

D – MINERALOGIE, PETROLOGIE, GEOCHEMIE

ROZDÍLY V CHEMISMU MAGMATICKÉHO A HYDROTERMÁLNÍHO KASITERITU A WOLFRAMITU ZE ZÁPADNÍCH KRUŠNÝCH HOR

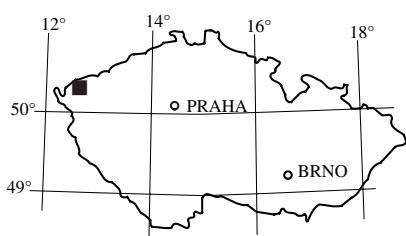
**Differences in chemistry of magmatic and hydrothermal cassiterite and wolframite
from western Krušné hory Mts.**

KAREL BREITER¹ – RADEK ŠKODA²

¹ Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

² Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno

(01-43 Horní Blatná)



Key words: cassiterite, wolframite, chemistry, Krušné hory Mts.

Abstract: Cassiterite and wolframite are the major host of Sn and W in fractionated granites and adjacent greisens in the western Krušné hory Mts. (Erzgebirge). In order to find differences in chemistry of cassiterite and wolframite of different genesis, we performed 44 analyses of cassiterite and 20 analyses of wolframite from granites and greisens near Podlesí. The magmatic cassiterite is much more enriched in Ta and Nb, which entered the lattice acc. to the substitution equations $3 \text{ Sn} = 2 (\text{Nb},\text{Ta}) + (\text{Fe},\text{Mn})^{2+}$. The hydrothermal cassiterite contains only Fe, substitution in this case is problematical. Wolframite incorporates generally more Nb than Ta. Magmatic wolframite is more enriched in both Nb and Ta, the hydrothermal wolframite is more enriched in Sc.

1. Úvod

V rámci detailního studia chemismu minerálů z frakcionovaných fosforem bohatých granitů západních Krušných hor byly analyzovány též kasiterit a wolframit jako hlavní nositelé cínu a wolframu ve studovaných horninách.

2. Geologická pozice a popis vzorků

Vzorky zřetelně magmatického kasiteritu a wolframitu pocházejí z ploché žíly albit-zinnwaldit-topazového granitu z Podlesí (BREITER et al. 2005). Oba minerály se vyskytují zejména v zóně usměrněné krystalizace podél svrchního kontaktu žíly a v laminární zóně podél spodního kontaktu žíly. Vzorky s hydrotermálním kasiteritem a wolframitem

pocházejí z klasických „žilných“ greisenů v okolí Horní Blatné a v případě wolframitu i z greisenizovaných partií žilného granitu na Podlesí.

Kasiterit i wolframit magmatického původu se vyskytuje převážně jako automorfní zrna velikosti řádově stovek mikrometrů. Běžnější wolframit asociouje často s laminami bohatými zinnwalditem. Magmatický cassiterit je podstatně vzácnější a v hornině je rozptýlený.

Běžný hydrotermální kasiterit tvoří xenogeno- až subautomorfní zrna a shluky zrn o velikosti 1–3 mm. V procházejícím světle je intenzivně zonární (obr. 1 v příloze X). Vzácný wolframit tvoří tabulkovité krystaly a jejich agregáty až do velikosti 5 mm (obr. 2 v příloze X).

3. Metodika analýz

Kasiterit a wolframit byly analyzovány na mikrosonde CAMECA SX100 na společném pracovišti MU a ČGS v Brně za těchto podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud 20 nA a průměr svazku 1 µm. Byly použity následující standardy a analytické čáry: Al, Si, Fe (andradit), Mg (almandin), Ti (TiO), Mn (rodonit), Sc (ScPO₄) K ; Ca (wollastonit) K ; Y (YAG), Sn (SnO₂), Nb (columbit), L ; Ta (Ta₂O₅), Th (ThO₂) M ; W (ryzí W), Bi (ryzí Bi), U (UO₂) M . Změřená data byla přepočtena automatickou PAP korekcí (POUCHOU – PICHOIR 1985). Poměr Fe²⁺/Fe³⁺ byl počítán na základě valenčního vyrovnání.

4. 1. Chemismus kasiteritu

Celkem bylo získáno 44 analýz kasiteritu ze sedmi vzorků. Typické vybrané analýzy jsou prezentovány v tab. 1, vztahy mezi některými prvky pak na obr. 1 a 2. Podstatné rozdíly mezi kasiterity magmatické a hydrotermální generace byly nalezeny zejména v obsazích Nb, Ta, W a Fe v a jejich vzájemné korelace. V magmatickém kasiteritu je zřetelná pozitivní korelace mezi Nb + Ta a wolframem a mezi Nb + Ta a železem. Hydrotermální kasiterity se vyznačují kolísavými obsahy Fe a W při stabilně nepatrnných obsazích Nb a Ta. Přitom mezi W a Fe není korelace v žádné skupině vzorků.

Tabulka 1. Typické chemické složení (hm. % a apfu) kasiteritu magmatické (vz. 132 a 3663) a hydrotermální (vz. 70 a 2322) geneze

vzorek	132	3663	70	2322
SnO ₂	98,95	91,16	98,10	97,19
Nb ₂ O ₅	0,01	2,57	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	0,19	2,34	0,18	0,20
TiO ₂	0,00	2,56	0,22	0,00
FeO	0,08	1,14	0,15	2,18
MnO	0,00	0,02	0,00	0,00
WO ₃	0,09	0,10	0,34	0,06
Bi ₂ O ₃	0,10	0,01	0,01	0,00
celkem	99,42	99,93	99,00	99,63
Sn	0,990	0,880	0,985	0,968
Nb	0,000	0,028	0,000	0,000
Ta	0,001	0,015	0,001	0,001
Ti	0,000	0,047	0,004	0,000
Fe ²⁺	0,000	0,021	0,001	0,000
Fe ³⁺	0,001	0,002	0,002	0,046
W	0,001	0,001	0,002	0,000

4.2. Chemismus wolframitu

Celkem bylo získáno 20 analýz wolframitu ze čtyř vzorků. Typické vybrané analýzy jsou prezentovány v tab. 2, vztahy mezi některými prvky pak na obr. 3 a 4. V analyzovaných vzorcích jsme zjistili výrazně vyšší obsahy Mn ve wolframitu magmatickém než hydrotermálním. Vysoké obsahy Nb a Ta jsou ve wolframitu magmatickém a ve wolframitu z greisenu uvnitř silně frakcionovaného granitu. Wolframit v greisenu z biotitického granitu je chudý na Nb a Ta, ale je výrazně obohacen o Sc.

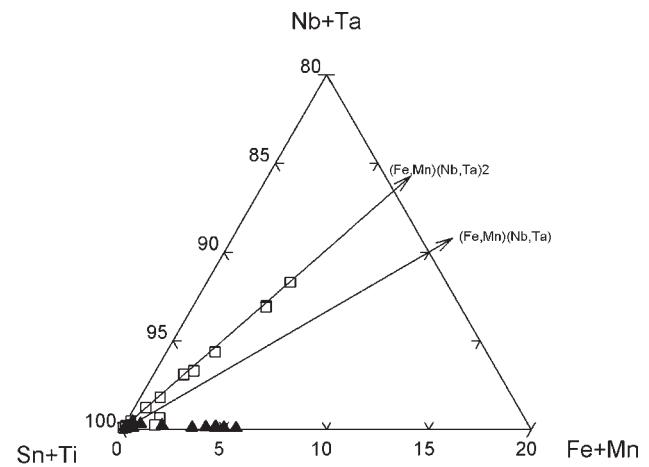
5. Diskuse

V minulosti bylo publikováno mnoho pokusů o genetickou interpretaci chemismu kasiteritu.

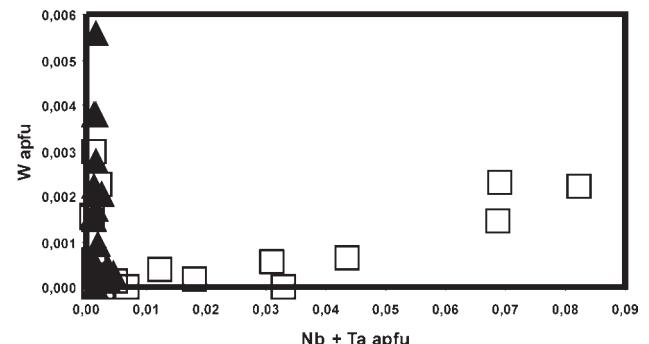
Řadou autorů byly stanovovány obsahy stopových prvků, zejména Nb, Ta, W, Fe, Mn, In, Sc atd. Starší práce vycházející z chemických analýz minerálních koncentrátů (KOSTERIN 1972, DULSKI et al. 1982, MÖLLER et al. 1988, BREITER 1991) narážely na nepřekonatelný problém rozlišení prvků z inkluzí jiných minerálních fází a prvků skutečně obsažených v mřížce kasiteritu. Teprve použití mikrosondy a hlavně snížení meze stanovitelnosti těžších prvků na řádově stovky ppm umožnilo stanovovat vedlejší a stopové prvky zabudované do krytalové struktury vlastního kasiteritu.

V publikovaných analýzách obsahuje kasiterit většinou více Ta než Nb (OEN et al. 1982, NOVÁK 1999, BELKASMI et al. 2000), přičemž suma Nb₂O₅ + Ta₂O₅ se může blížit 10 % (~0,065 apfu Nb + Ta).

V kasiteritu jsou možné substituce 2 Sn (Nb, Ta) + Fe³⁺ (GIULIANI 1987), W + 2 Fe³⁺ – 3 Sn a 3 Sn – 2 (Nb, Ta) +



Obr. 1. Substituční mechanismus v kasiteritu magmatické (□) a hydrotermální (▲) geneze.



Obr. 2. Obsahy Nb + Ta vers. W v kasiteritu různé geneze. □ – kasiterit magmatický, ▲ – kasiterit hydrotermální.

(Fe, Mn)²⁺ (ČERNÝ – ERCIT 1986, MÖLLER et al. 1988, BELKASMI et al. 2000). Pro analýzy s nadbytkem Fe oproti Nb, Ta a W navrhli MÖLLER et al. (1988) substituci Si + O → Fe³⁺ + OH⁻, ale nepatrné obsahy vody zjištěné v kasiteritu LOSOSEM a BERANEM (2003) ukazují, že bude třeba pro železnaté kasiterity hledat jiný substituční mechanismus. Jak je patrné z obr. 1, u magmatických kasiteritů z Podlesí se výrazně uplatňuje substituce 3 Sn – 2 (Nb, Ta) + (Fe, Mn)²⁺, zatímco u hydrotermálních kasiteritů je vstup Fe do struktury zajišťován jiným mechanismem.

Vstup nevzorcových prvků do wolframitu jsou umožněny substitucí (Fe, Sc)³⁺ + (Nb, Ta)⁵⁺ → (Fe, Mn)²⁺ + W⁶⁺ (ČERNÝ – ERCIT 1986). Poměr Mn/Fe ve wolframitu byl po dlouhou dobu považován za použitelný geotermometr. Novější práce možnost takové interpretace vylučují (MOORE – HOWIE 1978, NAKASHIMA et al. 1986, CAMPBELL – PETERSEN 1988, TINDLE – WEBB 1989). Zdá se být prokázáno, že poměr Fe/Mn je závislý zejména na chemismu okolních hornin. Spolehlivých stanovení Nb, Ta, Sc a dalších prvků je k dispozici méně. Na rozdíl od kasiteritu koncentruje wolframit více Nb než Ta (NAKASHIMA et al. 1986, TINDLE – WEBB 1989).

6. Závěr

V případě kasiteritu lze zjištěné vyšší obsahy Ta a Nb pokládat za spolehlivý indikátor vysokoteplotní, tedy magmatické

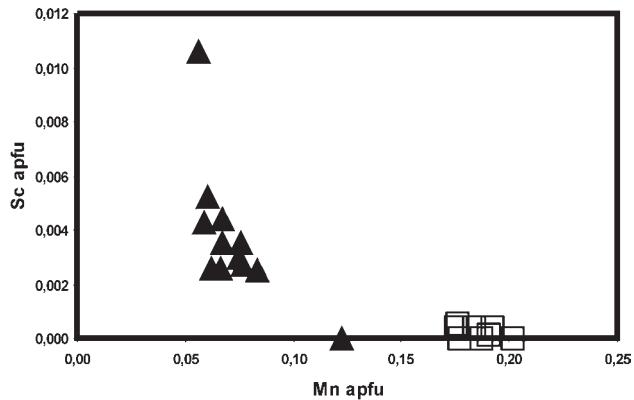
Tabulka 2. Typické chemické složení (hm. % a apfu) wolframitu magmatické (vz. 3663 a 4011) a hydrotermální (vz. 68 a 3389a) geneze

vzorek	3663	4011	68	3389a
WO ₃	68,69	70,47	74,48	62,77
Nb ₂ O ₅	4,97	3,47	1,60	8,44
Ta ₂ O ₅	2,45	1,91	0,16	2,60
SnO ₂	1,19	0,72	0,06	1,41
TiO ₂	1,04	0,63	0,05	1,58
Sc ₂ O ₃	0,01	0,01	0,10	0,10
FeO	18,14	19,08	21,63	20,96
MnO	4,27	4,41	1,37	1,64
MgO	0,00	0,00	0,03	0,00
CaO	0,01	0,02	0,00	0,00
celkem	100,77	100,72	99,48	99,50
W	0,868	0,899	0,973	0,787
Nb	0,110	0,077	0,036	0,185
Ta	0,033	0,026	0,002	0,034
Sn	0,023	0,014	0,001	0,027
Ti	0,038	0,023	0,002	0,057
Sc	0,001	0,000	0,004	0,004
Fe	0,740	0,785	0,912	0,848
Mn	0,176	0,184	0,059	0,067
Mg	0,000	0,000	0,003	0,000
Ca	0,001	0,001	0,000	0,000

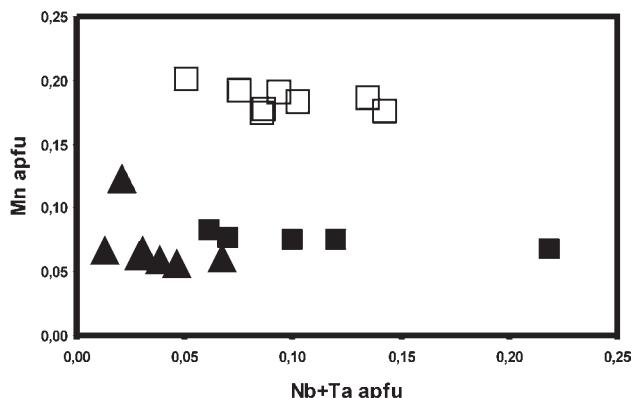
či pegmatitové geneze. Naopak nízké obsahy Nb a Ta nemají žádnou vypovídací hodnotu, mohou být nalezeny v kasiteritu jakékoliv geneze. Chemismus wolframitu je do značné míry závislý na chemismu okolních hornin a obecně použitelný vztah mezi teplotou krystalizace a chemismem neexistuje. Na lokalitě Podlesí však hydrotermální wolframity obsahují výrazně méně hübneritové komponenty.

Literatura

- BELKASMI, M. – CUNNEY, M. – POLLARD, P. J. – BASTOUL, A. (2000): Chemistry of the Ta-Nb-Sn-W oxide minerals from the Yichun rare metal granite (SE China): genetic implications and comparison with Moroccan and French Hercynian examples. – Mineral. Mag., 64, 507–523.
- BREITER, K. (1991): Chemické složení kasiteritu. – Zpr. geol. Výzk. v Roce 1990, 16–18.
- BREITER, K. – MÜLLER, A. – LEICHMANN, J. – GABAŠOVÁ, A. (2005): Textural and mineral evidence for evolution of fractionated granite magma: Podlesí granite stock, Czech Republic. – Lithos, 80, 323–345.
- CAMPBELL, A. – PETERSEN, U. (1988): Chemical zoning in wolframite from San Cristobal, Peru. – Mineralium Depos., 23, 132–137.
- ČERNÝ, P. – ERCIT, T. S. (1986): Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenesis aspects and their economic implications. In: MÖLLER, P. – ČERNÝ, P. – SAUPÉ, F. (Eds): Lanthanides, Tantalum, and Niobium 27–79. – Springer Verlag, Berlín.
- DULSKI, P. et al. (1982): Correlation of trace element fractionation in cassiterites with the genesis of the Bolivian Metallotect. In: EVANS, A. M. (1982): Metallization associated with acid magmatism. 71–83. – J. Wiley&Sons. London.
- GUILIANI, G. (1987): La casiterite zonée du gisement de Sokhret Allal (Granite des Zaer, Maroc Central): Composition chimique et phases fluides associées. – Mineralium Depos., 22, 253–261.
- KOSTERIN, A. V. (1972): Šlichomineralogičeskij i šlichogeochimickij metody poiskov rudnych mestoroždenij. – Novosibirsk.
- LOSOS, Z. – BERAN, A. (2003): Hydrogen traces in genetically different cassiterites. – LERM 2003, Book of abstract. 47–48. Brno.
- MÖLLER, P. et al. (1988): Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. – Geochim. cosmochim. Acta, 52, 1497–1503.
- MOORE, F. – HOWIE, R. A. (1978): On the application of the hubnerite: ferberite ratio as a geothermometer. – Mineralium Depos., 13, 391–397.
- NAKASHIMA, K. – WATANABE, M. – SOEDA, A. (1986): Regional and local variations in the composition of the wolframite series from SW Japan and possible factors controlling compositional variations. – Mineralium Depos., 21, 200–206.
- NOVÁK, M. (1999): Cassiterite and tusionite as monitors of B and Sn behaviour in the elbaite pegmatite at Řečice near Nové Město na Moravě, western Moravia, Czech Republic. – New. Jb. Mineral., Mh., 1999/11, 481–493.
- OEN, I. S. – KORPERSHOEK, H. R. – KIEFT, C. – LUSTENHOUWER, W. J. (1982): A microprobe study of rutile, cassiterite and wolframite and sulfides in the Morro Potosí greisen, Rondonia, Brazil. – New. Jb. Mineral., Mh., 1982/4, 175–191.
- POUCHOU, J. L. – PICHOIR, F. (1985): “PAP” procedure for improved quantitative microanalysis. – Microbeam Analysis, 20, 104–105.
- TINDLE, A. G. – WEBB, P. C. (1989): Niobian wolframite from Glen Gairn in the Eastern Highlands of Scotland: a microprobe investigation. – Geochim. cosmochim. Acta, 53, 1921–1935.

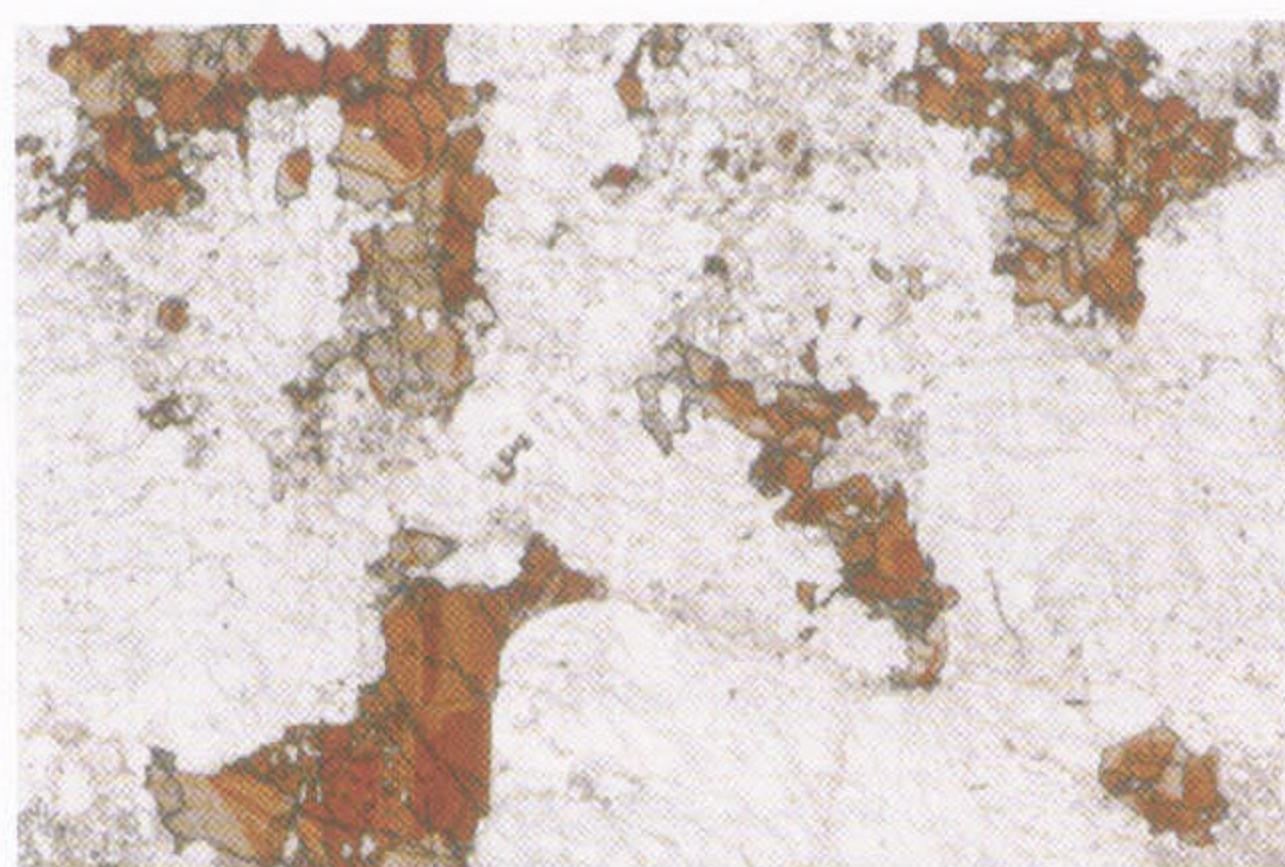


Obr. 3. Obsahy Mn vers. Sc ve wolframitu různé geneze. □ – wolframit magmatický, ▲ – wolframit hydrotermální.

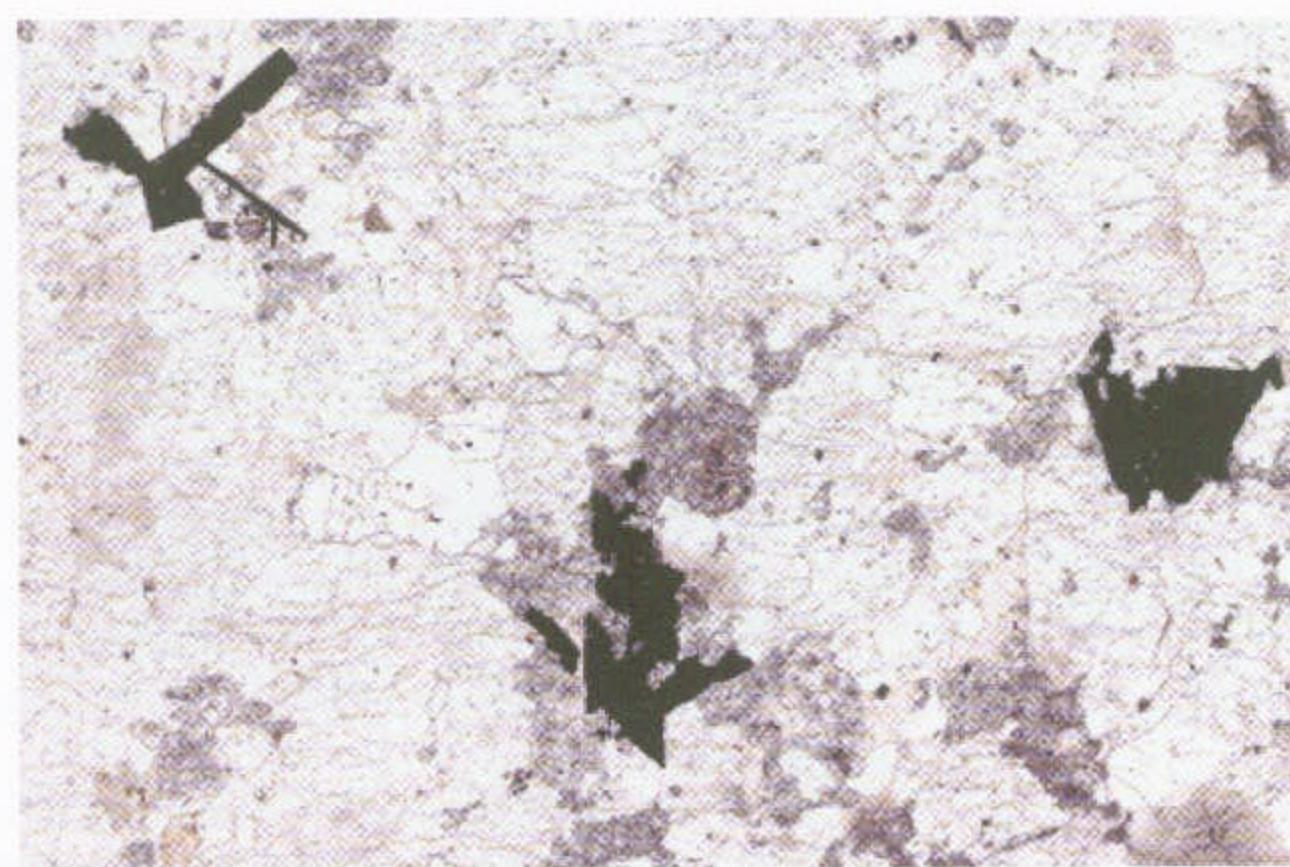


Obr. 4. Obsahy Nb+Ta vers. Mn ve wolframitu různé geneze. □ – wolframit magmatický, ▲ – wolframit hydrotermální z žilných greisenů, ■ – wolframit hydrotermální z topazových greisenů.

Fotografie jsou v příloze X

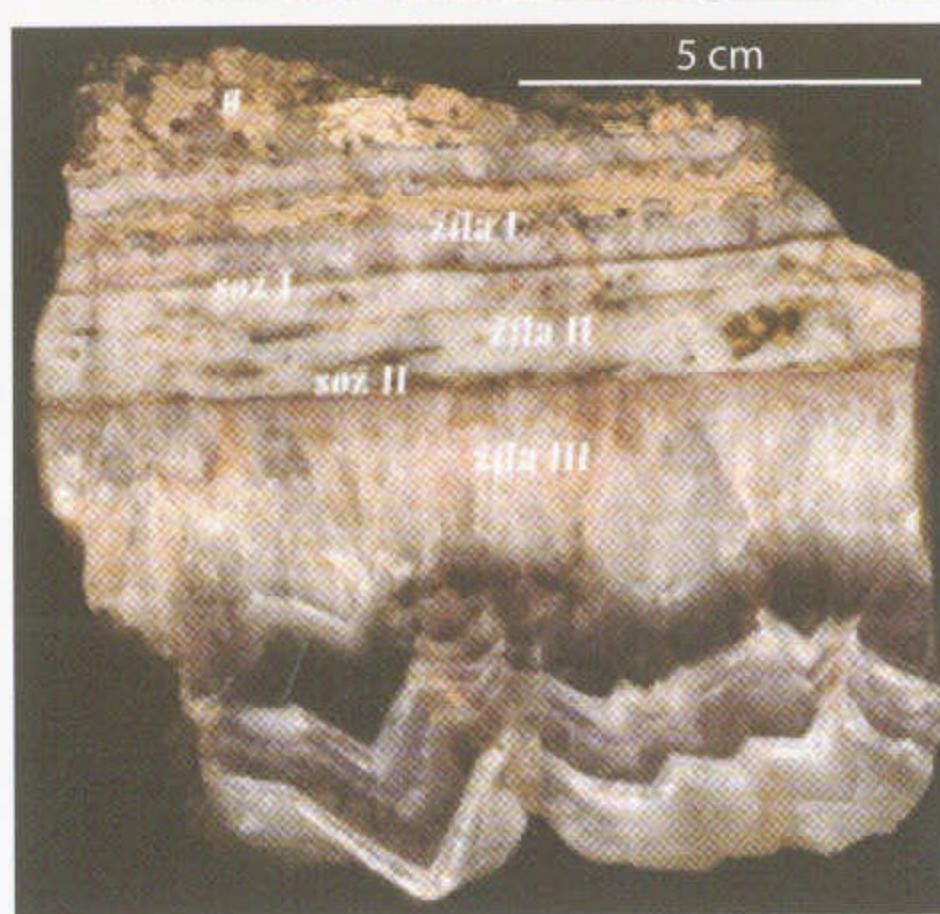
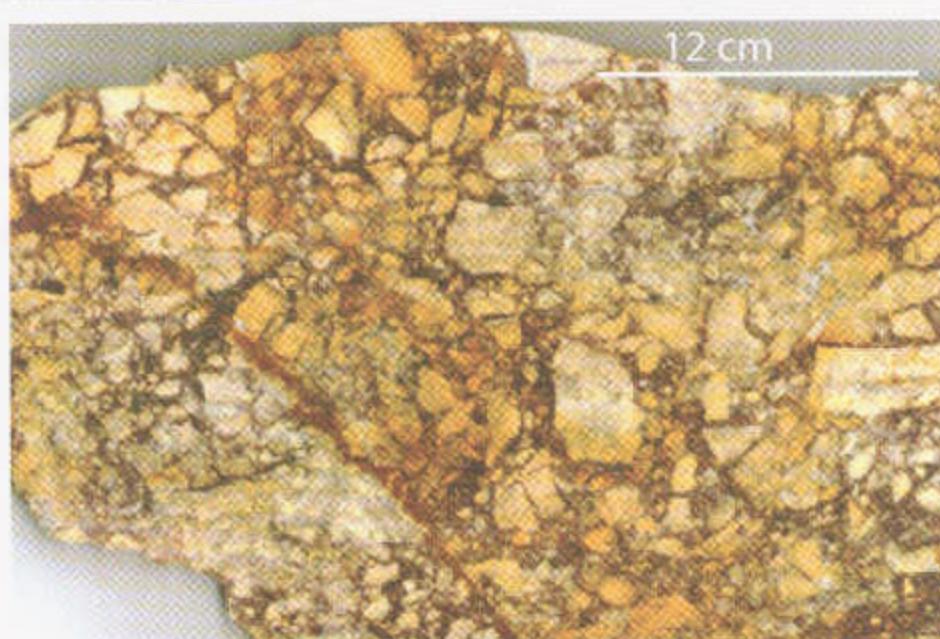


1. Agregáty cassiteritu v žilném greisenu, revír Sněžná hůrka východně od Horní Blatné, rozměr cca 8 × 6 mm.



2. Krystaly wolframitu v žilném greisenu, revír Blatenský vrch, východně od Horní Blatné, rozměr cca 8 × 6 mm.

K článku K. Breitera a R. Škody na str. 94



1	2
3	4
5	6

- Odkryv vratislavického tektonického pásma u vratislavického pivovaru (pohled od západu), modré – žíly „melafyru“, červeně – žilník křemenných žil.
 - Blok „melafyru“ s brekciavitou texturou protkaný žilkami křemene.
 - Detail brekciavité výplně vratislavického zlomu s úlomky „melafyru“ tmelenými žilným křemenem.
 - Detail brekciavité výplně vratislavického zlomu. Úlomky „melafyru“ jsou tmeleny silicifikovanou hmotou oxidů a hydroxidů Fe.
 - Tektonická brekcie se dvěma generacemi drcení. Mladší představují červenohnědé zóny, na nichž docházelo k drcení i starších brekcii.
 - Složená žila křemene. V důsledku postupné dilatace pukliny byl její prostor vyplněn třemi žílami různého stáří. g – granit; sož – spodní okraj žily.
- K článku J. Klomínského, V Bělohradského, F. Fediuka a P. Schovánka na str. 35