

ZPRÁVA O VÝZKUMU SN-BOHATÉ MINERÁLNÍ ASOCIACE S AS-VESUVIANEM V NEDVĚDICKÉM MRAMORU U KOZLOVA NA ZÁPADNÍ MORAVĚ, SVRATECKÉ KRYSTALINIKUM

Sn-rich, As-vesuvianite bearing mineral assemblage from Nedvědice Marble at Kozlov, West Moravia, Svatka Crystalline Complex (A preliminary report)

Vladimír Hrazdil¹, Stanislav Houzar¹, Radek Škoda²

¹Mineralogicko-petrografické odd. Moravského zemského muzea, Zelný trh 6, 659 37 Brno; e-mail: vhrazdil@mzm.cz

²Ústav geologických věd Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37; e-mail: rskoda@sci.muni.cz

(Bystřice nad Pernštejnem 24–13)

Key words: malayaite, andradite, vesuvianite, fluorapatite, electron microprobe analyses, tin, arsenic, Nedvědice Marble, Svatka Crystalline Complex

Abstract

Insignificant skarn-like rock was discovered in Nedvědice marble near Kozlov (near Štěpánov nad Svatkou, Svatka Crystalline Complex). It contains distinctive Sn-, As- rich mineral assemblage comprising largely green Sn-bearing andradite with sporadic grossularite relics, As-bearing vesuvianite, malayaite and also As-bearing fluorapatite, nordenskiöldine and cassiterite as accessories. Two main stages of development of the mineral assemblage were distinguished. The first, relatively HT stages, producing tin-bearing andradite (1.2–2.4 wt. % SnO₂), malayaite and arsenic-bearing vesuvianite (≤ 1.97 wt. % As₂O₃). In the retrograde alteration stage stokesite, „hydrocassiterite“ and unidentified Ca-Fe-arsenates replaced of minerals of the first stage. Primary iron-rich assemblage crystallised under oxidic conditions especially enriched in Sn, As and B, highly various in Si activity and CO₂ fugacity.

Úvod

V mramorech nedvědickeho typu se lokálně vyskytuje Sn-mineralizace zahrnující malayaite, Sn-granát a blíže neurčené sekundární Sn-fáze (Hrazdil et al. 2005, Houzar et al. 2006). Nově studovaným výskytem je menší výchoz u Kozlova (nedaleko Štěpánova nad Svatkou) v zářezu cesty nad opuštěnými zanikajícími kamenolomy při okraji lesa asi 500 m v. od obce („Na bídách“). V nedokonalém odkryvu vystupují příkře uložené, silně tektonicky porušené hematitizované mramory. V západní části odkryvu se v mramorech vyskytují drobné polohy vesuvian-andraditových skarnů s Sn-mineralizací a podřízeně i mramory s modrým kalcitem o mocnosti do 10 cm; v nadloží jsou hrubě lepidoblastické svory. GPS souřadnice lokality jsou 49°30'17"N; 16°19'21"E (obr. 1).



Obr. 1: Topografická situace studované Sn-mineralizace v mramoru (čtverec).

Fig. 1: Topographical situation of studied Sn-mineralization in marble (square).

Geologická situace

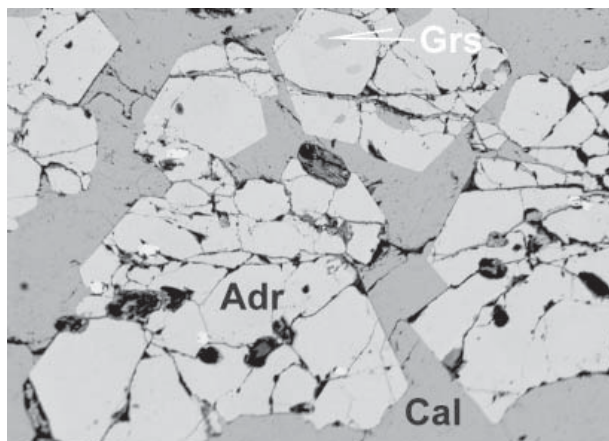
Nedvědicke mramory tvoří úzký pruh podél východního a jihovýchodního okraje svrateckého krystalinika. Jednotlivá, silně protáhlá tělesa kalcitických mramorů o délce až 150 m a mocnosti ≤ 40 m, která obsahují silně budinované polohy vápenatosilikátových hornin, lokálně s akcesorickým podílem Sn-minerálů (Hrazdil et al. 2005), jsou součástí sekvence muskoviticko-biotitických metapelitů (rul a svorů) a migmatitů, proniknutých předvariskými granity (Schulmann 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; $P \sim 600$ MPa). Další fáze 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 $X_{\text{CO}_2} < 0,2$. Dále se uplatnil klinozoisit, K-živec, fluorit, zirkon a místy i Cu-Sn-As-Sb-Bi akcesorické minerály. Postskarnovou mineralizaci (zčásti puklinovou) reprezentuje ferroaxinit, dravit-uvit, zčásti K-živec a mladší generace vesuvianu. Projevy následné metamorfní fáze souvisejí s metamorfózou v duktilním režimu a jsou patrné po celé délce nedvědicke 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, pro nedvědicke mramory specifickou a vyžadující vysokou aktivitu H₂O ($X_{\text{CO}_2} < 0,05$). Závěrečnou retrográdní fázi reprezentuje např. pektolit na trhlinách mramorů (Novák 1995, Houzar et al. 2006).

Metodika

Původní identifikace většiny uváděných 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 mikroskopie 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 byl pro hlavní prvky 10 s a pro vedlejší a stopové 20 s respektive 40 s. Byly použity následující standardy a Kα linie: kovový Sn (Sn), zirkon (Zr), Ca-Th(PO₄)₂ (Th), InAs (As), sanidin (Al, K, Si), almandin (Fe), andradit (Ca), MgAl₂O₄ (Mg), spessartin (Mn), albit (Na), hornblend (Ti), baryt (Ba), SrSO₄ (Sr), gahnit (Zn), CeAl₂ (Ce), NdF₃ (Nd), PrF₃ (Pr), fluorapatit (P), vanadinit (Cl) a topaz (F). Naměřená data byla korigována automatickou korekcí PAP (Pouchou – Pichoir 1985). Zkratky minerálů jsou uvedeny podle doporučení Kretze (1983); hodnota apfu = počet atomů na vzorcovou jednotku.

Charakteristika minerálů

Zjištěná skarnová minerální asociace je reprezentována zrnitými, až 20 cm velkými agregáty zeleně zbarvených silikátů v mramoru. Vedle kalcitu je tvořena převážně andraditem a vesuvianem, podíl dalších minerálů (malayait, As-apatit, ojediněle nordenskiöldin a kasiterit) je pouze akcesorický (obr. 2).



Obr. 2: Andraditový skarn z Kozlova; Cal – kalcit, Adr - Sn-andradit, Grs – reliky grossularu, černě – alterovaný As-vesuvian, odražené elektrony.

Fig. 2: Andradite skarn at Kozlov; Cal – calcite, Adr – Sn-bearing andradite, Grs – relics of grossularite, black – altered As-vesuvianite, BSE.

Sn-andradit je trávově zelený a tvoří středně zrnité agregáty společně s vesuvianem. Je relativně bohatý Sn (1,2–2,4 hm. % SnO₂; 0,038–0,081 apfu Sn) a je jeho hlavním nositelem v hornině. Mikroskopicky tvoří zelená izotropní subhedrálně omezená zrna, místy skvrnitě zbarvená, někdy uzavírající nebo obrůstající bezbarvý grossular (bez Sn!), od andraditu rozlišitelný slabou hnědozelenou kato-

doluminiscencí. Vedle andraditové komponenty (85–90 %) je druhou hlavní složkou grossular (~10–13 %). Nízký je obsah Mg (0,033–0,059 apfu), Ti (0,015–0,034 apfu), Mn (0,006–0,012 apfu) a hlavně F (≤ 0,016 apfu), Na (≤ 0,008 apfu), Fe²⁺ (≤ 0,005 apfu), As (≤ 0,004 apfu) a P (≤ 0,003 apfu) (tab. 1).

	Sn-andradit					grossular	
SiO ₂	34,99	35,73	35,38	35,68	35,88	38,89	38,66
TiO ₂	0,23	0,28	0,27	0,29	0,28	0,11	0,15
SnO ₂	1,71	0,88	0,77	1,61	1,16	0,03	0,17
Al ₂ O ₃	2,84	2,67	2,67	2,36	2,68	20,51	19,32
As ₂ O ₃	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,02	b.d.
Fe ₂ O ₃	25,81	26,41	26,19	26,19	26,33	3,27	4,10
MnO	0,17	0,11	0,15	0,11	0,11	0,24	0,26
MgO	0,38	0,28	0,30	0,44	0,27	0,08	0,10
CaO	33,86	33,44	33,89	33,96	33,89	37,35	36,64
Na ₂ O	b.d.	0,01	b.d.	0,01	b.d.	0,02	0,01
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,02	b.d.
F	0,02	0,03	0,04	0,06	0,04	0,29	0,22
O=F	-0,01	-0,01	-0,02	-0,03	-0,02	-0,12	-0,09
Celkem	100,07	99,95	99,71	100,77	100,70	100,71	99,55

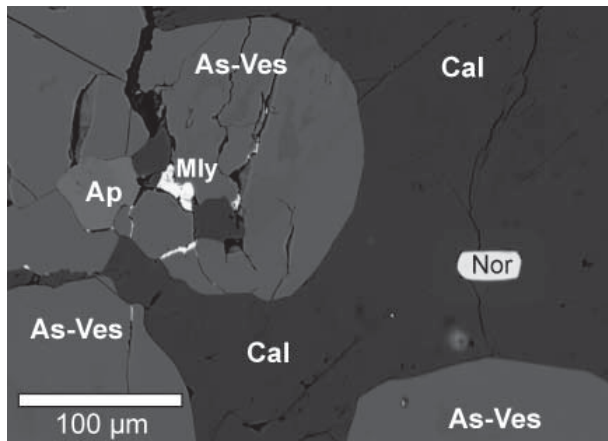
Si ⁴⁺	2,937	2,985	2,967	2,970	2,979	2,939	2,965
Ti ⁴⁺	0,015	0,018	0,017	0,018	0,017	0,006	0,009
Sn ⁴⁺	0,057	0,029	0,026	0,053	0,038	0,001	0,005
Al ³⁺	0,281	0,263	0,264	0,231	0,262	1,827	1,746
As ³⁺	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	-
Fe ³⁺ *	1,630	1,660	1,653	1,641	1,645	0,186	0,237
Mn ²⁺	0,012	0,008	0,011	0,008	0,008	0,015	0,017
Mg ²⁺	0,048	0,035	0,038	0,055	0,033	0,009	0,011
Ca ²⁺	3,045	2,993	3,045	3,028	3,015	3,024	3,011
Na ⁺	-	0,002	-	0,002	-	0,003	0,001
P ⁵⁺	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001	-
F	0,005	0,008	0,011	0,016	0,011	0,069	0,053
O ₂	11,995	11,992	11,989	11,984	11,989	11,931	11,947
CATSUM	8,029	8,000	8,024	8,010	8,003	8,012	8,004
ANSUM	12	12	12	12	12	12	12

* Vypočteno ze stechiometrie; determined by stoichiometry

Tab. 1: Reprezentativní analýzy Sn-andraditu a reliktního grossularu d. b. – pod mezí stanovení.

Tab. 1: Representative analyses of Sn-bearing andradite and of grossularite relics b. d. – below detection limit.

As-vesuvian tvoří světlejší žlutavě zelená izometrická zrna srůstající s Sn-andraditem, As-fluorapatitem a malayaitem (obr. 3). Od ostatních vesuvianů nedvědických mramorů se odlišuje svým chemickým složením (srov. Houzara et al. 2006). Má zejména nízký, proti nim zhruba poloviční, obsah Al (7,29–10,66 hm. % Al₂O₃; 4,360–6,239 apfu Al) a F (1,02–1,20 hm. %; 1,630–1,902 apfu). Obsah Fe je relativně vyšší (10,55–12,63 hm. % Fe₂O₃; 4,008–4,745 apfu Fe^{3+_{tot}}), při Fe > Mg. Obsah Ti je průměrný, spíše nižší (0,15–0,47 hm. % TiO₂; 0,057 – 0,178 apfu Ti). Má rovněž malý podíl Sn (0,04–0,24 hm. % SnO₂; 0,008–0,049 apfu Sn), Zn (≤ 0,061 apfu Zn), Ba (≤ 0,020 apfu Ba), Na (≤ 0,127 apfu Na) a je mírně deficitní Si⁴⁺ < 18 apfu (tab. 2). Pozoruhodný je relativně vysoký obsah arzenu (0,54–2,07 hm. %; As₂O₃; 0,163–0,554 apfu As). Původní analýzy hojného „Si, Al-deficitního hydroandraditu či vesuvianu“ z Kozlova



Obr. 3: Minerální asociace skarnu z Kozlova; Cal – kalcit, Mly – malayaite, Ap – As-fluorapatit, As-Ves – vesuvian obsahující As, Nor – nordenskiöldin, odražené elektrony.

Fig. 3: Mineral assemblage of skarn at Kozlov; Cal – calcite, Mly – malayaite, Ap – As-bearing fluorapatite, As-Ves – As-bearing vesuvianite, Nor – nordenskiöldine, BSE.

	As-vesuvian							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	33,95	33,36	34,17	33,85	35,66	34,36	34,62	34,44
TiO ₂	0,39	0,25	0,32	0,25	0,05	0,39	0,36	0,42
SnO ₂	0,30	0,12	0,04	0,06	0,02	0,13	0,16	0,17
Al ₂ O ₃	8,30	9,22	8,53	8,71	10,66	8,21	7,90	8,12
Fe ₂ O ₃	11,32	11,67	11,64	11,64	7,49	11,75	12,63	11,28
As ₂ O ₅	1,18	1,97	1,81	1,70	0,54	1,93	1,97	1,85
P ₂ O ₅	0,05	0,04	0,06	0,05	0,05	b.d.	b.d.	0,05
MnO	0,25	0,16	0,11	0,13	0,26	0,22	0,21	0,22
MgO	5,01	4,42	4,29	4,83	4,86	4,64	4,71	4,73
CaO	35,90	34,97	35,36	35,14	35,96	35,23	35,38	35,63
ZnO	0,15	0,08	0,11	0,02	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
BaO	b.d.	b.d.	0,03	0,01	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Na ₂ O	b.d.	0,04	0,13	b.d.	b.d.	b.d.	0,04	b.d.
F	1,07	1,09	1,02	1,11	1,36	1,17	1,05	1,14
H ₂ O *	2,48	2,44	2,48	2,44	2,37	2,42	2,50	2,44
O=F	-0,45	-0,46	-0,43	-0,47	-0,57	-0,49	-0,44	-0,48
Celkem	99,9	99,37	99,67	99,47	99,34	99,96	101,09	100,01

Si ⁴⁺	17,047	16,910	17,265	17,097	17,710	17,311	17,284	17,313
As ⁵⁺	0,310	0,522	0,478	0,449	0,163	0,591	0,597	0,565
P ⁵⁺	0,021	0,017	0,026	0,021	0,021	-	-	0,021
Ti ⁴⁺	0,147	0,095	0,122	0,095	0,187	0,148	0,135	0,159
Sn ⁴⁺	0,060	0,024	0,008	0,012	0,040	0,026	0,032	0,034
Al ³⁺	4,912	5,508	5,080	5,185	6,239	4,875	4,648	4,811
Fe ^{3+tot}	4,277	4,452	4,426	4,424	2,799	4,455	4,745	4,267
Mn ²⁺	0,106	0,069	0,047	0,056	0,109	0,094	0,089	0,094
Mg ²⁺	3,750	3,340	3,231	3,637	3,598	3,485	3,506	3,545
Zn ²⁺	0,056	0,030	0,041	0,007	-	-	-	-
Ba ²⁺	-	-	0,006	0,002	-	-	-	-
Ca ²⁺	19,314	18,993	19,143	19,016	19,134	19,017	18,925	19,191
Na ⁺	-	0,039	0,127	-	-	-	0,039	-
F ⁻	1,699	1,747	1,630	1,773	2,136	1,864	1,658	1,813
H ⁺	8,301	8,253	8,370	8,227	7,864	8,136	8,342	8,187
O ²⁻	75,646	76,052	76,21	75,94	75,432	75,58	75,769	75,547
CATSUM	50	50	50	50	50	50	50	50
AN SUM	77,345	77,799	77,840	77,713	77,568	77,445	77,427	77,360

* Vypočteno ze stechiometrie; determined by stoichiometry

Tab. 2: Reprezentativní analýzy As-vesuvianu.

Tab. 2: Representative analyses of As-bearing vesuvianite.

neodpovídaly po přepočtech žádnému známému minerálu a teprve podrobnějším studiem na mikrosondě byl zjištěn překvapivý zvýšený obsah As, který ve vesuvianu nebyl donedávna téměř vůbec uváděn (srov. Groat et al. 1992, Gnos – Armbruster 2006). Menší podíl As ve vesuvianech ($\leq 0,59$ hm. %; $\leq 0,166$ apfu As) je dosud zmiňován pouze z lokality Hemlo, Kanada, kde je obsažen ve vesuvianu extrémně bohatém antimonem (11,29–21,21 hm. % Sb₂O₃). Předpokládá se, že As substituuje Si (Pan – Fleet 1992).

Malayaite představuje typický akcesorický minerál některých skarnoidů uložených v nedvědkých mramorech (Nedvědice-Jedlová, Nedvědice Obecní lom) a zdejší výskyty představují jedny z mála lokalit malayaite v Evropě. Na studované lokalitě je malayaite vedle Sn-andraditu dalším významným nositelem Sn. Tvoří subhedrálně až anhedrálně omezená protáhlá zrna velikosti $\leq 0,5$ mm v asociaci se silikáty a kalcitem, s modrošedou katodoluminiscencí. V BSE je patrná komplikovaná zonálnost, avšak všechny zóny jsou často chemicky blízké teoretickému složení CaSnO(SiO₄), kde Ti, Al a F jsou na hranici detekce (tab. 3).

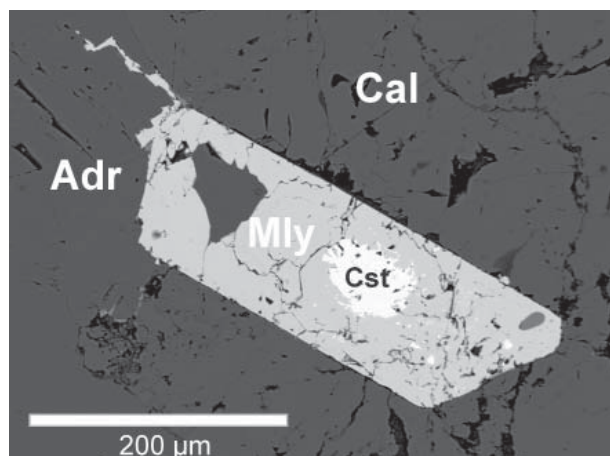
	malayaite					stokesit	
	1	2	3	4	5	6	7
SnO ₂	54,58	55,78	54,81	54,50	56,27	SiO ²	42,40 41,95
SiO ₂	22,24	21,90	22,15	22,26	22,03	SnO ²	34,99 34,03
TiO ₂	0,04	0,04	b.d.	b.d.	b.d.	CaO	13,37 12,57
Al ₂ O ₃	0,22	b.d.	b.d.	b.d.	0,11	FeO	0,36 0,17
FeO	0,78	0,01	b.d.	0,02	0,40	H ₂ O *	8,48 8,39
MnO	0,02	b.d.	b.d.	b.d.	0,03	Celkem	99,62 97,16
MgO	0,09	0,03	0,02	0,02	0,06		
CaO	21,45	21,58	21,01	21,40	20,90	Si ⁴⁺	3 3
Celkem	99,42	99,34	97,99	98,20	99,80	Sn ⁴⁺	0,987 0,97
						Ca ²⁺	1,014 0,963
						Fe ²⁺	0,021 0,010
						H ⁺	4 4
						CATSUM	5,024 4,948
						O	11,012 10,920
Sn ⁴⁺	0,967	0,997	0,988	0,978	1,002		
Si ⁴⁺	0,988	0,981	1,002	1,002	0,984		
Ti ⁴⁺	0,001	0,001	-	-	-		
Al ³⁺	0,012	-	-	-	0,006		
Fe ²⁺	0,029	-	-	0,001	0,015		
Mn ²⁺	0,001	-	-	-	0,001		
Mg ²⁺	0,006	0,002	0,001	0,001	0,004		
Ca ²⁺	1,021	1,036	1,018	1,032	1,000		
CATSUM	3,025	3,017	3,009	3,014	3,012		

* Vypočteno ze stechiometrie; determined by stoichiometry

Tab. 3: Reprezentativní analýzy malayaite a stokesitu.

Tab. 3: Representative analyses of malayaite and stokesite.

Mimo vlastní Sn-asociaci, avšak v rámci 1 výbrusu (!), se v asociaci s diopsidem, živci a klnozoisitem vyskytl i Sn-titanit (3,09–9,27 hm. % SnO₂; 0,039–0,122 apfu Sn), zároveň bohatý Al (3,79–6,24 hm. % Al₂O₃; 0,147–0,232 apfu Al) a F (1,11–2,00 hm. %; 0,116–0,200 apfu). Potvrzuje se tu antagonismus mezi vstupem Ti (Al, F) vs Sn, do struktury minerálů řady titanit-malayaite, kdy do malayaite na rozdíl od titanitu nevstupuje v jinak shodných PTX podmínkách téměř žádný Al a F (Aleksandrov – Troneva 2007). Ojedinelé jsou v malayaite a kalcitu inkluze (relikty?) **kasiteritu** (obr. 4), jevíciho výraznou světle hnědou katodoluminiscencí. Naopak je při okrajích zrn malayaite často zatlačován drobnými agregáty „hydrokasiteritu“.



Obr. 4: Euhedrání krystal malayaitu s inkluzí reliktního (?) kasiteritu, Kozlov; Mly – malayaite, Cst – kasiterit, Adr – Sn-andradit, Cal – kalcit.

Fig. 4: Euhedral crystal of malayaite contains relic (?) cassiterite inclusion, Kozlov; Mly – malayaite, Cst – cassiterite, Adr – Sn-bearing andradite, Cal – calcite.

	As-apatit					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	0,18	0,37	0,12	0,34	0,31	0,30
SO ₃	0,05	0,15	0,01	0,13	0,11	0,09
P ₂ O ₅	34,15	32,14	34,24	33,4	35,27	35,44
As ₂ O ₅	9,19	12,24	8,87	9,15	6,26	5,30
FeO	0,16	0,06	0,14	0,31	0,19	0,03
MnO	0,01	0,04	0,03	0,01	0,02	b.d.
SrO	0,09	0,07	0,04	0,07	0,08	0,05
CaO	54,08	53,25	53,53	53,58	54,73	55,06
Pr ₂ O ₃	b.d.	0,02	b.d.	0,03	0,04	b.d.
Na ₂ O	0,05	0,03	0,01	0,01	b.d.	0,02
F	2,65	3,33	2,82	3,01	3,29	3,30
Cl	b.d.	0,02	b.d.	b.d.	b.d.	0,04
H ₂ O *	0,49	0,13	0,39	0,30	0,20	0,20
O=F	-1,12	-1,4	-1,19	-1,27	-1,39	-1,39
O=Cl	0	0	0	0	0	-0,01
Celkem	99,98	100,45	99,01	99,08	99,12	98,43

Si ⁴⁺	0,015	0,032	0,010	0,029	0,026	0,025
S ⁶⁺	0,003	0,01	0,001	0,008	0,007	0,006
P ⁵⁺	2,482	2,377	2,519	2,449	2,536	2,539
As ⁵⁺	0,413	0,559	0,403	0,414	0,278	0,234
Fe ²⁺	0,011	0,004	0,010	0,022	0,013	0,002
Mn ²⁺	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001	-
Sr ²⁺	0,004	0,004	0,002	0,004	0,004	0,002
Ca ²⁺	4,975	4,984	4,984	4,972	4,981	4,992
Pr ³⁺	-	0,001	-	0,001	0,001	-
Na ⁺	0,008	0,005	0,002	0,002	-	0,003
F ⁻	0,720	0,920	0,775	0,824	0,884	0,883
Cl ⁻	-	0,003	-	-	-	0,006
H ⁺	0,280	0,077	0,225	0,176	0,116	0,111
O ²⁻	12,054	12,010	12,052	11,918	11,728	11,611
CATSUM	7,914	7,979	7,933	7,902	7,849	7,805
ANSUM	12,774	12,933	12,827	12,743	12,612	12,500

* Vypočteno ze stechiometrie; determined by stoichiometry

Tab. 4: Reprezentativní analýzy As-fluorapatitu.

Tab. 4: Representative analyses of As-bearing fluorapatite.

As-fluorapatit je vedle malayaitu nejvýznamnějším akcesorickým minerálem studované asociace, v níž tvoří izometrická zrna velikosti ≤ 0,8 mm v kalcitu i srůstající se silikáty. Vyznačuje se zvýšeným podílem arzenu (3,91–12,24 hm. % As₂O₅; 0,176–0,559 apfu As) a vysokým obsahem F (2,82–3,82; 0,775–1,000 apfu F). Arzen zastupuje ve struktuře fluorapatitu P⁵⁺; dále se v aniontové části vzorce uplatňuje nepatrně Si⁴⁺ (≤ 0,034 apfu) a S⁶⁺ (≤ 0,012 apfu). Obsah dalších analyzovaných prvků (REE, Mn, Fe, Sr, Cl) leží mírně nad hranicí detekce (tab. 4). Podobné obsahy As v apatitech jsou relativně vzácné, vázané převážně jen na specifické minerální asociace hornin bohatých manganem (např. Perseil et al. 2000), i když byly popsány i samostatné arzenové analogony apatitu svabit (s převahou F), johnbaumit (s převahou OH) a turneaureit (s převahou Cl).

Nordenskiöldin tvoří euhedrání, někdy mírně zaoblené inkluze velikosti 3–10 μm v kalcitu, hojněji při kontaktu budin skarnu s mramorem. Ojedinele byl nalezen na hranici zrn kalcitu a As-vesuvianu (Houzar – Hrazdil, v tisku). Chemické složení nordenskiöldinu je poměrně jednoduché. 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 hranicí detekce (tab. 5).

	1	2	3	4
SiO ₂	0,06	0,04	0,13	0,05
SnO ₂	55,28	54,59	54,67	55,66
FeO	0,03	0,04	0,12	0,11
MnO	b.d.	0,04	0,02	b.d.
MgO	0,07	0,09	0,10	0,04
CaO	20,66	20,36	19,69	19,31
B ₂ O ₃ *	25,67	25,35	25,19	25,23
Celkem	101,77	100,51	99,92	100,40

Si ⁴⁺	0,003	0,002	0,006	0,002
Sn ⁴⁺	0,995	0,995	1,003	1,019
suma ⁴⁺	0,998	0,997	1,009	1,021
Fe ²⁺	0,001	0,002	0,005	0,004
Mn ²⁺	-	0,002	0,001	-
Mg ²⁺	0,005	0,006	0,007	0,003
Ca ²⁺	0,999	0,997	0,970	0,950
suma ²⁺	1,005	1,007	0,983	0,957
B ³⁺	2	2	2	2
CATSUM	4,002	4,003	3,991	3,979
ANSUM	6	6	6	6

* Vypočteno ze stechiometrie; determined by stoichiometry

Tab. 5: Reprezentativní analýzy nordenskiöldinu.

Tab. 5: Representative analyses of nordenskiöldine.

Mladší alterací Sn-silikátů vznikly vodnaté minerály Sn, které tvoří obvykle tenké žilky na styku zrn silikátů a karbonátů. Elektronovou mikrosondou byl přesněji určen pouze **stokesit** (tab. 3), vyskytují se však často i dosud těžko určitelné vodnaté Sn, Fe, Si, Zr – fáze, odpovídající „**hydrokasiteritu**“, **varlamoffitu** či **jeanbandyitu**.

Diskuze a závěry

Skarnová minerální asociace nevelkých rozměrů, zjištěná u Kozlova, se přes některé podobnosti výrazně odlišuje od dříve popsaných podobných asociací v nedvědických mramorech. Ze studia reakčních textur vyplývá vývoj ve dvou základních etapách.

Ke starší etapě náleží převládající asociace Sn-andradit + As-vesuvian + As-fluorapatit včetně akcesorického malayaitu a nordenskiöldinu. Její raná fáze byla, jak je pro skarny charakteristické, chudá Fe (srov. např. Einaudi et al. 1981) a náleží k ní grossular, diopsid a klinozoisit, zachované pouze v nepatrných relikttech. Vzhledem k převládajícímu Sn-andraditu v minerální asociaci lze předpokládat vyšší aktivitu Si a Fe (příp. As a Sn) a zejména vysoký oxidační potenciál prostředí, což dokazuje také nepřítomnost sulfidů, resp. zcela ojedinělého löllingitu, jinak charakteristických akcesorických minerálů ve srovnatelných typech nedvědických mramorů (Houzar et al. 2006). Naopak vzácná asociace nordenskiöldin + kalcit vznikla v podmínkách výjimečně vysoké aktivity B, při nízké aktivitě SiO_2 , pravděpodobně jako produkt reakce kalcitu s externími fluidy obsahujícími Sn a B. Stejně jako na jiných lokalitách i zde jde nepochybně o primární skar-

nový minerál, vyžadující ke svému vzniku i relativně nízký X_{CO_2} resp. F ve fluidech. Teplotu vzniku minerální asociace v této skarnové etapě nelze zatím přesně odhadnout, vzhledem k údajům z experimentálních prací studujících stabilitu silikátů a borátů byla ≥ 300 °C (srov. Burt 1978, Aleksandrov 1998).

V obdobných, ale nízkoteplotních podmínkách druhé skarnové etapy se při nízkých podílech CO_2 a F ve fluidech na lokalitě vyskytuje zřetelně mladší stokesit, vyplňující intergranuláry v silikátech i kalcitu. Popsaná minerální asociace se v rámci Českého masivu podobá některým vzácným asociacím ve skarnech saxothuringika (Šrein 2000). Jiný výskyt vesuvianu s podobně zvýšeným podílem As, nám není znám.

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 Mgr. P. Gadasovi ze společného pracoviště elektronové mikroanalýzy ÚGV MU a ČGS v Brně. Prof. B. Fojtovi děkujeme za pročetění a posouzení práce. Práce byla financována institucionálním záměrem MK00009486201.

Literatura

- Aleksandrov, S. M. (1998): Geochemistry of skarn and Ore Formation in Dolomites. – VSP BV Utrecht, 300 p.
- Aleksandrov, S. M. – Troneva, M. A. (2007): Composition, Mineral Assemblages, and Genesis of Titanite and Malayaite in Skarns. – *Geochem. Internat.*, 45, 1012–1024.
- 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.
- Gnos, E. – Armbruster, T. (2006): Relationship among metamorphic grade, vesuvianite „rod polytypism,“ and vesuvianite composition. – *Amer. Mineralogist*, 91, 862–870.
- Groat, L. A. – Hawthorne, F. C. – Ercit, S. (1992): The chemistry of vesuvianite. – *Canad. Mineralogist*, 30, 19–48.
- Houzar, S. – Hrazdil, V. (v tisku): Nordenskiöldin CaSnB_2O_6 z Kozlova u Nedvědice, nový vzácný akcesorický minerál pro nedvědické mramory. – *Acta Musei Moraviae, Sci. geol.*, 95.
- Houzar, S. – Doležalová, H. – Novák, M. – Hrazdil, V. – Pfeiferová, A. (2006): Přehled mineralogie, petrografie a geologie nedvědických mramorů, svratecké krystalinikum. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 91, 3–77.
- Hrazdil, V. – Houzar, S. – Holický, I. (2005): Sn-mineralizace skarnoidů v nedvědických mramorech (svratecké krystalinikum, západní Morava). – In: Breiter, K. Sborník abstrakt a exkurzní průvodce 2. sjezdu České geol. spol., Slavonice, 49.
- Kretz, R. (1983): Symbols for rock-forming minerals. – *Amer. Mineralogist*, 68, 277–279.
- Novák, M. (1995): Minerální asociace wollastonit + vesuvian v nedvědických mramorech a její petrogenetický význam. – *Geol. Výzk. Mor. Slez. r.* 1994, 2, 103–104.
- Pan, Y. – Fleet, M. E. (1992): Mineral chemistry and geochemistry of vanadian silicates in the Hemlo gold deposit, Ontario, Canada. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 109, 511–525.
- Perseil, E. A. – Blanc, P. – Ohnenstetter, D. (2000): As-bearing fluorapatite in manganese deposits from St. Marcel – Praborna, Val d'Aosta, Italy. – *Canad. Mineralogist*, 38, 101–117.
- Pouchou, J. L. – Pichoir, 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.
- Šrein, V. (2000): Accessory minerals of titanite group and their influence on the tin content in the rocks in the Bohemian Massif. – *Acta Montana IRSM AS CR, ser. A*, 17 (119), 45–50.