

NORDENSKIÖLDIN CaSnB_2O_6 Z KOZLOVA U NEDVĚDICE, NOVÝ VZÁCNÝ AKCESORICKÝ MINERÁL PRO NEDVĚDICKÉ MRAMORY

NORDENSKIÖLDINE CaSnB_2O_6 FROM THE LOCALITY KOZLOV NEAR NEDVĚDICE,
NEW RARE ACCESSORIC MINERAL FOR NEDVĚDICE MARBLES

STANISLAV HOUZAR & VLADIMÍR HRAZDIL

Abstract

Houzar, S., Hrazdil, V. 2009: Nordenskiöldin CaSnB_2O_6 z Kozlova u Nedvědice, nový vzácný akcesorický minerál pro nedvědicke mramory. – Acta Musei Moraviae, Sci. geol., 94, 61-66.

Nordenskiöldine CaSnB_2O_6 from the locality Kozlov near Nedvědice, new rare accessoric mineral for Nedvědice marbles

Very rare mineral of Europe – nordenskiöldine CaSnB_2O_6 – was found in Sn-rich calc-silicate assemblage (tin skarn) of Nedvědice marbles near Kozlov (4 km N from Nedvědice, western Moravia). It forms rare euhedral grains approx. 3-10 μm in size enclosed in calcite. Nordenskiöldine was identified using an electron microprobe, its chemical composition ($\text{Ca}_{0.965-1.020} \text{Mg}_{0.003-0.007} \text{Fe}_{0.005} \text{Mn}_{0-0.003} \text{Sn}_{0.990-1.013} (\text{B}_2 \text{F}_{0-0.039}) \text{O}_6$) corresponds to the theoretical formula. Besides calcite the mineral assemblage contains vesuvianite, Sn-andradite, malayaite, fluorapatite, cassiterite and stokesite. Nordenskiöldine crystallized as primary Sn-B skarn mineral under conditions enriched especially in B_2O_3 and poor in SiO_2 and CO_2 .

Key words: nordenskiöldine, electron microprobe, boron, tin skarn, Nedvědice marbles, Czech Republic.

Stanislav Houzar, Vladimír Hrazdil: Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic, shouzar@mzm.cz; vhradzil@mzm.cz.

Úvod

Nordenskiöldin, CaSnB_2O_6 , borát s dolomitovou strukturou, náleží k velmi vzácným minerálům. S výjimkou několika lokalit v alkalických pegmatitech (včetně typové lokality na ostrově Arö, Langesundsfjord, Norsko) jsou jeho další výskyty známy převážně z cinnosných skarnů, vázaných geneticky na vysoce diferencované granity bohaté F a B (EINAUDI *et al.* 1981, CHEN *et al.* 1992). Vyskytuje se jak v primárních vápenatých skarnech, tak zejména ve vápenatých skarnech hořečnatoskarnové formace, někdy greisenizovaných. Bývá v nich doprovázen dalšími boráty, převážně vonsenitem, ale také jinými minerály, hlavně kasiteritem, turmalínem a danburitem. Celková vzácnost nordenskiöldinu souvisí zejména s jeho nestabilitou v asociacích obsahujících křemen, resp. s vyšší aktivitou SiO_2 ; v nichž reaguje např. podle rovnice $\text{CaSnB}_2\text{O}_6 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ na kasiterit a danburit (BURT 1978). Naopak není bez zajímavosti, že jeho Mn-analogon tusionit, vedle elbaitových pegmatitů známý rovněž z výše uvedených skarnů, je s křemenem stabilní (NOVÁK 1999, ALEKSANDROV 1998). Na několika výjimečných ložiscích skarnů ve světě, např. v Jakutsku (Rusko), v oblasti rudního revíru Lost River na Aljašce (USA), Da-

Tabulka 1. Reprezentativní analýzy nordenskiöldinu z Kozlova.
Table 1. Representative analyses of nordenskiöldine at Kozlov.

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	0,06	0,08	0,03	0,04	0,13	0,05
SnO ₂	55,28	55,99	54,35	54,59	54,67	55,66
FeO	0,03	0,01	0,07	0,04	0,12	0,11
MnO	b.d.	0,08	0,04	0,04	0,02	b.d.
MgO	0,07	0,05	0,05	0,09	0,10	0,04
CaO	20,66	20,05	20,20	20,36	19,69	19,31
B ₂ O ₃ *	25,67	25,66	25,19	25,35	25,19	25,23
Celkem	101,77	101,92	99,93	100,51	99,92	100,40
	6 O					
Si ⁴⁺	0,003	0,004	0,001	0,002	0,006	0,002
Sn ⁴⁺	0,995	1,008	0,997	0,995	1,003	1,019
suma ⁴⁺	0,998	1,012	0,998	0,997	1,009	1,021
Fe ²⁺	0,001	-	0,003	0,002	0,005	0,004
Mn ²⁺	-	0,003	0,002	0,002	0,001	-
Mg ²⁺	0,005	0,003	0,003	0,006	0,007	0,003
Ca ²⁺	0,999	0,970	0,996	0,997	0,970	0,950
suma ²⁺	1,005	0,976	1,004	1,007	0,983	0,957
B ³⁺	2	2	2	2	2	2
CATSUM	4,002	3,988	4,002	4,003	3,991	3,979
AN SUM	6	6	6	6	6	6

* vypočteno ze stechiometrie; Determined by stoichiometry

ding (Čína) a Arandis (Namibie) mají lokálně koncentrace nordenskiöldinu (±tusionit) až charakter těžitelné cínové rudy.

Popisovaný výskyt nordenskiöldinu u Kozlova (záp. Morava), i když tam byl dosud zjištěn pouze v mikroskopické formě, představuje po skarnové lokalitě Pöhla v Německu (HAAKE a HOFMANN 1991) zřejmě druhý výskyt nordenskiöldinu ve skarnech v Evropě.

Geologická situace

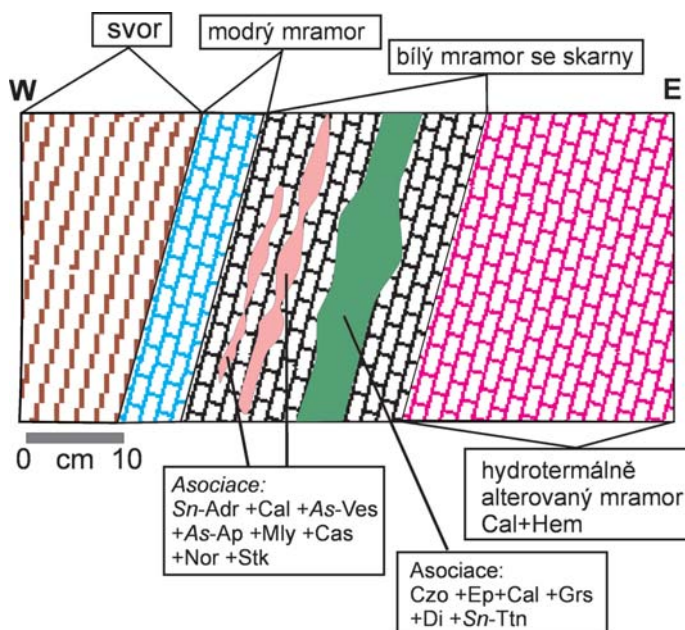
Nedvědicke mramory tvoří úzký pruh podél východního a jihovýchodního okraje svrateckého krystalinika. Jednotlivá, silně protáhlá tělesa kalcitických mramorů o délce až 150 m a mocnosti ≤40 m, která obsahují silně budinované polohy vápenatosilikátových hornin, jsou součástí sekvence muskoviticko-biotitických metapelitů (rul a svorů) a migmatitů, proniknutou předvariskými granity (SCHULMANN *et al.* 2005). Mezi mramory lze rozlišit 2 základní typy: silikáty velmi chudé bílé mramory s asociací Cal+Phl+Tr±Di±Dol±Gr; a silikáty bohaté, někdy modře zbarvené typy s asociací Cal+Ves+Wo±Grs±Di±Czo).

Vápenatosilikátové horniny zahrnují jak diopsidové ruly a difúzní skarny (Di+Qtz+Kfs +Czo+Pl+Ttn±Amf±Grs), tak zvláště skarnoidy a Ca-skarny (Di+Grs +Ves+Wo±Kfs), lokálně s akcesorickým obsahem Sn-minerálů (HRAZDIL *et al.* 2005).

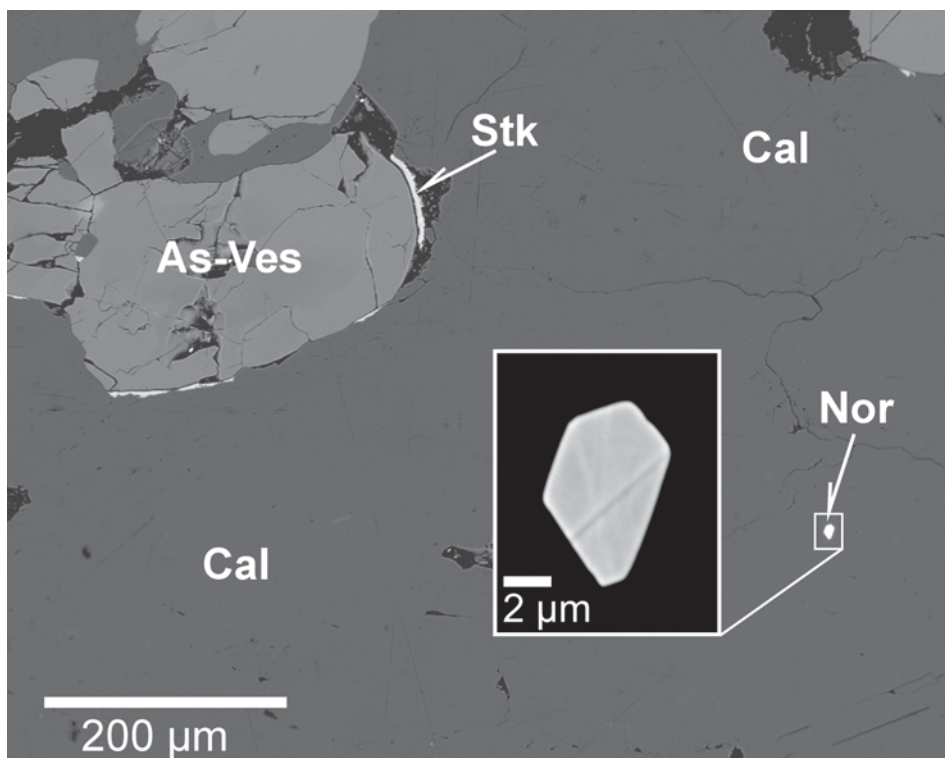
Minerální asociace jsou produktem komplikované multifázové metamorfózy. Rané stadium zahrnuje izochemickou regionální metamorfózu amfibolitové facie, v mramorech s reliktní rovnovážnou asociací Dol+Tr (T <750°C; P ~600 MPa). Další fáze metamorfózy souvisí s intruzí peraluminických granitů, resp. s infiltrací doprovodných fluid bohatých H₂O, F a lokálně též B, K a Na do mramorů. Fluida reagovala s mramory, diopsidovými rulami a rohovci za vzniku skarnoidů a skarnů, s asociací Wo+Ves, Grs+Kfs, stabilní při X_{CO₂} <0,2. Dále se uplatnil klinozoisit, K-živec, fluorit, zirkon a místy i Fe-Cu-Sn-As-Sb-Bi akcesorické minerály. Postskarnovou mineralizaci (zčásti puklinovou) reprezentuje ferroaxinit, turmalín, zčásti K-živec a mladší generace vesuvianu. Projevy následné metamorfni fáze souvisejí s duktilní metamorfózou mramorů a jsou patrné po celé délce nedvědicích mramorů v zóně dlouhé až 50 km při mocnosti jen několik desítek metrů. V podmínkách T ~ <450°C při 200 MPa, resp. <650°C při 500 MPa vznikl typický modrý mramor s rovnovážnou asociací Ves+Wo, specifickou právě pro nedvědicke mramory a vyžadující značně vysokou aktivitu H₂O (X_{CO₂} <0,05). Závěrečnou retrogradní fázi metamorfózy reprezentuje např. vznik pektolitu na trhlinách mramorů (NOVÁK 1995, HOUZAR *et al.* 2006).

Metodika

Původní identifikace nordenskiöldinu a některých doprovodných minerálů byla provedena na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 na pracovišti elektronové mikroanalýzy Štátného geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislavě (operátoři I. Holický, V. Kollárová). Bližší podmínky jsou uvedeny v práci HOUZARA *et al.* (2006). Podrobněji byla celá asociace studována na analogickém přístroji v Laboratoři elektronové mikrosko-



Obr. 1. Řez výchozem mramorů s polohami Sn-mineralizace (Kozlov).
Fig. 1. Cross section of the Sn-mineralization-bearing marble outcrop (Kozlov).



Obr. 2. Nordenskiöldin v kalcitu při okraji vesuvian-andraditového skarnu.

Fig. 2. Nordenskiöldine in calcite near vesuvianite-andradite skarn.

Cal = kalcit, calcite; Nor = nordenskiöldin, nordenskiöldine; Stk = stokesit, stokesite; As-Ves = vesuvian s obsahem arzenu, As-bearing vesuvianite.

pie a mikroanalýzy, společném pracovišti Masarykovy univerzity a České geologické služby, Brno, operátoři R. Škoda a P. Gadas, za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 kV, průměr svazku 2 µm, proud 10–20 nA a načítací čas 20 s. Byly použity následující standardy: kovový Sn (Sn), sanidin (Al, K, Si), almandin (Fe), andradit (Ca), $MgAl_2O_4$ (Mg), spessartin (Mn), albit (Na), hornblend (Ti), gahnit (Zn), fluorapatit (P), vanadinit (Cl) a topaz (F). Naměřená data byla korigována automatickou korekcí PAP (POUCHOU a PICHOU 1985). Bór byl detekován pomocí WDS úhlového skenu; kvantitativně byl do počten podle stechiometrie krystalochemického vzorce. Zkratky minerálů jsou uvedeny podle doporučení KRETZE (1983); hodnota *apfu* = počet atomů na vzorcovou jednotku.

Pozice lokality

Studované mramory s Sn-mineralizací pocházejí z menšího zasutěného výchozu v zářezu cesty nad opuštěnými zanikajícími kamenolomy při okraji lesa asi 500 m V od Kozlova („Na bidách“). V nedokonalém odkryvu vystupují příkře uložené, silně tektonicky porušené hematitizované až prokřemenělé (?) mramory. Západně od nich se v mramorech vyskytují drobné polohy vesuvian-andraditových skarnů s Sn-mineralizací, které jsou nositeli nordenskiöldinu a mramory s modrým kalcitem o mocnosti do 10 cm; v nad-

loží jsou hrubě lepidoblastické svory (obr. 1). GPS souřadnice lokality jsou 49° 30' 17" N; 16° 19' 21" E.

Minerální asociace a chemické složení

Nordenskiöldin je součástí skarnové asociace, specifické zvýšeným obsahem Sn, Fe³⁺ a As. Minerální asociace je tvořena převážujícím trávově zeleným andraditem, vzácně obrůstajícím starší bezbarvý grossular, a žlutavě zeleným As-vesuvianem. Podíl dalších fází (klinozoisit-epidot, As-apatit, diopsid) je spíše akcesorický (HRAZDIL *et al.*, v tisku). Hlavním nositelem Sn ve skarnu je vedle Sn-andraditu (1,2–2,4 hm. % SnO₂) zejména malayait, zřetelně mladší jsou žilky stokesitu a ojedinělý kasiterit. Nordenskiöldin tvoří euhedrání, někdy mírně zaoblené inkluze velikosti 3–10 μm v kalcitu (obr. 2), hojněji při kontaktu budin skarnu s mramorem. Ojediněle byl nalezen na hranici zrn kalcitu a As-vesuvianu.

Chemické složení nordenskiöldinu je poměrně jednoduché, blízké obecnému vzorci R²⁺ R⁴⁺ B₂O₆. Vedle Sn (0,990–1,013 *apfu*) a Ca (0,944–1,000 *apfu*) jako podstatných složek obsahuje jen nepatrně Mg (0,002–0,007 *apfu*), Fe²⁺ (≤0,005 *apfu*), Mn (≤0,003 *apfu*) a Si (≤0,006 *apfu*). Obsah dalších analyzovaných prvků jako Al, Na, K, Ti, Zn, P, F a Cl leží na hranici a pod hranici detekce.

Diskuse geneze

Texturní pozice nordenskiöldinu v Kozlově a nedostatek přesnějších experimentálních údajů o jeho stabilitě neumožňují detailně diskutovat PTX podmínky vzniku ani jeho časové zařazení ve vývoji skarnizačního procesu. V souladu s výsledky výzkumu chemického systému Ca–Sn–Si–B₂O₃–CO₂–H₂O–F (srov. BURT 1978) je zřejmé, že asociace nordenskiöldin + kalcit u Kozlova vznikla v podmínkách výjimečně vysoké aktivity B, při nízké aktivitě SiO₂, pravděpodobně jako produkt reakce kalcitu s externími fluídy obsahujícími Sn a B. Stejně jako na jiných lokalitách i zde jde nepochybně o primární skarnový minerál, vyžadující ke svému vzniku i relativně nízký X_{CO₂}, resp. F ve fluidech za T ~250–300 °C (ALEKSANDROV 1998). Vzhledem k převládajícímu Sn-andraditu v minerální asociaci lze předpokládat obecně vysoký oxidační potenciál prostředí skarnu, což dokazuje také nepřítomnost sulfidů, resp. löllingitu (zdejší vesuvian obsahuje ≤1,97 hm. % As₂O₅), jinak charakteristických akcesorických minerálů srovnatelných typů nedvědicových mramorů (HOUZAR *et al.* 2006).

Celková asociace Sn-minerálů v Kozlově obsahuje hlavně malayait (52,63–57,91 hm. % SnO₂), stabilní za vyšších T (>300 °C) v zásaditém prostředí. V obdobných, ale nízkoteplotních podmínkách se při nízkých podílech CO₂ a F ve fluidech na lokalitě vyskytuje zřetelně mladší stokesit, vyplňující intergranuláry v silikátech i kalcitu. V podobném prostředí, v přímé asociaci s malayaitem, se nachází i vzácný kasiterit, resp. „hydrokasiterit“, indikující mírně acidnější podmínky při relativně vyšším podílu F (resp. B₂O₃).

Závěr

Nordenskiöldin se v Kozlově vyskytuje jako vzácný akcesorický minerál Sn-skarnu tvořícím nepatrně budinované polohy v kalcitickém mramoru nedvědicového typu. Jde o novou lokalitu tohoto borátu, vzácného i ve světovém měřítku. Tvoří nepatrně euhedrálně omezené inkluze uzavírané pouze v zrnech kalcitu; jeho přímý kontakt s jinými minerály nebyl až na jedinou výjimku zjištěn. Kalcit s nordenskiöldinem je součástí skarnu bohatého Fe, tvořeného převážně Sn-andraditem, As-vesuvianem a malayaitem, podíl dal-

ších fází (klinozoisit-epidot, diopsid, As-apatit, „hydrokasiterit“ a stokesit) je velmi nízký až akcesorický. Výskyt nordenskiöldinu není vyloučen ani na dalších lokalitách nedvědkých mramorů, kde byla Sn-mineralizace s malayaitem, Sn-andraditem a stokesitem (Jedlová, Obecní lom, Heršinka) již dříve objevena (HRAZDIL *et al.* 2005, HOUZAR *et al.* 2006).

Poděkování

Za spolupráci při identifikaci minerálů a studiu chemického složení minerální asociace děkujeme Dr. V. Kollárové a Dr. I. Holickému, operátorům elektronové mikrosondy ŠGÚDŠ v Bratislavě a pracovníkům společného pracoviště ÚGV MU a ČGS v Brně Mgr. P. Gadasovi a Dr. R. Škodovi. Recenzentům práce dr. R. Čopjakové a dr. J. Sejkorovi, děkujeme za připomínky, které pomohly zkvalitnit práci. Práce byla financována institucionálním záměrem MK00009486201.

LITERATURA

- ALEKSANDROV, S. M., 1998: Geochemistry of skarn and Ore Formation in Dolomites. - *VSP BV Utrecht*, 300 p.
- BURT, D. M., 1978: Tin Silicate-Borate-Oxide Equilibria in Skarns and Greisens. The System $\text{CaO-SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-F}_2\text{O}_1$. - *Econ. Geol.*, 73, 269-282.
- EINAUDI, M.T., MEINERT, L. D., NEWBERRY, R. J., 1981: Skarn deposits. - *Econ. Geol.*, 75, 317-391.
- HAAKE, R., HOFMANN, F., 1991: Die Mineralien der Skarn-Lagerstätte von Pöhla im Erzgebirge. - *Mineralien-Welt*, 2, 3, 26-41.
- HOUZAR, S., NOVÁK M., DOLEŽALOVÁ, H., HRAZDIL, V., PFEIFEROVÁ, A., 2006: Přehled mineralogie, petrografie a geologie nedvědkých mramorů, svratecké krystalinikum. - *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 91, 3-77.
- HRAZDIL, V., HOUZAR, S., HOLICKÝ, I., 2005: Sn-mineralizace skarnoidů v nedvědkých mramorech (svratecké krystalinikum, západní Morava). - In: Breiter, K. *Sborník abstrakt a exkurzní průvodce 2. sjezdu České geol. spol., Slavonice*, 49.
- HRAZDIL, V., HOUZAR, S., ŠKODA, R. (*v tisku*): Zpráva o výzkumu Sn-bohaté minerální asociace s As-vesuvianem v nedvědkém mramoru u Kozlova na západní Moravě, svratecké krystalinikum - *Geol. Výzk. Mor. Slez. r. 2009*, 0, 00-00.
- CHEN, JUN., HALLS, C., STANLEY, C. J., 1992: Mineral Association and Mineralogical Criteria for Formation Conditions of a B-F-Sn-Bi Skarn in Damoshan, Geiu Tin Field, Southwest China. - *Chin. J. Geochem.*, 11, 2, 140-155.
- KRETZ, R., 1983: Symbols for rock-forming minerals. - *Amer. Mineralogist*, 68, 277-279.
- NOVÁK, M., 1995: Minerální asociace wollastonit + vesuvian v nedvědkých mramorech a její petrogenetický význam. - *Geol. Výzk. Mor. Slez. r. 1994*, 2, 103-104.
- NOVÁK, M., 1999: Cassiterite and tusionite as monitors of B and Sn behaviour in the elbaite pegmatite at Řečice near Nové Město na Moravě, western Moravia, Czech Republic. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 11, 481-493.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F., 1985: "PAP" procedure for improved quantitative microanalysis. - *Microbeam Analysis*, 20, 104-105.
- SCHULMANN, K., KRÖNER, A., HEGNER, E., WENDT, I., KONOPÁSEK, J., LEXA, O., ŠTÍPSKÁ, P., 2005: Chronological constraints on the pre-orogenic history, burial and exhumation of deep-seated rocks along the eastern margin of the variscan orogen, Bohemian Massif, Czech Republic. - *Amer. J. Sci.*, 305, 407-448.