

# Struktura přednášky

## Romboedrické oxidy

- Krystalochemie romboedrických oxidů
- Minerály skupiny ilmenitu - krystalochemie, fyzikální vlastnosti
- Vybrané minerály skupiny ilmenitu
  - Ilmenit
  - Geikielit
  - Pyrofanit

# Romboedrické oxidy

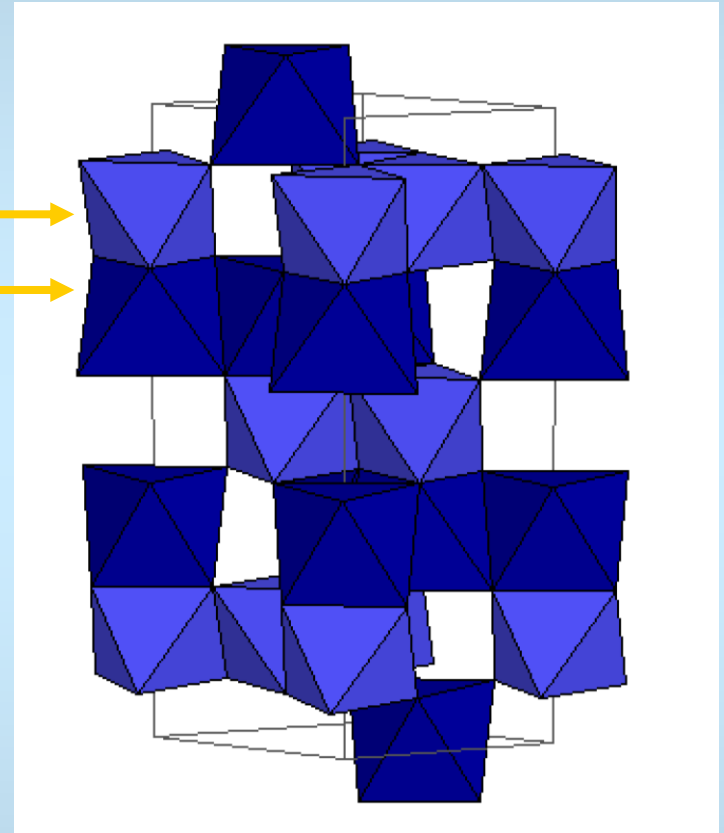
- Korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Minerály skupiny ilmenitu:
  - Ilmenit  $\text{FeTiO}_3$
  - Geikielit  $\text{MgTiO}_3$
  - Pyrofanit  $\text{MnTiO}_3$
  - Ecannewsit  $(\text{Zn,Fe,Mn})\text{TiO}_3$
  - Melanostibit  $\text{Mn}(\text{Sb,Fe})\text{O}_3$

# Struktura romboedrických oxidů

- trigonální
- Struktura romboedrických oxidů - hexagonální nejtěsnější uspořádání kyslíků
- třetina obsazených oktaedrických pozic
- Vstup těchto kationů do oktaedrické pozice:  
 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

# Struktura minerálů ze skupiny ilmenitu

- $ABO_3$
- Trigonálně romboedrický
- Vrstvy oktaedrů jsou střídavě obsazené kationy jen pozice B nebo jen A
- V důsledku toho je symetrie minerálů ze skupiny ilmenitu nižší (-3), než korundu či hematitu (-3 2/m)



- Vstup těchto kationů:

A:  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$

B:  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $W^{5+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$

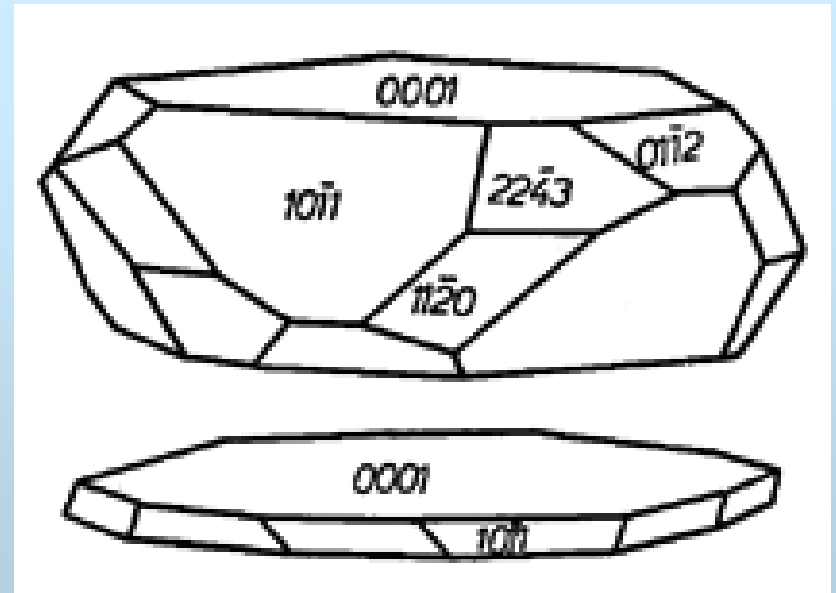
## Minerály skupiny ilmenitu:

- Ilmenit  $\text{FeTiO}_3$
- Geikielit  $\text{MgTiO}_3$
- Pyrofanit  $\text{MnTiO}_3$
- Ecdandrewsit  $(\text{Zn,Fe,Mn})\text{TiO}_3$
- Melanostibit  $\text{Mn}(\text{Sb,Fe})\text{O}_3$

# Minerály skupiny ilmenitu

## Fyzikální vlastnosti

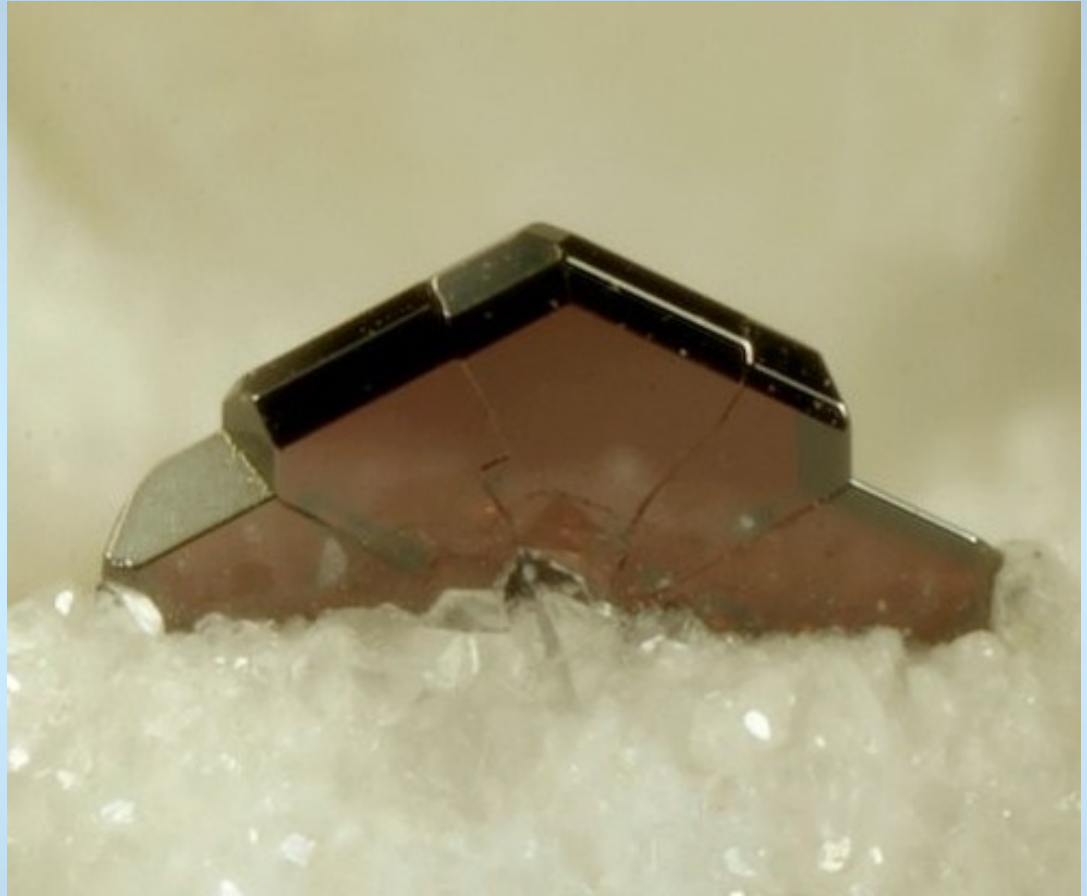
- Hustota 4.72 g/cm<sup>3</sup>
- Tvrdost 5-5,5
- Ilmenit - černý, neprůhledný, neštěpný, na lomu (lasturnatém až nerovném) polokovově až kovově lesklý, slabě magnetický
- Geikielit - červený až hnědý
- Tvoří zrnité a celistvé agregáty
- tabulkovité krystaly



# Minerály skupiny ilmenitu



Ilmenit, Mont St. Hilaire,  
Quebec, Kanada



Geikielit, Monte-Somma, Vesuv, Itálie

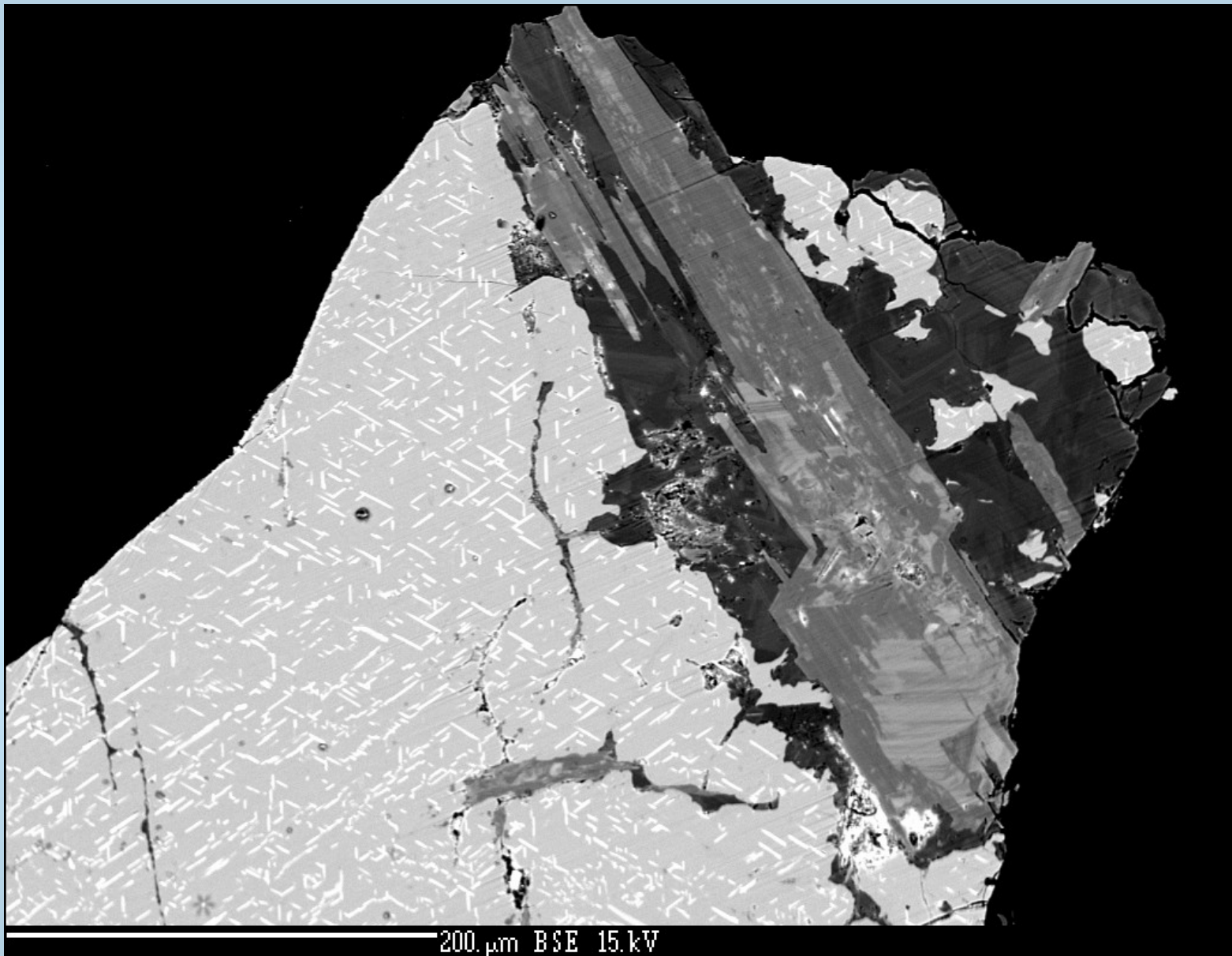
# Minerály skupiny ilmenitu

## Ilmenit $\text{FeTiO}_3$

- Běžný akcesorický minerál v magmatických (plutonických i vulkanických) horninách
- Typický zejména pro bazické a intermediální magmatity, ale přítomný běžně i v kyselých horninách a pegmatitech
- V granitoidech I-typu je ilmenit spíše vzácný
- Z A-typů je běžnější v alkalických pegmatitech než v alkalických žulách
- Běžný akcesorický minerál i v různých typech metamorfovaných hornin, metapelitech, amfibolitech, skarnech
- ilmenit z granitických hornin může obsahovat až několik hm.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nebo odmíšeniny Nb-rutilu či ferrocolumbitu.



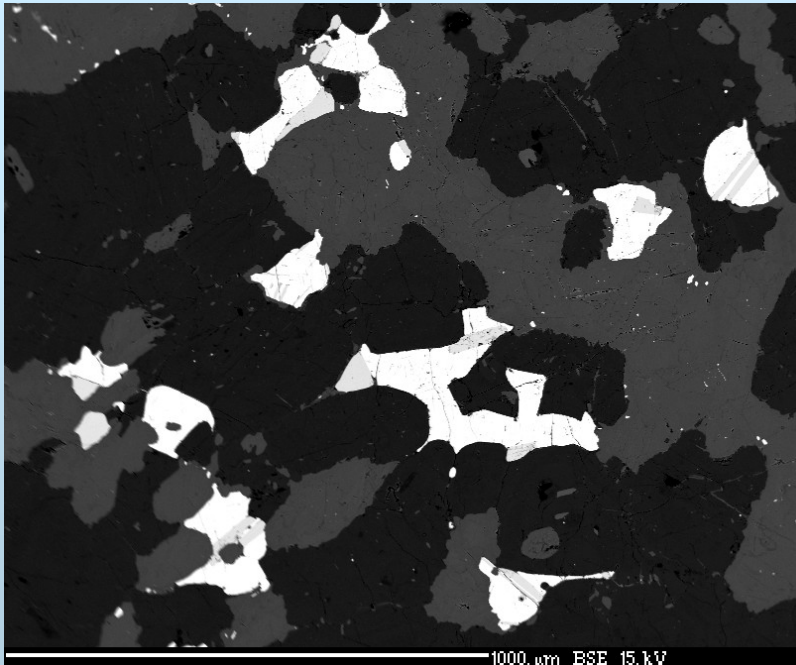
# odmíšeniny Nb-rutilu v ilmenitu



# Minerály skupiny ilmenitu

## Ilmenit $\text{FeTiO}_3$

- Tvoří pevný roztok s hematitem, úplná mísitelnost mezi těmito dvěma minerály je při teplotách nad  $950^\circ\text{C}$ , za nižších teplot dochází k jejich odmísení
- Tvoří pevný roztok s magnetitem. S poklesem teploty může docházet k odmísení ilmenitu a magnetitu z Ti-magnetitu a tedy ke vzniku zrn tvořených střídajícími se lamelami magnetitu a ilmenitu (často pozorované v magmatitech - gabrech, ale i v metamorfitech - amfibolitech, a ve vulkanitech-bazalty)



Gabra ranského masivu (Mrázová 2007)  
v BSE obraze světlé fáze - odmísený  
ilmenit od magnetitu; světlejší partie -  
magnetit; tmavší partie - ilmenit

# Minerály skupiny ilmenitu

## Ilmenit $\text{FeTiO}_3$

- hlavní rudu titanu
- Těžen je zejména z mořských černých plážových písků,
- méně z vrstevnatých mafických až ultramafických intruzí
- Hlavními producenty jsou Austrálie, Jihoafrická republika a Kanada.
  
- Titan se používá do slitin,
- $\text{TiO}_2$  - jako pigmenty (běloba), při výrobě plastů, papíru, gumy, kosmetiky atd.
  
- Využití průmyslové zejména k získávání titanové běloby  $\text{TiO}_2$  reakcí s kyselinou sírovou za vzniku zelené skalice:
  - $\text{FeTiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

# Minerály skupiny ilmenitu

## Ilmenit $\text{FeTiO}_3$

**Leukoxenizace ilmenitu** - produkt tzv. leukoxen

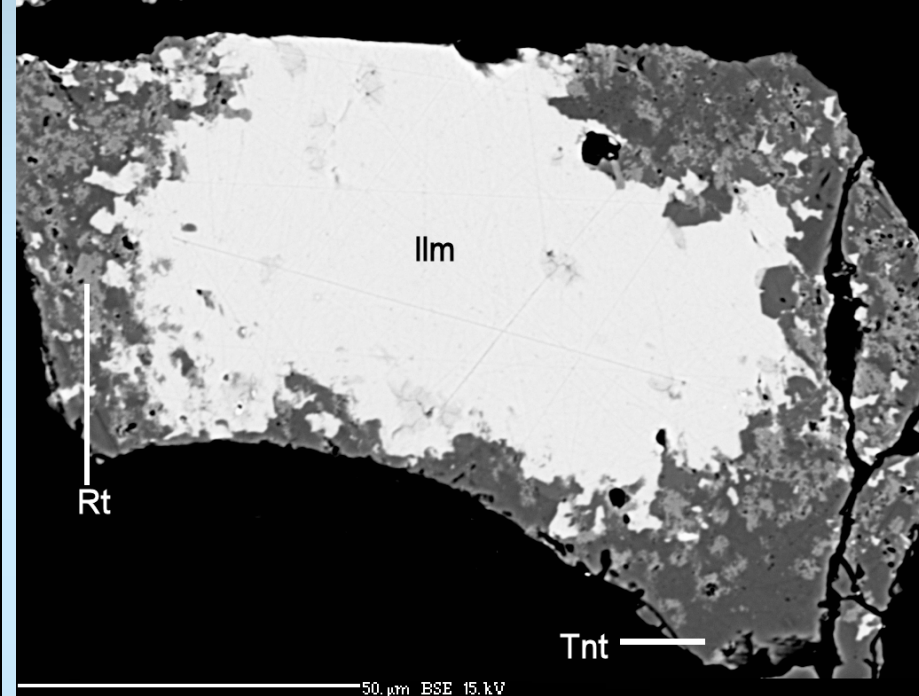
- Rozpad ilmenitu na směs  $\text{TiO}_2$ , pseudorutilu, titanitu
- Běžný proces působením pozdějších hydrotermálních fluid i relativně nízkoteplotních v magmatických i metamorfovaných horninách
- Velice často pozorovatelná v ATM klastických sedimentárních hornin

# Minerály skupiny ilmenitu

## ➤ Leukoxenizace ilmenitu

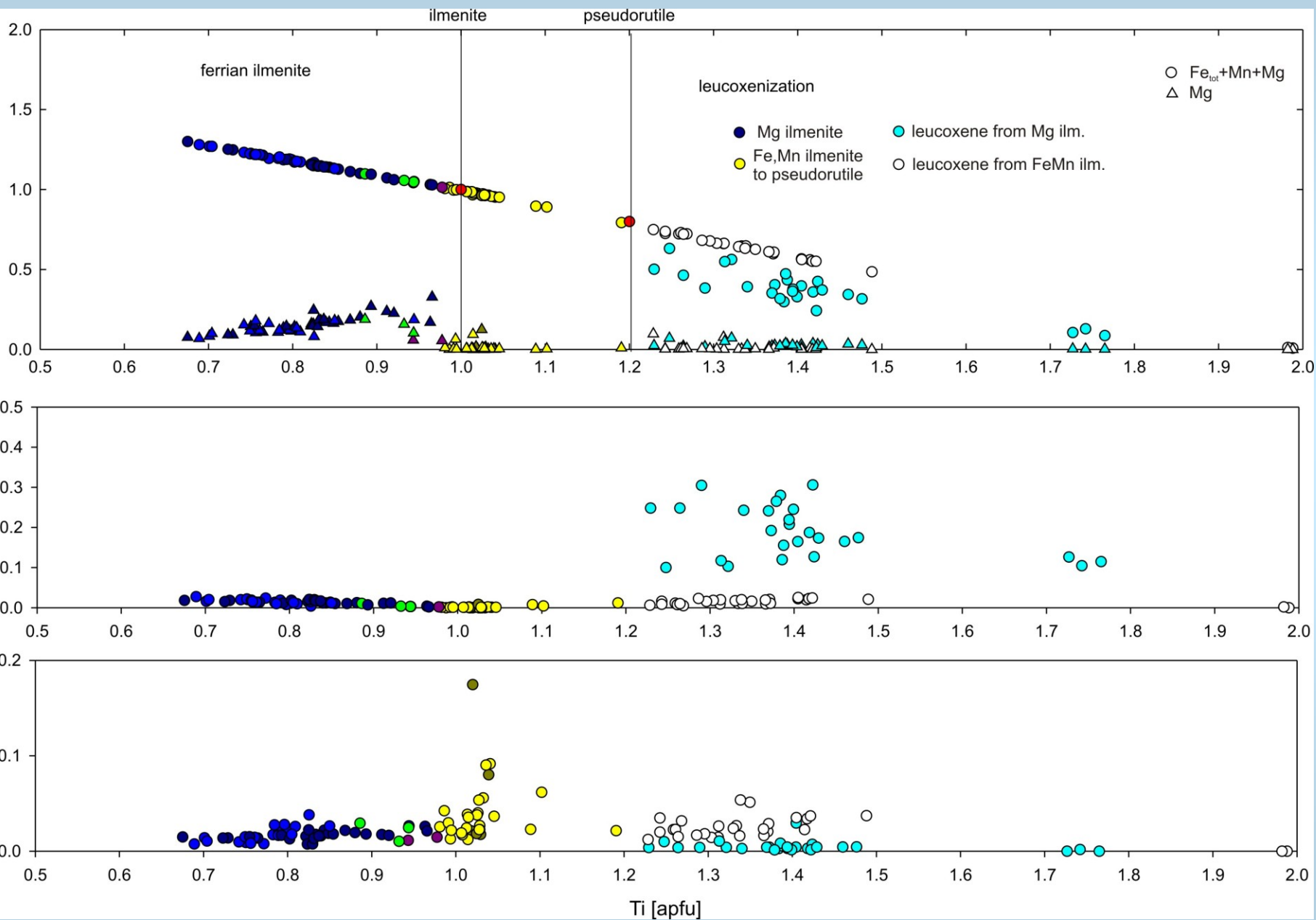


Leukoxenizovaný ilmenit  
Boscadouen brook alluvials,  
Roudouallec, France



Leukoxenizovaný ilmenit  
ATM kulmu Drahanské vrchoviny

# alterace ilmenitu

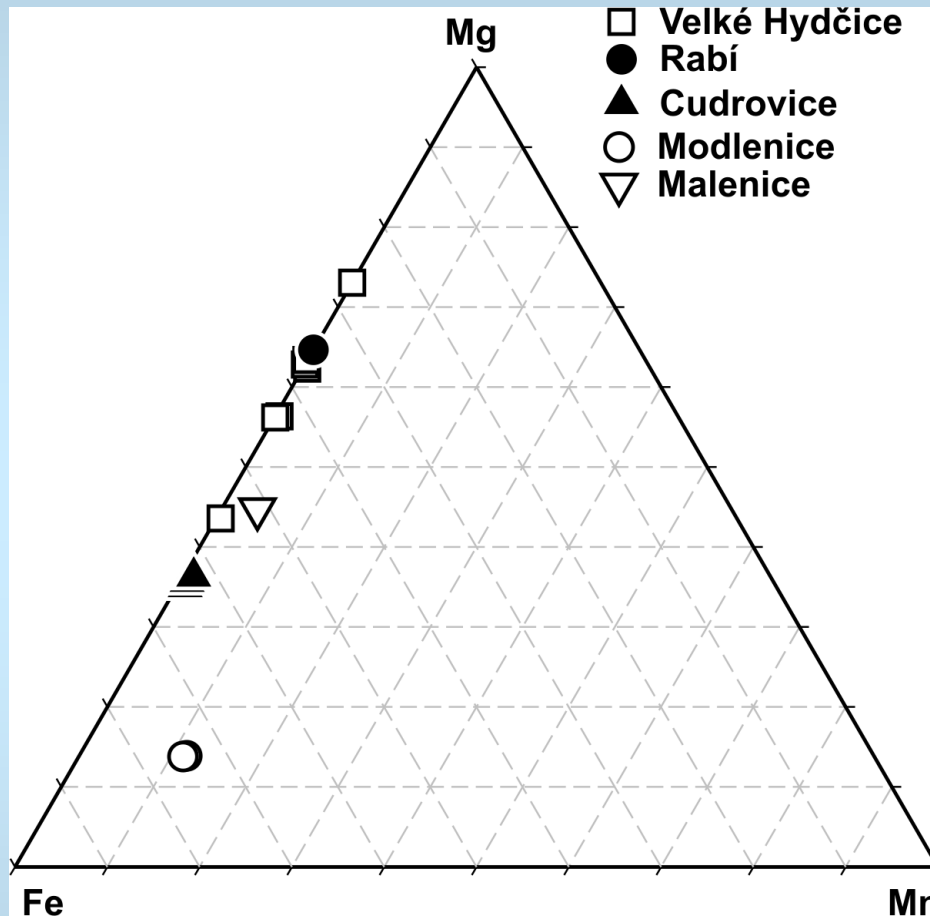


# Minerály skupiny ilmenitu

## Geikielit $MgTiO_3$

- Velmi dobrá mísitelnost v řadě ilmenit-geikielit
- Výskyty ilmenitu bohatého na geikielitovou  $MgTiO_3$  komponentou až geikielitu jsou omezeny na:
  - dolomitické vápenato-silikátové horniny,
  - hořečnaté skarny,
  - kimberlity a peridotity
  - Karbonatity
- Výskyt Mg bohatého ilmenitu chemicky blízkého Mg-bohatému ilmenitu z karbonatitů je popsán i z hornin Měsíce
- Obsahy  $MgO$  v ilmenitu v běžných magmatických horninách ukazují, že Mg je v nich méně, než by ho z hlediska magmatické krystalizace mohlo být - při pomalém chladnutí zřejmě dochází k reekvilibraci ilmenitu a výměně Mg s okolními silikáty.

# Minerály skupiny ilmenitu



Chemické složení ilmenitu-geikielitu z dolomitických mramorů pestré skupiny Moldanubika (Čopjaková et al. 2008)



# Minerály skupiny ilmenitu

## Pyrofanit $\text{MnTiO}_3$

- Velmi dobrá mísitelnost v řadě ilmenit-pyrofanit
- Manganem bohaté ilmenity až pyrofanity jsou typické pro:
  - kyselé výlevné a hlubinné magmatity granitového složení, pegmatity a aplity,
  - manganem bohaté metasedimenty,
  - metamorfované karbonáty,
  - metamorfovaná Mn-Fe ložiska
  - karbonatity
  - pegmatity alkalických syenitů
- Obohacení ilmenitu manganem v kyselých intruzivech jako jsou alkalické syenity, granity, pegmatity a ryolity odráží frakcionaci Mn do ilmenitu během diferenciacce v pozdních stádiích diferenciacce magmatu.
- Mn bohaté ilmenity až pyrofanity v granitech a pegmatitech mohou obsahovat zvýšený obsah  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  až 5 hm.%,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$
- Zvýšené obsahy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  jsou popsány i z Mn bohatých ilmenitů z karbonatitů

# Minerály skupiny ilmenitu

## Ecandrewsit $\text{ZnTiO}_3$

- Přechnodné členy se zvýšeným obsahem ecandrewsitové komponenty se nacházejí především v prográdně metamorfovaných Mn-Zn ložiscích.
- Zn-ilmenit popsán z kontaktně metamorfované zóny metapelitů, do nichž intrudoval mikrogranit (Johan 2001). Zn-ilmenit je zde uchován v syntektonických andalusitových porfyroblastech. Růst zinečnatého ilmenitu je svázán buď s rozkladem sfaleritu během prográdní metamorfózy, nebo pronikáním chlórem bohatých fluid.
- Ilmenity bohaté ecandrewsitovou komponentou se někdy vyskytují i v A-typových granitech (Kuiqi, Jižní Čína)

# Minerály skupiny ilmenitu

- Možnost využití chemismu ilmenitu při studiu provenience klastických sedimentů
- Pouze neleukoxenizované ilmenity
- Využití nejen hlavních kationů (Fe-Mn-Mg), ale i vedlejších - zejména Cr, V, Nb

Ilmenit z koncentrátu těžkých minerálů, Sýrie (T. Sidorinová)

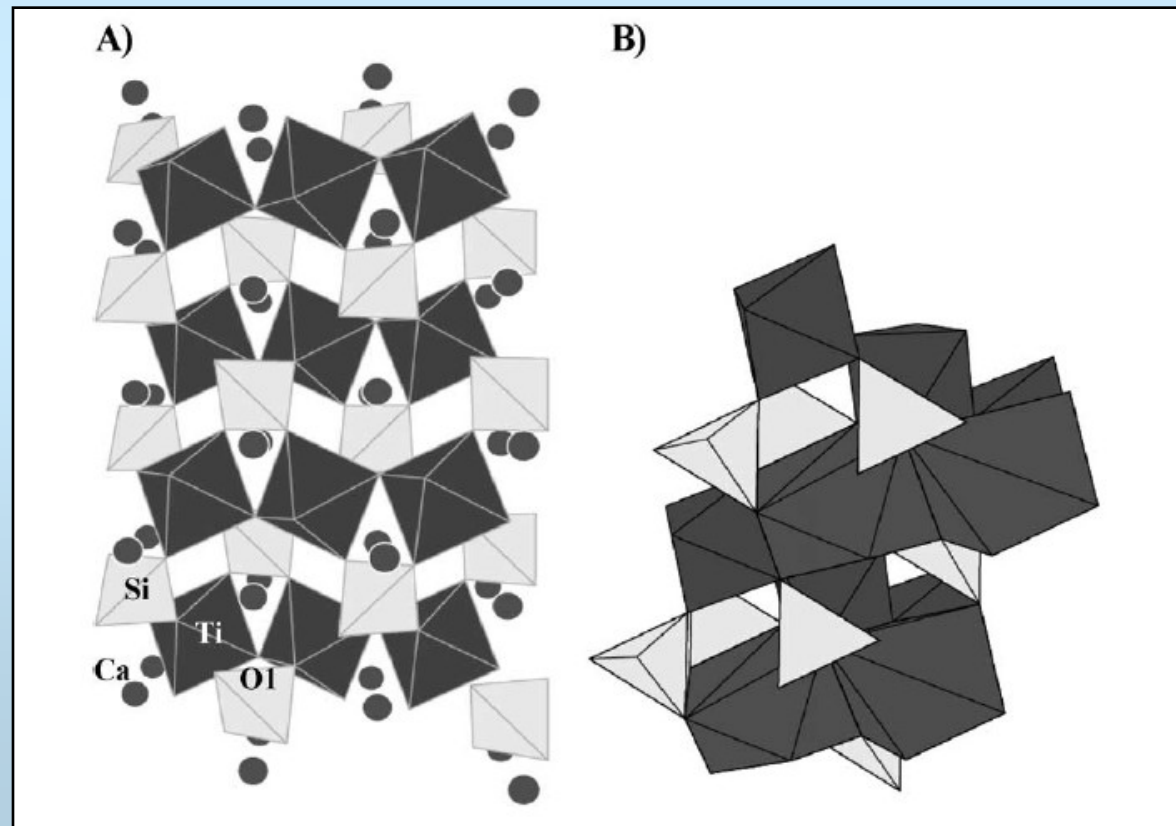


# minerály skupiny titanitu

- Nesosilikáty
- Monoklinický;  $2/m$
  
- titanit  $\text{CaTiOSiO}_4$
- malayait  $\text{CaSnOSiO}_4$
- vanadomalayait  $\text{CaVOSiO}_4$
  
- $\text{ABOTO}_4$
- A – 7-četná koordinace - Ca, Na, REE, Y, U, Th, Sr, Ba
- B – oktaedrická - Ti, Sn, V, Cr, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Ta, Nb, Zr
- T – tetraedrická - Si, Al
- O – O, OH, F

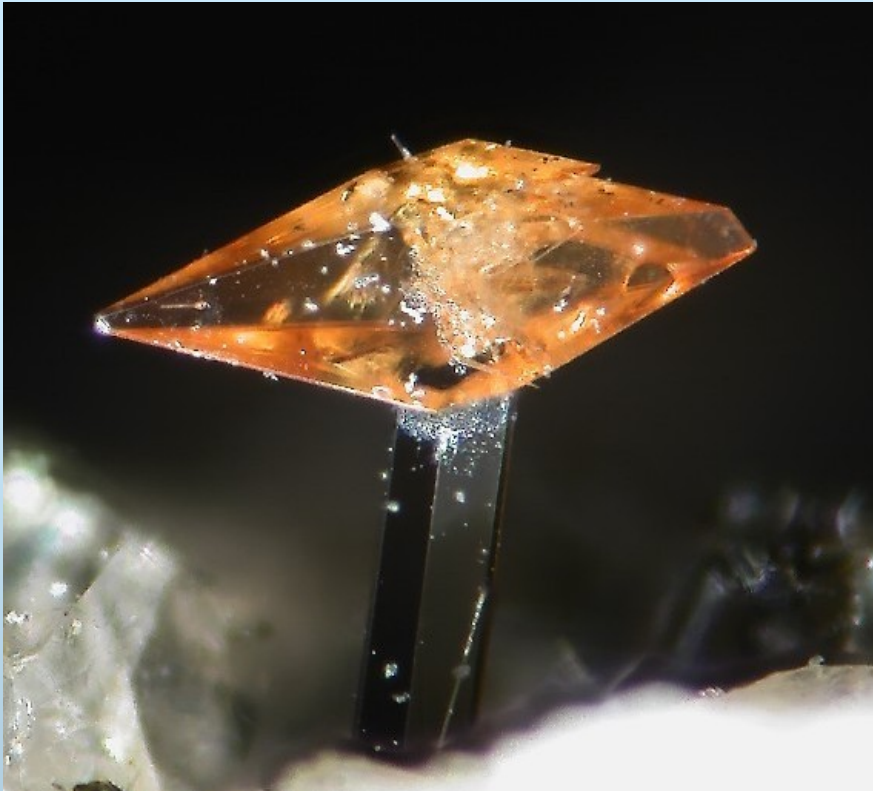
# Titanit

- Tvrdost (Mohs) 5 -5.5
- Hustota 3.3 -3.6 g.cm-3
- Štěpnost nevýrazná, ve dvou směrech
- Lom lasturnatý
- stopové obsahy U a Th mohou způsobit metamiktizaci



# Titanit

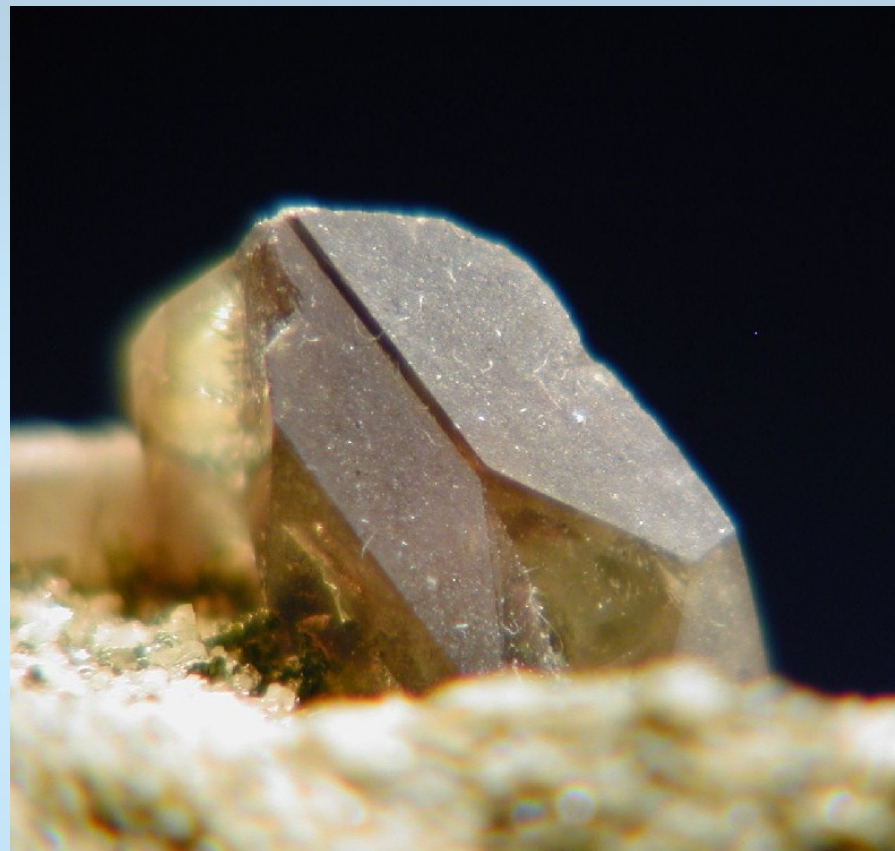
- Titanit často tvoří prizmatické a tabulkovité (podle {221}) krystaly
- Dále se vyskytuje jako zrnité, masivní i radiální agregáty
- Časté jsou jeho dvojčatné srůsty podle {100}, méně často podle {221}



# Titanit



Dvojčatění titanitu  
Badakhshan, Afghanistan



Dvojčatění titanitu  
Felben Valley, Vysoké Taury, Rakousko

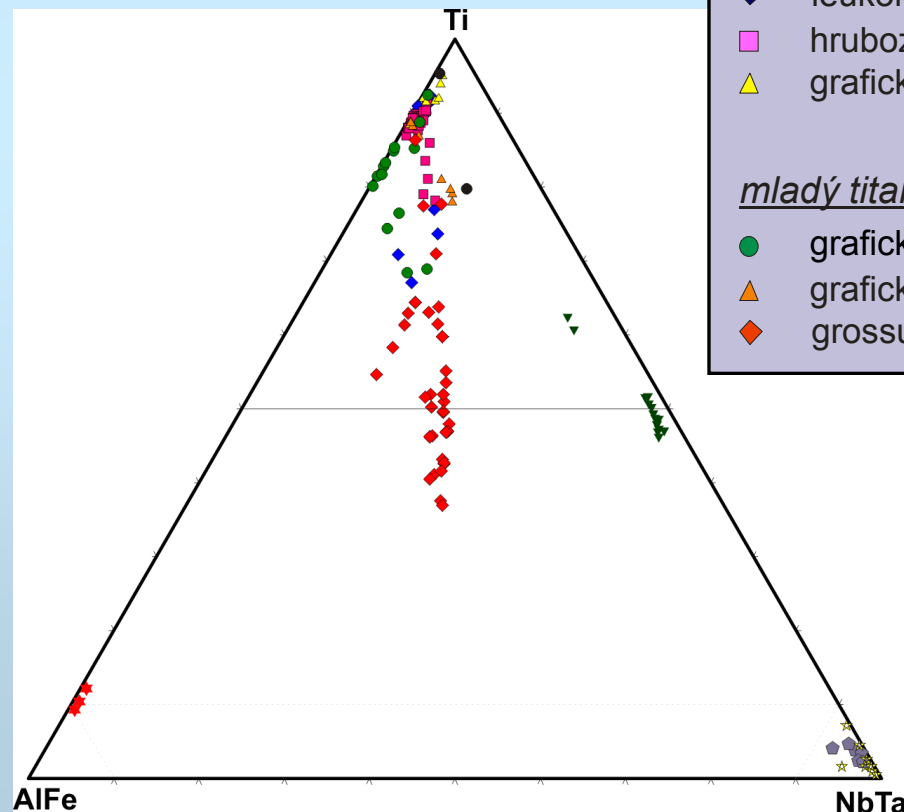
# Titanit

- ve většině hornin jsou ale obsahy stopových prvků nízké
- Nejvyšší obsahy –
- až 14%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- až 3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- až 24%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,
- až 17%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- V titanitu z pegmatitů může obsah REE přesáhnout 4% hm.%  $\text{REE}_2\text{O}_3$ , většinou je však pod 0,02%.



# titanit

- substituce:
- $\text{Al}_1(\text{OH},\text{F})_1\text{Ti}_{-1}\text{O}_{-1}$  uplatňuje se během HP metamorfózy
- $(\text{Al},\text{Fe})_1\text{REE}_1\text{Ti}_{-1}\text{Ca}_{-1}$
- $(\text{Ta},\text{Nb})^{5+}_1\text{Al}^{3+}_1\text{Ti}^{4+}_{-2}$



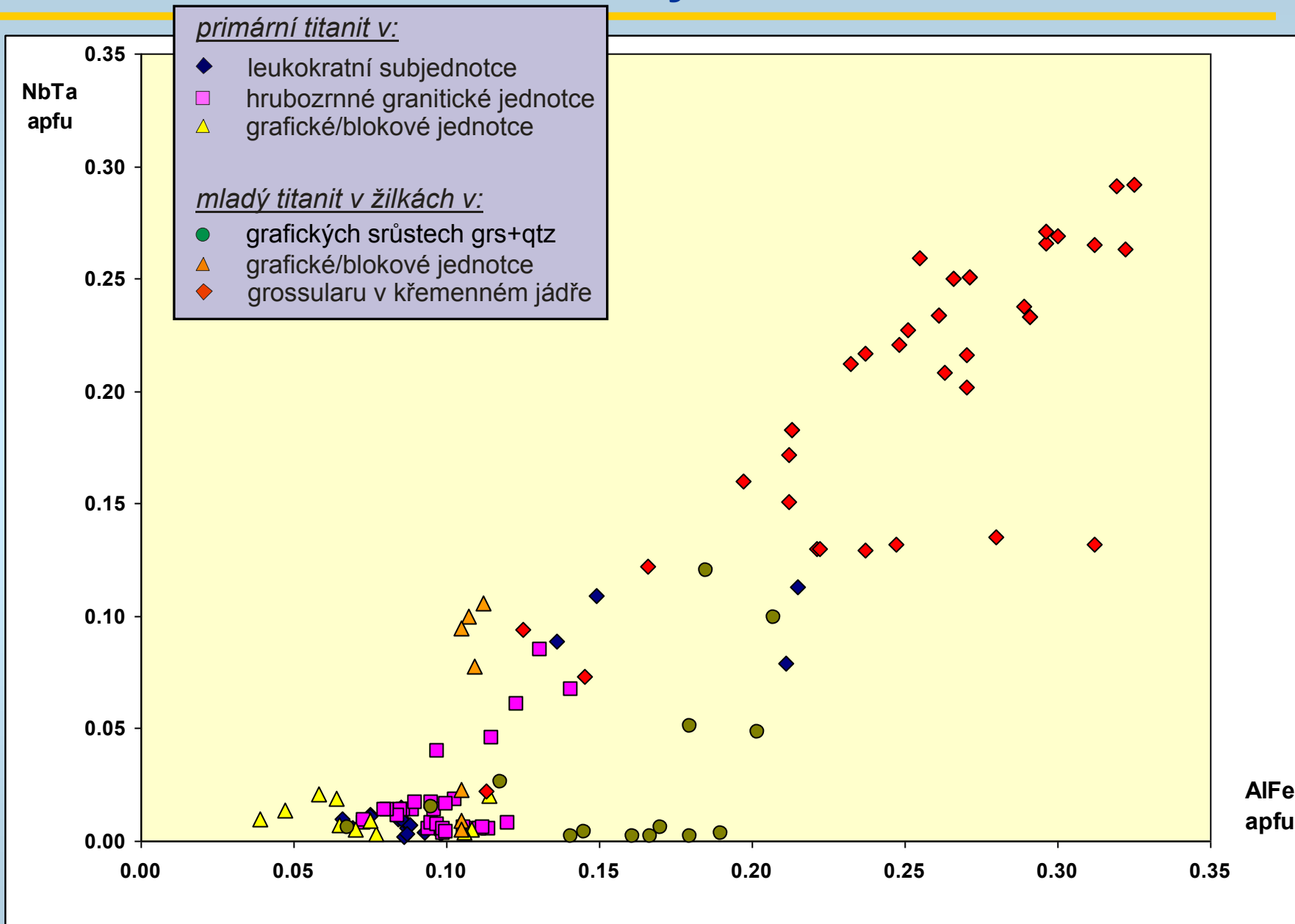
## primární titanit v:

- ◆ leukokratické subjednotce
- ◻ hrubozrnné granitické jednotce
- ▲ grafické/blokové jednotce

## mladý titanit v žilkách v:

- grafických srůstech grs+qtz
- ▲ grafické/blokové jednotce
- ◆ grossularu v křemenném jádře

# Nb-Al bohatý titanit

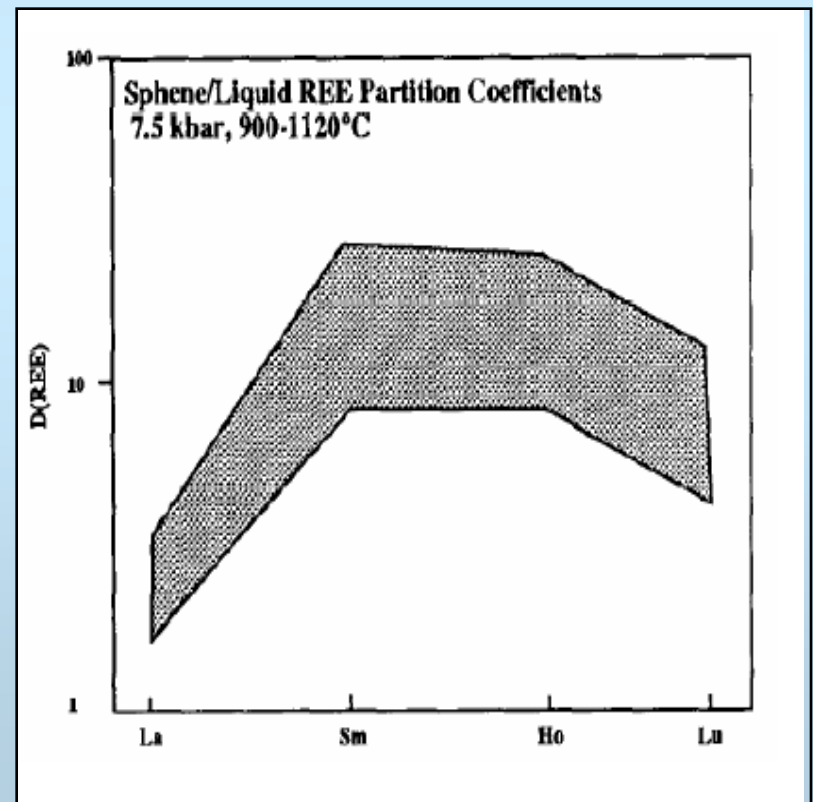


# titanit

- vstup Al
- Přítomnost Al a F rozšiřuje stabilitu titanitu do vyšších teplot a tlaků (Smith 1981)
- Význam Al pro stabilitu titanitu tak velký, že Frost et al. (2001) navrhli použít obsah Al jako geobarometr
  - Nelze použít v prostředí bohatém na Na, nebo v případě Na obsahujícího titanitu

# titanit

- vstup REE do titanitu.
- Struktura titanitu upřednostňuje středně těžké REE, vzhledem k největší schodě jejich ion. poloměrů s Ca v 7-četné koordinaci.



# titanit

- výskyt v magmatitech
- běžný v horninách bohatých na Ca. Důležitý je poměr Ca/Al. (Thieblemontetal., 1988; Force, 1991)
  - Vysoká aktivita Ca vede ke stabilizaci titanitu místo křemene + ilmenitu nebo křemene + ilmenitu + K-živce
  - Vysoká aktivita Al v tavenině naopak vede k tvorbě anortitu+ ilmenitu místo titanitu
- Proto je titanit nejhojnější v metalumických granitoidech se středním obsahem SiO<sub>2</sub> (diority, granodiority)
- Ve frakcionovaných granitech titanit chybí (CaO klesá s rostoucím SiO<sub>2</sub>)
  - titanit proto chybí v peralkalických a peraluminických granitech, protože mají nízký poměr Ca/Al.

# titanit

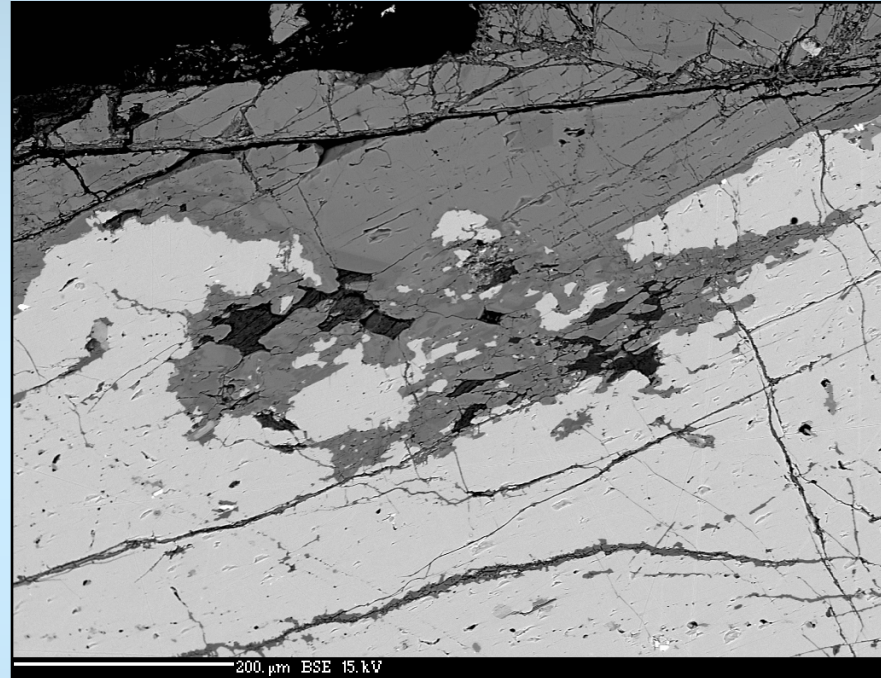
- vulkanity
- Ve většině vyvřelých hornin jsou stabilními Ti-fázemi titanomagnetit a ilmenit nežli titanit
  - tyto horniny krystalizovaly při fugacitách příliš nízkých pro tvorbu titanitu
- Titanit se nachází relativně oxidovaných horninách; je mnohem častější v horninách s amfiboly než v horninách bezvodých.
- Titanit se také mohl vytvořit oxidací během postmagmatické reekvilibrace za vyšší  $fO_2$
- Z vulkanitů se titanit nejčastěji vyskytuje ve vápenato-alkalických horninách (dacity – ryolity).

# titanit

- metamorfity
- Stejně jako v magmatitech, výskyt titanitu závisí na celkovém chemismu horniny. Tak např. titanit přežívá v silně vápenatých horninách (nečistých mramorech) do vyšších teplot, než v metapelitech.
- Titanit se vyskytuje v těchto metamorfitech:
  - Vápenáto-silikátové horniny a mramory
    - v mramorech až do eklogitovéfacie, kde může být stabilizován vysokým Al, F)
  - ve slabě metamorfovaných mafických horninách
  - ve vysokotlakých amfibolitech titanit mizí ve středu amfibolitovéfacie.
  - Ve vysokotlakých (8kbar) granulitech (přežívá až do granulitovéfacie)
  - nízce metamorfované metapelity (do vzniku Grt (konzumuje Ca)
  - ortoruly

# titanit

- vzniká během leukoxenizace ilmenitu



- vznik během alterace biotitu
- vznik na hydrotermálních alpských žílách



# malayait

- $\text{CaSnOSiO}_4$
- tvrdost 3,5-4
- hustota  $4,55 \text{ g/cm}^3$
- silná fluorescence v UV

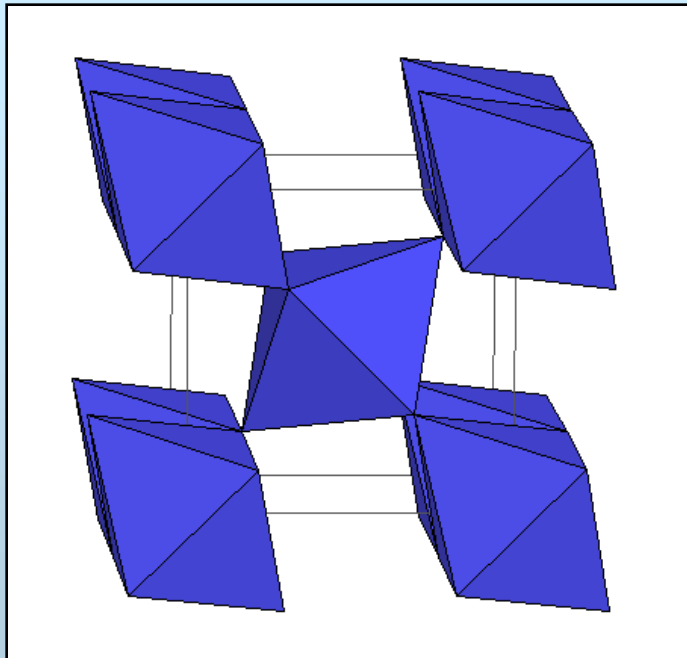


- v Sn bohatých skarnech a mramorech
- kompletní místitelnost s titanitem

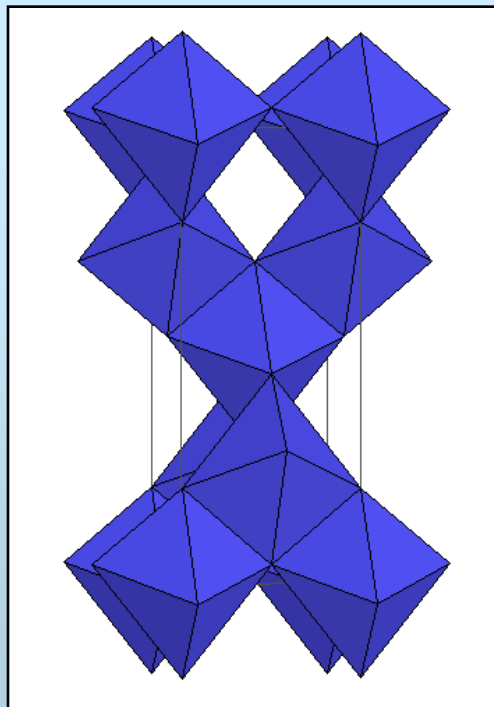
# TiO<sub>2</sub>

- Rutil – teragonální
- Anatas – teragonální
- Brookit – ortorhombický

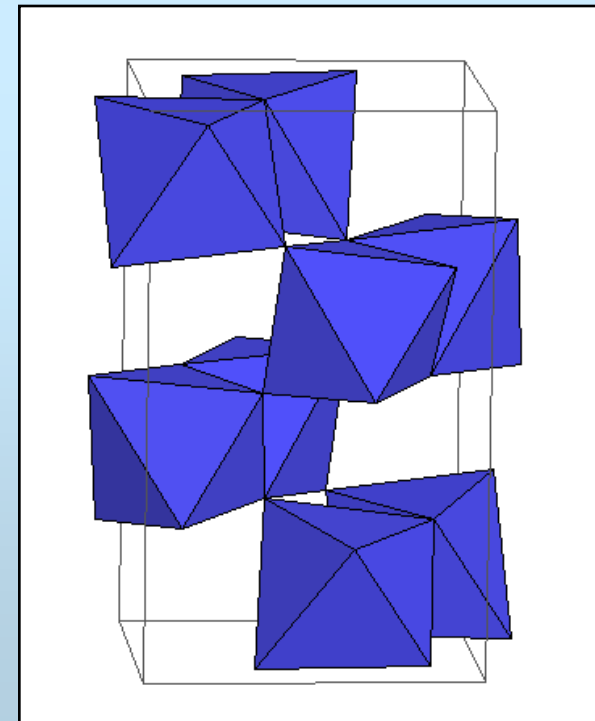
rutil



anatas



brookit



# TiO<sub>2</sub>

	Rutile TiO <sub>2</sub>	Anatase TiO <sub>2</sub>	Brookite TiO <sub>2</sub>
Form.Wt.	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
CrystalSystem	Tet	Tet	Orth
PointGroup	4/mmm	4/mmm	mmm
SpaceGroup	P4 <sub>2</sub> /mmm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
UnitCell			
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184
b(Å)			5.447
c(Å)	2.9533	9.5146	5.145
Vol	62.07	136.25	257.38
MolarVol	18.693	20.156	19.377
Density	4.2743	3.895	4.123
Thermal Expansion(Volumetric)			
alpha	28.9		
a <sub>0</sub>	0.2890		

# rutil

- $\text{TiO}_2$
- vstup Nb, Ta, W,  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Al,
- Nb-rutil = ilmenorutil, Ta-rutil = strüverit, Fe-rutil – nigrít, vláknitý rutil = sagenit



# rutil

- rýhované, protažené xx, jehlicovité až vláknité
- často dvojčatí dle 101 pod úhlem  $65^{\circ}35'$ .
- červený, červenohnědý, žlutý a černý.
- kovový až diamantový lesk
- štěpnost dobrá dle 110
- tvrdost – 6-6,5
- hustota –  $4,23 \text{ g/cm}^3$
- srůstá s hematitem

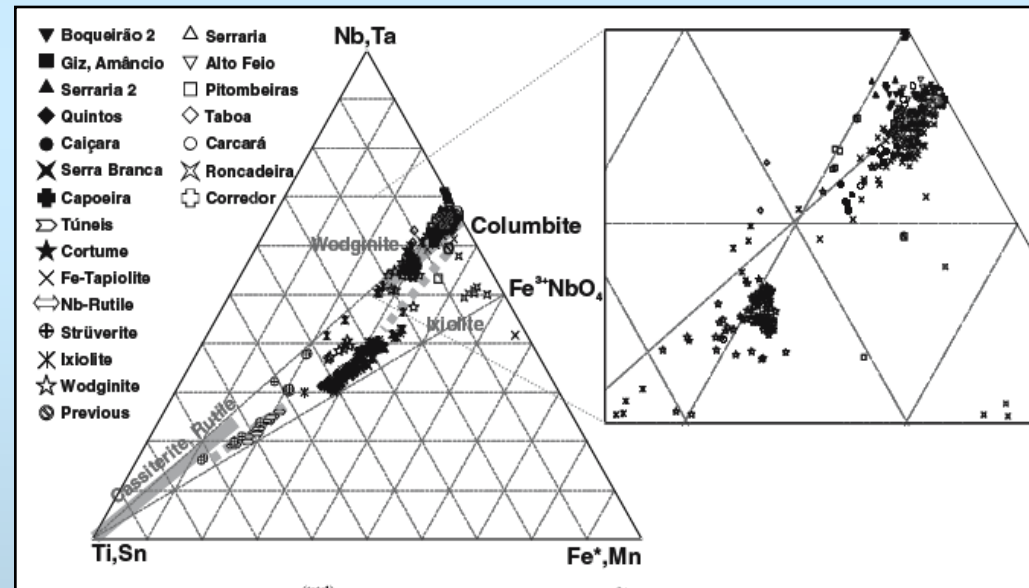


# rutil

- výskyt
- typická akcesorie metamorfovaných hornin
  - od facie zelených břidlic až po granulity-eklogity
  - často vázán na sekreční křemeny
- v metaaluminických a peraluminických granitech a pegmatitech (Ca chudých, vyšší  $fO_2$ )
- v gabrech, anortozitech
- ultrastabilní minerál – výskyt v ATM
- na hydrotermálních žilách

# rutil

- vsup Nb, Ta a Fe – v granitických horninách
  - plynulá mísitelnost mezi columbitem nebo  $\text{Fe}^{3+}\text{NbO}_4$
- $(\text{Nb,Ta})_2\text{Fe}^{2+}_1\text{Ti}_{-3}$  columbitová substituce
- $(\text{Nb,Ta})\text{Fe}^{3+}_1\text{Ti}_{-2}$
- vstup Al do 1,2 hm.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ti}_{-2}\text{O}_{-1}$



# anatas brookit

- výskyt na hydrotermálních žilách alpského typu,
  - vzniká alterací ilmenitu, pseudomorfuje titanit
  - v dutinách andezitů,
  - v pegmatitech
- 
- diagenetický minerál sedimentů
  - v zelených břidlicích

