAN, P., 1994: Niobium-tantalum minerals from granitic pegmatites in the Malé Karpaty, Považský Inovec and Žiar Mountains, Western Carpathians, Slovakia. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, Vol. 26, pp. 157 – 164.
- UHER, P. & BROSKA, I., 1995: Pegmatites in two suites of Variscan orogenic rocks (Western Carpathians, Slovakia). In: *Mineral. Petrol.*, 55, pp. 27 – 36.
- UHER, P., ŽITNAN, P. & OZDÍN, D., 2007: Pegmatitic Nb-Ta oxide minerals in alluvial placers from Limbach, Bratislava massif, Western Carpathians, Slovakia: Compositional variations and evolutionary trend. In: *J. Geosci.*, 52, pp. 133 – 141.
- UHER, P., ČERNÝ, P., CHAPMAN, R., HATÁR, J. & MIKO, O., 1998a: Evolution of Nb-Ta minerals in the Prašivá granitic pegmatites, Slovakia. I. Primary Fe, Ti-rich assemblage. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 36, pp. 525 – 534.
- UHER, P., ČERNÝ, P., CHAPMAN, R., HATÁR, J. & MIKO, O., 1998b: Evolution of Nb-Ta minerals in the Prašivá granitic pegmatites, Slovakia. II. External hydrothermal Pb, Sb overprint. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 36, pp. 535 – 545.
- VALACH, J., 1954: Žulové pegmatity Malých Karpát. In: *Geol. Sbor. Slov. Akad. Vied (Bratislava)*, 5, s. 26 – 58.
- VAN LICHTERVELDE, M., LINNEN, R. L., SALVI, S. & BEZIAT, D., 2006: The role of metagabbro rafts on tantalum mineralization in Tanco granitic pegmatite, Manitoba. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 44, pp. 625 – 644.
- VAN LICHTERVELDE, M., SALVI, S., BEZIAT, D. & LINNEN, R., 2007: Textural features and chemical evolution in tantalum oxides: Magmatic versus hydrothermal origins for Ta mineralization in Tanco Lower pegmatite, Manitoba, Canada. In: *Econ. Geol. (New Haven)*, 102, pp. 257 – 276.
- WISE, M. A. & ČERNÝ, P., 1990: Primary compositional range and alteration trends of microlite from the Yellowknife Pegmatite Field, Northwest Territories, Canada. In: *Mineral. Petrol.*, 43, pp. 83 – 98.

Rukopis doručený 31.3.2009

Rukopis akceptovaný r. r. 30. 6. 2009

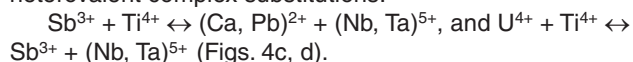
Revidovaná verzia doručená 27. 4. 2009

Pyrochlore group minerals from the granitic pegmatites of the Western Carpathians: Compositional variations and substitution mechanisms

Minerals of the pyrochlore group from the localities of granitic pegmatites in the Malé Karpaty Mts. (Bratislava, Jezuitské lesy; Limbach), Považský Inovec Mts. (Moravany nad Váhom), Žiar Mts. (Ráztočno) and Low Tatra Mts. (Sopotnica valley) were identified and investigated (Fig. 1). Pyrochlore group minerals from the Western Carpathian Hercynian granitic pegmatites occur as irregular veinlets, inclusions and outer rims replacing primary magmatic columbite-tantalite, rarely ferrotapilolite and ixiolite (Fig. 2). On the basis of their chemical composition, they are subdivided into two groups. The first group is related to granitic pegmatites derived from monazite-bearing orogenic S-type granites (Malé Karpaty Mts., Považský Inovec Mts., Žiar Mts.). Pyrochlore group minerals from the first group are represented mainly by Ti-poor microlite, rarely pyrochlore and uranmicrolite. They exhibit relatively similar composition, with $\text{Ca} > \text{Na}$, sporadically elevated U content, with low concentrations of minor elements (Tab. 2a, Fig. 3). The second group is related to granitic pegmatites derived from allanite-bearing, orogenic I-type granites (Sopotnica valley, Low Tatra Mts.). These pyrochlore group minerals usually show enrichment in Ti and high compositional variability in A-site cations: Ca, U, Pb and Sb. Consequently, a lot of members have been identified here: pyrochlore, microlite, betafite, uranpyrochlore, uranmicrolite, plumbomicrolite, stibomicrolite, stibiobetafite

as well as Ca, U, Pb, Sb-rich intermediate compositions.

Correlation among the full set of chemical variables has been examined, but the complex mineral chemistry and the presence of cation and anion vacancies make it difficult to adequately characterize the substitution schemes present in the pyrochlore group. In the B site there is evident an isomorphous substitution between Nb, Ta and Ti (Figs. 3a, 4a). Characterization of couple substitution between the A and B site is more difficult, however the presence of broad spectrum of substituting elements suggests major heterovalent complex substitutions:



In general, the pyrochlore group minerals occur as replacement products of primary magmatic Nb-Ta oxide minerals (columbite-tantalite, ferrotapilolite, ixiolite). The Ti contents of the pyrochlores reflect a composition of the primary Nb-Ta pegmatite minerals. Uranium-bearing species probably originated from reaction between residual fluids enriched in U (uranmicrolite) and early crystallizing Nb-Ta phases, during the late magmatic to early hydrothermal evolution of the granitic pegmatite. Phases with elevated content of Sb and Pb probably result from subsequent low-temperature hydrothermal alteration, which generated Sb and Pb sulphide mineralization in the vicinity of the pegmatites.