Nb-Ta-Ti oxidy v topazových granitech cíno-wolframového rudního ložiska Ehrenfriedersdorf (Krušné hory, Německo)

Nb-Ta-Ti oxides in topaz granites of the Ehrenfriedersdorf tin-tungsten ore deposit (Krušné hory Mts., Germany)

Miloš René

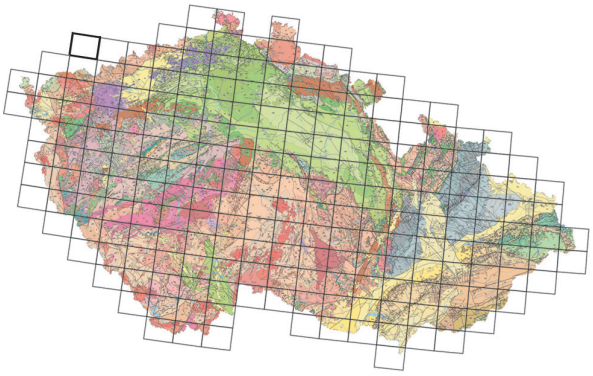
Ústav struktury a mechaniky hornin, Akademie věd České republiky, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8; rene@irsm.cas.cz

Please cite this article as: René, M. (2023): Nb-Ta-Ti oxides in topaz granites of the Ehrenfriedersdorf tin-tungsten ore deposit (Krušné hory Mts., Germany). – Geoscience Research Reports, 56, 1, 21–29. (in Czech)

Keywords: topaz granite, Nb-rutile, columbite, W-ixiolite, Bohemian Massif, Saxothuringian Zone

Summary: Nb-Ta-Ti-bearing oxide minerals represent the most common hosts of Nb and Ta in high-F, high-P_2O_5, Li-mica granites from the Sauberg granite stock in the Krušné hory/Erzgebirge Mts. batholith (Figure 1). The stock hosts the Ehrenfriedersdorf ore deposit, representing the most significant Sn-W ore deposit in this area. This ore deposit was mined from the 13th century until the year 1990. Since July 2019, the Ehrenfriedersdorf mining landscape makes a significant part of the UNESCO world heritage site, the Montanregion ore mountains. Fine- to medium-grained granites of the Sauberg granite stock are composed by quartz, albite ($An_{0.1–0.5}$), K-feldspar ($Or_{97–99}$, $Ab_{1–3}$), Li-mica and topaz. Both feldspars are partly enriched in phosphorus (up to 0.52 wt. % P_2O_5). Apatite, zircon and monazite are accessory phases. The Nb-Ta-Ti-bearing oxide minerals – Nb-Ta-rich rutile, Fe-columbite, W-ixiolite occur in accessory amounts in ore-bearing structures together with cassiterite and wolframite. The main ore-bearing structures are represented by mineralised vein structures and metasomatic stringer zones, which are the most significant. The latter are characterised by numerous parallel to sub-parallel E-W striking en-echelon sets of ore veins.

The Sauberg granite stock hosting the Nb-Ta mineralization is mostly formed by highly fractionated, highly peraluminous S-type granites (ASI = 1.2–1.4) with Nb/Ta ratio = 1.8–5.5 and depletion in CaO, MgO, Ba, Sr and high-field-strength elements. (Table 1, 2). The Nb-Ta-bearing rutile is the most common Nb and Ta carrier and occurs mostly as subhedral inclusions in Li-mica flakes. It has very low Mn/(Mn + Fe) ratio (0.0–0.01) and low Ta/(Ta + Nb) ratio (0.04–0.25) (Table 3). Columbite-group minerals are represented by columbite-(Fe) with a Mn/(Mn + Fe) ratio varying from 0.11 to 0.14 and with relatively low Ta/(Ta + Nb) values (0.08–0.26) (Table 4). The rare, W-ixiolite was observed as needle-like subhedral crystals and/or as inclusions in needle-like aggregates of wolframite. The W-ixiolite is Fe-rich with relatively low Mn/(Mn + Fe) and Ta/(Ta + Nb) values of 0.11–0.13 and 0.07–0.25, respectively (Table 5).



(01-41 Aue)

Oxidické minerály niobu a tantalu jsou významnými akcesorickými minerály topazových granitů a příbuzných horninových typů (alkalicko-živcové granity, greiseny, pegmatity). Nejhojnějšími minerály této skupiny jsou Nb-rutily a minerály skupiny kolumbit-tantalit. Z krušnohorského rudního regionu byly výskyty niob-tantalových minerálů a jejich podrobnější charakteristika v minulosti popsané z cínovecké granitové kupole Johanem a Johanovou (1994), Breiterem et al. (2007) z granitového pně Podlesí, Reném a Škodou (2011) z rudního ložiska Krásno – Horní Slavkov ve Slavkovském lese a Reném (2019) z rudního pně Geyersberg v Německu.

Oxidy Nb-Ta-Ti popisované v tomto článku jsou nedílnou součástí cíno-wolframové rudní mineralizace významného cíno-wolframového ložiska Ehrenfriedersdorf, která je prostorově a zčásti i geneticky vázaná na granity centrální části krušnohorského batolitu. Přestože detailnímu popisu tohoto rudního ložiska byla v minulosti věnovaná velká pozornost (Hösel et al. 1994), charakteristice doprovodné Nb-Ta mineralizace se tyto studie zcela vyhnuly, zejména proto, že v minulosti dostupné analytické metody neumožňovaly identifikaci těchto minerálů. Mimoto v minulosti používaná technologie zpracování kasiteritových a wolframitových koncentrátů možnost získávání niobu nebo tantalu z těchto koncentrátů zcela vylučovala. V návaznosti na aktuální vyhledávání výskytů a ložisek kritických nerostných surovin se v letech 2006–2008 uskutečnila v Sasku revize možných výskytů a ložisek niobu a tantalu

DOI 10.3140/zpravy.geol.2023.04

v rámci projektu ROHSA (Rohstoffe Sachsen). Pokud jde o ložiska cíno-wolframových rud s doprovodnou niob-tantalovou mineralizací, byla v rámci této revize největší pozornost věnovaná ložisku Pöhla-Tellerhäuser. Celkové prognózní zásoby niobu a tantalu v rudních výskytech a ložiscích Saska byly odhadnuty ve výši 6890 tun niobu a 1000 tun tantalu (Lehmann 2010).

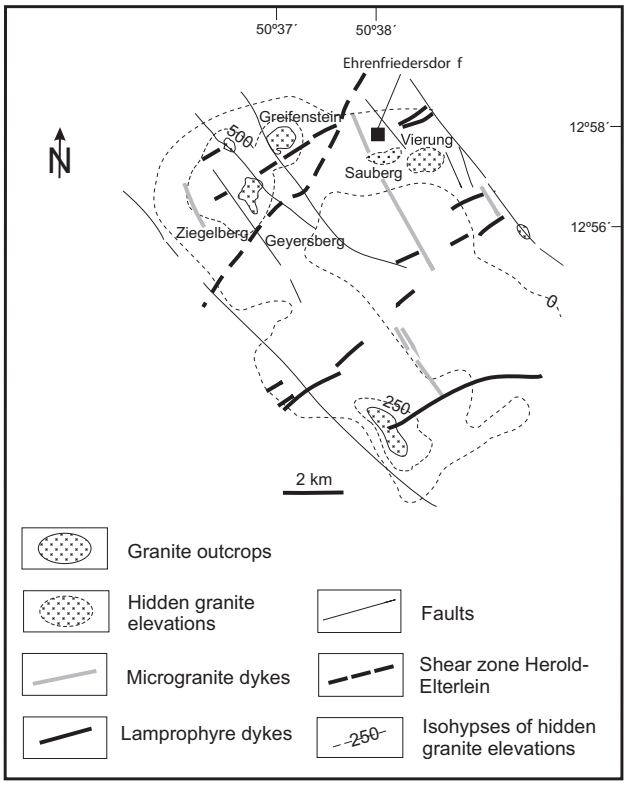
Geologická pozice

Variské granitoidy v oblasti Krušných hor a Slavkovského lesa tvoří diskontinuitní sv.-jz. pásmo jednotlivých granitových těles v délce cca 160 km, kopírující česko-německou státní hranici. Celková plocha těchto granitových těles je cca 6000 km^2 a granitoidy spolu s okolními metamorfovanými horninami jsou součástí jižního okraje saxothuringika na severozápadním okraji Českého masivu. Granitoidy krušnohorského batolitového komplexu intrudovaly v průběhu pozdního karbonu a raného permu do metamorfovaných a zvrásněných horninových komplexů tvořených proterozoickými pararulami, pozdně proterozoickými a kambrickými svory a fylity a ordovickými kvarcity (Hösel et al. 1994).

Krušnohorský batolit je tvořen třemi samostatnými plutony (západní, centrální a východní pluton). Jedná se o relativně mělce uložená intruzivní tělesa, která intrudovala do hloubky cca 6–10 km pod povrchem, přičemž jejich maximální mocnost je odhadována na základě detailních geofyzikálních výzkumů na 10–13 km (Römer et al. 2007). Všechny tyto granitoidy byly díky detailnímu mineralogicko-geochemického výzkumu rozděleny do několika samostatných jednotek. Dnes je nejčastěji používaná klasifikace těchto granitoidů rozděluje především na pozdně kolizní a postkolizní granity (Förster – Römer 2010). Pozdně kolizní granity jsou na základě této klasifikace rozdělovány do tří skupin – fluorem chudé biotitické granity, fluorem chudé dvojslídné granity a fluorem bohaté lithné granity. Postkolizní granity jsou následně rozdělované na fluorem bohaté lithné granity a biotitické granity se středními koncentracemi fluoru.

Střední část krušnohorského batolitu, v němž se nachází cíno-wolframové ložisko Ehrenfriedersdorf, je tvořeno relativně malými granitoidními tělesy (Vierung, Sauberg, Geyersberg, Ziegelberg, Greifenstein), které se vyskytují v blízkém okolí starých hornických měst Ehrenfriedersdorf a Geyer. Intruze jednotlivých granitových pňů střední části krušnohorského batolitu byla kontrolována především Geyer-Elterlein-Herold střižnou zónou směru SZ–JV a větším počtem zlomů směru SV–JZ (Geyer-Schönfeld, Franzenhöhe-Wilischthal a Wiesenbaden). Vznik těchto zlomových systémů byl současně doprovázen intruzemi žil mikrogranitů, aplitů a lamprofyrů. Podpovrchová morfologie jednotlivých granitových těles byla identifikovaná na základě velkého počtu průzkumných vrtů a následně interpretovaná s využitím regionální gravimetrie (Hoth et al. 1991; obr. 1).

Cíno-wolframové ložisko Ehrenfriedersdorf je vázané na podpovrchové granitové pně Sauberg a Vierung, které



Obr. 1. Geologická mapa centrální části krušnohorského batolitu (upraveno podle Hotha et al. 1991).
Fig. 1. Geological map of the central part of the Erzgebirge Mts. batholith (modified after Hoth et al. 1991).

se vyskytují cca jeden kilometr na jihovýchod od starého hornického sídla Ehrenfriedersdorf. Nejvýznamnější rudní struktury jsou vázané na granitový peň Sauberg. Cíno-wolframové rudy jsou koncentrované v metasomatických rudních tělesech žilníkového typu, rudních žilách, greisenových žilách a tělesech masivních greisenů. Nejvýznamnější koncentrace rudních minerálů se vyskytovaly v rudních tělesech žilníkového typu (pův. německy „trümer“), které jsou tvořené velkým množstvím paralelních nebo subparalelních žil a žilek východozápadního směru. Žilníková tělesa byla starší než intruze lithných granitů. Mocnost jednotlivých žilek v žilníkových tělesech je 1–50 milimetrů. Celková mocnost žilníkových zón zastižených v okolí granitového pně Sauberg je 2–8 metrů, výjimečně až 40 m. Ekonomicky těžitelná mocnost žilníkových těles byla obvykle 5–6 m. Obsah cínu v nejbohatších žilníkových zónách byl 0,16–0,32 hm. % Sn. Rudní žíly zastižené v okolí granitového pně Sauberg představovaly spojení žilníkových zón a klasických hydrotermálních žil. Žilníkové zóny obsahovaly několik milimetrů až centimetrů mocné rudní žilky a několik decimetrů mocné, převážně křemenné rudní žíly, které byly mladší než granitové pně. Relativně méně ekonomicky významné byly greisenové žíly, které byly různých směrů a sklonů (V–Z, VSV–ZJZ, S–J až SSZ–JJV, SV–JZ a SZ–JV). Greisenové žíly se vyskytovaly převážně v bezprostředním okolí granitových pňů a mocnost většiny těchto žil byla menší než 10 cm, přičemž mocnosti větší než jeden metr dosahovalo pouze 1,5 % těchto žil.

Nejvyšší koncentrace cínu (0,4–0,6 hm. % Sn) byly nalezeny ve svrchní části greisenového tělesa. Ve vrcholové oblasti granitového pně Sauberg se vyskytovaly masivní slídnaté a topaz-slídnaté greiseny, které obsahovaly zejména kasiterit a arzenopyrit. Vrcholová část granitového pně Sauberg byla přístupná na úrovni 3. patra, v hloubce 440 m pod zemským povrchem. Nejvyšší obsahy cínu ve vrcholové partii greisenového tělesa byly 0,4–0,6 hm. % Sn, kdežto v ostatních částech greisenového tělesa byl průměrný obsah cínu pouze 0,2 hm. % Sn (Hösel et al. 1994).

Rudní ložisko Ehrenfriedersdorf bylo těženo od třináctého století až do roku 1990. Nejvýznamnější těžební období jsou spojována s léty 1396–1570, 1650–1900 a 1949–1990. V průběhu posledního období těžby bylo vytěženo 9,7 milionů tun cíno-wolframových rud, které obsahovaly 0,14–0,21 hm. % Sn (Hösel et al. 1994). Po ukončení těžby byla hlavní důlní díla do úrovně cca 120 metrů pod povrchem převedena do mokré konzervace a haldy hlušiny byly rekultivovány. Pro zájemce o hornická díla byly zpřístupněny důlní chodby v úrovni 100 m pod povrchem a mineralogické muzeum společně s brusírnou kamenů. Od června roku 2019 je oblast ložiska Ehrenfriedersdorf součástí hornického regionu Erzgebirge/Krušnohoří jako památka zapsaná na seznam světového dědictví UNESCO.

Analytické metody

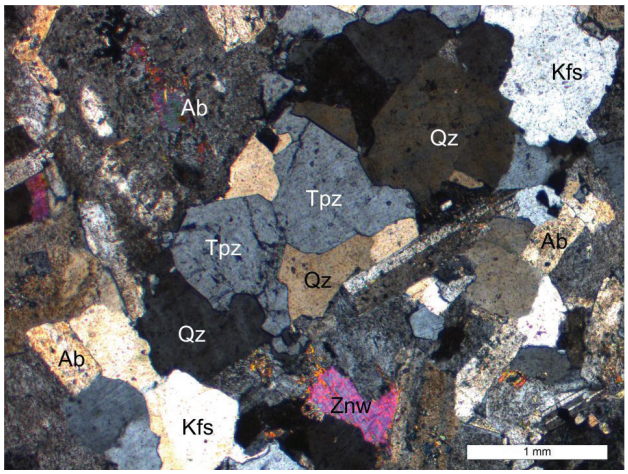
Representativní vzorky granitů z granitového pně Sauberg pro silikátové analýzy a analýzy stopových prvků byly odebrány ve 3. patře ložiska Ehrenfriedersdorf v září 1971 v průběhu exkurze organizované ve spolupráci s pracovníky technické university/báňské akademie Freiberg. Silikátové analýzy byly zhotoveny jednak v laboratoři DIAMO ve Stráži pod Ralskem, jednak v chemické laboratoři technické univerzity Freiberg s využitím rentgen-fluorescenční spektrometrie. Analýzy stopových prvků byly provedeny jednak v laboratoři Actlabs, Ancaster v Kanadě, jednak v laboratoři GFZ Potsdam v Německu. V obou případech byla použita metoda ICP MS.

Pro zjištění chemického složení vybraných minerálů (Nb-rutil, kolumbit, ixiolit) byla využita metoda vlnově disperzní spektroskopie na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 v laboratoři přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně. Analytické podmínky pro analýzu uvedených minerálů byly: Urychlovací napětí bylo 15 kV, proud 20 nA, doba načítání píku 10–60 sekund pro každý prvek. Jako standardy byly použity Al – almandin, Ba – baryt, Ca – andradit, F – apatit, Fe – andradit, K – sanidin, Mg – olivín, Mn – spessartin, Na – albit, Nb – kolumbit, P – apatit, Rb – leucit, Sc – syntetický $ScVO_4$, Si – sanidin, Sn – SnO_2, Sr – $SrSO_4$, Ta – syntetický Ta_2O_5, Ti – TiO_2, W – kovový wolfram, Y – syntetický YAG, Zr – zirkon. Surová data byla upravena matrixovou korekcí PAP (Pouchou – Pichoir 1985). Poměr Fe^{2+}/Fe^{3+} byl vypočítán na základě stechiometrie.

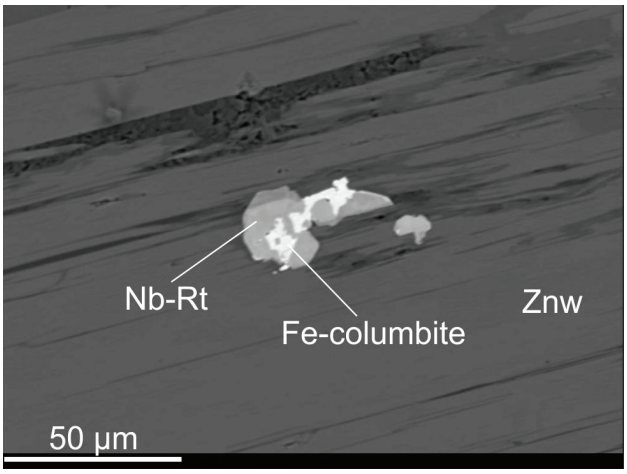
Výsledky

Petrologie

Nejvýznamnější varieta granitů granitového pně Sauberg je tvořená fluorem bohatými, lithnými, středně zrnitými až jemnozrnnými granity, které obsahují zvýšené koncentrace P_2O_5 (0,51–0,67 hm. % P_2O_5). Granity obsahují křemen (34–35 obj. %), albit ($An_{0,1-0.5}$), (22–36 obj. %), draselný živec (Or_{97-99}, Ab_{1-3}), lithnou slídu (4–9 obj. %) a topaz (1–3 obj. %) (obr. 2). Akcesorické minerály jsou zastoupené apatitem, zirkonem, monazitem, kolumbitem, Nb-rutilem, kasiteritem, W-ixiolitem a wolframitem. Oba živce obsahují zvýšené koncentrace fosforu (až 0,52 hm. % P_2O_5).



Obr. 2. Mikrofotografie středně zrnitého lithného granitu z pně Sauberg, Ehrenfriedersdorf, zkřížené nikoly. Ab – albit, Kfs – draselný živec, Qz – křemen, Tpz – topaz, Znw – cinvaldit.
Fig. 2. Microphotograph of medium-grained Li-mica granite from the Sauberg stock, Ehrenfriedersdorf, crossed polarized light. Ab – albite, Kfs – K-feldspar, Qz – quartz, Tpz – topas, Znw – zinnwaldite.



Obr. 3. Inkluze kolumbitu a Nb-rutilu v lithné slídě (cinvalditu); BSE. Nb-Rt – niobový rutil, Znw – cinvaldit.
Fig. 3. Inclusion of columbite and Nb-rutile in lithium mica; BSE. Nb-Rt – Nb-rutile, Znw – zinnwaldite.

Tabulka 1. Silikátové analýzy granitů z granitového pně Sauberg, Ehrenfriedersdorf
Table 1. Whole-rock analyses of granites from the Sauberg granite stock, Ehrenfriedersdorf

sample	ED-612	Re-956
rock type wt. %	medium grained granite	medium grained granite
SiO_2	74.20	73.24
TiO_2	0.04	0.03
Al_2O_3	14.60	14.95
Fe_2O_3	0.00	0.02
FeO	1.35	0.96
MnO	0.03	0.03
MgO	0.08	0.05
CaO	0.68	0.53
Na_2O	3.74	3.47
K_2O	3.76	4.74
P_2O_5	0.51	0.41
F	n.d.	0.88
LOI	0.85	0.90
total	99.84	100.25
ASI	1.27	1.27

LOI – loss on ignition, ASI – aluminium saturation index

Tabulka 2. Chemické analýzy stopových prvků granitů granitového pně Sauberg, Ehrenfriedersdorf
Table 2. Chemical analyses of trace elements from granites of the Sauberg granite stock, Ehrenfriedersdorf

sample	ED–611	ED–612	Re–956
rock type ppm	medium grained granite	medium grained granite	medium grained granite
Rb	1110	1580	1170
Ba	n. d.	10	20
Sr	21	77	25
Nb	34	32	22
Zr	30	40	28
Y	8	5	8
U	33	33	20
Th	8	7	7
La	1.6	1.4	1.9
Ce	4.7	3.9	4.9
Pr	0.6	0.5	0.6
Nd	2.0	1.6	2.3
Sm	1.0	0.8	0.9
Eu	0.05	0.01	0.02
Gd	0.9	0.8	1.00
Tb	0.3	0.2	0.3
Dy	1.5	1.3	1.7
Ho	0.2	0.2	0.2
Er	0.5	0.5	0.5
Tm	0.1	0.1	0.1
Yb	0.5	0.4	0.4
Lu	0.07	0.05	0.05
La_N/Yb_N	2.16	2.36	3.03
Eu/Eu^*	0.16	0.02	0.08

La_N/Yb_N – ratio of chondrite-normalized La and Yb, Eu/Eu^* – $Eu_N/\sqrt{[(Sm_N) \times (Gd_N)]}$

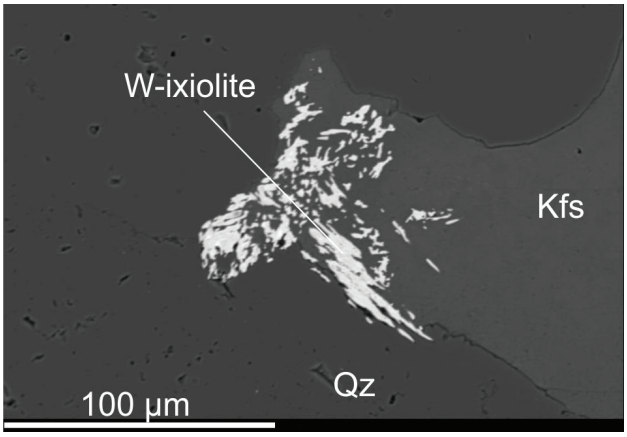
Geochemie

Středně zrnité lithné granity jsou peraluminní granity S-typu, jejichž hodnoty aluminiového saturačního indexu se pohybují v rozmezí 1,2–1,4 (tab. 1). Ve srovnání s klasickými granity S-typu (Chappell – Hine 2006) jsou analyzované granity z pně Sauberg obohacené nekompatibilními prvky, jako jsou Rb (1210–1950 ppm), Cs (44–126 ppm), Sn (21–121 ppm), Nb (22–80 ppm), Ta (12–19 ppm) a W (14–16 ppm). Naproti tomu jsou ochuzené o Mg (0,05–0,17 hm. % MgO), Ca (0,27–0,72 hm. % CaO), Sr (21–77 ppm), Ba (10–38 ppm) a Zr (26–49 ppm) (tab. 1, 2).

Mineralogie asociace Ti-Nb-Ta oxidů

Nb-rutil

Niobem bohaté rutily jsou nejhojnějšími nositeli niobu a tantalu v analyzovaných granitech pně Sauberg. Nb-rutily tvoří obvykle hypidiomorfně omezené inkluze v lithných slídách (obr. 3). Analyzovaná rutilová zrna obsahují nižší až střední koncentrace Nb (3,7–17,1 hm. % Nb_2O_5) a Ta (0,3–9,5 hm. % Ta_2O_5) (tab. 3). Analyzované rutily obsahují rovněž příměs cínu a wolframu (0,2–3,2 hm. % SnO_2, 0,1–2,3 hm. % WO_3). Jejich obsah železa je výrazně variabilní (2,0–7,4 hm. % FeO), obsahy Mn jsou velmi nízké (0,0–0,02 hm. % MnO). Hodnoty poměru Mn/(Mn + Fe) jsou tudíž nízké (0,0–0,01) a hodnoty poměru Ta/(Ta + Nb) se pohybují v rozmezí 0,04–0,25.



Obr. 4. W-ixiolit v lithném granitu, granitový peň Sauberg, Ehrenfriedersdorf; BSE. Kfs –draselný živec, Qz – křemen.
Fig. 4. W-ixiolite in Li-mica granite, Sauberg granite stock, Ehrenfriedersdorf; BSE. Kfs – K-feldspar, Qz – quartz.

Kolumbit

Minerály skupiny kolumbit-tantalit v analyzovaných granitech pně Sauberg tvoří obvykle idiomorfní až hypidiomorfní zrna, někdy srůstající se zrny Nb-rutilu (obr. 3). Analyzované kolumbity jsou reprezentovány kolumbitem-(Fe), jehož hodnoty poměru Mn/(Mn + Fe) kolísají v rozmezí 0,11–0,15. Analyzované kolumbity dosahují významně nízkých hodnot poměru Ta/(Ta + Nb) = 0,08–0,26 (tab. 4).

W-ixiolit

Jako W-ixiolit jsou uvažovány minerály svým složením blízké kolumbitu, které obsahují významné koncentrace

Tabulka 3 Chemické analýzy Nb-rutilu
Table 3. Chemical analyses of Nb-rutile

	956-17	956-18	956-23	956-25	956-33	956-34
WO_3	1.05	0.56	0.10	1.63	2.29	0.14
Ta_2O_5	2.22	0.27	9.47	2.98	2.20	7.81
Nb_2O_5	9.52	3.71	17.12	6.56	8.42	10.52
TiO_2	78.77	91.13	66.01	84.25	82.38	74.08
SiO_2	0.39	0.11	0.01	0.06	0.05	0.03
ZrO_2	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO_2	3.24	0.55	1.55	0.27	0.21	1.02
Al_2O_3	0.86	0.08	0.10	0.11	0.13	0.08
Y_2O_3	0.02	0.00	0.07	0.00	0.01	0.02
Sc_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
*Fe_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	5.02	1.99	7.35	3.85	3.66	5.73
MnO	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01
MgO	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
CaO	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01
total	101.15	98.46	101.79	99.77	99.35	99.45
per 4 O						
W	0.008	0,004	0.001	0.012	0.017	0.001
Ta	0.017	0,002	0.077	0.023	0.017	0.062
Nb	0.121	0,046	0.231	0.083	0.108	0.140
Ti	1.660	1,889	1.484	1.781	1.762	1.639
Si	0.011	0,003	0.000	0.002	0.001	0.001
Sn	0.036	0,006	0.018	0.003	0.002	0.012
$Fe^{3+}B$	0.000	0,000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr	0.001	0,000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.028	0,003	0.004	0.004	0.004	0.003
Y	0.000	0,000	0.001	0.000	0.000	0.000
Sc	0.000	0,000	0.000	0.000	0.000	0.000
$Fe^{3+}A$	0.000	0,000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe^{2+}	0.118	0,046	0.184	0.091	0.087	0.141
Mn	0.000	0,000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0,000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0,000	0.000	0.001	0.000	0.000
total	2.000	2,000	2.000	2.000	2.000	2.000
Mn/(Fe + Mn)	0.004	0,010	0.000	0.003	0.000	0.002
Ta/(Nb + Ta)	0.123	0,042	0.250	0.215	0.136	0.309
Nb + Ta	0.138	0,048	0.308	0.106	0.125	0.202
Sn + Zr + Ti	1.697	1,895	1.502	1.784	1.765	1.651
Fe + Mn + Sc	0.118	0,046	0.184	0.091	0.087	0.141

Tab. 4 Chemické analýzy kolumbitu
Tab. 4 Chemical analyses of columbite

	956-24	956-26	956-31
WO_3	5.47	6.26	7.56
Ta_2O_5	8.51	9.06	25.69
Nb_2O_5	57.00	59.02	43.30
TiO_2	7.01	4.32	1.37
SiO_2	0.01	0.00	0.00
ZrO_2	0.27	0.38	0.17
SnO_2	1.88	0.94	0.65
Al_2O_3	0.01	0.01	0.00
Y_2O_3	0.13	0.15	0.10
Sc_2O_3	0.20	0.29	0.30
$*Fe_2O_3$	1.51	1.09	0.48
FeO	15.93	15.93	15.88
MnO	2.03	2.74	2.01
MgO	0.01	0.00	0.00
CaO	0.01	0.01	0.01
total	99.98	100.20	97.52
per 6 O			
W	0.082	0.095	0.129
Ta	0.133	0.144	0.460
Nb	1.483	1.557	1.289
Ti	0.303	0.190	0.068
Si	0.001	0.000	0.000
Sn	0.043	0.022	0.017
$Fe^{3+}B$	0.000	0.000	0.009
Zr	0.008	0.011	0.005
Al	0.001	0.001	0.000
Y	0.004	0.005	0.004
Sc	0.010	0.015	0.017
$Fe^{3+}A$	0.065	0.048	0.015
Fe^{2+}	0.767	0.778	0.883
Mn	0.099	0.135	0.112
Mg	0.001	0.000	0.000
Ca	0,001	0.001	0.001
total	3.000	3.000	3.009
Mn/(Fe + Mn)	0.114	0,148	0.113
Ta/(Nb + Ta)	0.082	0,085	0.263
Nb + Ta	1.616	1,701	1.749
Sn + Zr + Ti	0.354	0,222	0.090
Fe + Mn + Sc	0.941	0,976	1.027

Tab. 5 Chemické analýzy W-ixiolitu
Tab. 5 Chemical analyses of W-ixiolite

	956-21	956-22	956-30
WO_3	21.04	32.76	21.85
Ta_2O_5	17.96	11.56	5.18
Nb_2O_5	37.23	21.28	45.18
TiO_2	1.31	0.59	2.51
ZrO_2	0.37	0.61	0.53
SnO_2	0.63	0.54	1.61
Al_2O_3	0.02	0.07	0.00
Sc_2O_3	0.26	0.16	0.68
$*Fe_2O_3$	1.55	2.83	2.10
FeO	15.46	14.74	16.42
MnO	2.57	2.15	2.50
MgO	0.02	0.00	0.00
CaO	0.01	0.01	0.01
total	98.43	87.41	98.57
per 2 O			
W	0.121	0.219	0.117
Ta	0.108	0.081	0.029
Nb	0.373	0.248	0.423
Ti	0.022	0.011	0.039
Sn	0.006	0.006	0.013
Fe	0.028	0.064	0.036
Zr	0.004	0.008	0.005
Al	0.001	0.002	0.000
Sc	0.005	0.004	0.012
Fe^{3+}	0.000	0.000	0.000
Fe^{2+}	0.312	0.372	0.317
Mn	0.048	0.047	0.044
Mg	0.001	0.000	0.000
Ca	0,000	0.000	0.000
total	1.028	1.064	1.036
Mn/(Fe + Mn)	0.134	0.112	0.121
Ta/(Nb + Ta)	0.225	0.246	0.065
Nb + Ta	0.481	0.329	0.452
Sn + Zr + Ti	0.031	0.025	0.058
Fe + Mn + Sc	0.365	0.423	0.373

wolframu. Strukturně krystalografická data, která by potvrdila příslušnost analyzovaného minerálu do skupiny ixiolitu, bohužel chybí. W-ixiolit tvoří v analyzovaném granitu agregáty jehlicovitých zrn (obr. 4). Pro analyzované ixiolity jsou charakteristické vyšší koncentrace Fe (14,7–16,4 hm. % FeO), nízký poměr Mn/(Mn + Fe) 0,11–0,13 a rovněž nízký poměr Ta/(Ta + Nb) 0,07–0,25 (tab. 5).

Diskuse

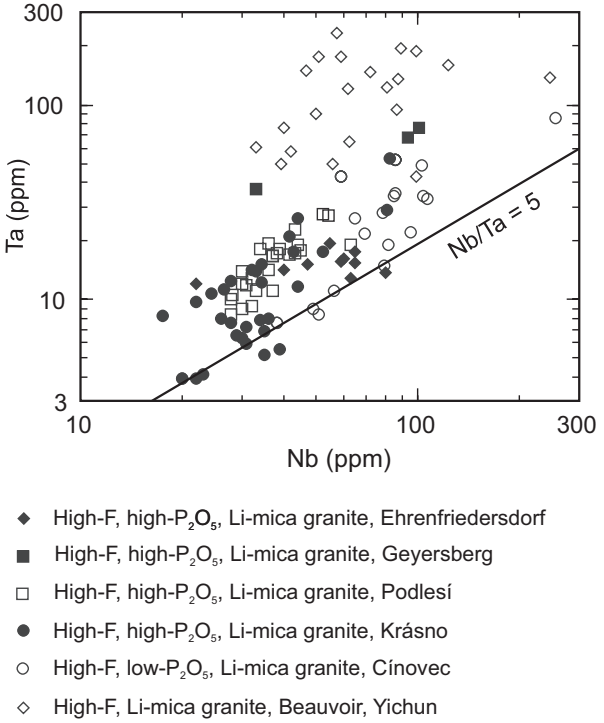
Lithné granity z granitového pně Sauberg na ložisku Sn-W rud Ehrenfriedersdorf jsou svým složením podobné fluorem bohatým, lithným granitům granitového pně Podlesí (Breiter 2002) a lithným granitům z ložiska Sn-W rud Krásno – Horní Slavkov (René – Škoda 2011).

Niob a tantal vykazují v průběhu frakcionace granitového magmatu podobné vlastnosti. Oba prvky se v průběhu této frakcionace chovají jako typicky nekompatibilní prvky a jsou pro ně typické vyšší koncentrace ve výrazně frakcionovaných, obvykle fluorem bohatých, lithných granitech. V průběhu magmatické frakcionace dochází k nabohacení tantalem, a tudíž k výraznému poklesu poměru Nb/Ta v granitové tavenině (Green 1995, Linnen – Keppler 1997, Dostál – Chatterjee 2000). Postupná frakcionace Nb a Ta, doprovázená poklesem poměru Nb/Ta je provázena současnými hydrotermálními alteracemi těchto granitů (muskovitizace, greisenizace). Pro peraluminní granity, které vykazují současně významné hydrotermální alterace, jsou typické hodnoty poměru Nb/Ta < 5. Poměr Nb/Ta = 5 představuje významné rozhraní, umožňující odlišení mineralizovaných peraluminních granitů od granitů neobsahujících Nb-Ta mineralizaci (Ballouard et al. 2016) (obr. 5). Obohacení granitů o Ta spolu s nízkým poměrem Nb/Ta bylo v minulosti nalezeno v granitovém pni Beauvoir (Francie) (Raimbault et al. 1995), v granitoidním komplexu Yichun v Číně (Huang et al. 2002) a v komplexu Limu v Číně (Zhu et al. 2001). Ve srovnání s výše uvedenými výskyty vykazují lithné granity z ložisek Sn-W rud Ehrenfriedersdorf (Nb/Ta = 2,8–4,2), Geyersberg, Krásno – Horní Slavkov, Cínovec a z granitového pně Podlesí (René 2019, René – Škoda 2011, Breiter et al. 2017, Breiter 2002) vyšší hodnoty poměru Nb/Ta, a tudíž nižší frakcionaci granitové taveniny.

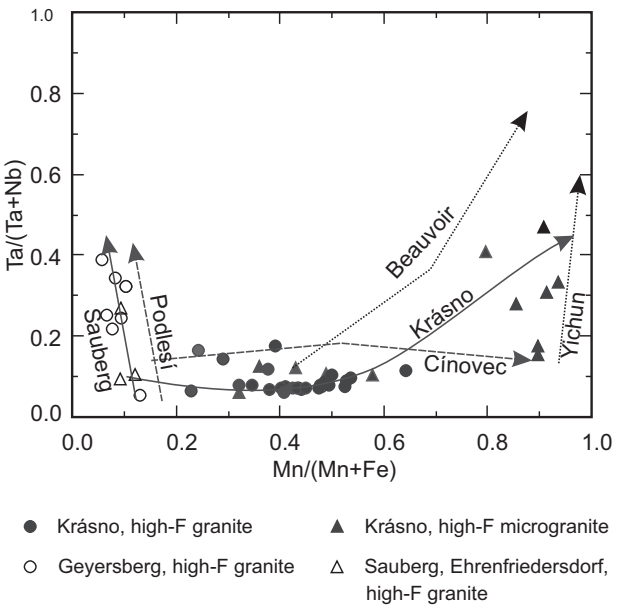
Minerály skupiny kolumbit-tantalit a Nb-rutil jsou významnými akcesorickými minerály frakcionovaných granitoidů. Přítomnost Nb a Ta v rutilu je obvykle interpretovaná jako indikátor pevného roztoku TiO_2 a (Fe, Mn) (Nb, Ta)$_2O_6$ (Černý – Ercit 1985). Rozpustnost rutilu v magmatu je výrazně ovlivněna složením granitové taveniny. Hodnoty této rozpustnosti jsou však velmi nízké (Ryerson – Watson 1987, Keppler 1993).

Ve všech těchto velmi frakcionovaných granitech jsou Nb a Ta převážně vázané na Nb-rutily, méně často na minerály skupiny kolumbit-tantalit (Johan – Johanová 1994, Breiter et al. 2002, 2007, 2017). Hodnoty poměru Ta/(Ta + Nb) v Nb-rutilu z Sn-W ložisek Ehrenfriedersdorf, Geyersberg (René 2019) a z granitového pně Podlesí (Breiter et al. 2002) jsou relativně nízké (0,03–0,25). V Nb-rutilu z lithných granitů ložiska Krásno – Horní Slavkov je hodnota tohoto poměru vyšší (0,03–0,74) (René – Škoda 2011).

Pro Nb-rutily z ložisek Sn-W rud Ehrenfriedersdorf a Geyersberg (René 2019) a z granitového pně Podlesí (Breiter et al. 2007) jsou charakteristické nízké hodnoty poměru Mn/(Mn + Fe) v rozmezí 0,0–0,01. V Nb-rutilech z ložiska Krásno – Horní Slavkov je hodnota tohoto poměru vyšší (až 0,03) (René – Škoda 2011). Pro minerály skupiny kolumbit-tantalit z ložisek Sn-W rud Ehrenfriedersdorf a Geyersberg (René 2019) a z granitového pně Podlesí (Breiter et al. 2007) jsou charakteristické relativně nízké hodnoty poměru Mn/(Mn + Fe) – 0,07–0,20 (obr. 6). Kolumbity z ložisek Sn-W rud Krásno – Horní Slavkov (René – Škoda 2011) a Cínovec (Johan – Johanová 1994, Breiter et al. 2017) vykazují vyšší hodnoty tohoto poměru (0,15–0,90). Podobně velká variabilita tohoto poměru byla nalezena v kolumbitech z frakcionovaných granitů, vyskytujících se v Cornwallu (Velká Británie) a v Beauvoiru (Francie) (Belkasmi et al. 2000, Scott et al. 1998). Nejvyšší



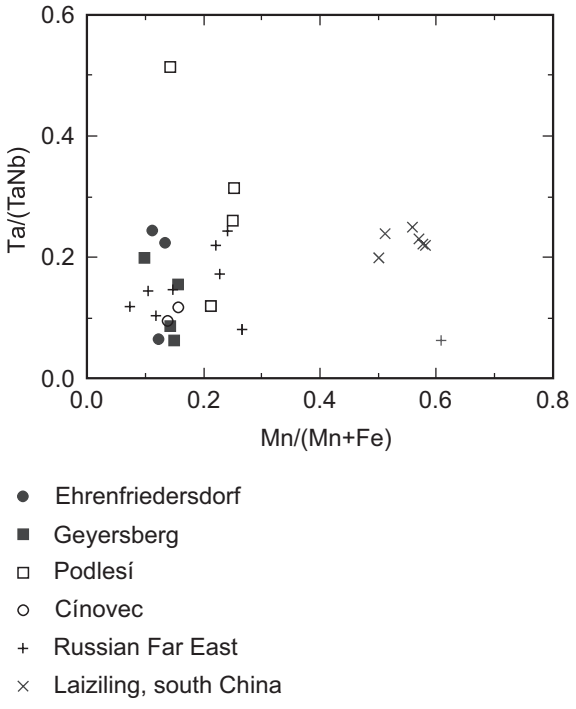
Obr. 5. Distribuce tantalu a niobu v lithných granitech.
Fig. 5. Distribution of tantalum and niobium in Li-mica granites.



Obr. 6. Poměry Ta/(Ta + Nb) a Mn/(Mn + Fe) v minerálech skupiny kolumbit-tantalit z fluorem bohatých, lithných granitů a příbuzných hornin.
Fig. 6. Ta/(Ta + Nb) versus Mn/(Mn + Fe) compositional plot for columbite-tantalite group minerals from high-F, Li-mica granites and related rocks.

hodnoty poměru Mn/(Mn + Fe) byly nalezeny v kolumbitu z granitového pně Yichun v Číně (Huang et al. 2002) (obr. 6). Zvyšování hodnoty poměru Mn/(Mn + Fe) v kolumbitu je spojováno s frakcionační krystalizací mineralizovaných granitů (Belkasmi et al. 2000, Linnen – Cuney 2005).

Pro W-ixiolit, který byl nalezen jako vzácný minerál v lithných granitech granitového pně Sauberg, je charakteristická nízká hodnota poměru Mn/(Mn + Fe) = 0,11–0,13. Podobný W-ixiolit byl rovněž nalezen jako relativně vzácná minerální fáze ve fluorem bohatých, lithných granitech Sn-W rudního ložiska Krásno – Horní Slavkov (René – Škoda 2011), v obdobných granitech z granitového pně Podlesí (Breiter et al. 2007) a ve fluorem bohatých, lithných granitech z ložiska Sn-W rud Cínovec (Johan – Johanová 1994). W-ixiolity z rudního ložiska Krásno – Horní Slavkov, z granitového pně Podlesí a z Sn-W ložiska Cínovec obsahují vyšší poměr Mn/(Mn + Fe) – 0,14–0,37. Poměr Ta/(Ta + Nb) v W-ixiolitu z granitů pně Sauberg na ložisku Sn-W rud Ehrenfriedersdorf je relativně nízký (0,07–0,25), kdežto hodnota tohoto poměru ve W-ixiolitech z granitového pně Podlesí a z lithných granitů ložiska Sn-W rud Cínovec je vyšší (0,14–0,50). Výskyt W-ixiolitu byl rovněž popsán z podobných fluorem bohatých, lithných granitů ruského Dálného východu (Aleksejev – Marin 2015) a z granitového pně Laiziling v provincii Xianghualing (jižní Čína) (Xie et al. 2018). Pro většinu W-ixiolitů je charakteristický nízký poměr Mn/(Mn + Fe) – 0,10–0,23. Výrazně vyšší hodnoty tohoto poměru společně s relativně vyšším poměrem Ta(Ta + Nb) byly zjištěny ve W-ixiolitu z granitového pně Laiziling v jižní Číně (Xie et al. 2018) (obr. 7).



Obr. 7. Diagram poměru Ta/(Ta + Nb) a Mn/(Mn + Fe) ve W-ixiolitu.
Fig. 7. Ta/(Ta + Nb) versus Mn/(Mn + Fe) compositional plot for W-ixiolite.

Závěr

Nb-rutil, kolumbit-(Fe) a W-ixiolit jsou významnými akcesorickými minerály ve fluorem bohatých, lithných granitech z ložiska Sn-W rud Ehrenfriedersdorf. Analyzované granity z granitového pně Sauberg tohoto rudního ložiska reprezentují frakcionované granity S-typu (ASI 1,2–1,4) s vyššími koncentracemi niobu (22–80 ppm Nb), tantalu (12–19 ppm Ta) a nízkým poměrem Nb/Ta (2,8–4,2). Pro Nb-rutil z granitového pně Sauberg je typický nízký poměr Mn/(Mn + Fe) (0–0,01) a rovněž nízký poměr Ta/(Ta + Nb) (0,04–0,25). Kolumbit je reprezentovaný kolumbitem-(Fe) s poměrem Mn/(Mn + Fe) 0,11–0,15 a poměrem Ta/(Ta + Nb) 0,08–0,26. Pro vzácně se vyskytující W-ixiolit, tvořící jehlicovité agregáty, jsou typické relativně nízké hodnoty poměru Mn/(Mn + Fe) – 0,11–0,13 a rovněž nízké hodnoty poměru Ta/(Ta + Nb) – 0,07–0,25.

Poděkování. Tato práce vznikla díky podpoře dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace RVO 67985891 a projektu MŠMT ME364. Velký dík patří Šárce Benedové za technickou podporu při analýze Nb-Ta minerálů na mikrosondě. Autor děkuje recenzentům M. Rackovi a P. Rojíkovi, kteří svými připomínkami pomohli zlepšit kvalitu původního rukopisu.

Literatura

Aleksejev, V. I. – Marin, J. B. (2015): Accessory mineralization of rocks from Late Cretaceous intrusive series with Li–F granites in the Far East. – Geol. Ore Deposits 57, 537–551.

Ballouard, C. – Poujol, M. – Boulvajs, P. – Branquet, Y. – Tartèse, R. – Vigneresse, J. L. (2016): Nb-Ta fractionation in peraluminous granites. A marker of the magmatic-hydrothermal transition. – Geology 44, 231–234.

Belkasmi, M. – Cuney. 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. – Miner. Mag. 64, 507–523.

Breiter, K. (2002): From explosive breccia to unidirectional solidification textures: magmatic evolution of a phosphorus- and fluorine-rich granite system (Podlesí, Krušné hory Mts., Czech Republic. – Bull. Czech geol. Surv. 77, 67–92.

Breiter, K. – Korbelová, Z. – Chládek, Š. – Uher, P. – Knésl, I. – Rambousek, P. – Honig, S. – Šešulka, V. (2017): Diversity of Ti-Sn-W-Nb-Ta oxide minerals in the classic granite related magmatic-hydrothermal Cínovec/Zinnwald Sn-W-Li deposit (Czech Republic). – Eur. J. Miner. 29, 727–738.

Breiter, K. – Škoda, R. – Uher, P. (2007): Nb-Ta-Ti-W-Sn--oxide minerals as indicators of a peraluminous P-and F-rich granitic system evolution: Podlesí, Czech Republic. – Miner. Petrol. 91, 225–248.

Černý, P. – Ercit, T. S. (1985): Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta rare-element granitic pegmatites. – Bull. Minéral. 108, 499–532.

Dostál, J. – Chatterjee, A. K. (2000): Contrasting behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada). – Chem. Geol. 163, 207–218.

Förster, H. J. – Römer, R. L. (2010): Carboniferous magmatism. In: Linnemann, U. – Römer, R. L., ed.: Pre-Mesozoic geology of Saxo-Thuringian – From the Cadomian active margin to the Variscan orogen, 287–308. – Schweizerbart.

Green, T. H. (1995): Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crustal-mantle system. – Chem. Geol. 120, 347–359.

Hösel, G. – Hoth, K. – Jung, D. – Leonhardt, D. – Mann, M. – Meyer, H. – Tägl, U. (1994): Das Zinnerz-Lagerstättengebiet Ehrenfriedersdorf/Erzgebirge. Bergbau in Sachsen 1. – 118 str. Landesamt für Umwelt und Geologie. Freiberg.

Hoth, K. – Ossenkopf, W. – Hösel, G. – Leonhardt, D. – Zernke, B. – Eisenschmidt, H. – Kühne, R. (1991): Die Granite im Westteil des Mittelerzgebirgischen Teilplutons und ihr Rahmen. – Geoprofil 3, 3–13.

Huang, X. L. – Wang, R. Ch. – Chen, X. M. – Hu, H. – Liu, Ch. S. (2002): Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi province, South China. – Can. Miner. 40, 1047–1068.

Chappell, B. W. – Hine, R. (2006): The Cornubian batholith: an example of magmatic fractionation on a crustal scale. – Res. Geol. 56, 203–244.

Johan, Z. – Johanová V. (1994): Accessory minerals of the Cínovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic. Part 1: Nb-Ta and Ti-bearing oxides. – Miner. Petrol. 83,113–150.

Keppler, H. (1993): Influence of fluorine on the enrichment of high-field-strench trace elements in granitic rocks. – Contrib. Miner. Petrol. 114, 479–488.

Lehmann, U. (2010): Reserves and resources of ores and fluorite/barite in Saxony. –World of Mining – Surf. Undergr. 62, 38–47.

Linnen, R. L. (1998): The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li + F: Constraints for mineralization in rare-metal granites and pegmatites. – Econ. Geol. 93, 1013–1025.

Linnen, R. L. – Cuney, M. (2005): Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. In: Linnen R. L. – Samson M., ed.: Rare-element geochemistry and mineral deposits. – Geol. Assoc. Can. Short Course Notes 17, 45–67.

Linnen, R. L. – Keppler, H. (1997): Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. – Contrib. Miner. Petrol. 128, 213–227.

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

Rambauilt, L. – Cuney, M. – Azencott, C. – Duthou, J. L. – Joron, J. L. (1995): Geochemical evidence for a multistage genesis of Ta-Sn-Li mineralization in the granite at Beauvoir, French Massif Central. – Econ. Geol. 90, 548–576.

René, M. (2019): Nb–Ta–Ti oxides in topaz granites of the Geyersberg granite stock (Erzgebirge Mts., Germany). – Minerals 9, 1–14.

René, M. – Škoda, R. (2011): Nb-Ta-Ti oxides fractionation in rare-metal granites: Krásno-Horní Slavkov ore district, Czech Republic. – Miner. Petrol. 103, 37–48.

Römer, R. L. –Thomas, R. – Stein, H. J. – Rhede, D. (2007): Dating multiply over printed Sn-mineralized granites – Examples from the Erzgebirge, Germany. – Miner. Deposita 42, 337–359.

Ryerson, F. J. – Watson, E. B. (1987): Rutile saturation in magmas: implications for Ti-Nb-Ta depletion in island-arc basalts. – Earth Planet. Sci. Lett. 86, 225–239.

Scott, P. W. – Pascoe, R. D. – Hart, F. W. (1998): Columbite-tantalite, rutile and other accessory minerals from the St. Austell topaz granite, Cornwall. – Proc. Ussher Soc. 9, 165–170.

Xie, L. – Wang, Z. – Wang, R. – Zhu, J. – Che. X. – Gao, J. – Zhao, X. (2018): Mineralogical constraints on the genesis of W-Nb-Ta mineralization in the Laiziling granite (Xianghualing district, south China). – Ore Geol. Rev. 95, 695–712.

Zhu, J. – Li, R. K. – Li, F. Ch. – Xiong, X. L. – Zhou, F. Y. – Huang, X. L. (2001): Topaz-albite granites and rare-metal mineralization in the Limu district, Guangxi province, southeast China. – Miner. Deposita 36, 393–405.