

W, Nb, Ta A Fe BOHATÝ BROOKIT Z PEGMATITU U BOBRŮVKY, STRÁŽECKÉ MOLDANUBIKUM, ČESKÁ REPUBLIKA

W, Nb-, Ta-, AND Fe-RICH BROOKITE FROM PEGMATITE NEAR BOBRŮVKA,
STRÁŽEK MOLDANUBICUM (BOHEMIAN MASSIF, CZECH REPUBLIC)

PETR GADAS, MILAN NOVÁK, VLADIMÍR HRAZDIL,
JURAJ MOZOLA & RADEK KUMMER

Abstract

Gadas, P., Novák, M., Hrazdil, V., Mozola, J., Kummer, R. (2015): W, Nb, Ta A Fe bohatý brookit z pegmatitu u Bobrůvky, strážecké moldanubikum, Česká republika. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 100, 1, 3–16.

W-, Nb-, Ta-, and Fe-rich brookite from pegmatite near Bobrůvka, Strážek Moldanubicum (Bohemian Massif, Czech Republic)

Anatase, brookite, and rutile have been identified in small cavities along with albite, muscovite, tourmaline (Mg-rich schorl) and fluorapatite in pegmatitic material stored in the depositories of the Moravian Museum in Brno and originating from Houperk-hillock near Bobrůvka (Strážek Moldanubicum, Czech Republic). Primitive mineral compositions and simple structure of pegmatites show characteristics of anatectic pegmatites. Brookite shows a significantly complex zonation caused by variation in contents of W (up to 5.7 wt.% WO_3), Nb (up to 10.8 wt.% Nb_2O_5), Ta (up to 2.7 wt.% Ta_2O_5), Fe (up to 3.8 wt.% FeO) and Al (up to 0.5 wt.% Al_2O_3). X-ray elemental maps of the selected brookite crystal showed preferential incorporation into different structural levels corresponding to matching crystal faces via three different substitutions. Brookite from Bobrůvka represents the first occurrence of W-rich brookite worldwide. Mineral assemblage in pockets show transitional character from late pegmatitic to alpine-type fissures.

Key words: titanium dioxide, brookite, trace elements, substitution, pocket pegmatite, Strážek Moldanubicum, Czech Republic.

Petr Gadas, Department of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic. e-mail: pgadas@centrum.cz

Milan Novák, Department of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic. e-mail: mnovak@sci.muni.cz

Vladimír Hrazdil, Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic. e-mail: vhradzil@mzm.cz

Juraj Mozola, Department of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic. e-mail: 382423@mail.muni.cz

Radek Kummer, Tomečkova 887/3, 638 00 Brno. e-mail: radek.kummer@seznam.cz

1. ÚVOD

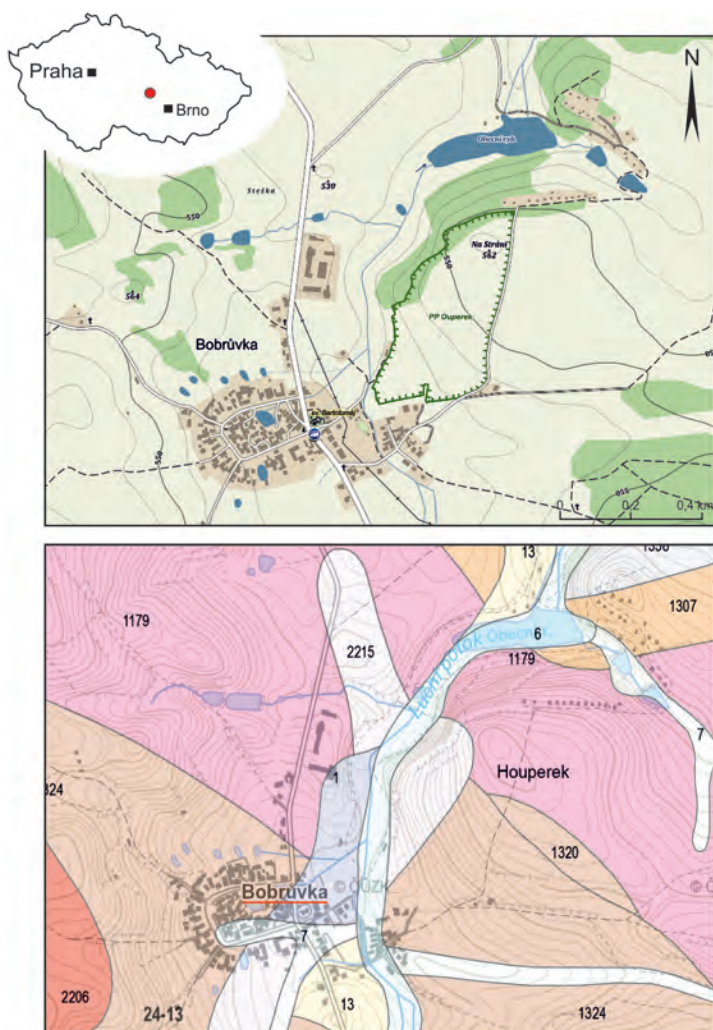
Strážecké moldanubikum je známé výskyty pegmatitů s jednoduchým minerálním složením a někdy i s dutinami obsahujícími krystaly sběratelsky atraktivních minerálů. I přes své primitivní mineralogické složení a jednoduchou stavbu se výrazně vymykají běžným klasifikačním schémátům a již NOVÁK (2005) je vyčleňuje zvlášť a označuje jako záhnědo-

vé. Úzký vztah těchto pegmatitů k migmatizaci a parciálnímu tavení okolních metamorfitů se jeví být pravděpodobný na základě podrobnějšího studia jejich petrografie a mineralogie (NĚMEC 1992, KRÍBEK a HÁJEK 2005, GADAS *et al.* 2012, 2014). Nepravidelné a někdy zonální žíly pegmatitů o mocnostech většinou v prvních decimetrech pronikají především cordierit-biotitickými rulami a migmatity, biotitickými a amfibol-biotitickými, často silně migmatizovanými rulami, méně pak granuly a granulitovými rulami. Pegmatity mají obvykle jednoduchou stavbu, kdy se ve směru od kontaktu s okolní horninou objevuje granitická jednotka obsahující hlavně křemen, plagioklas, K-živce a biotit, následovaná písmenkovou jednotkou složenou především z křemene a K-živce, méně pak slíd. Ta přechází do jednotky blokové, v níž lze nalézt především K-živce a křemen, dále muskovit, albit a často také turmalín, někdy andalusit popřípadě silně přeměněný minerál z řady cordierit-sekanianit. V centrálních částech větších pegmatitových těles bývá vyvinuto křemenné jádro, běžně s turmalínem a nezděná i dutiny s krystaly záhněd, K-živce, albitu, muskovitu, turmalínu, vzácněji granátu a apatitu. K akcesoriím patří dále ilmenit a rutil (NĚMEC 1992), vzácně dumortierit, pyrit a kasiterit. Pouze mikroskopicky byly identifikovány zirkon, monazit-(Ce) a xenotim-(Y) (NOVÁK 2005) a jako inkluze v turmalínech z dutin byla zjištěna zrna *wolframoixiolitu*, zirkonu a monazitu-(Ce) (GADAS *et al.* 2012). Teplotu krystalizace minerálů v dutinách pegmatitů pod 400 °C odhaduje NĚMEC (1992), který vyčlenil mj. až 3 generace křemene. Polyfázový vývoj krystalizace křemene v dutinách potvrdil i výzkum fluidních inkluzí v záhnědách z pegmatitu u Krásněvsí (FIŠEROVÁ a DOLNÍČEK 2014) s odhadovanými teplotami 240–360 °C respektive 90–190 °C pro mladší generaci křemene. Výrazně vyšší teploty kolem 645 °C poskytl termometr založený na obsahu Ti v křemeni (HUANG a AUDÉLAT 2012) použitý pro stanovení teploty krystalizace křemene z blokové jednotky pegmatitu u Znětínku za předpokladu tlaku 300 MPa a saturaci systému titanem (BREITER *et al.* 2014). Cílem studie je podrobně charakterizovat brookit z Bobrůvky, jeho chemické složení, možné substituční mechanismy a genetické aspekty vzniku ve vztahu k jeho neobvyklému chemismu.

2. GEOLOGICKÁ SITUACE A STRUČNÁ PETROGRAFIE PEGMATITŮ Z BOBRŮVKY

Velmi známou oblastí výskytu těchto pegmatitů je okolí obce Bobrůvka, především sv. od obce se rozkládající návrší Houperk (také Hochberg, Hoperk, Houperek, Ouperek) s vrcholem vzdáleným cca 700 m severovýchodně od kostela v Bobrůvce (obr. 1). Horniny, kterými zde pegmatity pronikají, jsou představovány hlavně šedými granuly (živce, křemen + biotit + kyanit + granát ± sillimanit ± rutil, apatit, zirkon), které tvoří zejména západní svahy návrší a podřízenými pásy biotitických migmatizovaných rul (živce, křemen, biotit ± sillimanit ± cordierit ± apatit, zirkon). Mezi těmito dvěma hlavními horninovými typy jsou zde patrné pozvolné přechody (HÁJEK a STAŇKOVÁ 1970).

Při geologickém průzkumu v roce 1966 zde bylo zachyceno celkem 15 pegmatitových těles protažených přibližně ve dvou hlavních směrech (SSZ-JJV a ZJZ-VSV) o různých mocnostech (první cm až maximálně 7 m) a délkách (do 10 m), často však nepravidelného průběhu a navzájem se křížících (HÁJEK a STAŇKOVÁ 1970). Některé z žil jsou silně albitizované a v těchto případech mají často neostře, pozvolné přechody s okolními horninami. Větší žíly jsou nevýrazně a nepravidelně zonální s okrajovou písmenkovou zónou a silně metasomaticky albitizovanou blokovou zónou s reliktu K-živců. Kromě běžných minerálů, kterými se na složení pegmatitů podílí zejména křemen, K-živce, albit, muskovit a turmalín se zde objevily i mikroskopicky dumortierit a v dutinách pak krystaly albitu, záhněd, muskovitu, černého turmalínu, apatitu a drobné černé krystaly anatasu a brookitu (ULRICH 1922, GADAS *et al.* 2014).



Obr. 1. Nahore výřez z topografické mapy zobrazující polohu lokality (červený bod na obryse ČR) s vyznačením hranic přírodní památky Houperek (Houperek) SV od Bobruvky. Mapový podklad © Seznam.cz, a.s. (<http://www.mapy.cz/>, 2014). Upravené.

Dole výřez geologické mapy okolí Bobruvky přibližně stejného rozsahu jako na mapě topografické s vyznačením návrší Houperek (Houperek). Číselné indexy: 1 – navážka, výsypka; 6 – nivní sediment; 7 – smíšený sediment; 13 – kamenitý až hlinito-kamenitý sediment; 1179 – migmatit až ortorula; 1307 – migmatit, rohovec; 1320 – rula; 1324 – pararula až migmatit; 2206 – rula až migmatit (arterit); 2215 – granulit světlý, místy páskovaný. Mapový podklad © Česká geologická služba, mapový list 24-13 (<http://www.geology.cz/>, 2015). Upravené.

Fig. 1. Above: the cut of topographic map showing the location of the locality (red point in the contour of the Czech Republic) indicating boundaries of natural heritage Houperek (Houperek) northwest of Bobruvka. © Seznam.cz, Inc. (<http://www.mapy.cz/>, 2014). Modified.

Below: the cut of geological map of Bobruvka vicinity approximately the same area as in topographic map showing the hillock Houperek (Houperek). The index numbers: 1 – dumps; 6 – alluvial sediment; 7 – mixed sediment; 13 – stony to soil-stony sediment; 1179 – orthogneiss to migmatite; 1307 – migmatite, chert; 1320 – gneiss; 1324 – paragneiss to migmatite; 2206 – gneiss to migmatite (arterite); 2215 – bright granulite banded locally. Map sheet no. 24-13; © Czech Geological Survey (<http://www.geology.cz/>, 2015). Modified.

3. BROOKIT, JEHO VLASTNOSTI A VARIABILITA CHEMICKÉHO SLOŽENÍ

Brookit patří mezi tři v přírodě se vyskytující polymorfní modifikace TiO_2 spolu s velmi hojným rutilem a poněkud vzácnějším anatasem. Kromě toho existuje i několik modifikací TiO_2 , připravených synteticky (např. BOWLES *et al.*, 2011 a literatura zde uvedená). Brookit má romboickou symetrii a jeho struktura je založena na řetězcích paralelních s osou Z, složených z mírně deformovaných oktaedrů TiO_6 sdílejících vzájemně dvě hrany se sousedními oktaedry stejného řetězce a jednu hranu s oktaedrem řetězce sousedního. Brookit tvoří většinou tabulkovité krystaly zploštělé podle pinakoidu (100), který bývá velmi často výrazně rýhován paralelně s plochami prizmat. Charakteristická jsou dómata i brachydómata, stejně jako dipyramidy nebo plochy bazální. Barvu má nejčastěji v různých odstínech hnědé, může být žlutý, červený až černý se slabým pleochroismem a nevýraznou štěpností dle báze a prizmatu (210). Vyskytuje se vzácně v magmatických horninách (karbonatity, granity, pegmatity, andezity), mnohem častěji v metamorfovaných horninách (obvykle jako sekundární minerál, zatlačující primární Ti minerály nebo na puklinách alpského typu) a dostává se i do sedimentů.

O chování minoritních a stopových prvků v různých polymorfních modifikacích TiO_2 existuje poměrně velké množství odborné literatury. Naprostá převaha studií se však v této souvislosti týká rutilu, neboť ten je z přírodních modifikací TiO_2 relativně nejhojnější a zároveň v něm bývá běžně přítomno zvýšené množství především Nb, Ta a Fe, méně často pak Sn, W, Sb, V, Cr, Zr, Hf, Mn, Al, Sc, H aj. Koncentrace těchto minoritních prvků v rutilu se většinou pohybuje ve zlomcích až prvních jednotkách, výjimečně až v desítkách hm. % oxidů prvků (např. SMITH a DAWSON 1975, ČERNÝ *et al.* 1981, UHER *et al.* 1998, ČERNÝ *et al.* 2000, SCHÄRER a LABROUSSE 2003, ČERNÝ *et al.* 2007, BOWLES *et al.* 2011, SEJKORA *et al.* 2011 aj.).

Na rozdíl od rutilu je k dispozici nepoměrně méně odborné literatury, zabývající se vstupem minoritních prvků do struktury v přírodě se vyskytujícího anatasu (např. SEMENOV 1957, ARNAUDOV a PETRUŠENKO 1972, DEER *et al.* 2011, SEJKORA *et al.* 2011, WANG *et al.* 2014) a jen ojedinělé jsou studie věnované brookitu. V jeho případě bývají zjištěné hodnoty obsahu stopových prvků až na výjimky o řád nižší ve srovnání s rutilem. Ojedinělé práce uvádějí například Nb a Fe obohacené brookity (13–17 hm. % Nb_2O_5 a 6–8 hm. % Fe_2O_3) ze silicifikovaných Ba-Fe-metasomatitů v karbonatitech vulkanické struktury Gross Brückaros v jižní Namibii (WERNER & COOK, 2001). Rovněž na karbonatity je vázán Nb a Fe bohatý brookit (6–16 hm. % Nb_2O_5 a 5–12 hm. % FeO) u Salpeterkopu v jižní Africe (VILJOEN *et al.* 1976, VERWOERD *et al.* 1995)) nebo Nb-Fe-obohecený brookit (do 13 hm. % Nb_2O_5 a 4 hm. % FeO) u Mt. Negoza-Carinde v Mosambiku (BRITO DE CARVALHO *et al.*, 1974). Nb a U obohacený brookit v dutinách ankeriticko-dolomitického karbonatitu na poloostrově Kola v Rusku uvádí KAPUSTIN (1964). S fluidy původem z karbonatitů je spojována hydrotermální alterace křemitých rohovců za teplot 100–300 °C a za vzniku křemenných žil mimo jiné s Nb (do 2 hm. % Nb_2O_5) a V (do 0,5 hm. % V_2O_5) obohaceným brookitem v oblasti komplexu Magnet Cove v Arkansasu, USA (FLOHR 1994, HOWARD 1999). Z ostatních stopových prvků doposud zaznamenaných v brookitu stojí za zmínku stopová množství Al, Cr a Mg (GRUNIN *et al.* 1983) nebo stopy Sn a Nb v brookitech z biotitických granitů u Nedre Eiker v Norsku (RAADE 1969) a spektroskopicky detekované Sn, Pb, Si a Ge, ale pravděpodobně i Nb, Ta a W v brookitu ze zde studované lokality – pegmatitu u Bobrůvky, Česká republika (ULRICH 1922).

4. METODIKA

Studovaný materiál pochází ze sbírek Moravského zemského muzea v Brně, jde o sběrky B. Kučery z 20. let 20. století (KUČERA 1920) a je představován makroskopickými vzorky, odpovídajícími materiálu popsaném později ULRICHEM (1922). Mikroskopické fotogra-

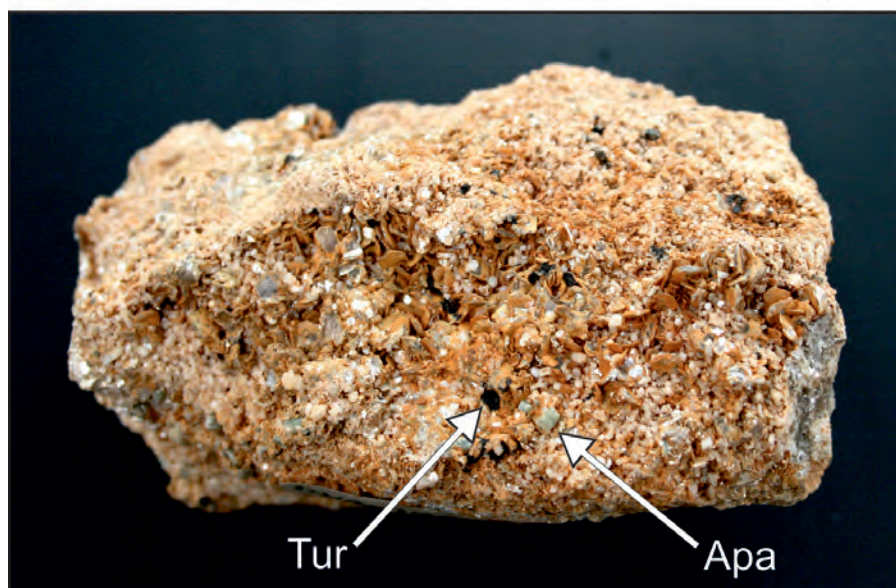
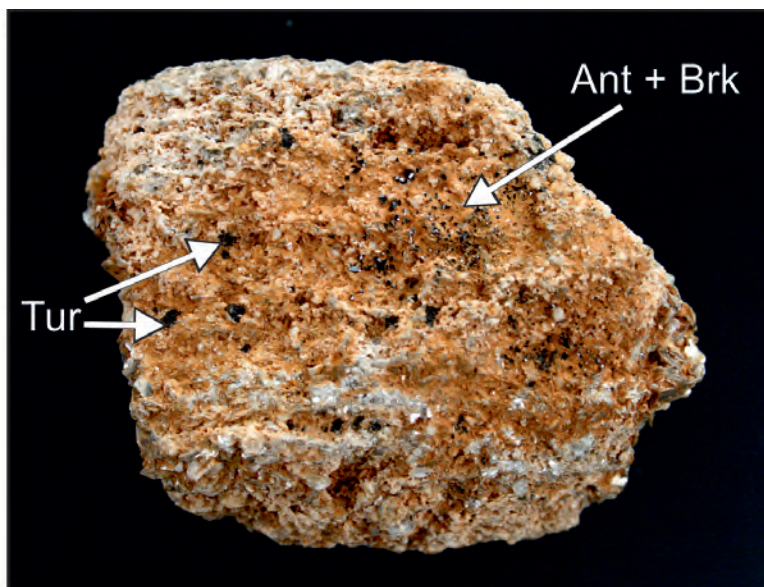
fie byly pořízeny R. Kummerem fotoaparátem Pentax K5 a upraveny pomocí softwaru Zener Stacker 1.04 a Zoner Photo Studio 13. Ze vzorků byly odebrány izolované krystaly brookitu, následně vyhotoveny leštěné nábrusy, které byly pokryty atomárním uhlíkem a použity pro studium chemického složení a pořízení obrazové dokumentace na elektronové mikrosondě CAMECA SX100 na společném pracovišti Ústavu geologických věd při Masarykově univerzitě Brno a České geologické služby. Pro analytické práce ve vlnově-disperzním módu bylo použito urychlovací napětí 15 keV, proudu 20 nA a šířky elektronového svazku 2 μm . Jako standardy byly použity tyto přírodní minerály a syntetické fáze na uvedených analytických čarách (v závorkách): ryzí W pro W ($L\alpha$), columbit (Ivigut) pro Nb ($L\alpha$), CrTa_2O_6 pro Ta ($M\alpha$), TiO pro Ti ($K\alpha$), sanidin pro Al ($K\alpha$) a almandin pro Fe ($K\alpha$). Obsahy ostatních měřených prvků se pohybovaly pod detekčními limity. Naměřená data byla korigována PAP korekcí (POUCHOU a PICHOU 1985). V textu a obrázcích použité zkratky minerálů jsou dle WHITNEYOVÉ a EVANSE (2010).

5. BROOKIT Z BOBRŮVKY, JEHO VLASTNOSTI A CHEMICKÉ SLOŽENÍ

Studovaný brookit se v Bobrůvce vyskytuje na rezavě zbarvených nepravidelných trhlinách a protáhlých dutinách středně zrnitého albit-muskovitového agregátu s podřízeným turmalínem (Mg,Ca-obohacený skoryl), akcesorickým fluorapatitem a anatasem (vzorky 3133 a 1134, obr. 2). Ze studovaného materiálu není jasné, zda-li se jedná o fragmenty tvořící původně část větší, zonální pegmatitové žíly, popřípadě zda se jednalo o samostatné albit-muskovitové žíly v okolních horninách nebo součast albitu metasomatického původu, zatlačujícího primární jednotky pegmatitu ve smyslu HÁJKA a STAŇKOVÉ (1970).

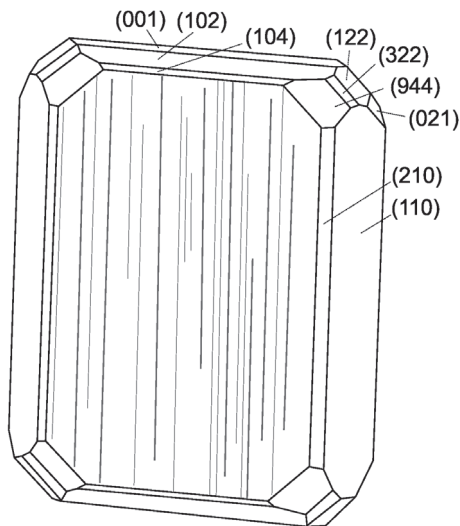
Brookit zde tvoří hnědočerně až černě zbarvené, místy téměř opakní tabulkovité krystaly vyznačující se silným leskem na krystalových plochách, často srůstající s drobnými, maximálně 2 mm velkými krystaly albitu. Velikost jednotlivých krystalů brookitu, zřídka kdy tvořících malé skupiny, nepřesahuje 2 mm. Jednotlivé krystaly jsou omezeny plochami, jejichž přehled je uveden v práci ULRICHA (1922, obr. 3). Jsou charakteristické dominujícím pinakoidem (100), většinou výrazně rýhovaným paralelně s plochami prizmat (210) a (110). Dalšími výraznými plochami studovaných krystalů jsou plochy dómat (102) a (104) a méně výrazně vyvinutá brachydómata (021), dále plochy pyramidální (122) a (322) a nevýrazně vyvinuté plochy báze (001). Již při pozorování v optickém mikroskopu bylo dobře patrné narůstání drobných sloupcovitých až jehlicovitých krystalů rutilu, velkých maximálně 0,5 mm (obr. 4, 5). Dalším, doposud nepopsaným a podrobněji nestudovaným paragenetickým typem výskytu brookitu v pegmatitech z Bobrůvky jsou velmi drobné, do 2 mm velké tmavě hnědé tabulky brookitu, zarostlé v čirých, světle hnědě zbarvených kónických krystalech křemene ve společnosti až 1 cm dlouhých zlatavých jehlic rutilu (úst. sděl. P. Konečný). Není zcela jasné, zdali se v tomto případě jedná o výskyt pegmatitový či parageneticky bližší alpským žilám.

Studovaný brookit je výrazně zonální, přičemž jde o kombinaci především oscilační a sektorové zonality, místy s difúzními přechody mezi jednotlivými zónami (obr. 5a). Zonální stavba je důsledkem kolísání zastoupení minoritních prvků. Relativní obsahy Ti a minoritních prvků (W, Nb, Ta, Fe) ilustruje obr. 5b-f a změny v chemickém složení dokumentují tab. 1 a obr. 6. Je zřejmé, že obsahy jednotlivých stopových prvků se mění nejen od centra k okrajům, ale i v rámci jednotlivých zón či sektorů, a je rovněž dobře patrné, že vyšší obsahy jednotlivých stopových prvků se objevují jen v přírůstkových zónách některých krystalových ploch (obr. 5). Nejmenší obsahy minoritních prvků byly zjištěny v jádře krystalu, které obsahuje pouze 0,01–0,05 apfu stopových prvků (Nb+Ta+Fe+W+Al), a také v některých sektorech v okrajových zónách (kolem 0,02 apfu sumy všech stopových prvků). Pozoruhodné je poněkud odlišné chování Nb a Ta, kdy se nejvyšší obsahy Nb (do 0,07 apfu; 10,8 hm.% Nb_2O_5) koncentrují v jedné poměrně úzké zóně paralelní s plocha-



Obr. 2. Fotografie vzorků obsahujících krystaly brookitu. Nahoře: albit-muskovitový agregát vzorku 3133 s nepravidelnou členitou dutinou, místy rezavě zabarvenou s drobnými tabulkami muskovitu, albitu a relikty krystalů turmalínu (Tur) a hojnými polokovově lesklými krystaly anatasu (Ant) a vzácným brookitem (Brk), šířka vzorku 7 cm. Dole: identický materiál (vzorek 1134) s protáhlou dutinou vystlanou muskovitem, bílým albitem, černým turmalínem a zelenavým apatitem (Apa), šířka vzorku 8 cm. Foto: V. Hrazdil.

Fig. 2. Photographs of samples with crystals of brookite. Above: albite-muscovite aggregate (sample 3133) with an irregular reddish-colored cavity with small crystals of muscovite, albite and tourmaline (Tur) and abundant semi-metal crystals of anatase (Ant) and rare brookite (Brk), sample width 7 cm. Below: identical rock material (sample 1134) with an elongated cavity filled by muscovite, white albite, black tourmaline and greenish apatite (Apa), Sample width 8 cm. Photo: V. Hrazdil.



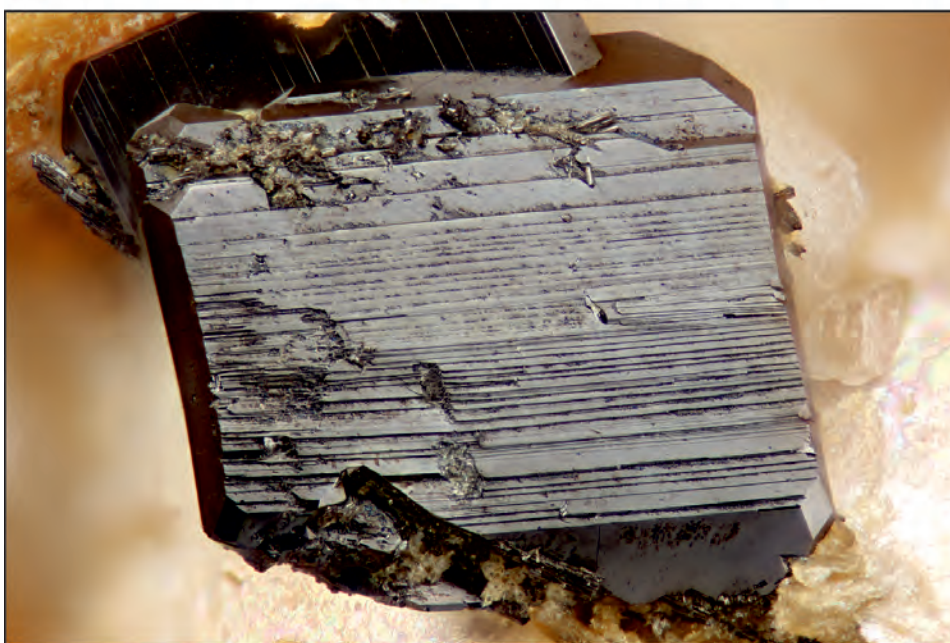
Obr. 3. Náčrtek typického krystalu brookitu z Bobrůvky vycházející z perokresby ULRICHA (1922) s označením rýhování na ploše pinakoidu (100) a s vyznačením dalších ULRICHEM (1922) zjištěných ploch.

Fig. 3. Sketch of a typical crystal of brookite from Bobrůvka based on line drawings of ULRICH (1922) with a striation on the pinacoid-face (100) and other identified faces showed (ULRICH 1922).

mi prizmat a výrazněji také v jedné zóně paralelní s plochami dómatickými (obr. 5c), zatímco nejvyšší obsahy Ta (do 0,01 apfu; 2,7 hm.% Ta_2O_5) se objevují zejména v růstových zónách paralelních s plochami dómát a/nebo báze (obr. 5d). Podobné chování s koncentrací do určitých růstových zón vykazují i W (do 0,02 apfu; 5,7 hm.% WO_3) a Fe (do 0,04 apfu; 3,3 hm.% FeO), které se i podobně navzájem soustřeďují především v zóně růstu ploch prizmatických (obr. 5e, f). Plochy pyramidální a/nebo brachydómatické jeví zonalitu obdobnou jako u Nb a částečně i Ta, vždy jsou však tyto zóny o dané stopové prvky více ochuzené. Z ostatních stopových prvků byl detekován pouze Al v hodnotách kolem nebo těsně nad mezí detekce (výjimečně až 0,007 apfu; 0,47 hm.% Al_2O_3). Místy, především na okrajích krystalů, do brookitu nebo na jeho povrch zarůstají sloupečkovité krystaly mladšího, oscilačně zonalního rutilu (obr. 5a), který však zatím nebyl podrobněji studován.

6. DISKUZE

Z naměřených hodnot (tab. 1) i charakteru plošných distribucí jednotlivých stopových prvků (obr. 5b–f) vyplývá, že při růstu krystalů brookitu docházelo ke vstupování kationů dvou-, troj-, pěti- a šestimocných prvků (Fe^{2+} , Al^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} a W^{6+}) do strukturálních pozic čtyřmocného Ti^{4+} . Další stopové prvky jakými jsou Sn, Pb, Si a Ge, uváděné ULRICHEM (1922), nebyly v brookitu z Bobrůvky detekovány. Z charakteru plošných distribucí Ti (obr. 5b) a minoritních prvků (obr. 5c–f) je evidentní, že docházelo k preferenčnímu vstupu uvedených stopových prvků v závislosti na krystalové orientaci. To znamená, že konkrétní prvky obsažené v médiu, z něhož krystalizoval brookit, preferovaly vstup v určité strukturální rovině, paralelní s odpovídající krystalovou plochou či tvarem. Budeme-li vycházet z přítomnosti ploch na krystalech naměřených ULRICHEM (1922) a potvrzených vlastním pozorováním (obr. 5a), došlo po krystalizaci jádra, jež je na obsah stopových prvků poměrně chudé a v němž je oscilační zonalita důsledkem nejspíše střídání řezů kosých k pinakoidu (100) a k prizmatickým plochám (210) nebo (110), k poměrně náhlému nárůstu obsahu všech zmíněných stopových prvků. Nb a Ta spolu s relativně nižším podílem Fe^{2+} vstupují do strukturálních pozic za Ti v rovinách paralelních s dómátou popř. bází (obr. 5c, d, f) pravděpodobnou substitucí:



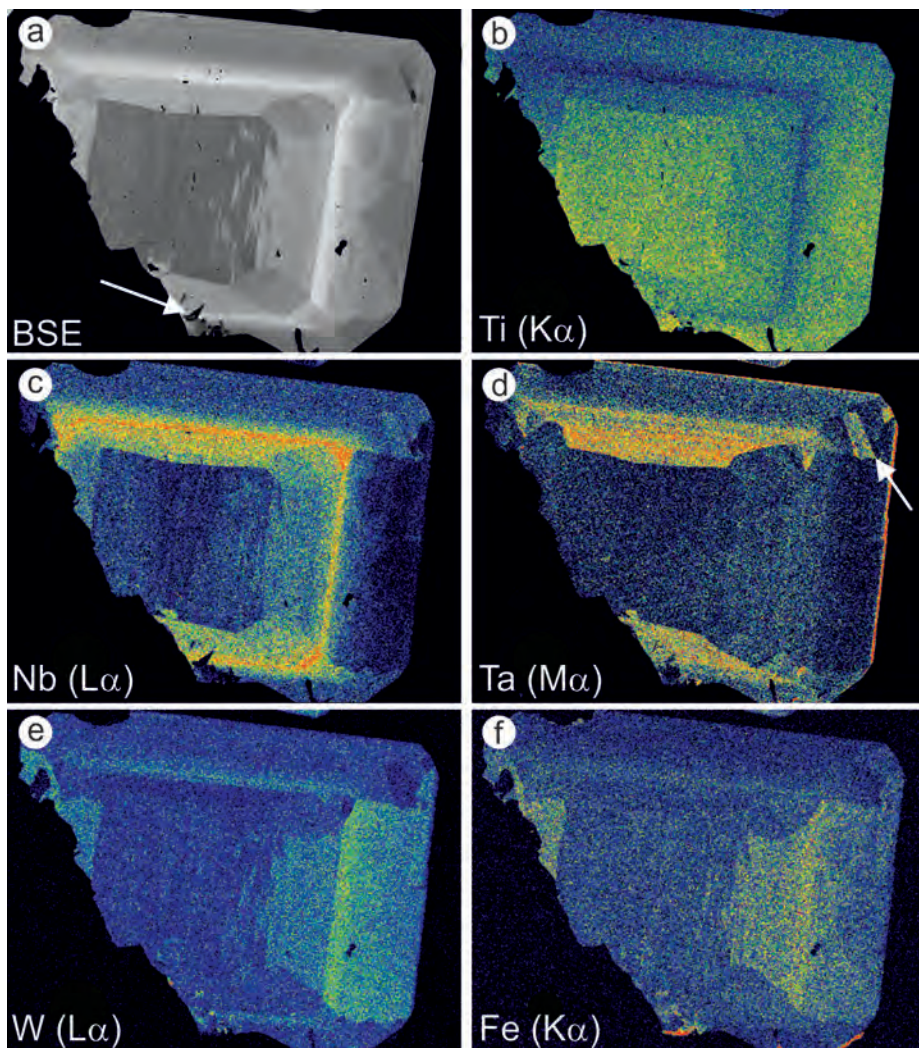
Obr. 4. Mikrofotografie tabulkovitých krystalů brookitu z Bobrůvky. Nahoře: izolovaný krystal srůstající s krystaly albitu, šířka záběru 2,2 mm. Dole: srostlice tabulkovitých krystalů s dobře patrným rýhováním paralelním s prismatickými plochami a také hojně drobné sloupečkovité krystaly rutilu. Šířka záběru 1,2 mm. Foto: R. Kummer.

Fig. 4. Microphotographs of tabular crystals of brookite from Bobrůvka. Above: isolated crystal in association with albite, Field of view 2.2 mm. Below: a group of tabular crystals with well-defined striation subparallel to prismatic faces and abundant small columnar crystals of rutile. Field of view 1.2 mm. Photo: R. Kummer.

a) $3\text{Ti} \rightarrow 2(\text{Nb} > \text{Ta})_{-1}\text{Fe}^{2+}_{-1}$ (obr. 6a)

Naopak W spolu s relativně vyšším podílem Fe^{2+} nahrazují Ti ve strukturních pozicích v rovinách paralelních především s prizmaty (obr. 5e, f) substitucí:

b) $2\text{Ti} \rightarrow \text{W}_{-1}\text{Fe}^{2+}_{-1}$ (obr. 6b)



Obr. 5. a) BSE snímek izolovaného krystalu brookitu v řezu subparalelním s plochou pinakoidu (100), šipka ukazuje oblast s drobnými oscilačně zonálními sloupcovitými krystaly rutilu. b) – f) obrázky nekvantifikovaných plošných distribucí prvků (v závorce čar měření) ve falešných barvách (modrá-minimum, červená-maximum), šipka na obr. d) označuje sektor plochy s relativně vyšším obsahem Ta a Al (viz text).

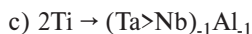
Fig. 5. a) BSE image of an isolated brookite crystal in section subparallel to pinacoid-face (100), the arrow shows an area with small oscillatory zoned columnar crystals of rutile. b) – f) X-ray maps showing the distribution of elements (analytical lines in brackets) in false color (blue-minimum, red-maximum); arrow in Fig. d) indicates the sector with relatively higher content of Ta and Al (see text).

Tabulka 1. Mikrosondové analýzy brookitu a hodnoty apfu normalizované na sumu 2 kyslíků.

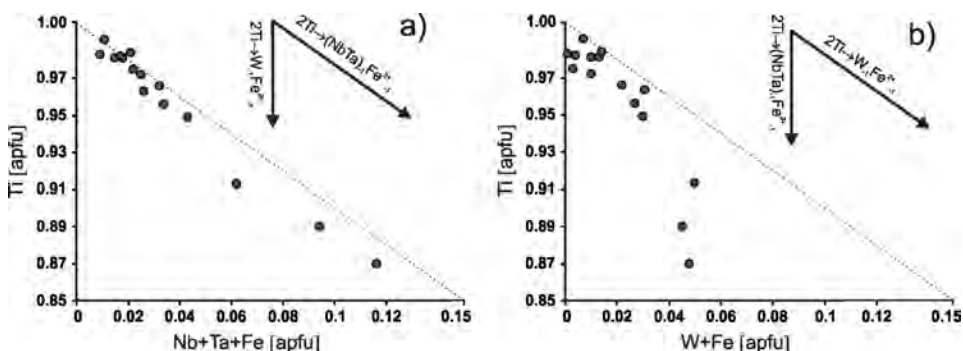
Table 1. Electron microprobe analysis of brookite and apfu based on sum of 2 oxygens.

analýza. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
WO ₃ hm.%	0,47	1,30	2,51	1,24	0,56	0,05	3,10	3,50	2,40	2,49	5,71	0,08	0,14	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	1,52	2,08	3,18	0,90	2,62	0,37	8,85	0,65	10,84	2,29	4,79	0,64	1,42	1,93	0,57
Ta ₂ O ₅	0,26	0,46	0,43	0,19	0,35	0,44	1,03	0,59	1,81	0,61	0,61	0,78	2,67	0,16	1,44
TiO ₂	97,35	94,70	91,41	96,64	95,71	98,44	84,03	93,16	81,02	92,51	86,84	96,89	95,44	97,60	97,56
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	0,08	0,03	0,03	0,00	0,04	0,47
FeO	0,70	1,52	1,81	0,78	0,70	0,64	2,89	1,76	3,26	1,61	2,58	1,27	0,23	0,39	0,10
suma ox.	100,30	100,06	99,34	99,75	99,94	99,94	99,95	99,71	99,38	99,59	100,56	99,69	99,90	100,12	100,14
W apfu	0,002	0,005	0,009	0,004	0,002	0,000	0,011	0,012	0,009	0,009	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000
Nb	0,009	0,013	0,020	0,005	0,016	0,002	0,056	0,004	0,070	0,014	0,030	0,004	0,009	0,012	0,003
Ta	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,004	0,002	0,007	0,002	0,002	0,003	0,010	0,001	0,005
Ti	0,981	0,966	0,949	0,981	0,972	0,991	0,890	0,963	0,870	0,956	0,913	0,984	0,975	0,982	0,983
Al	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,007
Fe ²⁺	0,008	0,017	0,021	0,009	0,008	0,007	0,034	0,020	0,039	0,018	0,030	0,014	0,003	0,004	0,001
suma kat.	1,001	1,003	1,001	1,001	0,999	1,003	0,996	1,003	0,996	1,001	0,997	1,005	0,996	0,999	1,000

Totéž, nicméně v mnohem menším rozsahu probíhá i v rovinách paralelních nejspíše s dipyramidami, zdá se však, že i zde převažuje vstup Nb, Ta a méně Fe²⁺ substitučním mechanismem a). Na obr. 5d je navíc patrný příčný řez k ploše mírně kosé k pravděpodobným plochám pyramid a poněkud více strmé k ose *c* krystalu ve srovnání s plochami dipyramid, která vykazuje relativní obohacení především Ta a nepatrně i Nb (obr. 5c, d), zatímco prakticky postrádá Fe. Mohlo by se jednat buď o Ulrichem (1922) nově zjištěnou plochu pyramidální (944) nebo o brachydóma (021). Bylo zde provedeno jedno bodové měření s mírně zvýšeným obsahem Al (an. 15, tab. 1), avšak vzhledem k tomu, že k celkově velmi nízkým obsahům Al těsně nad nebo na hranici detekčních limitů, nebyla provedena plošná analýza, a tudíž lze pouze spekulovat o hypotetické substituci:



V literatuře uváděná (WERNER a COOK 2001) substituce $2Ti \rightarrow Nb_{-1}Fe^{3+}_{-1}$ je za předpokladu dominance dvojmocného Fe nepravděpodobná nebo pouze minoritně zastoupená a jiné substituce nebyly v brookitech z Bobruvky zjištěny.



Obr. 6. Změny obsahu Ti v brookitu v závislosti na obsahu a) Nb+Ta+Fe (v apfu) a b) na obsahu W+Fe (v apfu) s vyznačením dvou hlavních substitučních vektorů.

Fig. 6. a) plot of Ti vs. (Nb + Ta + Fe) and b) plot of Ti vs. (W + Fe), all in apfu showing two major substitutions.

Svým mineralogickým složením, chemickým složením turmalínu, absencí typických pegmatitových textur (zonální stavba, písmenkové srůsty) a celkovou charakteristikou se hornina, v níž se vyskytují dutiny mj. s brookitem, podobá spíše tzv. muskovitovým žilám strážeckého moldanubika ve smyslu GADASE *et al.* (2012, 2014) s relativně vyšším podílem albitu a nižším obsahem muskovitu ve srovnání s jinými horninami tohoto typu, kde bývá albit zastoupen spíše podřadně. U těchto hornin se předpokládá hydrotermální vznik ve víceméně otevřeném systému, kde ze zbytkových fluid bohatých Na, K, B a P, která byla navíc obohacena komponentami z okolních hornin (Ca, Mg, Ti aj.), vykristalovaly zejména muskovit, turmalín (hlavně dravit až magnesiofoitit mírně obohacený o Ca i Ti), méně často albit, K-živce a apatit. Turmalín blízkého složení, rovněž obohacený o uvedené prvky také systematicky obrůstá v různě mocné tlouštky primární turmalíny (skory-dravit) v dutinách pegmatitů. V těchto dutinových turmalínech byla také v několika případech z různých lokalit zjištěna přítomnost zonální fáze označované jako *wolframioxiolit*, Sn a Ti obohacené, a to především v okrajových zónách krystalů turmalínu (GADAS *et al.* 2014).

Ve strážeckém moldanubiku jsou kromě popisovaného brookitu od Bobrůvky známy další výskyty TiO₂ oxidů (anatasu) na puklinách žil alpského typu například z lomu v Horních Borech (BURKART 1953, NĚMEC 1979) nebo Krásněvsi (ČECH a HALÍČEK 1991). Anatasy z těchto výskytů mají chemické složení blízké ideálnímu pouze se stopami Fe a Nb (nepublikovaná data P. Gadase). Za zdroj Ti pro tuto mineralizaci je nutné pokládat horniny v bezprostředním okolí puklin, respektive minerály bohaté Ti (především biotit a titanit) v nich obsažené.

V celé oblasti strážeckého moldanubika je výrazným jevem intenzivní migmatitizace všech hlavních horninových typů, ukazující na výraznou roli parciálního tavení spojeného pravděpodobně s dehydratačním tavením biotitu (JOHANNES a HOLTZ 1996). Pegmatity s výše popsanou primitivní paragenezí spolu s anatektickými granity (KŘÍBEK a HÁJEK 2005) mohou tedy představovat lokálně segregovanou taveninu, utuhlou v reologicky vhodných strukturách. Po utužení pegmatitové taveniny mohlo poté v puklinách a drobných dutinách pegmatitů v již otevřeném systému lokálně docházet k mísení postmagmatických fluid obohacených o W, Nb, a Ta s fluidy bohatými Ti a Fe původem z okolních hornin a důsledkem byla krystalizace mj. W, Nb, Ta a Fe bohatého brookitu. Svým charakterem i minerální asociací zapadá studovaný brookit geneticky spíše do oblastí výplní alpských puklin, čemuž by odpovídaly i mladší generace křemene z dutin stejného typu pegmatitů v dané oblasti studované FIŠEROVOU a DOLNÍČKEM (2014) s odhadovanými teplotami krystalizace mezi 90–190 °C.

Studium brookitu neobvyklého chemického složení by mohlo přispět lépe k poznání vlastností této modifikace TiO₂ a jeho následného využívání v průmyslu, zejména v oblasti nanotechnologií zejména díky jeho fotosenzitivním vlastnostem. V posledních letech se například ukazuje, že ve srovnání s čistým anatasem, popřípadě komerčně dodávanými směsmi anatasu a rutilu vykazují směsi anatasu dotované asi 25 % brookitu výrazně lepší fotokatalytické vlastnosti (např. DI PAOLA *et al.* 2013, KANDIEL *et al.* 2013). V této souvislosti za poslední 3 dekády exponenciálně narůstá množství studií věnovaných především syntézám brookitu a jeho vlastností, mimo jiné i z důvodu posunu jeho fotokatalytických účinků z ultrafialové části spektra do části viditelné vlivem dopování jeho struktury některými stopovými prvky. Zatím nejslibnějším výsledků bylo dosaženo u TiO₂ oxidů dotovaných dusíkem (ASAHI *et al.* 2001, SATO *et al.* 2006, YIN *et al.* 2007). Příměs některých stopových prvků (např. REE) naopak vede ke zvýšení intenzity degradace specifických organických sloučenin nebo extrémně hydrofilním povrchům brookitu, což je případ zejména Sm (např. BELLARDITA *et al.* 2011). Obdobný účinek na nárůst hydrofilních vlastností brookitu má i vstup Cu (např. ESHAGHI a ESHAGHI 2011). Ke stabilizaci fotokatalytických účinků za vyšších teplot naopak přispívá dopování brookitu zlatem (např. YAN *et al.* 2004).

7. ZÁVĚR

W, Nb, Ta a Fe bohatý brookit z pegmatitu u Bobrůvky představuje první a doposud jediný známý přírodní výskyt tohoto minerálu obsahujícího kromě Nb, Ta a Fe i významné množství W (až 5,71 hm.% WO_3). Podrobným studiem jeho zonality bylo zjištěno, že minoritní prvky nebyly v krystalu během jeho růstu distribuovány rovnoměrně, ale docházelo k přednostnímu vstupování Nb, Ta a méně Fe do přírůstkových zón paralelních zejména s dómatickými plochami, zatímco W a větší část Fe do zón paralelních s plochami prizmat prostřednictvím dvou hlavních substitučních mechanismů.

Zatímco prakticky všechny ostatní dosavadní studie brookitu s příměsemi jiných prvků se týkaly výskytů přímo v karbonatitech nebo s nimi geneticky spojených, brookit z Bobrůvky patří k nemnoha pegmatitovým. Je nicméně pravděpodobné, že krystalizoval spolu s anatasem a dalšími minerály až po utužení taveniny pegmatitů v drobných dutinách a trhlinách horniny, v albitem a muskovitem bohatých partiích, u nichž však z dostupných vzorků a informací není jasné, zda-li byly produktem albitizace, tzn. intenzivního metasomatického zatlačování zejména K-živce v blokových partiích pegmatitů. Pro tuto hypotézu nicméně svědčí nejen absence typických pegmatitových textur v materiálu s obsahem brookitu (a dalších forem TiO_2) v dutinách, ale také například přítomnost drcených a tmelečných krystalů turmalínu, které mohly být původně součástí blokové jednotky a které zůstaly na rozdíl od zatlačeného K-živce zachovány.

Svým charakterem se tak popisovaná minerální asociace dutin blíží spíše paragenezi typu alpských trhlín. V samotné hornině přímo obsahující dutiny s brookitem, anatasem a rutilem nebyly zjištěny žádné další minerály obsahující Ti, dá se tudíž předpokládat původ Ti (pravděpodobně i Fe) v horninách okolních (především granulitech a granulitových rulách s rutilem a biotitem). V případě W, ale i Nb a Ta, je jejich původ nutné spatřovat nejspíše v samotných pegmatitových taveninách, coby stopové složky pozdně magmatických až postmagmatických (pneumatolických) fluid. Smísení těchto dvou typů fluid tedy mohlo umožnit krystalizaci popisovaného brookitu.

8. 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

- ARNAUDOV, V., PETRUŠENKO, S., 1972: Strüverit, tanteuxenit a tantalový anatas z pegmatitů u města Chepelare, centrální Rodopy. – *Bulg. Akad. Nauk., Geol. Inst., Izv., Ser. Geokhim. Min. Petr.*, 21, 77–84 (v bulharštině s ruským a anglickým shrnutím).
- ASAH, R., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., AOKI, K., TAGA, Y., 2001: Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. – *Science*, 293, 269–271.
- BELLARDITA, M., DI PAOLA, A., PALMISANO, L., PARRINO, F., BUSCARINO, G., AMADELLI, R., 2011: Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. – *Appl. Catal. B-Environ.*, 104, 291–299.
- BOWLES, J. F. W., VAUGHAN, D. J., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 2011: Rock-Forming Minerals Vol. 5A: Non-Silicates: Oxides, Hydroxides and Sulphides. – Geological Society of London.
- BREITER, K., ACKERMAN, L., ĎURIŠOVÁ, J., SVOJTKA, M., NOVÁK, M., 2014: Trace element composition of quartz from different types of pegmatites: A case study from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif (Czech Republic). – *Mineral. Magazine*, 78, 703–722.
- BRITO DE CARVALHO, L. H., SAHAMA, T. G., LOPES NUNES, J. E., 1974: Niobian brookite from mount Negroza-Carinde (Mozambique). – *Revista de ciencias geológicas*, A7, 61 p.

- BURKART, E., 1953: Moravské nerosty a jejich literatura. Mährens Minerale und ihre Literatur. - Nakl. ČSAV. Praha, 1008 p.
- ČECH, V., HALÍČEK, I., 1991: Anatas z Krásněvsi u Velkého Meziříčí. - *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 76, 277-278.
- ČERNÝ, P., NOVÁK, M., CHAPMAN, R., FERREIRA, K. J., 2007: Subsolidus behavior of niobian rutile from the Písek region, Czech Republic: a model for exsolution in W- and Fe²⁺>>Fe³⁺-rich phases. - *J. Geosciences*, 52, 143-159.
- ČERNÝ, P., NOVÁK, M., CHAPMAN, R., MASAU, M., 2000: Subsolidus behavior of niobian rutile from Věžná, Czech Republic: a model for exsolution in phases with Fe²⁺ >> Fe³⁺. - *J. Czech Geol. Society*, 45, 21-35.
- ČERNÝ, P., PAUL, B. J., HAWTHORNE, F. C., CHAPMAN, R., 1981: A niobian rutile-disordered columbite intergrowth from the Huron Claim pegmatite, southeastern Manitoba. - *Canad. Mineralogist*, 19, 541-548.
- DEER, W., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 2011: Rock-forming minerals, volume 5: Non-Silicates, oxides, Hydroxides and Sulphides. - Geological Society of London, 927 p.
- DI PAOLA, A., BELLARDITA, M., PALMISANO, L., 2013: Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. - *Catalysts*, 3, 36-73.
- ESHAGHI, A., ESHAGHI, A., 2011: Optical and hydrophilic properties of nanostructure Cu loaded brookite TiO₂ thin film. - *Thin Solid Films*, 520, 1053-1056.
- FÍŠEROVÁ, R., DOLNÍČEK, Z., 2014: Fluidní systémy v záhnědách z dutinových pegmatitů od Krásněvsi (strážecké moldanubikum). - *Bull. Mineralog.-petrol. odd. Národního muzea* (v tisku).
- FLOHR, M. J. K., 1994: Titanium, vanadium, and niobium mineralization and alkali metasomatism from the Magnet Cove Complex, Arkansas. - *Economic Geology*, 89, 105-130.
- GADAS, P., NOVÁK, M., STANĚK, J., FILIP, J., VAŠINOVÁ GALIOVÁ, M., 2012: Compositional evolution of zoned tourmaline crystals from pockets in common pegmatites of the Moldanubian Zone, Czech Republic. - *Canad. Mineralogist*, 50, 895-912.
- GADAS, P., HRAZDIL, V., NOVÁK, M., HOUZAR, S., 2014: Minerály dutin jednoduchých pegmatitů a je doprovázejících muskovitových žil strážeckého moldanubika, Česká republika. - *Acta Mus. Moraviae, Sci. Geol.*, 99, 49-71.
- GRUNIN, V. S., RAZUMENKO, M. V., PATRINA, I. V., FILATOV, S. K., ALEKSEYEVA, T. V., 1983: Mode of existence and abundance of TiO₂ - rutile, anatase and brookite. - *Dokl. Akad. Nauk*, 268, 188-190, (v ruštině).
- HÁJEK, J., STAŇKOVÁ, J., 1970: Drobná tektonika a petrografie pegmatitů z Bobruvky u Velkého Meziříčí. - *Vlas. Sbor. Vysočiny*, 6, 33-43.
- HOWARD, J. M., 1999: Brookite, rutile paramorphs after brookite, and rutile twins from Magnet Cove, Arkansas. - *Rocks and Minerals*, 74, 92-102.
- HUANG, R., AUDÉTAT, A., 2012: The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration. - *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 84, 75-89.
- JOHANNES, W., HOLTZ, F., 1996: Petrogenesis and Experimental Petrology of Granitic Rocks. - *Minerals and Rocks Series*, 22, 335 p.
- KANDIEL, T. A., ROBBEN, L., ALKAIM, A., BAHNEMANN, D., 2013: Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. - *Photochem. Photobiol. Sci.*, 12 (4), 602-609.
- KAPUSTIN, YU. L., 1964: Accessory rare-metal mineralogy of carbonatites at the Kola Peninsula. In: Mineralogy and Genetic Peculiarities of the Alkaline Complexes. - Nauka, Moskva (v ruštině).
- KŘÍBEK, B., HÁJEK, A., 2005: Uranové ložisko Rožná: model pozdně variských a povariských mineralizací. - Česká geologická služba. 98 p.
- KUČERA, B., 1920: Doplnky ku záznamům nalezišťmor. nerostů. - *Sborník klubu přírod. v Brně. Za období 1914-1919*.
- NĚMEC, D., 1979: Výskyty anatasu na Českomoravské vrchovině. - *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 64, 7-12.
- NĚMEC, D., 1992: Pegmatity s drúzovými dutinami západomoravského krystalinika. - *Přír. Sbor. Západomor. Muzea v Třebíči*, 18, 13-23.
- NOVÁK, M., 2005: Granitické pegmatity Českého masivu (Česká republika); mineralogická, geochemická a regionální klasifikace a geologický význam. - *Acta Mus. Moraviae, Sci. Geol.*, 90, 3-74.
- POUCHOU, J. L., PICHOR, F., (1985): "PAP"Φ(ρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong, J. T. (ed): Microbeam Anal. 1985, San Francisco Press, San Francisco, California: 104-106.

- RAADE, G., 1969: Cavity minerals from the Permian biotite granite at Nedre Eiker Church. - *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 49, 227-239.
- SATO, T., AITA, Y., KOMATSU, M., YIN, S., 2006: Solvothermal synthesis of visible light responsive nitrogen-doped titania nanocrystals. - *J. Mater. Sci.*, 41, 1433-1438.
- SEJKORA, J., ŠKOVÍRA, J., LOSOS, Z., LITOCHEB, J., 2011: Sn-Ti mineralizace z revíru Krupka v Krušných horách (Česká republika). - *Bull. mineral. petrol. odd. Národního muzea v Praze*, 19, 2, 148-163.
- SEMENOV, E. I., 1957: Oxides and hydroxides of titanium and niobium in the Lovozersky alkaline massif. - *Trans. Inst. Min. Geochem. Crystalchem. Rare Elements*, 1, 41-59.
- SCHÄRER, U., LABROUSSE, L., 2003: Dating the exhumation of UHP rocks and associated crustal melting in the Norwegian Caledonides. - *Contr. Mineral. Petrol.*, 144, 6, 758-770.
- SMITH, J. V., DAWSON, J. B., 1975: Chemistry of Ti-poor spinels, ilmenites and rutiles from peridotite and eclogite xenoliths. - *Phys. Chem. Earth*, 9, 309-322.
- ULRICH, F., 1922: Brookit z Bobrůvky. - *Rozpravy České akademie věd a umění (II. třída)*, 31, 8, 1-4.
- UHER, P., ČERNÝ, P., CHAPMAN, R., HATÁR, J., MIKO, O., 1998: Evolution of Nb,Ta- oxide minerals in the Prašivá granitic pegmatites, Slovakia. - *Can. Mineralogist*, 36, 525-534.
- VERWOERD, W. J., VILJOEN, E. A., CHEVALLIER, L., 1995: Rare metal mineralization at the Salpeterkop carbonatite complex, Western Cape Province, South Africa. - *J. African Earth Sciences*, 21, 171-186.
- VILJOEN, E. A., REIS, J. TURNER, L., VEITCH, M. L., 1976: An Investigation of Weathered Carbonatite from Salpeterkop. National Institute of Metallurgy, South Africa. - Report 1829.
- WANG, Y., ZHANG, R., LI, J., LI, L., LIN, S., 2014: First-principles study on transition metal-doped anatase TiO₂. - *Nanoscale Research Letters*, 9, 46 p.
- WERNER, M., COOK, N. J., 2001: Nb-rich brookite from Gross Brückaros, Namibia: Substitution mechanisms and Fe²⁺/Fe³⁺ ratios. - *Mineral. Magazine*, 65, 3, 437-440.
- WHITNEY, D. L., EVANS, B. W., 2010: Abbreviations for names of rock-forming minerals. - *Am. Mineralogist*, 95, 185-187.
- YAN, W., CHEN, B., MAHURIN, S. M., DAI, S., OVERBURY, S. H., 2004: Brookite-supported highly stable gold catalytic system for CO oxidation. - *Chem. Commun.*, 17, 1918-1919.
- YIN, S., IHARA, K., LIU, B., WANG, Y., LI, R., SATO, T., 2007: Preparation of anatase, rutile and brookite type anion doped titania photocatalyst nanoparticles and thin films. - *Phys. Scr.*, 29, 268-273.