

## Anatas, brookit a rutil z pegmatitu u Bobrůvky, strážecké moldanubikum, Česká republika

### Anatase, brookite and rutile from pegmatite near Bobrůvka, Strážek Moldanubicum (Bohemian Massif, Czech Republic)

JURAJ MOZOLA<sup>1)\*</sup>, PETR GADAS<sup>1)</sup>, VLADIMÍR HRAZDIL<sup>2)</sup> A PAVLÍNA RADKOVÁ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ústav geologických věd, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno;  
\*e-mail: 382423@mail.muni.cz

<sup>2)</sup> Mineralogicko-petrografické oddělení, Moravské zemské muzeum, Zelný trh 6, 659 37 Brno

MOZOLA J, GADAS P, HRAZDIL V, RADKOVÁ P (2017) Anatase, brookit a rutil z pegmatitu u Bobrůvky, strážecké moldanubikum, Česká republika. Bull Mineral Petrolog 25(1): 3-11 ISSN 2570-7337

#### Abstract

Polymorphs of TiO<sub>2</sub> (anatase, brookite and rutile) with notable amount of minor elements were described from Bobrůvka - Houpek hillock (Strážek Moldanubicum, Czech Republic). Together with tourmaline and fluorapatite they occur in albite-muscovite pegmatite. This rock is characterized by simple texture as well as quite primitive mineral composition that points to close relationship to so called „smoky quartz pegmatites“. Presence of minor elements in structure of Ti-oxides studied is reflected in complex zoning, most remarkable in rutile and to a lesser extent in anatase and brookite. They are represented by Nb, W, Fe, Ta, Al etc. and reach up to X wt. % in anatase and brookite and sometimes up to X0 wt. % in rutile. Two main substitution mechanisms were distinguished: A) 3Ti → 2(Nb>Ta)<sub>-1</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>-1</sub> and B) 2Ti → W<sub>-1</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>-1</sub>. It is the first known occurrence of W-rich brookite worldwide and just a second occurrence of W-rich anatase described. Processes leading to formation of minerals with this unique composition were probably combination of postmagmatic fluids and fluids with origin in host rocks.

**Key words:** anatase, brookite, rutile, trace elements, pegmatite, Bobrůvka, Strážek Moldanubicum, Czech Republic

Obdrženo: 7. 4. 2017; přijato 6. 6. 2017

#### Úvod

Pegmatity zo strážeckého moldanubika spadajú pod abysálne, prípadne subabysálne typy. Svojím primitívnym minerálnym zložením, jednoduchou stavbou a prítomnosťou dutín sú však špecifické a tak boli vyčlenené ako tzv. záhnedové pegmatity. Tie možno rozdeliť na dva subtypy: hojnejšie záhnedové pegmatity s turmalínom a sporadicky sa vyskytujúce drobnodutinové pegmatity s granátom (Novák 2005).

Typickým znakom záhnedových pegmatitov je hojná prítomnosť dutín s kryštálmi záhned, albitu, K-živca, muskovitu, v menšej miere fluórapatitu, minerálov skupiny turmalínu a granátu. Majú pravdepodobne veľmi úzky vzťah k okolitým horninám (granulity a migmatizované ruly). Prejavom je časté konformné uloženie pegmatitových žíl. Blízky vzťah ďalej možno sledovať v jednoduchom minerálnom zložení pegmatitov a chemickom zložení minerálov, napríklad turmalínu (Gadas et al. 2012; Novák et al. 2004). Charakteristická je vysoká aktivita B, ojedinele zvýšená aktivita P a zjavná nízka aktivita F. Vzhľadom na výskyt andaluzitu a cordieritu a absenciu materských granitov, spolu s textúrnymi vzťahmi k okolitým metamorfovaným horninám, je veľmi pravdepodobné, že tieto metamorfogénne pegmatity vznikli natavením pri nižších tlakoch v rozsahu 3 - 4 kbar (Gadas et al. 2012; Novák 2005).

Záhnedové pegmatity tvoria žily, prípadne šošovky o rozmeroch niekoľko centimetrov až metrov. Tieto bývajú uložené konkordantne, tiež diskordantne v prevažne migmatizovaných biotit-silimanitických rulách prípadne v granulitových rulách s občasným granátom. Stavba žíl sa pohybuje od jednoduchej, kedy kryštály záhned, živcov, turmalínov, slúd a fluórapatitu narastajú na zónu zloženú z kremeňa, živcov, prípadne biotitu či muskovitu až po symetricky zonálne stavby. V tomto prípade je okraj tvorený jemnozrnnou granitickou zónou s biotitom a smerom ku stredu nasleduje zóna grafická, zóna blokovo K-živca a niekedy kremenné jadro. Možný je tiež výskyt albitom bohatých častí s dutinami vyplnenými kryštálmi záhned, K-živcov, albitu, turmalínov a muskovitu. Vo veľkých pegmatitových telesách sa môže akcesoricky objavovať pyrit, dumortierit (Cempírek 2003), ilmenit a kasiterit (Gadas et al. 2014, Němec 1992, Novák 2005).

V samotných dutinách bývajú spolu so záhnedami, K-živcom, albitom, muskovitom, turmalínom vzácnejšie fluórapatit, rutil, brookit (Gadas et al. 2015) a anatas. V druhom subtype býva typický granát (spessartín-almandín), spolu s albitom, muskovitom, záhnedou a epidotom (Novák 2005).

Cieľom tohto príspevku je bližšie charakterizovať vznik prírodných polymorfných modifikácií TiO<sub>2</sub>, nachádzajúcich sa na lokalite Bobrůvka, odkiaľ boli zatiaľ spracované len dáta týkajúce sa brookitu.

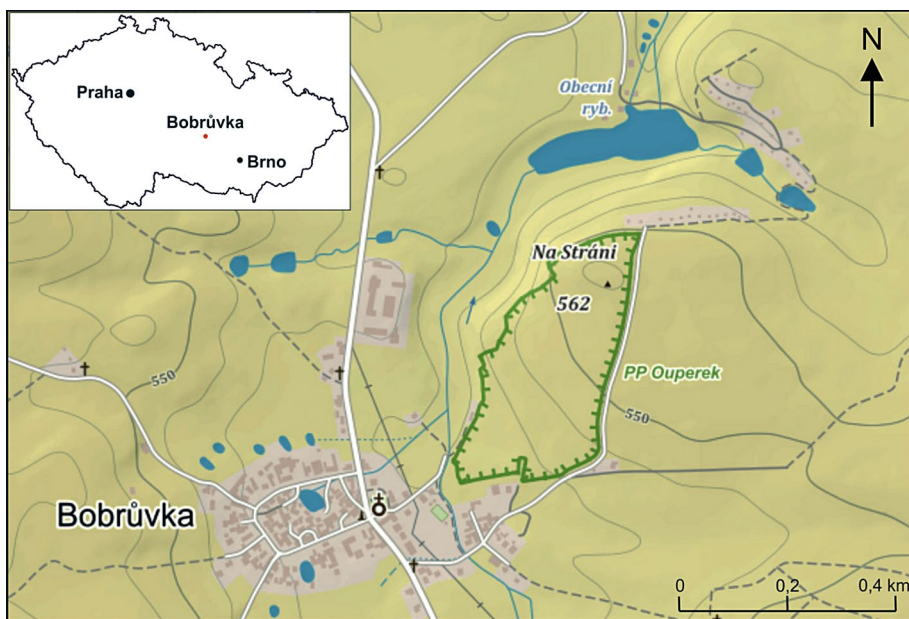
## Vlastnosti a variabilita chemického zloženia rutilu, brookitu a anatasu

V prírode sa vyskytujú štyri polymorfné modifikácie  $\text{TiO}_2$ . Sú to rutil, anatas, brookit a vzácné akaogiit (El Goresy et al. 2010). Okrem týchto existuje ešte viacero modifikácií, ktoré boli pripravené synteticky za pôsobenia vysokých teplôt a/alebo tlakov (Bowles et al. 2011; Klein et al. 2002 - súhrnná literatúra).

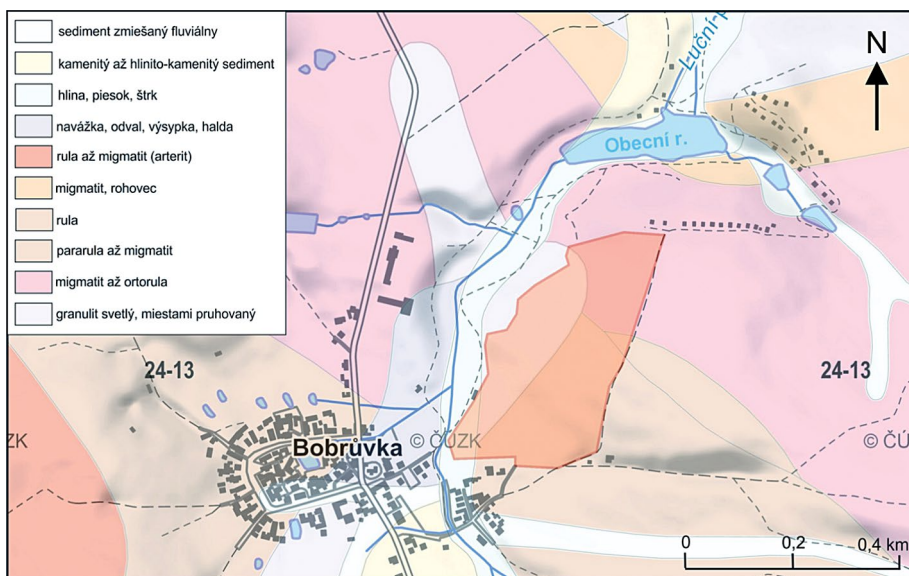
Najrozšírenejšou polymorfnou modifikáciou je rutil, ktorý má tetragonálnu symetriu a tvorí krátkosúpcovité až ihlicovité kryštály (var. sagenit). Je izoštruktúrny s kasiteritom. Býva hnedý, hnedočervený až čierny, často s červeným odtieňom. Je dokonale štiepný podľa (110) a na štiepných plochách býva kovovo až diamantovo lesklý. Je odolný voči zvetrávaniu. Vyskytuje sa hlavne akcesoricky v magmatitoch (napr. v pegmatitoch, gabrách, anortozitoch, kimberlitoch apod.) a metamorfitoch (rulách, svoroch, amfibolitoch, greizenoch a iných). Bežný je aj na žilách alpského typu, výnimočnejšie ho možno objaviť aj v sedimentoch, kde je prevažne klastický (Bernard et al. 2004; Chváta 2005; Korbek, Novák 2004; Matyášek 1998). Do štruktúry rutilu vstupujú vo väčšej miere Nb, Ta a Fe a to až v desiatkach hm. % oxidu. V menšej miere

bývajú zastúpené prvky Sn, Cr, W, V, Sb, Zr, Hf, Mn, Al, Sc, H a iné, ktoré vstupujú do jeho štruktúry v zlomkoch a prvkoch hm. % oxidov (Bowles et al. 2011). Napríklad boli publikované vysoké obsahy Nb, až 47.7 hm. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  v rutiloch z pegmatitu zo symplektitov s Ti-bohatým columbitom v Huron Claim v Kanade, spolu s 3 - 4 hm. %  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a maximálne 20 hm. % FeO (Černý et al. 1981). V Českom masíve boli zaznamenané na lokalite Věžná I zvýšené obsahy Nb, Ta, Fe, a mierne zvýšené obsahy W, Sn, Zr, Mg, Sc (Černý et al. 2000). Obdobný príklad predstavujú aj pegmatity z píseckého regiónu (Černý et al. 2007). Okrem pegmatitov, možno sledovať vstupovanie minoritných prvkov aj v rutile v eklogitoch (Smith, Dawson 1975), kimberlitoch (Dawson, Smith 1977), greizenizovaných rulách (Sejkora et al. 2011) a iných horninách.

V prírode nachádzame aj menej vyskytujúcu sa polymorfnú modifikáciu  $\text{TiO}_2$  - anatas, ktorý má tiež tetragonálnu symetriu a väčšinou sa vyskytuje v podobe dipyramidálnych kryštálov, niekedy otupené dipyramídy, výnimočne má tabuľkovitý habitus podľa (001). Farbu má obvykle čiernosivú, viacero odtieňov hnedej, niekedy až zařirovo modrú a výnimočne je bezfarebný. Je dokonale štiepný podľa (101), dobre podľa (001) a má silne polokovový až diamantový lesk. Jeho výskyt je najčastejší na



Obr. 1. Výrez z topografickej mapy zobrazujúci polohu lokality s približnou oblasťou výskytov pegmatitov SV od Bobruvky. Mapový podklad © Seznam.cz, a.s. (<http://www.mapy.cz/>, 2014). Upravené.



Obr. 2 Výrez geologickej mapy okolia Bobruvky rovnakého rozsahu ako na obr. 1 s vyznačenou hranicou prírodnej pamiatky Houperek (červená oblasť). Mapový podklad © Česká geologická služba, mapový list 24-13 (<http://www.geology.cz/>, 2015). Upravené.

žilách alpského typu, akcesoricky v pegmatitoch, prípadne granitoch, amfibolitoch alebo na trhlínach a žilkách Ti bohatých bazických hornín. Zo sedimentov sa môže objaviť v tzv. titánových íloch, prípadne akcesoricky v aluviách (Bernard, Rost 1992; Chvátal 2005; Kouřimský 2003; Vávra, Losos 2006). Do štruktúry anatasu vstupujú prvky Nb, Ta a Fe v prvých percentách a výnimočne až prvých desiatkach hm. % oxidu. Menej časté sú prvky V, Al, Sn a iné, ktoré nepresahujú hodnoty 1 hm. % oxidu. Zriedkavo môže obsahovať vyššie obsahy  $Nb_2O_5$  so stopami Ta (Semenov 1957), prípadne vyššie obsahy  $Ta_2O_5$  spolu s  $Nb_2O_5$  a  $Fe_2O_3$  (Arnaoudov, Petrussenko 1972). Z kremenných dutín greizenizovaných rúl bol opísaný na lokalite Krupka anatas so zvýšeným obsahom  $WO_3$  a stopovými prímiesami  $SnO_2$  a  $Nb_2O_5$  (Sejkora et al. 2011). Ďalším príkladom je Sn obohatený anatas z granitov (Raade 1969), prípadne stopy  $UO_2$  v južnom Taliansku (Frenzel et al. 1975).

Podobne ako anatas je aj brookit menej bežný ako rutil. Brookit ma rombickú symetriu a väčšinou sa vyskytuje vo forme tabuľkovitých kryštálov, ktoré majú často výrazné ryhovanie, vzácnejšie vo forme stĺpcikov a výnimočne tvorí dipyramidálne kryštály. Epitaxiálne sa niekedy prerastá s rutilom. Farbu máva svetlo až tmavo hnedú, žltouhnedú až čiernu, taktiež môže byť priesvitný. Je nevýrazne štiepný podľa (120) a má diamantový lesk. Najčastejšie sa objavuje v metamorfovaných horninách (ako hydrotermálny minerál alebo v puklinách alpského typu). Vzácne sa vyskytuje v magmatických horninách, napríklad karbonatitoch, granitoch, pegmatitoch (často spolu s anatasom) a andezitoch (Bernard, Rost 1992; Chvátal 2005; Sejkora, Kouřimský 2005; Vávra, Losos

2006). V prípade v prírode sa vyskytujúceho brookitu je len malé množstvo publikácií zaoberajúcich sa vstupovaním minoritných prvkov do jeho štruktúry. Najčastejšie ide o Nb a Fe, prípadne Ta ktoré sa objavujú ojedinele v percentách až prvých desiatkach hm. % oxidu, napríklad v silicifikovaných Ba-Fe-metasomatitoch v karbonatitoch (Werner, Cook 2001), tiež možno spomenúť iné príklady Nb a Fe (Brito de Carvalho et al. 1974; Verwoerd et al. 1995), Nb a V (Flohr 1994; Howard 1999), Nb a U (Kapustin 1964) obohatených brookitov. Iné prvky ako Al, Cr a Mg (Grunin et al. 1983), či Sn (Raade 1969) vstupujú do štruktúry brookitu len v množstve prvých hm. % oxidu. Na lokalite Bobrůvka boli spektroskopicky detekované Sn, Pb, Si a Ge (Ulrich 1922), čo sa však nezohoduje s novšími meraniami, kedy boli detekované W, Nb, Ta a Fe (Gadas et al. 2015) v prvých hm. % oxidu.

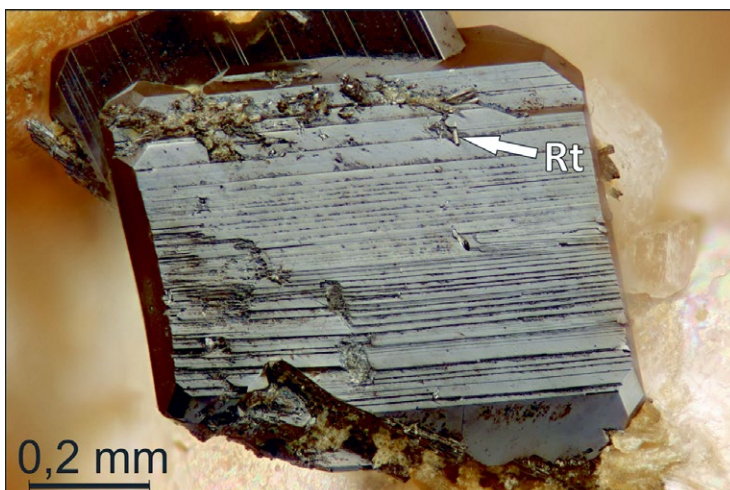
### Petrografia pegmatitov z Bobrůvky

Jednou z významných oblastí s pegmatitmi v strážeckom moldanubiku je práve okolie obce Bobrůvka. Vyskytujú sa tu približne 600 metrov sv. od kostola v Bobrůvke, severne od kóty 562 m n. m., na jz. svahoch návršia Houperek (tiež Hopperek, Ouperek, Houperk) (obr. 1). Sú orientované ssz. a zjz. smerom a ich veľkosť kolíše od centimetrov až po sedem metrov, pričom u väčších telies je možné sledovať ich zonálnu stavbu (Hájek, Staňková 1970). Ležia v oblasti styku severovýchodného výbežku borského granulitového masívu a komplexu migmatizovaných biotických rúl s vložkami amfibolitov (obr. 2). Medzi oboma typmi hornín dochádza k postupným prechodom. Podľa autorov je granulit tvorený živcami a

**Obr. 3** Mikrofotografia kryštálov anatasu z Bobrůvky obmedzených plochami dipyramid s výrazným ryhovaním a otupených plochami báze. Kryštály zrastajú s kryštálmi albitu. Foto: R. Kummer.



**Obr. 4** Mikrofotografia tabuľkovitých kryštálov brookitu z Bobrůvky so zreteľným ryhovaním paralelným s prizmatickými plochami. V hornej časti viacerých drobných stĺpcovitých kryštálov rutilu. Foto: R. Kummer.



kremeňom + biotitom + kyanitom + granátom ± silimanitom ± rutilom ± fluórapatitom ± zirkónom. Rula je tvorená živcom, kremeňom a biotitom ± silimanitom ± cordieritom ± fluórapatitom ± zirkónom.

Výskumom v roku 1966 (Hájek, Staňková 1970) bolo preskúmaných 15 pegmatitov o maximálnej dĺžke 10 metrov. Mali nepravidelný priebeh a navzájom sa krížili. Silne albitizované žily majú často neostre a pozvoľne prechody do okolitých hornín. V prípade väčších žíl je nevýrazná a nepravidelná zonálnosť. Na okrajoch sú tvorené písmenkovou zónou a ďalej silne metasomaticky albitizovanou blokovou zónou, v ktorej sú relikty K-živcov. Svojím charakterom patria medzi už spomínaný subtyp záhnedových pegmatitov. Do tejto klasifikácie spadajú svojím minerálnym zložením,

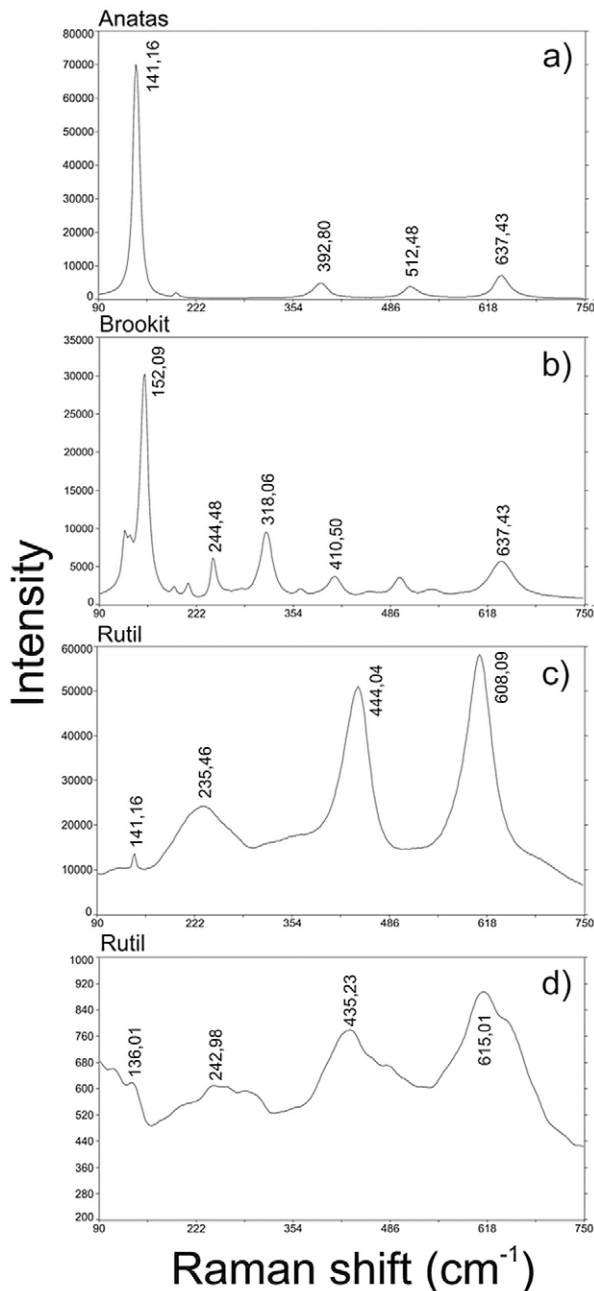
kedy sa popri bežných mineráloch ako kremeň, K-živec, albit, muskovit a turmalín objavuje aksecorický dumortierit. V dutinách pegmatitov sa vyskytujú kryštály záhned, albit, muskovit, turmalín, fluórapatit a rutil, brookit a anatas (Gadas et al. 2014, 2015; Hájek, Staňková 1970; Ulrich, 1922).

### Metodika

Analyzované vzorky pochádzajú zo zbierok Moravského zemského múzea v Brne. Materiál, z ktorého boli vzorky extrahované, pochádza z povrchových zberov z 20. rokov 20. storočia vykonaných B. Kučerom (Kučera 1920). Makroskopicky ide o materiál pegmatitových žíl, ktorý bol popisovaný neskôr (Ulrich 1922). R. Kummer zhotovil mikroskopické fotografie fotoaparátom Pentax K5, tie boli upravené softvérom Stacker 1.04 a Zoner Photo Studio 13. Horniny boli makroskopicky popísané a boli z nich vyseparované jednotlivé kryštály anatasu a brookitu s rutilom. Z nich boli zhotovené leštené nábrusy, ktoré boli potom použité na štúdium chemického zloženia s využitím vlnovo-disperznej elektrónovej mikroanalýzy (WDS). Fotodokumentácia bola zhotovená pomocou späťne rozptýlených elektrónov (BSE) na elektrónovej mikroskone CAMECA SX100 na spoločnom pracovisku Ústavu geologických vied Masarykovej univerzity v Brne a Českej geologickej služby. Pri analytických prácach bolo použité urýchľovacie napätie 15 kV, prúd 20 nA a šírka elektrónového zväzku 2  $\mu\text{m}$ . Ako štandardy boli použité prírodné minerály a syntetické fázy na uvedených analytických čiarach (v zátvorkách): W pre W (La), columbit (Ivigut) pre Nb (La),  $\text{CrTa}_2\text{O}_6$  pre Ta (Ma),  $\text{TiO}_2$  pre Ti (Ka), sanidín pre Al (Ka) a Si (Ka), Sn pre Sn (La), zirkón pre Zn (La), titanit pre Ca (Ka),  $\text{ScVO}_4$  pre Sc (Ka) a almandín pre Fe (Ka). Koncentrácie Cr, Mg, V a Zn sa pohybovali pod detekčnými limitmi pre vybrané prvky. Všetky namerané dáta boli korigované PAP korekciou (Pouchou, Pichoir 1985). Následne boli normalizované na sumu dvoch kyslíkov a boli vypočítané empirické vzorce. Skratky minerálov použité v textoch a obrázkoch sú podľa Whitney, Evans (2010). Ramanovské spektrá sa merali na prístroji LabRam HR Evolution firmy HORIBA umiestnenom na pracovisku Ústavu geologických vied Masarykovej univerzity v Brne. Pre načítanie spektier boli použité časy  $2 \times 10$  sekúnd s využitím objektívu  $50 \times$  LWD, za použitia zeleného laseru s vlnovou dĺžkou 532 nm. Bol použitý 100% signál pre brookit a rutil a 10% signál pre anatas.

### Vlastnosti a zloženie polymorfných modifikácií $\text{TiO}_2$ z Bobrůvky

Študovaný anatas, brookit a rutil sa na lokalite Bobrůvka vyskytuje na nepravidelných trhlinách a pozdĺžnych dutinách v albitovo-muskovitovom stredozrnnom agregáte červenohnedej farby. Vzhľadom na charakter vzoriek (historické zbery z múzea, ku ktorým neexistuje bližšia dokumentácia) sa nedá presne určiť ich pôvodné uloženie v pegmatitovom telese. Môže ísť aj o samotnú albit-muskovitovú žilu. Kryštály albitu dosahujú maximálnu veľkosť 3 mm, muskovit má veľkosť do 4 mm a tvorí pseudohexagonálne kryštály. Na vzorkách sa objavuje aj hypautomorfne obmedzený turmalín (Mg,Ca-obohatený skoryl, orientačné EDS analýzy) s veľkosťou ojedinele do 5 mm a fluórapatit s veľkosťou do 4 mm, ktorý tvorí hexagonálne prizmy svetlozelenej farby. Anatas tvorí do 2 mm veľké dipyramidálne kryštály hnedočiernej až čiernej farby s charakteristickým silným leskom (obr. 3). Tvorí monominerálne agregáty alebo sa vyskytuje v paragenéze

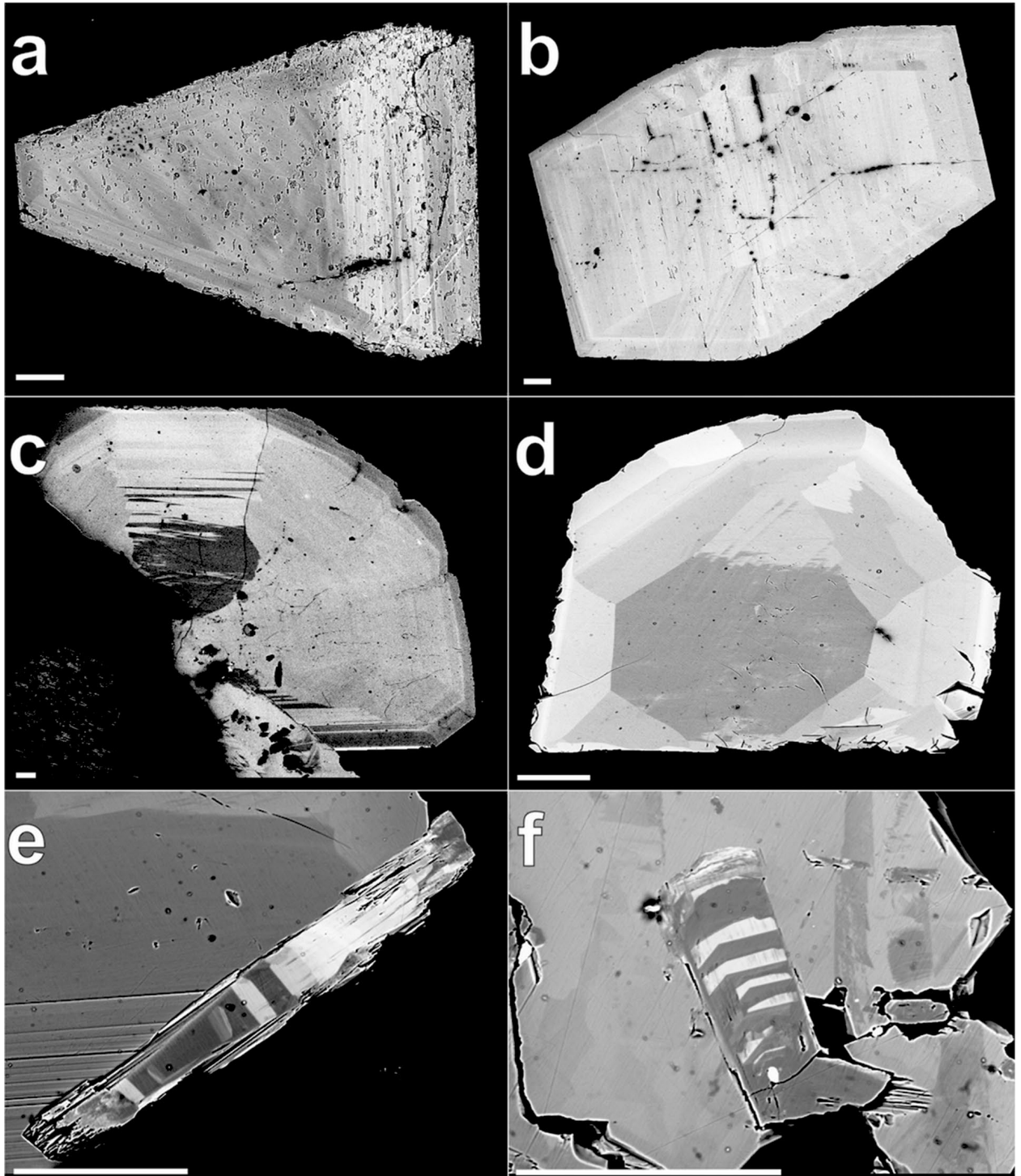


**Obr. 5.** Ramanovské spektrum polymorfných modifikácií  $\text{TiO}_2$ . Vlnové dĺžky hlavných píkov sú vyznačené v obrázku. a) spektrum rutilu s nízkymi hodnotami stopových prvkov a b) rutil s vyššími hodnotami stopových prvkov.

s hnedočiernymi až čiernymi, do 2 mm veľkými kryštálmi brookitu, ktorý je nepriehľadný s tabuľkovitým habitusom, zreteľným ryhovaním paralelným s prizmatickými plochami a intenzívnym leskom všetkých kryštálových plôch (obr. 4). Ramanovská spektroskopia preukázala, že ide o polymorfne modifikácie  $\text{TiO}_2$ , ktoré boli predpokladané doposiaľ iba na základe morfológie ich kryštálov (obr. 5). Neboli zistené zásadné rozdiely v spektrách anatasu a brookitu s odlišnými obsahmi stopových prvkov na rozdiel od rutilu, kde sa ukázal rozdiel v intenzitách jednotlivých píkovo ako aj v ich pozíciách (obr. 5c, d).

Všetky študované formy  $\text{TiO}_2$  majú charakteristickú

chemickú zonálnosť. V zrnách **anatasu** prevažuje oscilačná v kombinácii s koncentrickou zonalitou (obr. 6a, b), medzi jednotlivými zónami je difúzny, poprípade ostrý prechod. Jednotlivé zrná anatasu obsahovali aj inklúzie bližšie nešpecifikovaných oxidov U-Th-NbTa  $\pm$  Ca veľké do 5  $\mu\text{m}$ . U všetkých analyzovaných kryštálov anatasu boli zistené obsahy viacerých stopových prvkov (Nb, Ta, W, Fe a v malej miere aj Al). Najvyššie obsahy dosahuje Nb, maximálne do 0.014 *apfu* (do 2 hm. %  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ) (tab. 1). V prípade Ta boli namerané hodnoty do 0.006 *apfu* (do 1.7 hm. %  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). V menšej miere boli zaznamenané obsahy W do 0.003 *apfu* (do 0.7 hm. %  $\text{WO}_3$ ) a Fe do 0.006



Obr. 6. BSE snímky izolovaných zonálnych kryštálov anatasu s kombináciou oscilačnej a sektorovej zonálnosti, c,d) kryštálov brookitu s kombináciou oscilačnej a sektorovej zonálnosti a e,f) kryštály rutilu s oscilačnou zonálnosťou.

*apfu* (do 0.56 hm. % FeO). Len ojedinele a v hodnotách tesne nad hranicou detekcie obsahoval anatas aj Al do 0.001 *apfu* (do 0.06 hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Analyzovaných deväť kryštálov **brookitu** má prevažne sektorovú zonalitu, avšak objavuje sa aj oscilačná zonalnosť s difúznymi alebo ostrými prechodmi (obr. 6c, d). U niektorých zrn boli identifikované inklúzie fluórapatitu do 20 μm a zirkónu o veľkosti do 10 μm. Do štruktúry brookitov vstupovali, podobne ako v prípade anatasov, W, Ta, Nb a Fe a v malých obsahoch Sc a Al. Najvyššie hodnoty dosahoval W do 0.015 *apfu* (do 4.1 hm. % WO<sub>3</sub>), spolu s Ta do 0.015 *apfu* (do 4.1 hm. % Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Zastúpené boli tiež Nb do 0.018 *apfu* (do 2.6 hm. % Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a Fe do 0.021 *apfu* (do 1.8 hm. % FeO). Vo veľmi malom množstve sa ojedinele objavuje aj Sc (do 0.08 hm. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a Al (do 0.05 hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Na brookite alebo v jeho dutinách boli identifikované automorfné kryštály **rutilu**, ktoré sú výrazne oscilačne zonálne s ostrými prechodmi (obr. 6e, f). Výnimočne sa objavovali inklúzie zirkónu do 10 μm. Rutil se vyznačuje tým, že do jeho štruktúry vstupuje najväčšie množstvo stopových prvkov zo všetkých troch študovaných polymorfných modifikácií. Vo vyšších mierach to boli Nb, W, Fe, Ta a v nízkych, prípadne tesne nad limitom detekcie Si, Al, Zr, Ca a Sn. Najvyššie detekované hodnoty sú v prípade Nb do 0.091 *apfu* (do 12 hm. % Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), vysoké sú aj hodnoty Fe do 0.052 *apfu* (do 4.2 hm. % FeO). V menšej miere boli zastúpené W 0.038 *apfu* (do 10.34 hm. % WO<sub>3</sub>) a Ta 0.01 *apfu* (do 2.46 hm. % Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ojedinele boli zistené veľmi nízke hodnoty Si (do 0.58 hm. % SiO<sub>2</sub>), Al (do 0.28 hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Tesne nad hranicou detekcie boli výnimočne detekované Zr (do 0.16 hm. % ZrO<sub>2</sub>), Ca (do 0.12 hm. % CaO) a Sn (do 0.08 hm. % SnO).

## Diskusia

Z uvedených informácií je zrejmé, že do štruktúrnych pozícií študovaných Ti-oxidov vstupujú dvoj-, troj-, päť- a šesťmocné katióny a to hlavne Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup> a W<sup>6+</sup>. Okrem týchto prvkov, ktoré sa objavujú takmer u všetkých analyzovaných polymorfných modifikácií TiO<sub>2</sub>, dochádza vo veľmi malej miere k substituovaniu Sc<sup>3+</sup> v brookite a Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup> a Sn<sup>2+</sup> v prípade rutilu. Na lokalite Bobrúvka bol preukázaný preferenčný vstup substituujúcich prvkov v závislosti na kryštálových plochách v brookite (Gadas et al. 2015). Charakter našich vzoriek (2D nábrusy kryštálov bez možnosti rozoznať ich kryštalografiu) neumožňoval spojiť jednotlivé zvýšené obsahy stopových prvkov s konkrétnymi kryštálovými plochami. Zistené zvýšené obsahy W v brookite z Bobrúvky neboli doposiaľ na inej lokalite popísané (Gadas et al. 2015). Anatas bohatý W bol zatiaľ popísaný len z dutín kremených žiliek v greizenizovaných rulách na lokalite Krupka (Sejkora et al. 2011). Okrem týchto prírodných anatasov je jeho obohatenie o W predmetom viacerých štúdií zaoberajúcich sa syntetickými polymorfnými fázami TiO<sub>2</sub> (Dozzi et al. 2016; Kim et al. 2009).

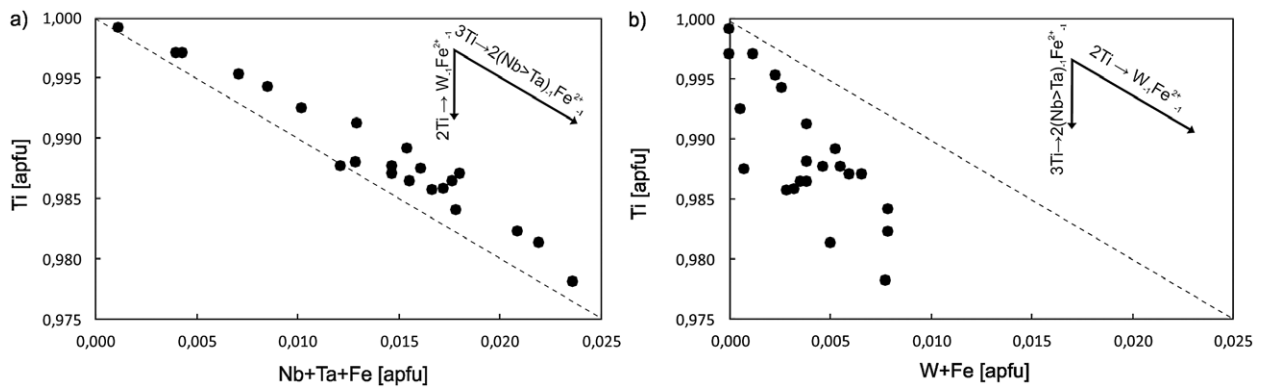
Na základe získaných údajov predpokladáme, že stopové prvky vstupujú do štruktúry Ti oxidov v podobe viacerých substitúcií. Najvýraznejšia zonálnosť je pri rutile, ktorý má v sebe relatívne najviac substituujúcich prvkov, oproti nemu je menej výrazná pri brookite a najmenej pri anatase. Predpokladáme, že vo všetkých troch polymorfných modifikáciách TiO<sub>2</sub> sú stopové prvky v štruktúre prítomné vo forme totožných substitučných mechanizmov, avšak v rôznej miere. Pre Ta, Nb a Fe<sup>2+</sup> je pravdepodobná substitúcia **A) 3Ti → 2(Nb>Ta)<sub>1</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>1</sub>**. Tento substitučný

**Tabuľka 1.** Reprezentatívne mikrosondové analýzy polymorfných modifikácií TiO<sub>2</sub> (v hm. %) a hodnoty *apfu* normalizované na sumu 2 kyslíkov

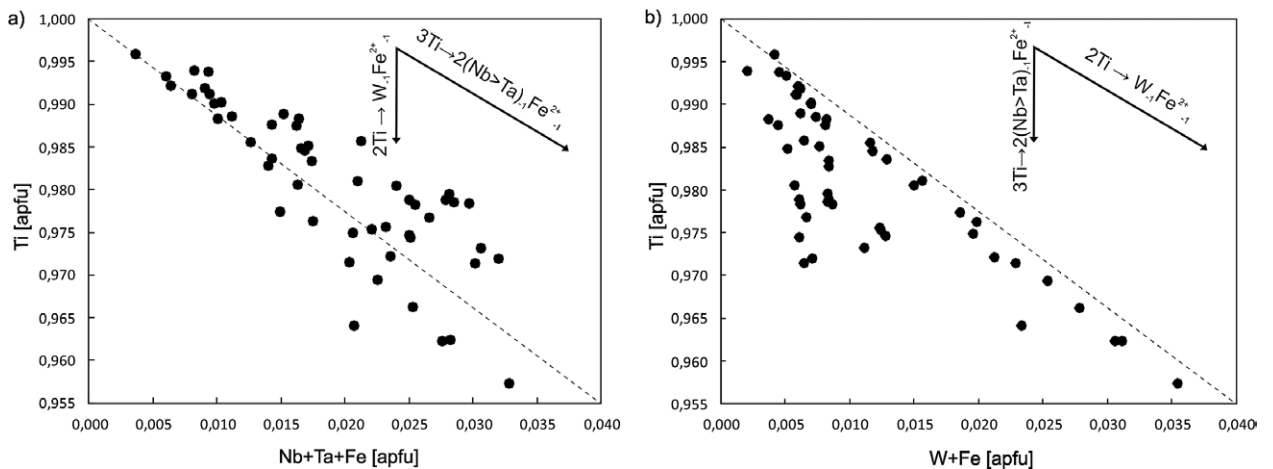
hm. %	anatas					brookit					rutil				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
WO <sub>3</sub>	0.43	0.00	0.00	0.71	0.00	2.29	3.72	4.12	0.00	0.77	6.23	6.19	1.22	0.79	10.34
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.86	1.51	1.99	1.43	1.24	1.32	1.28	1.61	1.20	2.60	2.36	2.44	8.92	11.96	0.58
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.40	1.70	0.37	0.00	1.38	0.34	0.35	0.21	4.11	1.60	0.74	0.74	2.46	2.10	0.37
SiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	0.58	0.26	0.06	0.00
TiO <sub>2</sub>	95.80	95.51	96.51	96.30	95.78	94.37	93.42	92.65	94.25	94.79	87.66	87.90	82.07	79.68	86.44
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.24	0.28	0.11	0.00	0.03
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.08	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.12	0.00	0.00	0.00
FeO	0.56	0.45	0.07	0.19	0.25	1.15	1.52	1.81	0.57	0.74	2.69	2.66	3.40	4.20	2.17
SnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
suma ox.	99.11	99.20	98.95	98.63	98.64	99.54	100.37	100.49	100.13	99.97	100.45	100.91	98.43	98.78	100.10
	<i>apfu</i>														
W	0.002	0.000	0.000	0.003	0.000	0.008	0.013	0.015	0.000	0.003	0.023	0.022	0.005	0.003	0.038
Nb	0.013	0.011	0.014	0.010	0.009	0.009	0.009	0.011	0.008	0.018	0.017	0.018	0.067	0.0912	0.004
Ta	0.002	0.006	0.001	0.000	0.005	0.001	0.001	0.001	0.015	0.004	0.003	0.003	0.010	0.008	0.001
Si	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.008	0.004	0.001	0.000
Ti	0.982	0.981	0.987	0.988	0.986	0.972	0.962	0.957	0.971	0.973	0.925	0.922	0.904	0.890	0.924
Zr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Al	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.004	0.005	0.002	0.000	0.001
Sc	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>2+</sup> <sub>tot</sub>	0.006	0.005	0.001	0.002	0.003	0.013	0.017	0.021	0.006	0.008	0.032	0.031	0.042	0.052	0.026
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
suma kat.	1.006	1.004	1.004	1.002	1.002	1.005	1.004	1.006	1.002	1.006	1.010	1.010	1.033	1.045	0.995

mechanizmus je preferovaný anatasom, čo ukazuje silná pozitívna korelácia jeho vektoru (obr. 7a), zatiaľ čo W sa spolu s  $\text{Fe}^{2+}$  môže objavovať v substitúcii **B**)  $2\text{Ti} \rightarrow \text{W}_1\text{Fe}^{2+}_{-1}$ . V prípade anatasu substitúcia vykazuje menej zreteľnú koreláciu (obr. 7b), čo však môže byť spôsobené nízkymi obsahmi substitujúcich prvkov. V prípade vstupovania Al, ktorého prítomnosť bola zaznamenaná len vo veľmi nízkom množstve, môžeme teda uvažovať o teoretickej substitúcii **C**)  $2\text{Ti} \rightarrow (\text{Ta} > \text{Nb})_{-1}\text{Al}_{-1}$ , možná je aj substitúcia **D**)  $\text{Ti} \rightarrow \text{Al} + \square$ . Z ďalších možných substitúcií je možné predpokladať pre  $\text{Fe}^{2+}$  spolu s Nb **E**)  $3\text{Ti} \rightarrow 2\text{Nb}_1\text{Fe}^{2+}_{-1}$  (Werner, Cook 2001) a pre  $\text{Fe}^{3+}$  taktiež spolu

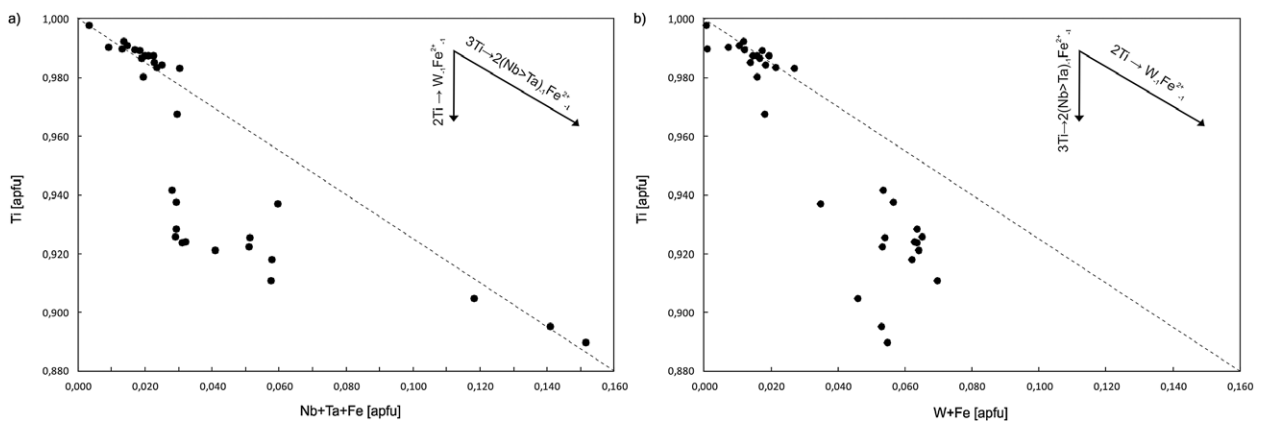
s Nb **F**)  $2\text{Ti} \rightarrow \text{Nb}_1\text{Fe}^{3+}_{-1}$ . Podľa údajov z obrázku 7a, b je pravdepodobne prevažne zastúpené  $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ , a to vzhľadom na to, že pozitívne korelácie so substitúciami **A**) a **B**), do ktorých vstupuje  $\text{Fe}^{2+}$  vylučujú alebo indikujú len veľmi malú prítomnosť  $\text{Fe}^{3+}$  vo forme substitúcie **F**). Tak ako v prípade anatasu, aj v brookite je predpoklad substitúcií **A**) a **B**) (obr. 8a, b). Zreteľné sú však dva trendy, kde jednu skupinu tvoria brookity s pozitívnou koreláciou so substitúciami **A**), **B**) a druhú niekoľko zrn, ktoré majú spoločne zvýšené obsahy Nb a ojedinele Ta, oproti zvyšku analyzovaných brookitov. To by mohlo poukazovať na výskyt substitúcií **E**) a **F**), kedy Nb spolu s  $\text{Fe}^{2+}$



Obr. 7. Zmeny obsahu Ti v anataze v závislosti na obsahu a) Nb+Ta+Fe a b) na obsahu W+Fe, vyznačené sú 2 hlavné substitučné vektory.



Obr. 8. Zmeny obsahu Ti v brookite v závislosti na obsahu a) Nb+Ta+Fe a b) na obsahu W+Fe, vyznačené sú 2 hlavné substitučné vektory.



Obr. 9. Zmeny obsahu Ti v rutile v závislosti na obsahu a) Nb+Ta+Fe a b) na obsahu W+Fe, vyznačené sú 2 hlavné substitučné vektory.

(prípadne  $\text{Fe}^{3+}$ ) substituujú  $\text{Ti}^{4+}$ . Vzhľadom na prítomnosť Al v štruktúre je možné uvažovať o jeho vstupovaní substitúciami **C**) a **D**). V prípade rutilov, ktoré majú nižší obsah stopových prvkov, dochádza ku preferencii substitúcií **A**) a **B**) (obr. 9a, b), vo veľmi malej miere môže dochádzať aj k substitúciám **C**) a **D**).

Ramanovské spektrá rutilu vykazujú v niektorých oblastiach nižšie hodnoty intenzít a tiež mierne posunuté pozície pík, čo by mohlo súvisieť s väčšou neusporiadanosťou štruktúry vplyvom vyšších obsahov stopových prvkov v týchto zónach (obr. 5a, b). Pro tento fakt by mohla svedčiť aj zvýšená suma kationov po prepočte v niektorých analýzach rutilu alebo aj stopová prímes kationov, ktoré sú pre štruktúru Ti-oxidov celkom netypické (Ca, Si apod.).

Všetky tri polymorfné modifikácie  $\text{TiO}_2$  boli pozorované len v dutinách hornín, ako horninotvorné minerály sa nám ich nepodarilo identifikovať. Z toho sa dá usudzovať, že ich kryštalizácia prebiehala až v subsolide a prvky potrebné pre ich vznik boli s najvyššou pravdepodobnosťou dvojaké. Predpokladáme, že študované Ti-oxidy sú hydrotermálneho pôvodu a vznikli vo viac-menej otvorenom systéme zo zvyškových, postmagmatických fluid bohatých Na, K, B, P a F (vznik albitu, muskovitu, turmalínu a fluórapatitu), W, Nb a Ta (vznik Ti-oxidov), ktoré boli navyše obohatené prvkami z okolitých hornín, tzn. Ti (vstup do Ti-oxidov), Ca a Mg (vstup do okrajových častí turmalínu).

Priamo na lokalite sledované albitové žily s dutinami (Hájek, Staňková 1970), z ktorých pochádzajú pravdepodobne aj analyzované Ti-oxidy, vykazujú znaky na pomedzí pegmatitu a albitom bohatých muskovitových žíl moldanubika v zmysle Gadasa et al. (2014).

Z petrografických analýz okolitých hornín vyplýva, že hlavný zdroj Ti by mohli byť biotity z biotitickej ruly s cordieritom, prípadne zóny pegmatitov s biotitom, ktorý je čiastočne chloritizovaný a obsahuje bežne inklúzie sekundárnych Ti-oxidov, tzn. že biotit bol pôvodne pravdepodobne obohatený o Ti. Okrem Bobruvky sa vyskytujú polymorfné modifikácie  $\text{TiO}_2$  (anatas) s výrazne menšími prímiesami stopových prvkov Fe a Nb (nepublikované dáta P. Gadas) na lokalite Horní Bory v alpských žilách (Němec 1979) alebo Krásněvsi (Čech, Halíček 1991). Titán je pravdepodobne hydrotermálneho pôvodu i v turmalínoch z dutín, poprípade v štruktúre *wolframoixiolitu* (Sn a Ti obohateného), ktorý tvorí drobné inklúzie v turmalínoch z dutín v pegmatitoch strážeckého moldanubika (Gadas et al. 2014).

Jedným z výrazných znakov strážeckého moldanubika je migmatizácia všetkých hlavných horninových typov. V tomto jave hrá významnú úlohu parciálne tavenie spojené pravdepodobne s dehydratačným tavením biotitu (Johannes, Holtz 1996). Záhnedové pegmatity spolu s anatektickými granitmi (Kříbek, Hájek 2005) pravdepodobne predstavujú stuhnúť segregovanú taveninu. Vznik polymorfných modifikácií  $\text{TiO}_2$  s takýmto zložením je možné pripísať miešaniu postmagmatických fluid (obohatených o W, Nb a Ta) spolu s fluidami obohatenými o prvky z okolitých hornín (Ti, Fe) v otvorenom systéme za relatívne nízkych teplôt. V oblasti výskytu záhnedových pegmatitov boli študované fluidné inklúzie (Fišerová, Dolníček 2014) z mladších generácií kremeňa z dutín obdobného typu pegmatitu ako v Bobruvke, u ktorých je odhadovaná taktiež relatívne nízka teplota kryštalizácie medzi 90 - 190 °C.

## Záver

Na lokalite Bobruvka sa vyskytujú prírodne polymorfné modifikácie  $\text{TiO}_2$  bohaté na stopové prvky (Nb, Ta, Fe, W a v malom množstve Al, Sc, Si, Zr, Ca a Sn). Pri všetkých troch modifikáciách (anatas, brookit a rutil) dochádzalo k vstupom stopových prvkov do štruktúry prevažne dvoma hlavnými substitučnými mechanizmami a v menšej miere aj ďalšími troma minoritnými. Anatas a brookit sú výnimočne hlavne prítomnosťou W, kedy okrem jednej lokality (anatas z Krupky), nebol zaznamenaný ich prírodný výskyt s týmto substituujúcim prvkom v tak vysokých hodnotách. Najviac obohatený je rutil, ktorý sekundárne narastá na brookite a tiež v jeho dutinách. Ramanovská spektroskopika rutilu taktiež odhalila pravdepodobnú neusporiadanosť v štruktúre v častiach s vysokými obsahmi stopových prvkov.

Anatas, brookit a rutil pravdepodobne kryštalizovali iba v dutinách a trhlínach albitom bohatej horniny až po utuhnutí taveniny pegmatitu. Predpokladáme, že v prípade tejto horniny ide o intenzívne metasomatické zatlačovanie hlavne K-živca albitom, muskovitom a v menšej miere aj inými minerálmi najmä v blokových častiach pegmatitu. Tomuto nasvedčuje absencia typických pegmatitových textúr materskej horniny, v ktorej sa polymorfné modifikácie  $\text{TiO}_2$  vyskytujú. Vzhľadom na tieto informácie možno predpokladať, že Nb, Ta, W, Fe bohaté Ti-oxidy a ďalšie minerály v dutinách týchto hornín vznikali za relatívne nízkych teplôt v otvorenom systéme. Ti-oxidy s uvedeným zložením teda mohli vzniknúť miešaním zvyškových pegmatitových tavenín (bohatých W, tiež Nb a Ta) s fluidami z okolitých hornín bohatých mimo iné Ti a Fe.

## Literatúra

- ARNAODOV V, PETRUSSENKO S (1972) Strüverit, tanteuxenit and tantalian anatase from the pegmatites near the town of Chepelare, Central Rhodope Mountains. Bulg Akad Nauk, Geol Inst Izv, Ser Geokhim Min Petr 21: 77-84
- BERNARD JH, HYRŠL J, KING VT (2004) Minerals and their localities. 1-823, Granit, Praha
- BERNARD JH, ROST R (1992) Encyklopedický přehled minerálů. 1-701, Academia, Praha
- BOWLES JFW, VAUGHAN DJ, HOWIE RA, ZUSSMAN J (2011) Rock-Forming Minerals Vol. 5A: Non-Silicates: Oxides, Hydroxides and Sulphides. 1-418, Geological Society of London
- BRITO DE CARVALHO LH, SAHAMA TG, LOPES NUNES JE (1974) Niobian brookite from mount Negoza-Carinde (Mozaambique). Rev Cienc Geol (L. M. Univ.), Sér A 7: 61-68
- CEMPÍREK J (2003) Minerální asociace a chemismus dumortieritu z granitických pegmatitů. MS diplomová práce, PŘF MU Brno
- ČECH V, HALÍČEK I (1991) Anatas z Krásněvsi u Velkého Meziříčí. Acta Mus Morav, Sci geol 76: 277-278
- ČERNÝ P, NOVÁK M, CHAPMAN R, FERREIRAR KJ (2007) Subsolidus behavior of niobian rutile from the Písek region, Czech Republic: a model for exsolution in W- and  $\text{Fe}^{2+}$ -rich phases. J Geosci 52: 143-159
- ČERNÝ P, NOVÁK M, CHAPMAN R, MASAU M (2000) Subsolidus behavior of niobian rutile from Věžná, Czech Republic: a model for exsolution in phases with  $\text{Fe}^{2+}$  >>  $\text{Fe}^{3+}$ . J Czech Geol Soc 45: 21-35
- ČERNÝ P, PAUL BJ, HAWTHORNE FC, CHAPMAN R (1981) A niobian rutile-disordered columbite intergrowth from the Huron Claim pegmatite, southeastern Manitoba. Can Mineral 19: 541-548



- DAWSON JB, SMITH JV (1977) The MARID (mica-amphibole-rutile-ilmenite-diopside) suite of xenoliths in kimberlite. *Geochim Cosmochim Acta* 41(2): 309-323
- DOZZI MV, MARZORATI S, LONGHI M, CODURI M, ARTIGLIA L, SELLI E (2016) Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> mixed oxides in relation to electron transfer efficiency. *App. Catalysis B: Environmental* 186: 157-165
- EL GORESY A, DUBROVINSKY L, GILLET P, GRAUP G, CHEN M (2010) Akaogiite: An ultra-dense polymorph of TiO<sub>2</sub> with the baddeleyite-type structure, in shocked garnet gneiss from the Ries Crater, Germany. *Am Mineral* 95(5-6): 892-895
- FÍŠEROVÁ R, DOLNÍČEK Z (2014) Fluidní systémy v záhnědách z dutinových pegmatitů od Krásnévsi (strážecké moldanubikum). *Bull mineral-petrolog odd Nár Muz (Praha)* 22(2): 363-363
- FLOHR MJK (1994) Titanium, vanadium, and niobium mineralization and alkali metasomatism from the Magnet Cove Complex, Arkansas. *Econ Geol* 89: 105-130
- FRENZEL G, OTTENMANN J, KURTZE W (1975) Uran-Vererzungen und uranhaltige Rutilite in einem pernnovolkanischen Tuffit von Boarezzo (Valganna, Varese). *N Jb Miner, Abh* 124: 75-102
- GADAS P, HRAZDIL V, NOVÁK M, HOUZA S (2014) Minerály dutin jednoduchých pegmatitů a je doprovázejících muskovitových žil strážeckého moldanubika, Česká republika. *Acta Mus Morav, Sci geo.* 99(2): 49-71
- GADAS P, NOVÁK M, HRAZDIL V, MOZOLA J, KUMMER R (2015) W, Nb, Ta a Fe bohatý brookit z pegmatitu u Bobrůvky, strážecké moldanubikum, Česká republika. *Acta Mus Morav, Sci geol* 100(1): 3-16
- GADAS P, NOVÁK M, STANĚK J, FILIP J, VAŠINOVÁ GALIOVÁ M (2012) Compositional evolution of zoned tourmaline crystals from pockets in common pegmatites of the Moldanubian Zone, Czech Republic. *Can Mineral* 50: 895-912
- GRUNIN VS, RAZUMENKO MV, PATRINA IV, FILATOV SK, ALEKSEYEVA TV (1983) Mode of existence and abundance of TiO<sub>2</sub>-rutile, anatase and brookite. *Doklady Earth Sci* 268: 188-190
- HÁJEK J, STAŇKOVÁ J (1970) Drobná tektonika a petrografie pegmatitů z Bobrůvky u Velkého Meziříčí. *Vlast Sbor Vysočiny* 6: 33-43
- HOWARD JM (1999) Brookite, rutile paramorphs after brookite, and rutile twins from Magnet Cove, Arkansas. *Rocks and Minerals* 74: 92-102
- CHVÁTAL M (2005) Úvod do systematické mineralogie. 1-171, Silikátový svaz, Praha
- JOHANNES W, HOLTZ F (1996) Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. 1-335, Springer-Verlag, Berlin
- KAPUTSIN YL (1964) Accessory rare-metal mineralogy of carbonatites at the Kola Peninsula. In *Mineralogy and Genetic Features of Alkaline Massifs*. 135-194, Nauka, Moskva
- KIM DS, YANG JH, BALAJI S, CHO HJ, KIM MK, KANG DU, DJAOUED Y, KWON YU (2009) Hydrothermal synthesis of anatase nanocrystals with lattice and surface doping tungsten species. *CrystEngComm* 11(8): 1621-1629
- KLEIN C, HURLBUT C, DANA JD (2002) The 22nd edition of the manual of mineral science. 1-666, John Wiley & Sons, New York
- KORBEL P, NOVÁK M (2004) Kompletní encyklopedie minerálů: přehled více než 600 nerostných druhů a variet. 1-296, Rebo Productions, Čestlice
- KOUŘIMSKÝ J (2003) Minerály. 1-256, Aventinum, Praha
- KŘÍBEK B, HÁJEK A (2005) Uranové ložisko Rožná : Model pozdně variských a povariských mineralizací. 1-135, Česká geologická služba, Praha
- KUČERA B (1920) Doplnky ku záznamům nalezišť mor. nerostů. Sborník klubu přírodovědeckého v Brně.
- MATYÁŠEK J (1998) Mineralogický systém. 1-132, Masarykova univerzita, Brno.
- NĚMEC D (1979) Výskyty anatasu na Českomoravské vrchovině. *Acta Mus. Moraviae, Sci geol* 64: 7-12
- NĚMEC D (1992) Pegmatity s drúzovými dutinami západomoravského krystalinika. *Acta scientiarum naturalium Musei Moraviae Occidentalis Třebíč*, 18: 13-23
- NOVÁK M (2005) Granitické pegmatity Českého masivu (Česká republika); mineralogická, geochemická a regionální klasifikace a geologický význam. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 90: 3-74
- NOVÁK M, POVONDRA P, SELWAY JB (2004) Schorl-oxy-schorl to dravite-oxy-dravite tourmaline from granitic pegmatites; examples from the Moldanubicum, Czech Republic. *Eur J Mineral* 16(2): 323-333
- POUCHOU JL, PICHOR F (1985) "PAP"Φ(ρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. Armstrong JT (ed) *Microbeam Anal.* 1985, 104-106, San Francisco Press, San Francisco, California
- RAADE G (1969) Cavity minerals from the Permian biotite granite at Nedre Eiker Church. *Norsk Geologisk Tidsskrift* 49: 227-239
- SEJKORA J, KOUŘIMSKÝ J (2005) Atlas minerálů České a Slovenské republiky. 1-376, Academia, Praha
- SEJKORA J, ŠKOVÍRA J, LOSOS Z, LITOCHEB J (2011) Sn-Ti mineralizace z revíru Krupka v Krušných horách (Česká republika). *Bull mineral-petrolog odd Nár Muz (Praha)* 19(2): 148-163
- SEMENOV EI (1957) Oxides and hydroxides of titanium and niobium in the Lovozersky alkaline massif. *Trans. Inst. Min. Geochem. Crystalchem. Rare Elements* 1: 41-59.
- SMITH JV, DAWSON JB (1975) Chemistry of Ti-poor spinels, ilmenites and rutiles from peridotite and eclogite xenoliths. *Phys Chem Earth* 9: 309-322
- ULRICH F (1922) Brookit z Bobrůvky. *Rozpravy Čes akademie, Tř* 2, 31: 1-8
- VÁVRA V, LOSOS Z (2006) Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium. Přístup 26. ledna 2015 na adrese [http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_7\\_5\\_oxidy/kap\\_7\\_5\\_oxidy.htm#7.5.2.4](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_5_oxidy/kap_7_5_oxidy.htm#7.5.2.4).
- VERWOERD WJ, VILJOEN EA, CHEVALLIER L (1995) Rare metal mineralization at the Salpeterkop carbonatite complex, Western Cape Province, South Africa. *J Afr Earth Sci* 21: 171-186
- WERNER M, COOK NJ (2001) Nb-rich brookite from Gross Brukkaros, Namibia: Substitution mechanisms and Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ratios. *Mineral Mag* 65(3): 437-440
- WHITNEY DL, EVANS BW (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Am Mineral* 95(1): 185-187