ISSN 1211-8796

Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.
CV (2020): 1, 43–55, 2020

PRIMÁRNÍ OXIDY Nb, Ta, W, Sn A Ti V TURMALÍNECH Z DUTIN JEDNODUCHÝCH PEGMATITŮ STRÁŽECKÉHO MOLDANUBIKA, ČESKÁ REPUBLIKA

PRIMARY Nb-, Ta-, W-, Sn- AND Ti - OXIDES IN TOURMALINES FROM POCKETS OF SIMPLE PEGMATITES OF THE STRÁŽEK MOLDANUBICUM, CZECH REPUBLIC

PETR GADAS, MILAN NOVÁK

Abstract

Gadas, P., Novák, M. 2020: Primární oxidy Nb, Ta, W, Sn a Ti v turmalínech z dutin jednoduchých pegmatitů strážeckého moldanubika, Česká republika. – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 105, 1, 43–55 (with English summary).

Primary Nb-, Ta-, W-, Sn- and Ti- oxides in tourmalines from pockets of simple pegmatites of the Strážek Moldanubicum, Czech Republic

Complex Nb-, Ta-, W-, Sn- and Ti - oxides occur as inclusions in tourmalines from pockets of 7 simple pegmatites in Strážek Moldanubicum. They are concentrated along the contacts of the intermediate zone Tur 2 and rims Tur 3 as irregular clusters of skeletal, columnar to spindle-shaped crystals and elongated grains up to 200 μm in size and show moderate to highly irregular zonation in the BSE image. Most often, they correspond to W - rich columbite-(Fe) to wolframoixiolite and Nb, Ta - rich ferberite. Locally they contain high Sn (up to 9.89 wt. % SnO_2), Ti (up to 9.38 wt. % TiO_2) and Zr (up to 1.77 wt. % ZrO_2) and are enriched by Sc (up to 1.50 wt. % Sc_2O_3). Ta, Nb - rich cassiterite and Nb - rich rutile were rarely found associated with columbite-(Fe), wolframoixiolite and ferberite. Heterovalent substitutions are responsible for zoning in the oxides studied based on electron microprobe chemical analyzes and calculations. The most obvious substitutions include $(R^{3+}R^{5+})$ $(R^{2+}R^{6+})_{-1}$ and $(R^{4+}R^{5+})$ $(R^{3+}R^{6+})_{-1}$ whereas the homovalent subtitutions Fe^{2+} Mn_{-1}, Ta Nb_{-1}, Sn Ti_{-1} and Fe^{3+} Sc_{-1} are minor. Relative Mn - enrichment in the studied Nb-, Ta-, W-, Sn- and Ti - oxides could be related to the host tourmalines which are highly incompatible with Mn. Textural position of Nb-, Ta-, W-, Sn- and Ti - oxides as well as high W -, Sn - and Ti - contents suggest mixing of late magmatic to postmagmatic fluids slightly contaminted by Ti originally from alteration of Ti-rich biotite or Fe, Ti - oxides from outer pegmatite units and/or from the host rocks, respectively.

Key words: pocket, anatectic pegmatite, columbite, wolframite, cassiterite, rutile, 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

ÚVOD

Primární oxidy Nb, Ta, W, Sn a Ti patří k běžným akcesorickým minerálům různých typů granitických pegmatitů, v nichž se vyskytují zejména ve formě minerálů skupiny columbitu (MSC) s obecným vzorcem (Fe, Mn)(Nb, Ta)$_2$O$_6$, minerálů skupiny wolframitu (MSW) s obecným vzorcem (Fe, Mn)WO$_4$, kasiteritu (SnO_2) a Ti - oxidů (hlavně rutil).

Minerály, které obsahují vedle Fe, Mn, Nb a Ta také zvýšené obsahy W, Ti, Sc, Sn, jsou řazeny do skupiny ixiolitu s obecným vzorcem $(Ta,Nb,Sn,Fe,Mn)_4O_8$. Do struktur výše uvedených skupin minerálů vstupuje celá řada dalších prvků, některé v případě své dominance tvoří samostatné minerály [např. columbit-(Mg), stibiocolumbit, bismutotantalite aj.], jiné jen v minoritním až stopovém množství (Th, U, Pb, Sc aj.). Mezi složeními odpovídajícími MSC, MSW, kasiteritu a rutilu existuje řada fází označovaných jako např. wolframoixiolit, W-bohatý columbit, W-bohatý wodginit, Nb- či Ta- bohatý wolframit, Nb-,Ta- obohacený rutil apod. v závislosti na dominantní příměsi W a Sn v MSC či naopak Nb a Ta v MSW. Tyto minerály jsou důležité z pohledu studia míry a způsobu frakcionace pegmatitové taveniny v průběhu její krystalizace [nárůst Mn/Mn+Fe a Ta/Ta+Nb)], vlivu vstupu dalších prvků do struktur MSC, MSW a kasiteritu a rovněž charakteru a složení fluid, s jejichž působením vznik výše uvedených fází souvisí (např. Černý *et al.* 2007, Novák *et al.* 2017).

Z pegmatitů moldanubické části Českého masívu byly MSC studovány v řadě prací především z Li – pegmatitů, např. Puklice (Němec 1993, Novák a Diviš 1996), Rožná (Novák a Černý 2001), Dobrá Voda, Nová Ves u Českého Krumlova, Laštovičky, Chvalovice (Novák a Černý 1998). V těchto pegmatitech dominuje columbit – (Mn) a typický je výrazný nárůst Mn/(Mn+Fe) a nízký nárůst nebo téměř konstantní Ta/(Ta+Nb) v průběhu frakcionace.

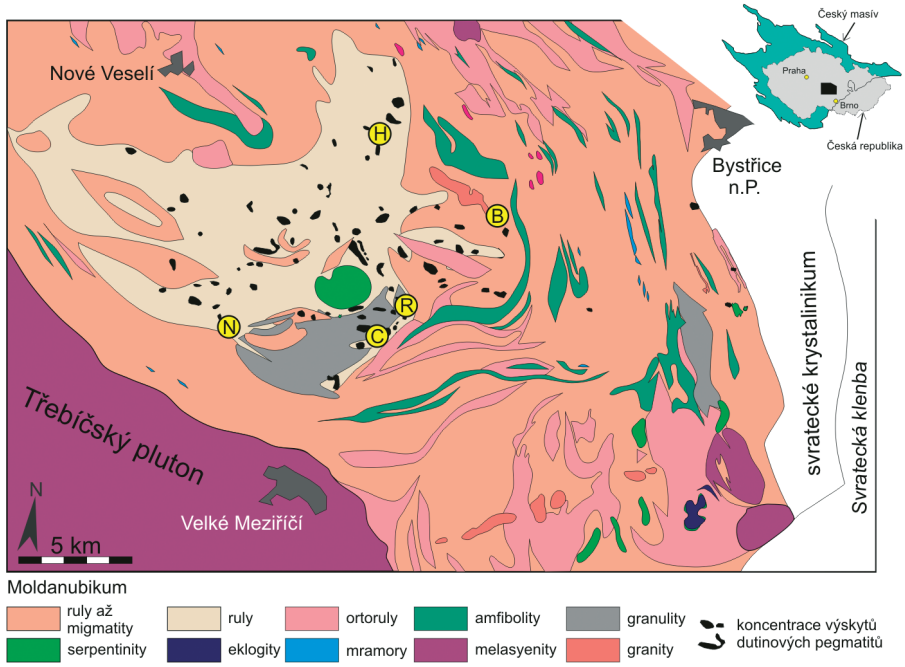
V primitivnějších beryl-columbitových pegmatitech – např. Šejby u Nových Hradů (Novák *et al.* 2018), Kostelní Vydří u Telče (Novák 1994, Cempírek *et al.* 1999), Drahonín (Škoda a Novák 2004) dominuje columbit–(Fe) a vývojové trendy jsou poněkud komplikovanější, dané např. nárůstem Ta/(Ta+Nb), zatímco Mn/(Mn+Fe) je téměř konstantní, případně vykazují vývoj podobný Li-pegmatitům, ale obohacení columbitu o Mn je méně výrazné. Další skupinou jsou beryl–columbitové pegmatity, v nichž je nejhojnějším Nb, Ta, Ti – oxidem niobový rutil a MSC jsou vzácné většinou jen jako odmíšeniny v rutilu. Typickými lokalitami jsou Věžná I (Černý *et al.* 2000a, Novák *et al.* 2015) a pegmatity v okolí Písku (Černý *et al.* 2007).

Specifickou lokalitou je pegmatit č. 3 z Dolních Borů – Hatí, kde Novák *et al.* (2008) popsali z andalusit–diasporových nodulí až 2 cm velká zrna komplexních W, Nb, Fe – oxidů (MSW až wolframoixiolit), zatlačovaných sekundárním W, Ti obohaceným columbitem–(Fe), W obohaceným rutilem, Nb obohaceným ferberitem a dalšími minerály. Niobový ferberit a wolframoixiolit vykazují i mírně zvýšený obsah Ti, Sc a Zr. Podobné minerály byly zjištěny také ve fosfátovém pegmatitu u Cyrilova a z Podmok u Sušice (Novák a Černý 1998).

Primitivním pegmatitům, v nichž zcela chybí minerály vzácnějších prvků např. Be, Li, byla, věnována jen malá pozornost. Pouze Mozola *et al.* (2017) popsali z dutinových pegmatitů od Bobrůvky drobné krystaly zonálního brookitu výrazně obohaceného o W, Nb a méně o Ta a Fe, zatlačovaného oscilačně zonálním rutilem. V asociaci se objevil i anatas chudý těmito prvky. V turmalínu z dutin záhnědových pegmatitů ve strážeckém moldanubiku se rovněž vyskytují inkluze drobných Nb, Ta, W, Sn a Ti – oxidů, zmíněných Gadasem *et al.* (2012) bez bližší specifikace a ty jsou předmětem detailního studia v tomto příspěvku.

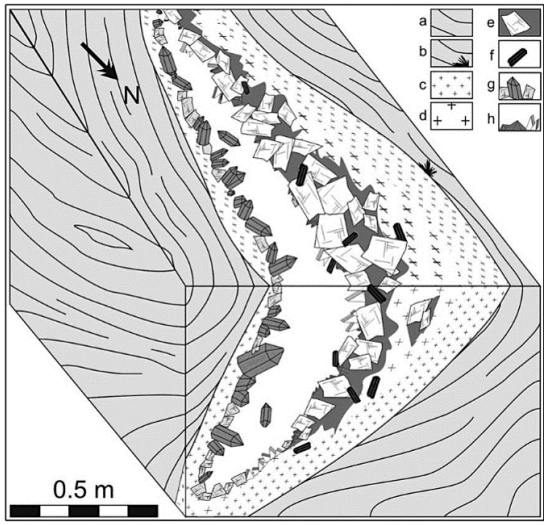
GEOLOGICKÁ, PETROGRAFICKÁ A MINERALOGICKÁ CHARAKTERISTIKA JEDNODUCHÝCH PEGMATITŮ

Pegmatity, z nichž pochází studovaný materiál, vystupují ve strážeckém moldanubiku, zejména v jeho centrální části (obr. 1) a jsou charakterizovány relativně jednoduchou stavbou i minerální asociací (obr. 2). Tvoří většinou drobná tělesa a žíly o mocnosti do prvních desítek cm, výjimečně více. Na kontaktu s metamorfity (dominují ruly) bývá vyvinuta granitická jednotka, která přechází přes nepravidelně vyvinutou grafickou jednotku do jednot-



Obr. 1. Zjednodušená geologická mapa centrální a východní části strážeckého moldanubika s vyznačením výskytu jednoduchých pegmatitů s dutinami a jednotlivými lokalitami s nálezy inkluzí studovaných minerálů: N – Netín I a II, H – Hodíškov I a II, C – Cyrilov, R – Radenice, B – Bobrová.

Fig. 1. Simplified geological map of the central and eastern part of the Strážek Moldanubicum. The occurences of simply pegmatites with cavities and individual localities with findings of inclusions of studied minerals are marked. N – Netín I a II, H – Hodíškov I a II, C – Cyrilov, R – Radenice, B – Bobrová.



Obr. 2. Idealizované schéma dutinového pegmatitu ve Znětínku (Gadas *et al.* 2012). Vysvětlivky: a – biotit–silimanitová rula, b – turmalíny na kontaktu, c – středně až hrubozrnná granitická jednotka, d – písmenková jednotka, e – blokový živec, f – turmalín (černý), g – velké krystaly záhněd (křemen I) + albit I čnějící do centrální dutiny, h – křemen II + albit II + muskovit II.

Fig. 2. Idealized scheme of pegmatite with cavity in Znětínek (Gadas *et al.* 2012). Explanation: a – biotite–silimanite gneiss, b – tourmalines on contact, c – medium to coarse grained granitic unit, d – graphic unit, e – blocky feldspar, f – tourmaline (black), g – large crystals of smoky quartz (quartz I) + albite I, h – quartz II + albite II + muscovite II.

ky blokové. U větších žil bývá vyvinuto křemenné jádro. Charakteristickým jevem je přítomnost různě velkých dutin v centrálních částech pegmatitů nezávisle na velikosti či mocnosti tělesa. V minerálním složení se uplatňuje křemen, K–živec, biotit a albit v granitické, případně grafické jednotce, v blokových částech biotit již většinou chybí, zatímco se objevuje muskovit. V dutinách bývají vykrystalovány oba živce, a křemen ve formě různě zbarvených záhněd (často vícegenerační) a muskovit. Černý turmalín složením většinou skoryldravit je běžnou součástí tohoto typu pegmatitů a bývá jak zarostlý v grafické, blokové jednotce a křemenném jádru, tak pěkně vykrystalovaný do dutin. Akcesoricky se v těchto pegmatitech objevují andalusit, alterovaný cordierit, ilmenit, granát (almandin–spessartin), často pouze v dutinách (Černý *et al.* 2000b, Cifra 2017), podobně jako fluor – apatit. Vzácně se v dutinách vyskytují Ti oxidy – anatas, brookit a rutil. (Gadas *et al.* 2012). Z detailního studia texturních vztahů a složení turmalínů z dutin, u nichž bylo systematicky pozorováno jádro o složení skoryl–dravit s přechodnou zónou a lemy dravitového až magnesio–foititového složení, vyplývá jejich pravděpodobný anatektický původ (Gadas *et al.* 2012).

METODIKA

V rámci studia turmalínů z dutin těchto pegmatitů byly vyhotoveny leštěné výbrusy vzorků z celkem 13 lokalit. Řezy turmalínu orientované kolmo na osu C byly podrobeny studiu na elektronové mikrosondě na společném pracovišti elektronové mikroskopie a mikroanalýzy Ústavu geologických věd a České geologické služby. Zde byla jednak vyhotovena fotodokumentace formou BSE fotografií a jednak byla analyzována jednotlivá zrna a krystaly Nb, Ta, W, Sn, Ti – oxidů za účelem zjištění jejich chemického složení, případně jeho změn v závislosti na jejich zonalitě. Prostřednictvím WDX analýz byly změřeny obsahy majoritních i minoritních prvků za použití urychlovacího napětí 15 kV, proudu 20 nA a šířky svazku elektronů 2 μm. Kalibrace pro jednotlivé prvky byly provedeny na následujících přírodních i umělých standartech a analytických čarách: Kα – titanit (Ti), – columbit_Ivigtut (Fe), – Mn_2SiO_4 (Mn) – $MgAl_2O_4$(Mg), – $ScVO_4$ (Sc), L_α – columbit_Ivigtut (Nb), – ryzí Sn (Sn), – zirkon (Zr), – ryzí W (W) a M_α – $CrTa_2O_6$ (Ta). Další měřené prvky (U, Th, Y, Sb, Bi, Al, Zn, Ca, Pb, Na, F) vykazovaly ve všech případech hodnoty nulové nebo pod mezí detekce. Načítací časy pro hlavní prvky byly 10–20 s, pro vedlejší 20–60 s, zatímco pro načítání pozadí jednotlivých prvků byl použit čas poloviční. Naměřená data byla upravena PAP (ϕ–ρ –Z) korekcí (Pouchou and Pichoir 1985). Stechiometrické hodnoty prvků byly spočítány na bázi 24 kyslíků, 12 kationů s rozpočtem Fe_{tot} na Fe^{2+} a Fe^{3+} dle stechiometrie pro MSC, MSW a wolframoixiolit. V případě kasiteritu a rutilu byla provedena normalizace na bázi 2 kyslíků (tab. 1). V obrázcích jsou použity zkratky minerálů podle Whitney a Evans (2010).

Tabulka 1. Chemické analýzy a přepočty studovaných Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidů. Pozn,: p.d.l. = pod detekčním limitem.
Table 1. Chemical analyzes and formulae calculations of Nb, Ta, W, Sn a Ti oxides. Note: p.d.l. = below detection limit.

	columbit-wolframoixiolit-ferberit																			
lokalita	Netín II	Netín II	Netín II	Netín II	Netín II	Netín II	Netín II	Netín II	Netín I	Netín I	Netín I	Hodíškov II	Hodíškov II	Hodíškov II	Hodíškov II	Hodíškov II	Hodíškov II	Hodíškov I	Hodíškov I	Hodíškov I
analýza č.	6 / 1 .	7 / 1 .	8 / 1 .	9 / 1 .	29 / 1 .	30 / 1 .	31 / 1 .	33 / 1 .	20 / 1 .	21 / 1 .	22 / 1 .	10 / 1 .	12 / 1 .	15 / 1 .	16 / 1 .	17 / 1 .	11 / 1 .	23 / 1 .	25 / 1 .	65 / 1 .
WO_3 *hm. %*	42,70	27,68	34,80	28,18	31,73	42,34	32,39	25,91	31,06	29,50	30,97	11,38	11,62	34,92	37,65	10,39	8,87	26,27	32,80	16.13
Ta_2O_5	14,35	14,97	20,66	23,54	6,37	13,93	21,12	4,29	22,31	20,82	3,57	26,64	33,78	22,03	20,65	33,37	34,39	19,38	17,36	32.08
Nb_2O_5	12,93	31,45	13,50	15,72	35,48	13,59	14,47	45,05	14,16	13,38	35.00	38,35	31,67	13,72	12,06	34,46	34,39	28,30	19,56	20.83
SnO_2	4,63	1,60	6,50	6,42	0,38	5,27	6,61	0,20	6,58	3,97	0,74	0,92	1,27	7,58	6,64	0,88	0,70	4,02	7,09	9.89
TiO_2	2,62	1,32	3,26	3,03	1,26	1,79	3,35	1,91	3,54	4,31	1,64	1,47	1,42	0,96	0,90	1,79	1,69	0,94	0,93	1.65
ZrO_2	0,94	0,76	1,18	1,58	0,61	1,13	1,30	0,64	1,26	1,29	1,40	0,24	0,30	1.00	0,95	0,30	0,23	0,78	1,15	1.20
SiO_2	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	0,32	p.d.l.	0,10	0,23	0,02	0,10	p.d.l.	p.d.l.	0,40	0,21	p.d.l.	0,03	0,04	0,56	p.d.l.	p.d.l.	0.11
Sc_2O_3	0,16	p.d.l.	0,07	p.d.l.	0,15	0,06	0,06	0,33	p.d.l.	0,10	0,64	p.d.l.	0,06	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	0.12
Fe_2O_3*	7,01	6,16	5,78	8,69	8,33	6,67	6,36	2,79	7,35	18,38	13,25	3,88	5,31	4,04	6,04	1,41	1,91	3,75	3,74	4.26
FeO*	10,80	11,20	11,25	9,67	10,93	10,19	10,16	14,27	10,21	5,21	9,33	11,97	10,47	13,25	12,39	12,75	12,54	12,78	12,72	11.27
MnO	4,56	5,41	3,48	2,96	5,38	5,23	3,62	5,14	3,22	2,49	3,83	4,45	4,55	2,73	2,95	4,49	4,18	4,42	3,49	2.38
MgO	0,14	p.d.l.	0,17	0,13	0,04	0,16	0,15	p.d.l.	0,15	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	0,09	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	0.07
CaO	0,12	0,05	0,06	p.d.l.	0,14	0,20	0,31	p.d.l.	0,03	0,07	0,10	p.d.l.	p.d.l.	0,22	0,15	0,02	p.d.l.	p.d.l.	0,26	0.05
suma ox.	100,96	100,60	100,71	100,24	100,80	100,66	100,13	100,55	99,97	99,52	100,47	99,70	100,75	100,45	100,41	99,90	99,46	100,64	99,10	100.04
W *apfu*	3,036	1,867	2,491	1,989	2,069	3,028	2,308	1,652	2,217	2,027	1,977	0,766	0,799	2,577	2,774	0,722	0,615	1,823	2,381	1.164
Ta	1,071	1,06	1,552	1,743	0,436	1,046	1,579	0,287	1,671	1,501	0,239	1,881	2,437	1,706	1,597	2,432	2,500	1,411	1,322	2.429
Nb	1,604	3,701	1,686	1,935	4,035	1,696	1,798	5,011	1,763	1,603	3,897	4,501	3,799	1,766	1,550	4,175	4,156	3,426	2,477	2.621
Sn	0,507	0,166	0,716	0,697	0,038	0,580	0,725	0,020	0,723	0,420	0,073	0,095	0,134	0,861	0,753	0,094	0,075	0,429	0,792	1.098
Ti	0,541	0,258	0,677	0,620	0,238	0,372	0,693	0,353	0,733	0,859	0,304	0,287	0,283	0,206	0,192	0,361	0,340	0,189	0,196	0.345
Zr	0,126	0,096	0,159	0,210	0,075	0,152	0,174	0,077	0,169	0,167	0,168	0,030	0,039	0,139	0,132	0,039	0,030	0,102	0,157	0.163
Si	-	-	-	0,087	-	0,028	0,063	0,005	0,028	-	-	0,104	0,056	-	0,009	0,011	0,150	-	-	0.031
Sc	0,038	-	0,017	-	0,033	0,014	0,014	0,071	-	0,023	0,137	-	0,014	-	-	-	-	-	-	0.029
Fe^{3+}*	1,448	1,207	1,201	1,781	1,578	1,385	1,315	0,516	1,524	3,667	2,456	0,757	1,059	0,865	1,291	0,284	0,384	0,755	0,789	0.893
Fe^{2+}*	2,478	2,438	2,599	2,202	2,300	2,352	2,336	2,937	2,351	1,155	1,923	2,600	2,322	3,155	2,946	2,858	2,804	2,862	2,980	2.623
Mn	1,060	1,193	0,814	0,683	1,146	1,223	0,843	1,071	0,751	0,559	0,799	0,979	1,022	0,658	0,710	1,019	0,947	1,003	0,828	0.561
Mg	0,057	-	0,070	0,053	0,015	0,066	0,061	-	0,062	-	-	-	0,036	-	-	-	-	-	-	0.029
Ca	0,035	0,014	0,018	-	0,038	0,059	0,091	-	0,009	0,020	0,026	-	-	0,067	0,046	0,006	-	-	0,078	0.015
suma kat.	12,001	12.000	12.000	12.000	12,001	12,001	12.000	12.000	12,001	12,001	11,999	12.000	12.000	12.000	12.000	12,001	12,001	12.000	12.000	12.001
suma O	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000
Ta/(Ta+Nb)	0,40	0,22	0,47	0,47	0,09	0,38	0,46	0,05	0,48	0,48	0,05	0,29	0,39	0,49	0,50	0,36	0,37	0,29	0,34	12.00
Mn/(Mn+Fe)	0,21	0,24	0,17	0,14	0,22	0,24	0,18	0,23	0,16	0,10	0,15	0,22	0,23	0,14	0,14	0,24	0,22	0,21	0,18	24.00

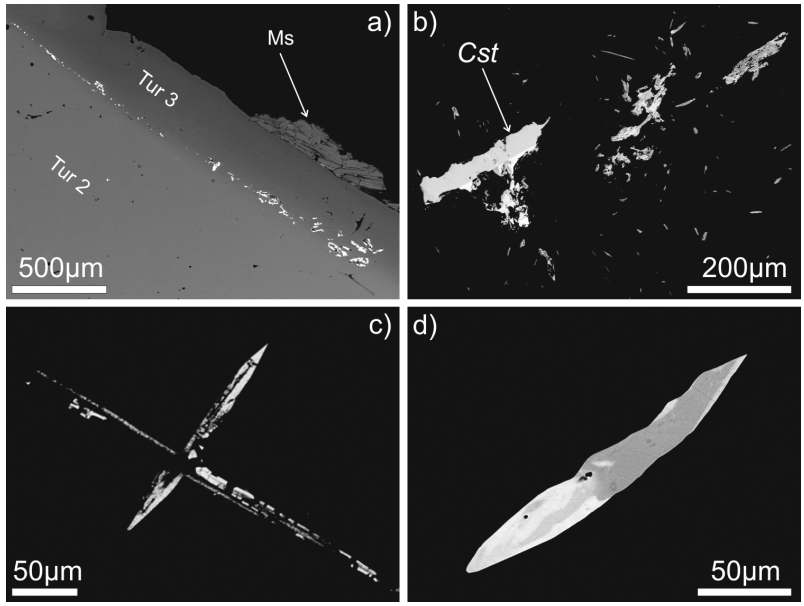
	columbit-wolframoixiolit-ferberit											kasiterit			rutil
lokalita	Hodíškov I	Hodíškov I	Hodíškov I	Hodíškov I	Cyrilov	Cyrilov	Radenice	Radenice	Bobrová	Bobrová	Bobrová	Hodíškov II	Hodíškov II	Hodíškov I	Cyrilov
analýza č.	66 / 1 .	67 / 1 .	68 / 1 .	69 / 1 .	26 / 1 .	28 / 1 .	18 / 1 .	38 / 1 .	10 / 1 .	11 / 1 .	37 / 1 .	13 / 1 .	14 / 1 .	24 / 1 .	27 / 1 .
WO_3 *hm. %*	41,20	32,87	53,43	41,01	6,06	6,11	32,50	40,31	3,99	5,14	6,79	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	0.53
Ta_2O_5	17,50	22,37	10,67	12,95	6,50	6,62	9,09	7,38	13,20	10,74	13,81	7.95	7.85	1.14	1.88
Nb_2O_5	12,83	15,72	8,44	16,29	52,19	52,55	32,96	26,04	58,22	59,7	53,63	1.42	1.60	0.49	8.37
SnO_2	5,77	6,89	3,80	5,83	0,13	0,03	0,11	p.d.l.	0,87	0,67	0,95	87.88	87.48	97.01	0.23
TiO_2	0,79	1,08	0,47	0,68	9,38	9,07	2,26	2,18	2,43	2,52	3,93	0.29	0.30	0.05	85.27
ZrO_2	1.00	0,99	0,91	1,16	1,66	1,77	0,60	0,88	0,22	0,21	0,73	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.
SiO_2	p.d.l.	p.d.l.	0,06	0,03	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	0,11	0,20	0,04	0,06	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.
Sc_2O_3	p.d.l.	0,09	p.d.l.	p.d.l.	1,34	1,50	0,75	0,79	0,26	0,48	0,61	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	0.13
Fe_2O_3*	5,93	1,39	0,57	4,50	10,37	9,91	3,19	3,38	4,76	2,51	2,69	-	-	-	-
FeO*	11,59	13,42	15,06	12.00	10,22	10,56	15,88	15,87	2,08	4,06	12,59	2.10	2.04	0.61	3.62
MnO	4,19	3,27	4,70	4,77	1,23	1,16	1,74	2.00	14,19	13,68	4,35	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.
MgO	p.d.l.	0,08	p.d.l.	p.d.l.	0,12	0,11	0,26	0,24	0,22	p.d.l.	0,18	p.d.l.	0.13	p.d.l.	p.d.l.
CaO	0,45	0,41	0,39	0,28	p.d.l.	p.d.l.	0,41	0,37	p.d.l.	0,14	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.	p.d.l.
suma ox.	101,25	98,58	98,50	99,50	99,20	99,39	99,75	99,55	100,64	99,89	100,32	99.64	99.39	99.30	100.02
W *apfu*	2,993	2,468	4,117	2,986	0,352	0,355	2,175	2,764	0,242	0,314	0,418	-	-	-	0.002
Ta	1,334	1,762	0,863	0,989	0,396	0,403	0,638	0,531	0,839	0,687	0,892	0.054	0.053	0.007	0.007
Nb	1,626	2,059	1,135	2,069	5,284	5,321	3,848	3,115	6,155	6,352	5,756	0.016	0.018	0.005	0.052
Sn	0,645	0,796	0,451	0,653	0,012	0,003	0,011	-	0,081	0,063	0,090	0.876	0.875	0.969	0.001
Ti	0,167	0,235	0,105	0,144	1,580	1,528	0,439	0,434	0,427	0,446	0,702	0.005	0.005	0.000	0.894
Zr	0,137	0,140	0,132	0,159	0,181	0,193	0,076	0,114	0,025	0,024	0,085	-	-	-	-
Si	-	-	0,018	0,008	-	-	-	0,029	0,047	0,009	0,014	-	-	-	-
Sc	-	0,023	-	-	0,261	0,293	0,169	0,182	0,053	0,098	0,126	-	-	-	0.002
Fe^{3+}*	1,252	0,303	0,128	0,951	1,748	1,670	0,619	0,672	0,837	0,445	0,480	-	-	-	-
Fe^{2+}*	2,717	3,251	3,744	2,821	1,913	1,978	3,430	3,512	0,407	0,799	2,500	0.044	0.043	0.013	0.042
Mn	0,995	0,802	1,184	1,135	0,233	0,220	0,381	0,448	2,810	2,727	0,875	-	-	-	-
Mg	-	0,035	-	-	0,040	0,037	0,100	0,095	0,077	-	0,064	-	0.005	-	-
Ca	0,135	0,127	0,124	0,084	-	-	0,113	0,105	-	0,035	-	-	-	-	-
suma kat.	12,001	12,001	12,001	11,999	12.000	12,001	11,999	12,001	12.000	11,999	12,002	0,996	1.000	0,996	1,001
suma O	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Ta/(Ta+Nb)	0,45	0,46	0,43	0,32	0,06	0,07	0,14	0,14	0,11	0,09	0,13	0,77	0,74	0,58	0,11
Mn/(Mn+Fe)	0,20	0,18	0,23	0,23	0,05	0,05	0,08	0,09	0,69	0,68	0,22	-	-	-	-

CHARAKTERISTIKA Fe, Ta, Nb, Sn A Ti – OXIDŮ

Přítomnost inkluzí Nb, Ta, W, Sn, Ti – oxidů byla zjištěna v 7 případech z celkem 13 studovaných krystalů turmalínu z dutin různých pegmatitových žil (tab. 1., obr. 1). V asociaci s nimi se ve dvou případech objevil rovněž kasiterit (Hodíškov I a II) a v jednom případě rutil (Cyrilov). Studované oxidy tvoří v turmalínech izolovaná zrna a krystaly, často však jejich shluky a vzájemně prorůstající se agregáty (obr. 3a, b, c). Jejich přítomnost je téměř vždy vázána na části podél kontaktu přechodné zóny (Tur 2) a okrajové zóny (Tur 3) turmalínů (obr. 3a). V případě současné přítomnosti MSC a dalších minerálů (ixiolit, MSW, kasiterit, TiO_2), jsou tyto často ve vzájemné prostorové asociaci (obr. 3b). Jednotlivé krystaly a zrna studovaných minerálů jsou v případě MSC a MSW často vřetenovitě protažená, někdy s kostrovitým vývojem (obr. 3c). Velikost jednotlivých krystalů a zrn se pohybuje od jednotek μm do 200 μm (obr. 3d). V BSE obraze je nápadná výrazně zonální stavba MSC a MSW způsobená kolísáním poměru zejména Ta/(Ta+Nb) a obsahu W, Sn a Ti (obr. 3d). Kasiterit se v rámci jednotlivých zrn naopak jeví být poměrně homogenní (obr. 3b). Obě pozorování dokládají i jednotlivé chemické analýzy.

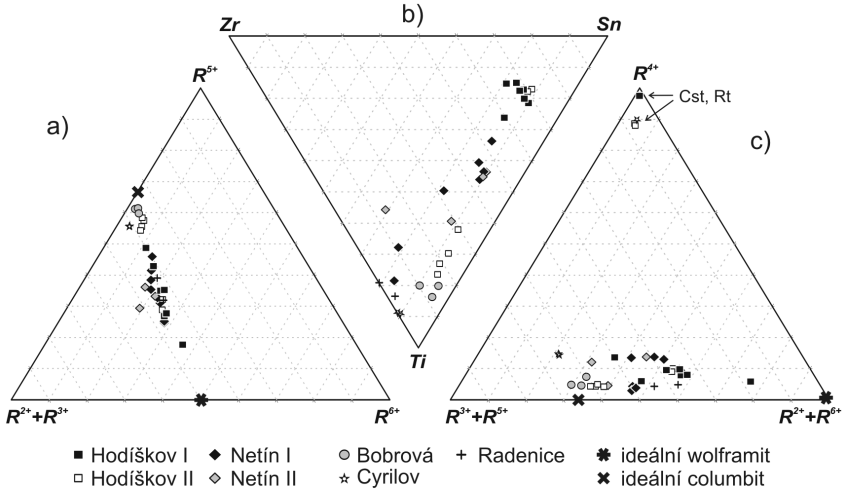
Zatímco na lokalitách Bobrová, Cyrilov a Hodíškov II dominuje v rámci pozorovaných a měřených inkluzí relativně homogenní columbit-(Fe) se zvýšenými obsahy W, na dalších lokalitách (Hodíškov I, Netín I a II a Radenice) vykazují inkluze studovaných oxidů přechodné složení mezi MSC a MSW (obr. 4a), lze tedy tyto fáze označit jako wolframoixiolit případně až Nb, Ta – ferberit. S výjimkou dvou analýz z Bobrové (columbit-(Mn) se ve všech případech jedná o fáze s dominujícím Fe, tudíž je lze označit jako columbit-(Fe), případně ferberit. U fází s přechodným složením (wolframoixiolit) lze většinou pozorovat vyšší poměr Ta/(Ta+Nb) ve srovnání s relativně čistými columbity z Bobrové a Radenic s výjimkou Hodíškova II, kde některé hodnoty Ta/(Ta+Nb) odpovídají až tantalitu-(Fe) (obr. 5). Počítaný poměr $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ je poměrně variabilní, nicméně téměř vždy dominuje Fe^{2+} stejně jako dominuje ve většině případů suma (Nb+Ta) nad W (obr. 6). Kromě wolframoixiolitu z Radenic a columbitu-(Fe) z Cyrilova obsahují všechny studované oxidy relativně zvýšené obsahy Sn až do hodnot 9,89 hm.% SnO_2, (Hodíškov I, tab. 1, obr. 4b). Velký rozptyl hodnot obsahů dosahuje i Ti v rámci jednotlivých lokalit, nicméně jeho variabilita se mírně zvyšuje s rostoucím obsahem W a nejvyšších hodnot dosahuje v columbitu-(Fe) z Cyrilova (do 9,38 hm. % TiO_2), obr. 4b). Konzistentně zvýšený je i obsah Zr v rozmezí hodnot od 0,21–1,77 hm. % ZrO_2 u všech vzorků s nejnižšími hodnotami na lokalitě Bobrová a Hodíškov I (obr. 4b). Na všech lokalitách byly zjištěny různě zvýšené obsahy Sc s maximálními obsahy v Cyrilově (do 1,50 hm. % Sc_2O_3, tab. 1).

Z dalších oxidů v asociaci s výše popsanými MSC, MSW a přechodnými fázemi byla na lokalitách Hodíškov I a II zjištěna až 200 μm velká nepravidelná zrna kasiteritu (obr. 3b) se zvýšenými obsahy Ta (do 0,054 *apfu*), Nb (do 0,018 *apfu*), Fe_{tot} (do 0,044 *apfu*) a stopami Ti (do 0,006 *apfu*, tab. 1, obr. 4c). V turmalínu z Cyrilova byl identifikován v prostorové asociaci s columbitem-(Fe) rutil se zvýšeným obsahem Nb (0,053 *apfu*), Fe_{tot} (0,042 *apfu*) a stopami Ta, Sn, Mg, Sc a W (tab. 1., obr. 4c).



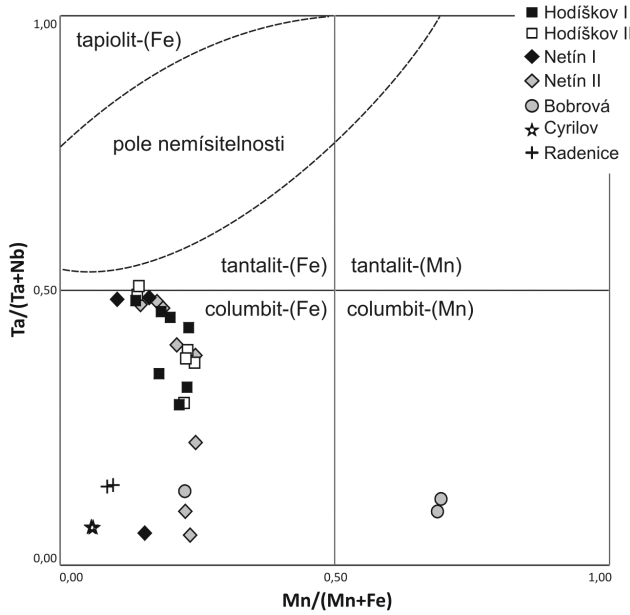
Obr. 3. BSE snímky komplexních Nb, Ta, W, Sn, Ti oxidů uzavřených v dutinových turmalínech. a) koncentrace studovaných Nb, Ta, W, Sn, Ti oxidů v turmalínu na hranici přechodné zóny Tur 2 a okrajové zóny Tur 3, Netín II b) shluk nepravidelných a protažených zrn MSC a MSW v asociaci s velkým zrnem kasiteritu, Hodíškov II, c) srůst kostrovitých krystalů MSC, Bobrová, d) zonální vřetenovitý krystal wolframoixiolitu, Hodíškov I.

Fig. 3. BSE images of complex Nb, Ta, W, Sn, Ti oxides enclosed in tourmalines from cavitites. a) concentration of Nb, Ta, W, Sn, Ti oxides in tourmaline at the boundary of the transitional zone Tur 2 and the rim zone Tur 3, Netín II b) cluster of irregular and elongated grains of MSC and MSW associated with large grain of cassiterite, Hodíškov II, c) intergrowth of skeletal crystals of MSC, Bobrová, d) zonal spindle-shaped crystal of wolframoixiolite, Hodíškov.



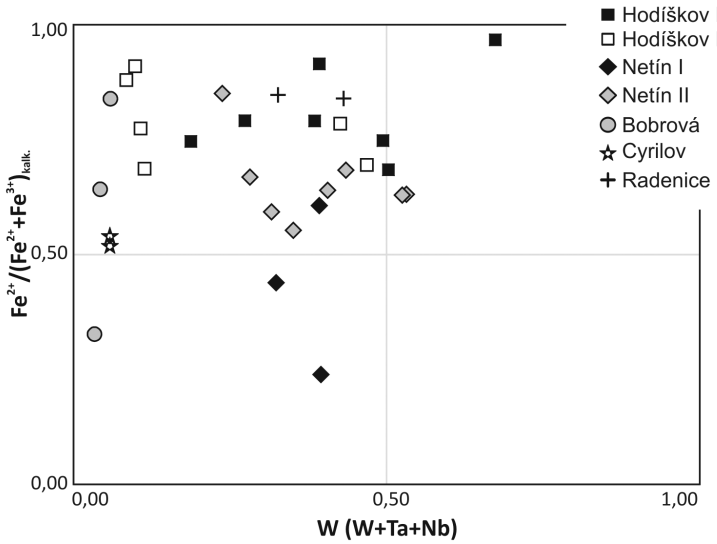
Obr. 4. Chemické složení studovaných Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidů. a) poměry $R^{2+}+R^{3+}$ vs. R^{5+} vs. R^{6+}, b) poměry Sn vs. Ti vs. Zr, c) poměry $R^{3+}+R^{5+}$ vs. R^{4+} vs. $R^{2+}+R^{6+}$.

Fig. 4. Chemical composition of Nb, Ta, W, Sn, Ti oxides. a) ratios of $R^{2+}+R^{3+}$ vs. R^{5+} vs. R^{6+}, b) ratios of Sn vs. Ti vs. Zr, c) ratios of $R^{3+}+R^{5+}$ vs. R^{4+} vs. $R^{2+}+R^{6+}$.



Obr. 5. Chemické složení studovaných Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidů v klasifikačním diagramu Ta/(Ta+Nb) vs. Mn/(Mn+Fe).

Fig. 5. Chemical composition of Nb, Ta, W, Sn, Ti oxides in quadrilateral classification diagram of Ta/(Ta+Nb) vs. Mn/(Mn+Fe).



Obr. 6. Poměry $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})_{kalk.}$ vs. W/(W+Nb+Ta) ve studovaných Nb, Ta, W, Sn, Ti oxidech.

Fig. 6. Ratios of $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})_{calc.}$ vs. W/(W+Nb+Ta) in Nb, Ta, W, Sn, Ti oxides.

DISKUSE

Ve studovaném souboru vzorků byla identifikována skupina minerálů složením odpovídající W – obohaceného columbitu, wolframoixiolitu až Nb, Ta – bohatému ferberitu s výrazným zastoupením dalších, zejména čtyřmocných (Ti a Sn) a trojmocných (Fe^{3+}, Sc) prvků. Z diagramů na obrázcích 4 plyne, že ve studovaných fázích se jednotlivé prvky zastupují prostřednictvím několika substitučních mechanismů. Z homovalentních substitučních vektorů lze předpokládat zastupování:

$$Fe^{2+}\ Mn_{-1} \quad Ta\ Nb_{-1} \quad Sn\ Ti_{-1} \quad a \quad Fe^{3+}\ Sc_{-1}$$

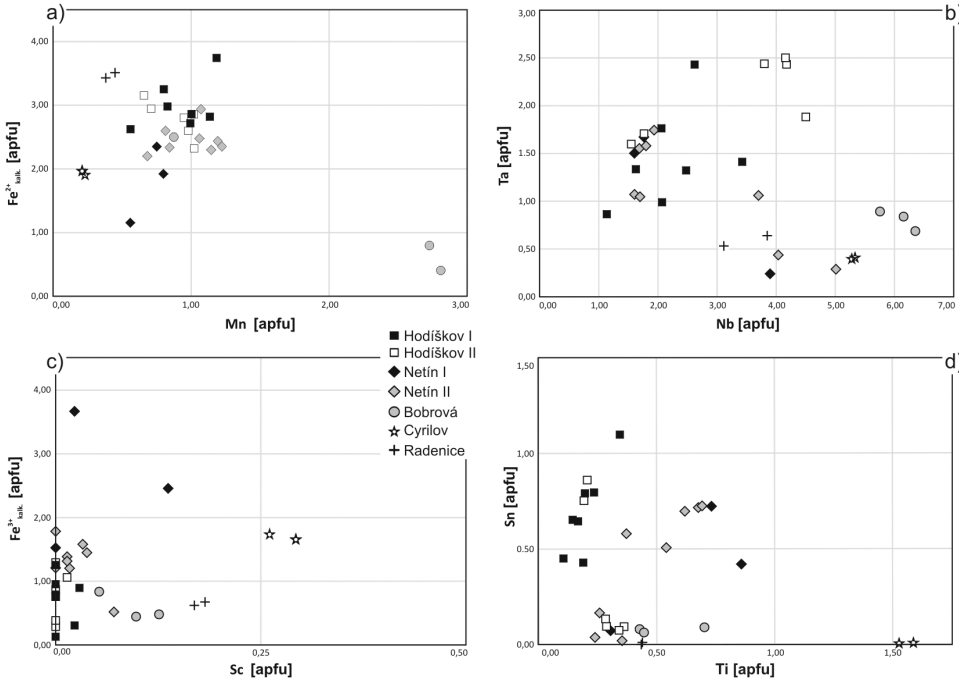
i přesto, že v diagramech nejsou negativní korelace mezi uvedenými prvky příliš patrné (obr. 7). Pozoruhodná je však pozitivní korelace Zr/Ti a také Zr/Sn (obr. 8). Příčinou nevýrazných negativních korelací mezi výše uvedenými prvky je nejspíše to, že tyto a další minoritně zastoupené kationy se nicméně významně účastní dalších substitucí, zejména těch, jejichž důsledkem je prokázaná mísitelnost mezi MSC a MSW a zahrnující většinu přechodných složení s větším či menším vstupem W do struktur těchto minerálů (obr. 4a, c). Dvojmocné kationy reprezentované Fe^{2+} > Mn >> Mg a Ca, trojmocné zahrnující Fe^{3+} >> Sc, čtyřmocné kationy Sn ≈ Ti > Zr >> Si, pětimocné Nb > Ta a šestimocný W se nepochybně účastní substitucí:

$$(R^{3+}R^{5+})\ (R^{2+}R^{6+})_{-1} \quad \text{případně} \quad (R^{4+}R^{5+})\ (R^{3+}R^{6+})_{-1}$$

potvrzené diagramy na obr. 9a, b, zatímco substituce

$$(R^{4+})_2\ (R^{2+}R^{6+})_{-1}$$

se jeví být méně významná (obr. 9c).

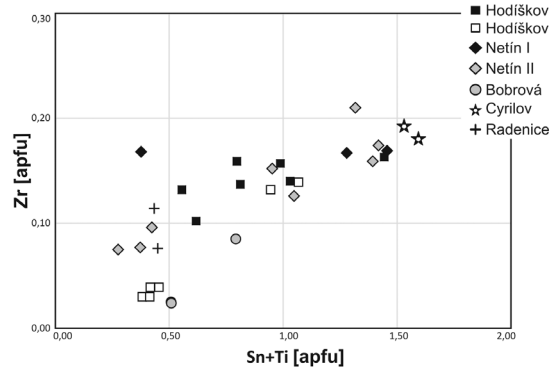


Obr. 7. Poměry $Fe^{2+}_{kalk.}/Mn^{2+}$ (a), Ta/Nb (b), Fe_{3+kalk}/Sc (c) a Ti/Sn (d) ve studovaných Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidech. Hodnoty *apfu* odpovídají přepočtu na 24 kyslíků a 12 kationů ve vzorcové jednotce.

Fig. 7. Ratios of Fe^{2+}calc./Mn^{2+} (a), Ta/Nb (b), Fe_{3+calc}/Sc (c) and Ti/Sn (d). in Nb, Ta, W, Sn, Ti oxides. The *apfu* values correspond to 24 oxygen and 12 cations per formula unit.

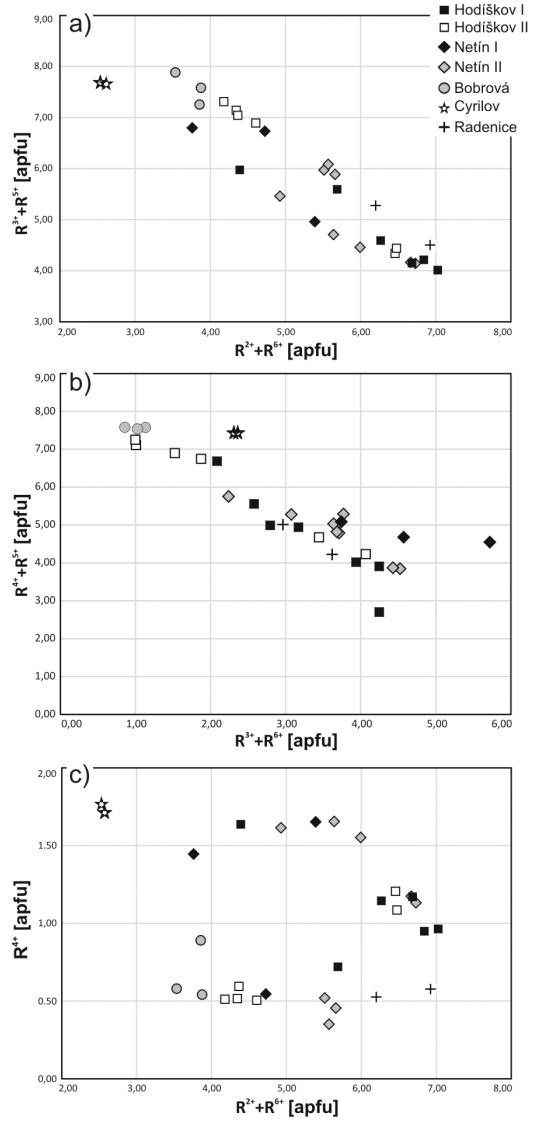
Obr. 8. Poměry Zr vs. Sn+Ti ve studovaných Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidech. Hodnoty *apfu* odpovídají přepočtu na 24 kyslíků a 12 kationů ve vzorcové jednotce.

Fig. 8. Ratios of Zr vs. Sn+Ti in in Nb, Ta, W, Sn, Ti oxides. The *apfu* values correspond to 24 oxygen and 12 cations per formula unit.



Obr. 9. Poměry $R^{3+}+R^{5+}$ vs. $R^{2+}+R^{6+}$ (a), $R^{4+}+R^{5+}$ vs. $R^{3+}+R^{6+}$ (b) a R^{4+} vs. $R^{2+}+R^{6+}$ (c) ve studovaných Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidech. Hodnoty *apfu* odpovídají přepočtu na 24 kyslíků a 12 kationů ve vzorcové jednotce.

Fig. 9. Ratios of $R^{3+}+R^{5+}$ vs. $R^{2+}+R^{6+}$ (a), $R^{4+}+R^{5+}$ vs. $R^{3+}+R^{6+}$ (b) and R^{4+} vs. $R^{2+}+R^{6+}$ (c) in Nb, Ta, W, Sn, Ti oxides. The *apfu* values correspond to 24 oxygen and 12 cations per formula unit.



Variabilita ve složení v rámci jednotlivých lokalit, respektive vzorků, nepochybně odráží i množství provedených analýz, kdy se jako nejvíce homogenní jeví být ty, kde je analýz nejméně (velikost a množství inkluzí nedovolovala provést více analýz). Svým složením se studované Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidy z dutinových turmalínů jednoduchých pegmatitů blíží fázím z andalusit–diasporových agregátů popsaných Novákem *et al.* (2008) z pegmatitu č. 3 v Hatích – Dolních Borů. Podobně i v naší studii odpovídají Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidy zejména řadě W–obohacený columbit – wolframoixiolit – Nb, Ta – obohacený ferberit. Na rozdíl od primárních fází z Dolních Borů vykazují inkluze z dutinových turmalínů celkově vyšší poměry Mn/(Mn+Fe) a výrazně větší rozptyl Ta/Ta+Nb. Poměry Mn/(Mn+Fe) jsou srovnatelné s výše zmíněnými sekundárními minerály v Dolních Borech, které mají zároveň složení s nižšími obsahy Nb+Ta a tím se více blížící ideálnímu ferberitu (Novák *et al.* 2008). Studium substitučních mechanismů v Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidech ztěžuje i výrazně vyšší zastoupení čtyřmocných kationů ve struktuře ve srovnání s minerály z Dolních Borů. Při studiu Nb, Ta, W, Sn a Ti oxidů z dutinových turmalínů také nebyly na rozdíl od Dolních Borů identifikovány fáze se zvýšenými obsahy U, Th a Pb, naopak byl vzácně v asociaci s komplexními oxidy objeven kasiterit se zvýšeným obsahem Ta, Nb a Fe a vzácně také Nb, Ta, Fe – obohacený rutil. Na rozdíl od dolnoborských minerálů nebylo rovněž identifikováno mladší sekundární stadium s vývojem minerálů zatlačujících fáze primární.

Prakticky výlučná přítomnost studovaných oxidů na styku intermediální a okrajové zóny turmalínů, které jsou řazeny do magmatického respektive postmagmatického hydrotermálního stadia vývoje těchto turmalínů, naznačuje přínos W, Nb, Ta, Ti, Sn a dalších prvků v závěru magmatického vývoje systému. Při studiu jednoduchých pegmatitů, obsahujících dutiny mj. se zonálními turmalíny řady skoryl–dravit–magnesiofoitit (Gadas *et al.* 2012), nebyly doposud identifikovány žádné minerály Nb, Ta, W a Sn ani v prokazatelně magmatických jednotkách pegmatitů (granitická, písmenková, bloková, křemenné jádro). Výše uvedené prvky lze tedy považovat za produkt krystalizace zbytkových fluid, jež se uplatnil v raně postmagmatické fázi vývoje těchto pegmatitů před krystalizací nejmladší okrajové zóny dutinových pegmatitů.

Konzistentně zvýšený obsah Ti lze přičítat buď přínosu Ti–obohacených fluid z okolních hornin, v nichž je běžně přítomen Ti–obohacený a často částečně chloritizovaný biotit, případně leukoxenizovaný ilmenit. Částečně chloritizovaný biotit se zvýšeným obsahem Ti se nicméně vyskytuje i v okrajových jednotkách samotných jednoduchých pegmatitů, podobně jako v Bobrůvce, odkud Mozola *et al.* (2017) v dutinách pegmatitu popsal W, Nb, Ta–obohacené Ti–oxidy. Zvýšené obsahy Ti vykazuje rovněž okrajová (hydrotermální) zóna turmalínů s obsahem inkluzí studovaných oxidů, což by v případě úvahy přínosu Ti zvenčí mohlo ukazovat na jejich krystalizaci v otevřeném systému. Relativně zvýšený obsah Mn ve srovnání s komplexními W–oxidy z Dolních Borů by bylo možné dát do souvislosti s částečně současnou krystalizací s okolním turmalínem, jehož struktura preferuje Fe na rozdíl od Mn.

LITERATURA

Cempírek, J., Novák, M., Vávra, V., 1999: Hurlbutit z beryl – columbitového pegmatitu v Kostelním Vydří u Telče, západní Morava. – Acta Mus. Morav., Sci. Geol., 84, 45–48.

Cifra, M., 2017: Studium granátů z anatektických pegmatitů Českomoravské vrchoviny, Česká republika. – MS, Bakalářská práce, Masarykova univerzita Brno. 31 p.

Černý, P., Novák, M., Chapman, R., Masau, M., 2000a: Subsolidus behavior of niobian rutile from Věžná, Czech Republic, a model for exsolution in phases with Fe^{2+}>> Fe^{3+}. – J. Czech Geol. Soc., 45, 21–35.

Černý, P., Cempírek, J., Novák, M., Staněk, J., 2000b: Fe – Mn fractionation vs. strong morphological and paragenetic diversification of garnet from the pegmatite dike Oldřich, Dolní Bory. – In Mineralogicko-petrologické Sympózium Magurka '2000, Program, Abstrakty, Exkurzný sprievodca, 7.

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 Fe^{2+}>>Fe^{3+} – rich phases. – J. Geosciences, 52, 143–159.

Gadas, P; Novák, M; Staněk, J; Filip, J; Galiová Vašinová, M., 2012: Compositional evolution of zoned tourmaline crystals from pockets in common pegmatites of the Moldanubian zone, Czech Republic. – Canad. Mineralogist, 50, 4, 895– 912.

Mozola, J., Gadas, P., Hrazdil, V., Radková, P., 2017: Anatas, brookit a rutil z pegmatitu u Bobůvky, strážecké moldanubikum, Česká republika. – Bull. mineral.–petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha), 25(1), 3–11.

Němec, D., 1993: Lithné pegmatity jihlavského masívu, západní Morava. – Vlast. Věst. Vysočin., 11, 75–99.

Novák, M., 1994: Ferrocolumbit z beryl – columbitového pegmatitu v Kostelním Vydří u Telče, západní Morava. – Acta Mus. Morav., Sci. Geol., 79, 3–8.

Novák, M., Černý, P., 1998: Niobium – tantalum oxide minerals from complex granitic pegmatites in the Moldanubicum, Czech Republic: primary versus secondary compositional trends. – Canad Mineralogist, 36, 659–672.

Novák, M., Černý, P., 2001: Distinctive compositional trends in columbite – tantalite from two segments of the lepidolite pegmatite at Rožná, western Moravia, Czech Republic. – J. Czech Geol. Soc., 46, 1–8.

Novák, M., Diviš, K., 1996: Compositional trends in manganocolumbite from the Puklice I pegmatite, western Moravia, Czech Republic. – J. Czech Geol. Soc., 41, 1 – 2, 1–6.

Novák, M., Chládek, Š., Uher, P., Gadas, P., 2018: Complex magmatic and subsolidus compositional trends of columbite – tantalite in the beryl–columbite Šejby granitic pegmatite, Czech Republic: role of crystal–structural constraints and associated minerals. – J. Geosciences, 63, 253–263.

Novák, M., Johan, Z., Škoda, R., Černý, P., Šrein, V., Veselovský, F., 2008: Primary oxide minerals in the system WO_3 – Nb_2O_5 – TiO_2 – Fe_2O_3 – FeO and their breakdown products from the pegmatite No. 3 at Dolní Bory–Hatě, Czech Republic. – Eur. J. Mineral, 20(4), 487–499.

Novák, M., Loun, J., Toman, J., Gadas, P., 2015: Věžná I near Nedvědice. – The pegmatite of beryl–columbite subtype of the REL–Li class contaminated from host serpentinite. – In: Gadas, P., Novák, M., Szuszkiewicz, A., Cempírek, J., (eds.), PEG 2015, 7th International Symposium on Granitic Pegmatites – Fieldtrip Guidebook, 61–66, Zlín.

Pouchou, J. L., Pichoir, F., 1985: "PAP" (ϕ–ρ –Z) procedure for improved quantitative microanalysis. – In: *Microbeam Analysis* (Armstrong, J. T., ed). San Francisco Press, San Francisco, 104–106.

Škoda, R., Novák, M., 2004: Akcesorické Nb–Ta–Ti minerály z pegmatitu v uranovém dole Drahonín, strážecké moldanubikum. – Acta Mus. Morav., Sci. Geol., 89, 55–66.

Whitney, D. L., Evans, B. W., 2010: Abbreviations for names of rock – forming minerals. – Amer. Mineralogist, 95, 185–187.