

Akcesorické minerály

Minerály Nb, Ta, Ti, Sn, W

Prof. RNDr. Milan Novák, CSc.

Osnova přednášky:

1. **Úvod**
2. **Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn**
3. **Minerály Sn**
4. **Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Ca, Na a REE**
5. **Minerály Nb, Ta a Ti s dominantními kationty REE a Y**

1. Úvod

- Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W zahrnují poměrně širokou škálu většinou vzácných minerálů. Uvedené prvky jsou nejčastěji vázány v oxidické vazbě v oxidech, méně často v silikátech (Ti, Nb, Ta v hyperalkalických horninách), vzácně v sulfidické vazbě (sulfidy Sn) na hydrotermálních žilách nebo v pegmatitech. Zcela výjimečně se vyskytují karbidy (Nb,Ta).
- Minerály vyskytující se v alkalických a hyperalkalických horninách nejsou předmětem této přednášky.



Kasiterit



Fergusonit

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

- Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantním Fe a Mn (převážně oxidy) jsou nejhojnější. Vyskytují se především v leukokrátních granitických horninách (granity, pegmatity), v greisenech a na vysokoteplotních křemenných žilách.
- Vzhledem ke své chemické a mechanické stálosti a také vysoké hustotě jsou přítomny také v klastických sedimentech (některé v ložiskových koncentracích).
- Columbit-tantalit, tapiolit, kasiterit, niobový rutil a wolframit tvoří většinou černé, méně často hnědé až tmavě červené, tabulkovité, a sloupcovité krystaly a nepravidelná zrna o velikosti ojediněle až do 1 m, většinou kolem mm. Často tvoří jemnozrné srůsty. Makroskopicky jsou rozeznatelné pouze v typických ukázkách.



Columbit a tantalit



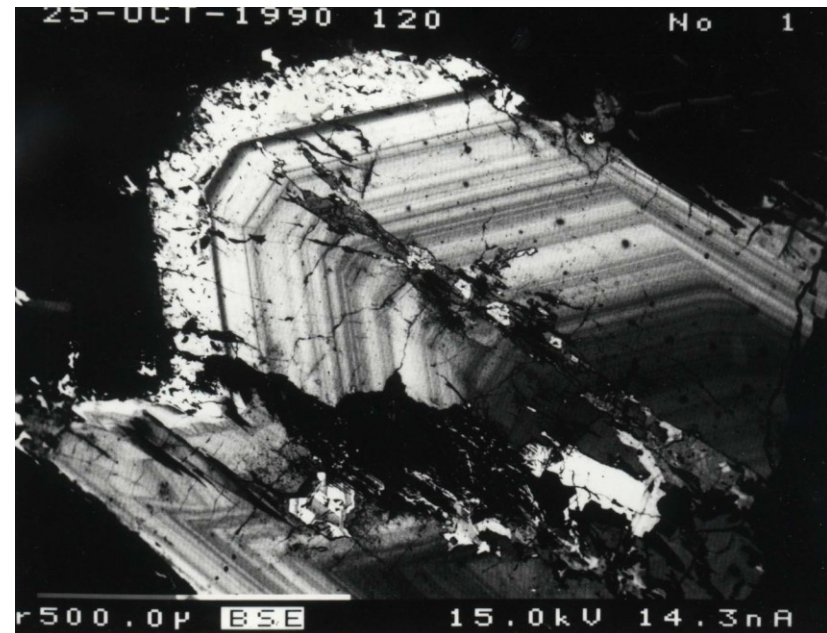
2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

- Skupina columbit-tantalitu
- Minerály této skupiny jsou rombické a mají obecný vzorec AM_2O_6 , kde
A = Fe, Mn a Mg
M = Nb a Ta
v podřadném množství jsou přítomny také Fe^{3+} , Sc, Ti, Sn a W.
- ferrocolumbit $FeNb_2O_6$
- manganocolumbit $MnNb_2O_6$
- manganotantalit $MnTa_2O_6$
- magnocolumbit $MgNb_2O_6$
- Magnesiotantalit $MgTa_2O_6$

- ferrotantalit $(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6^*$

* složení odpovídající koncovému členu $FeTa_2O_6$ patří tetragonálnímu ferrotapiolitu

Columbit-tantalit Maršíkov



2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

Mísitelnost koncových členů skupiny columbit-tantalitu a skupiny ferrotapiolitu je zobrazena na Obr. 1. Vedle uspořádaného columbit-tantalitu AM_2O_6 je známa také jeho neuspořádaná forma $(A,M_2)_{x4}O_8$ ("pseudoixiolit").

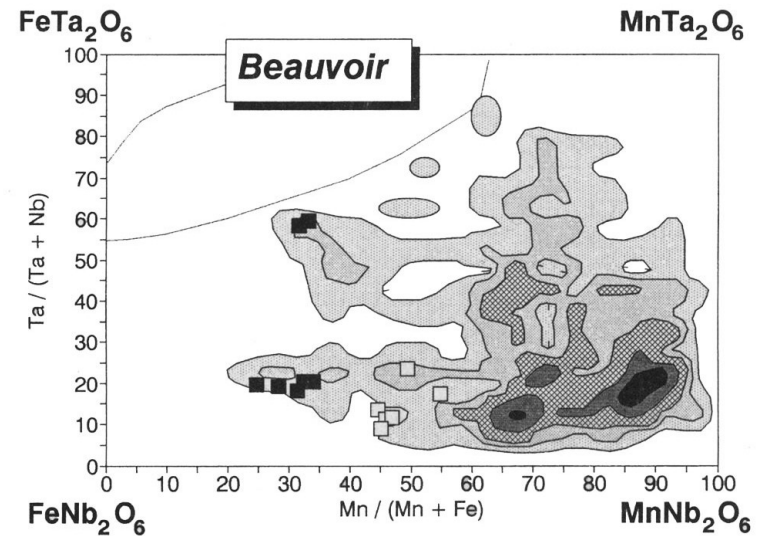
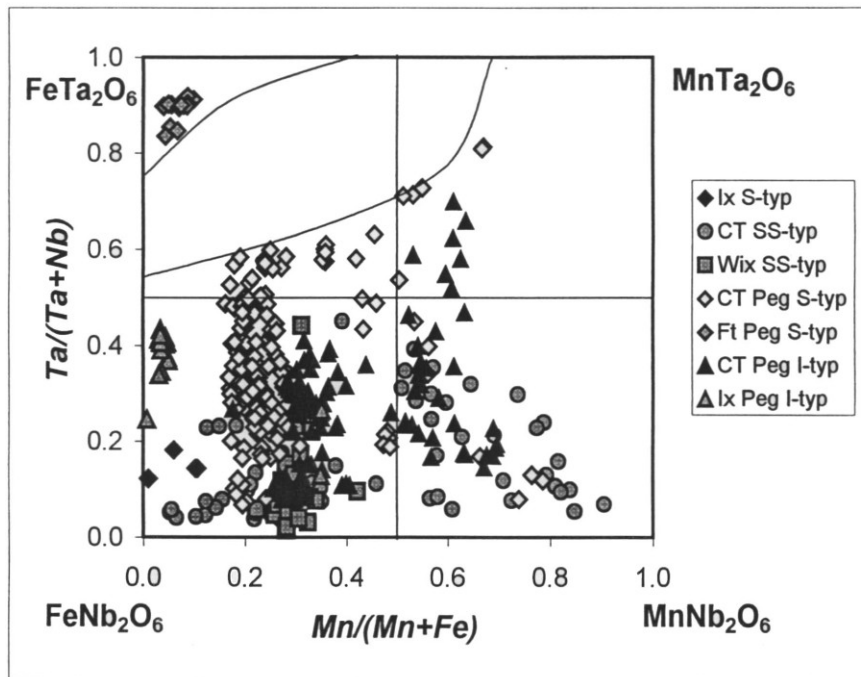


FIG. 2. Quadrilateral diagram of columbotantalite composition from Beauvoir. Filled squares = crystals from B' veins, open squares = crystals from late quartz veins, fields = distribution of 515 analyses from the Beauvoir granite (Kosakevitch, 1976; Wang et al., 1987; Ohnenstetter and Piantone, 1988). Contour intervals (0.1, 0.5, 1, 2, 3%) are based on a 5×5 grid.

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

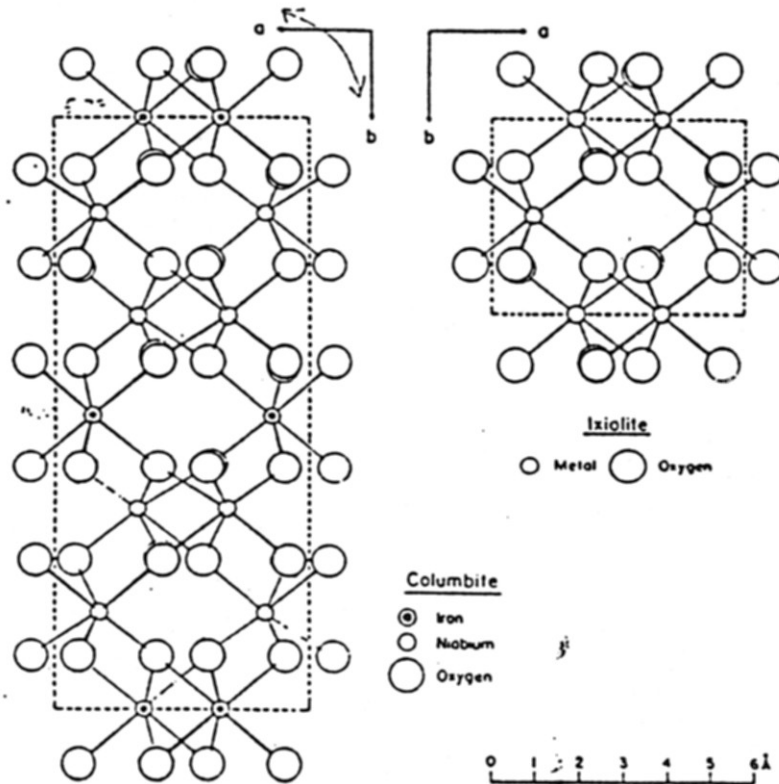


Fig. 9. Structures of columbite and ixiolite. (The columbite structure is taken from Sturdivant, 1930.)

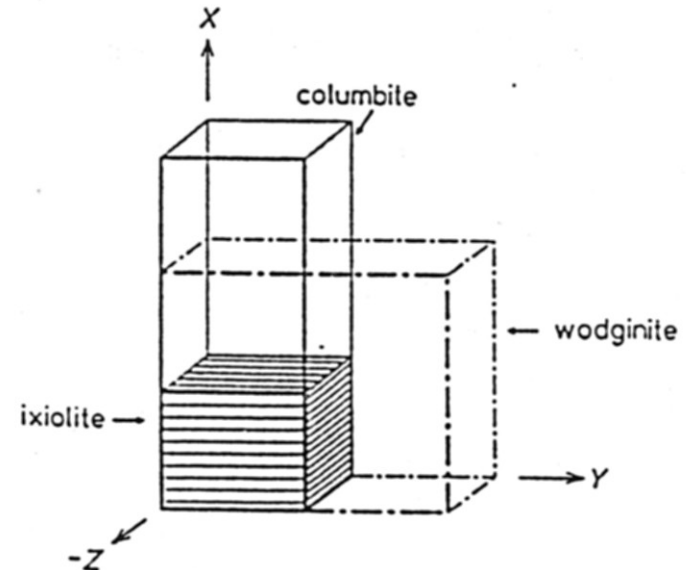
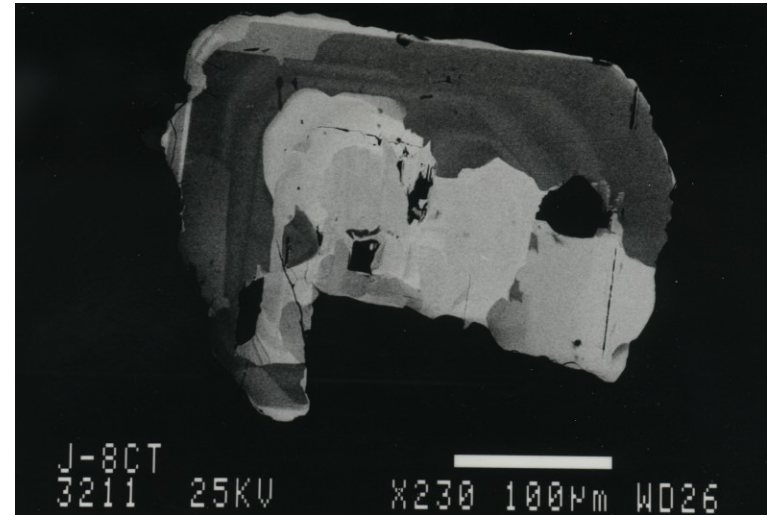


Fig. 11. Orientation and volume relationships among the unit cells of the ixiolite (shaded), columbite (solid rule) and wodginite (broken rule) structures (after Grice *et al.* 1976).

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

- Krystalová struktura minerálů skupiny columbit-tantalitu ukazuje různý stupeň uspořádání, který se zvyšuje žíháním. Zatím není známo, čím je stupeň uspořádání ovlivňován. Zda ovlivňuje uspořádání chemické složení nebo je chemické složení odraz uspořádání.



Columbit-tantalit Maršíkov

Columbit-tantalit je typickým a nejhojnějším primárním minerálem vzniklým převážně krystalizací z taveniny hlavně v granitických pegmatitech. Vzácně vzniká odmíšením, např. v niobovém rutilu nebo kasiteritu nebo na vysokoteplotních rudních žilách. Často se vyskytuje spolu s ferrotapiolitem, mikrolitem-pyrochlórem, ixiolitem, kasiteritem a niobovým rutilem.

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

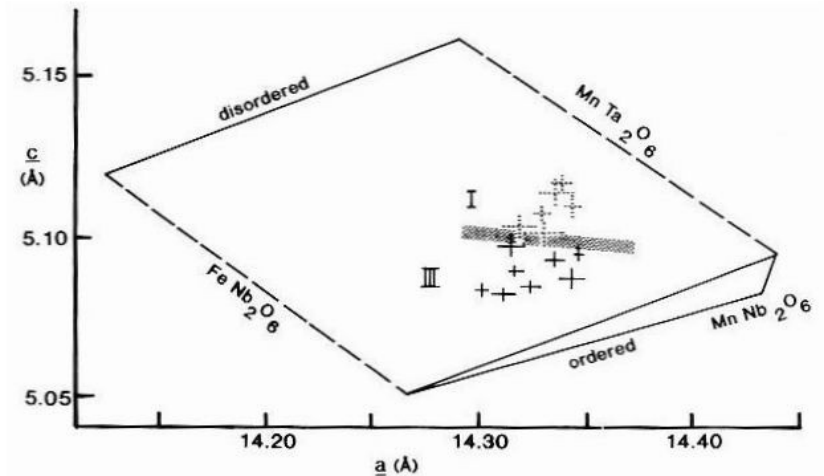
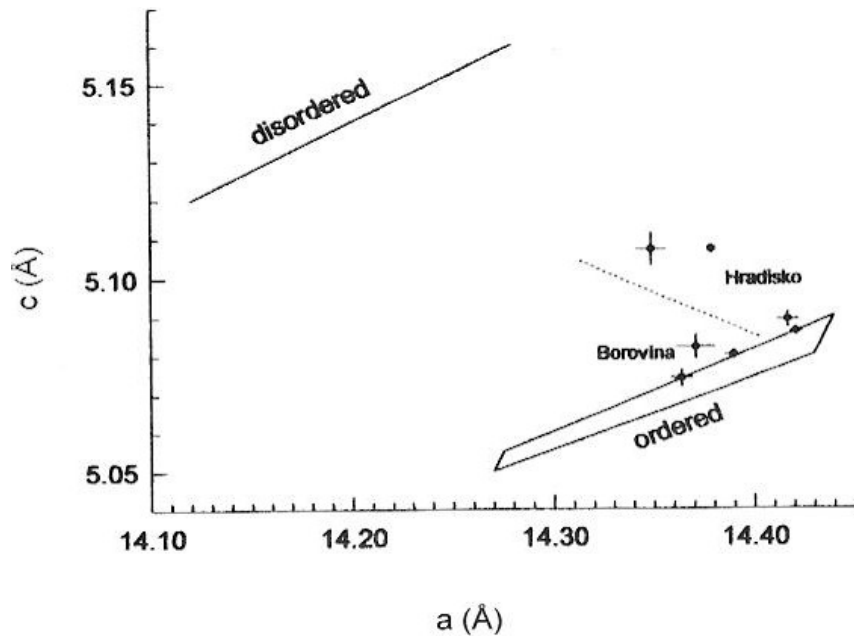


FIG. 10. Structural state of columbite-tantalite from the Maršikovo pegmatites I (solid error bars) and III (dotted error bars) in the $a - c$ diagram of Cerný & Turnock (1971), as modified by Wise *et al.* (1985). The dotted band marks the approximate boundary between the largely secondary, relatively ordered phases and the primary crystals with intermediate disorder.

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

- Skupina ferrotapiolitu

Do této skupiny s obecným vzorcem AM_2O_6 , kde

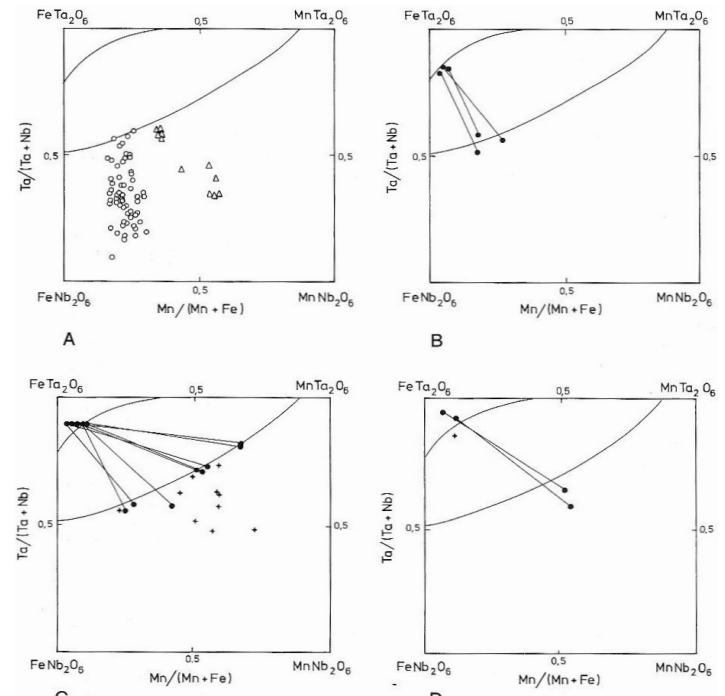
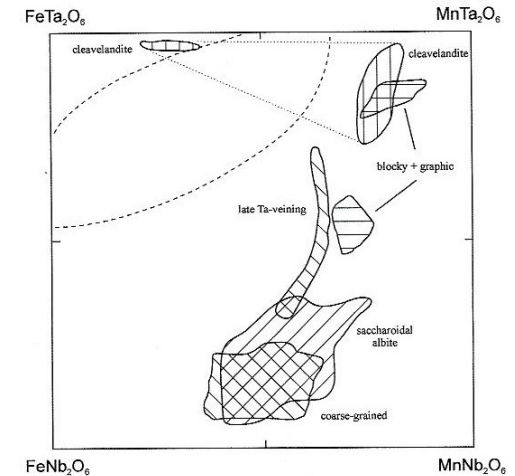
A = Fe a Mn

M = Ta

(s podřadným množstvím Nb, Fe^{3+} , Sb, Ti a Sn) patří dva tetragonální minerály:

- ferrotapiolit $FeTa_2O_6$
- manganotapiolit $(Mn,Fe)Ta_2O_6$

- Složení minerálů ze skupiny ferrotapiolitu viz. obr. Vedle uspořádaného tapiolitu AM_2O_6 se v přírodě vyskytuje také neuspořádaná forma $(AM_2)_{x_2}O_4$.



2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

- Skupina ixiolitu
- Tato skupina zahrnuje komplexní oxidy se vzorcem $(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Sc}, \text{W}, \text{U})_4\text{O}_8$ s rombickou (monoklinickou) symetrií odpovídající neuspořádanému columbit-tantalitu. Zahříváním se tato struktura mění na monoklinický wodginitový typ, zatímco neuspořádané columbit-tantalit ("pseudoixiolity") přejdou na rombický uspořádaný columbitový typ struktury. Skupina ixiolitu zahrnuje několik variet podle zastoupení podřadných prvků (klasický cínový, titanový nebo skandiový ixiolit popř. wolframoixiolit) a nutně vyžaduje novou klasifikaci.

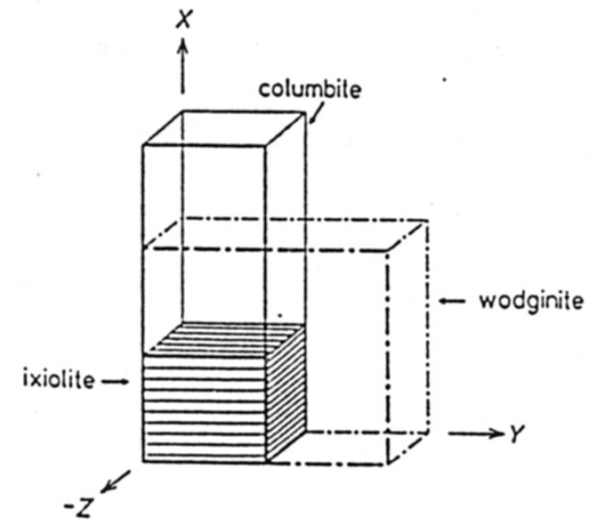
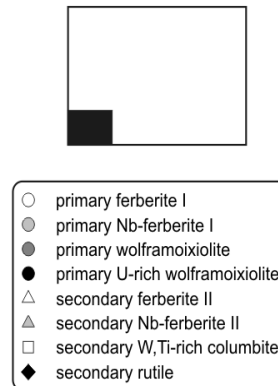
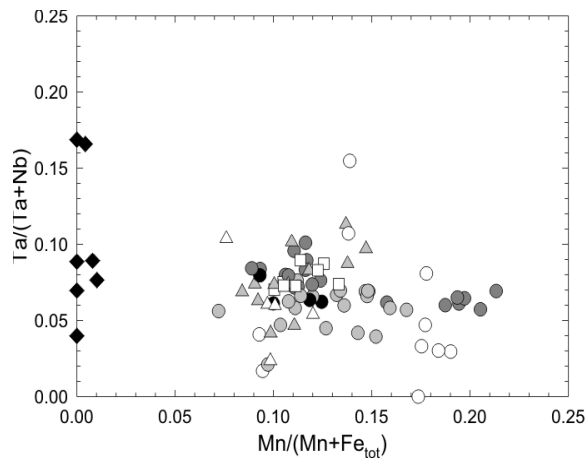
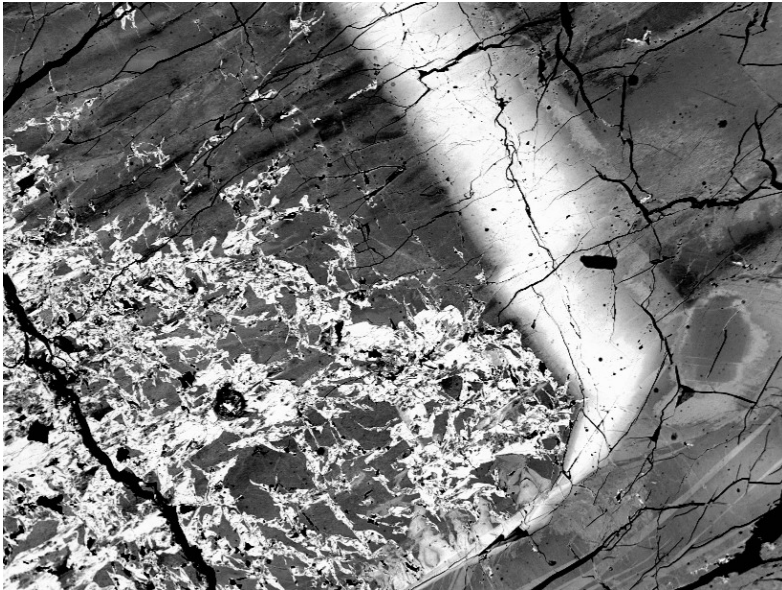


Fig. 11. Orientation and volume relationships among the unit cells of the ixiolite (shaded), columbite (solid rule) and wodginite (broken rule) structures (after Grice *et al.* 1976).

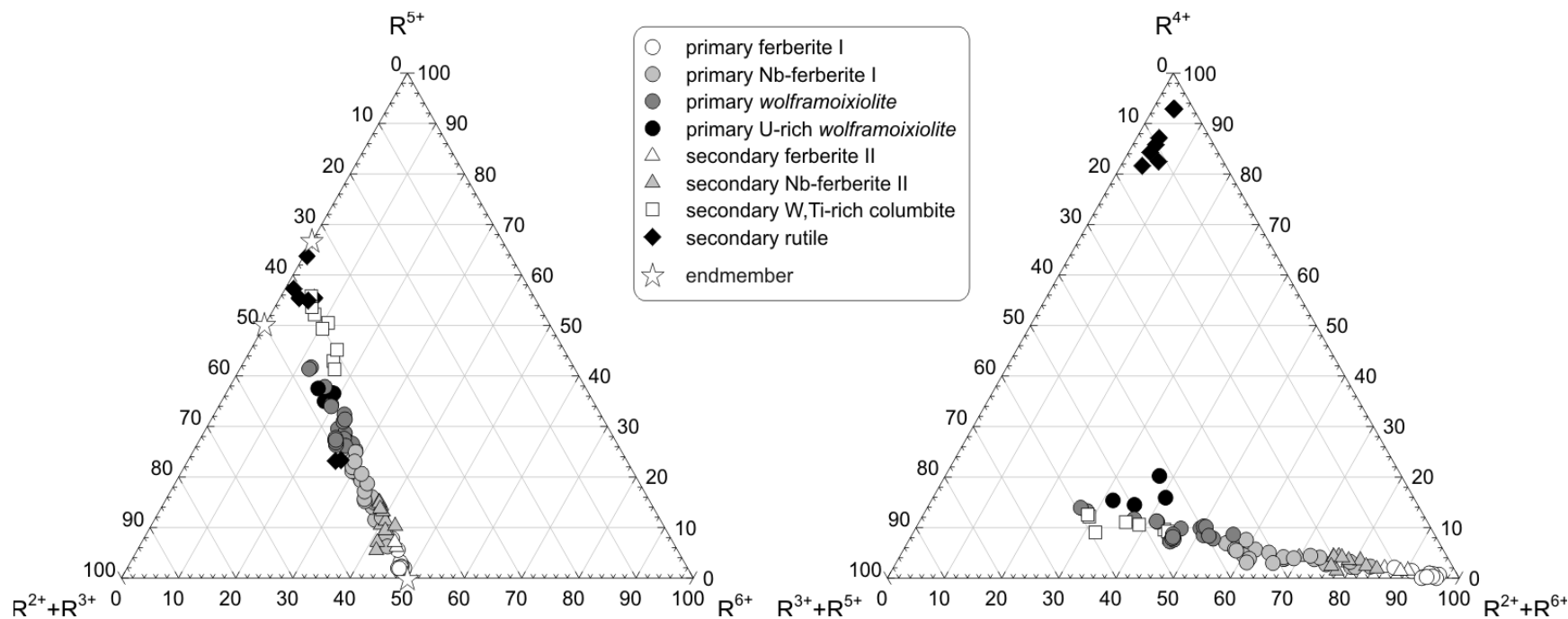
2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn



Wolframoixiolit

Dolní Bory

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn



2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

- Skupina wolframitu

Skupina wolframitu zahrnuje monoklinické minerály

- ferberit FeWO_4

- hűbnerit MnWO_4

Wolframit už není uznáván jako samostatný minerál. Protože ixiolit má velmi podobnou strukturu, nelze vyloučit, že existuje řada wolframit - ixiolit, skupina ixiolitu ale nutně vyžaduje novou klasifikaci a detailnější studium.

Wolframit se vyskytuje především na vysokoteplotních hydrotermálních křemenných žilách a také v greisenech, vzácný je granitických pegmatitech.

Vedle hlavních prvků obsahuje Nb, Ta, Ti a Sc, jejich množství je zvýšené v pegmatitech na hydrotermálních žilách většinou nízké. Typické jsou inkluze Nb, Ta-oxidů ve wolframitu.



Ferberit

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

- Skupina wodginitu
- Tato skupina dnes zahrnuje 6 monoklinických minerálů s obecným vzorcem
- $A_4C_4M_8O_{32}$
A = Mn, Fe²⁺, Li a vakance
C = Sn, Ti, Ta, Fe³⁺, W
M = Ta > Nb
nejhojnější je wodginit $Mn_4Sn_4Ta_8O_{32}$.
Wodginit je většinou velmi vzácný, hojný je ale např. na lokalitě Tanco, kde je hlavní rudou Ta.

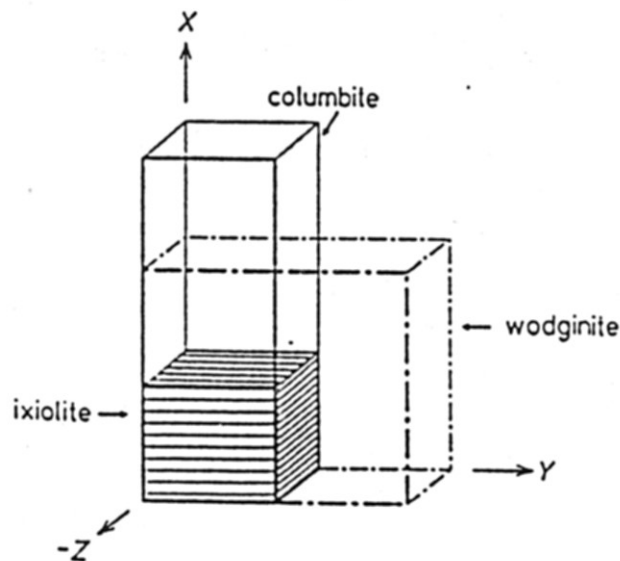


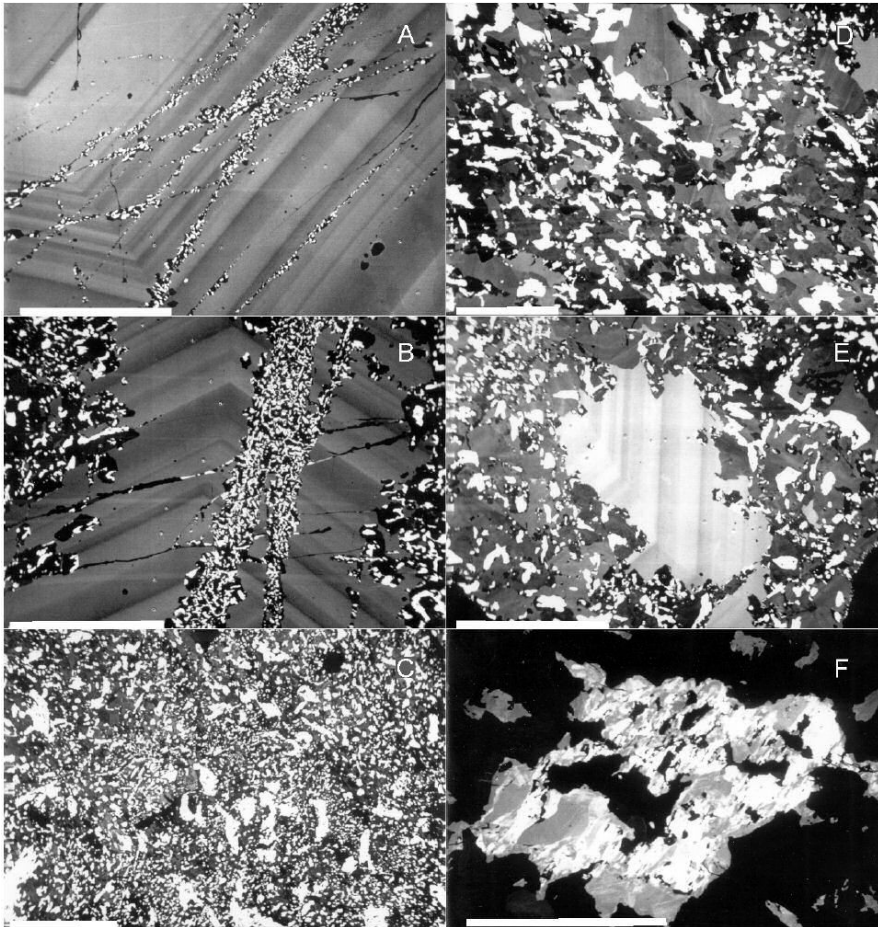
Fig. 11. Orientation and volume relationships among the unit cells of the ixiolite (shaded), columbite (solid rule) and wodginite (broken rule) structures (after Grice *et al.* 1976).

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

- **Niobový rutil**

Rutil z granitických hornin (granitů a pegmatitů) často obsahuje zvýšená množství Nb a Ta. Dochází zde ke vstupu tapiolitové komponenty podle substituce $(\text{Fe,Mn})^{2+} + 2 (\text{Ta,Nb})^{5+} = 3 \text{Ti}^{4+}$, typická složení - Fe >>> Mn a Ta \cong Nb. Rutil obsahuje malá množství dalších prvků - Sn, W, Sc a často také Fe^{3+} , běžně $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$. V rutilu se tak mohou ale uplatnit i jiné typy substitucí. Obsahy Ta_2O_5 a Nb_2O_5 dosahují až desítek váh. % a v mineralogickém systému jsou stále platné dva tetragonální minerály - ilmenorutil (Nb>Ta) a strüverit (Ta>Nb), dnes ale většinou označované jako niobový a tantalový rutil, protože komponenta TiO_2 vždy převažuje nad AM_2O_6 komponentou. Niobový rutil je silně heterogenní, většinou se skládá z velmi jemnozrnné směsi vlastního niobového rutilu a odmíšenin columbitu, ixiolitu, rutilu nebo ilmenitu, zatímco tantalový rutil je většinou poměrně homogenní.

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn



**Niobový rutil bohatý W,
Písek**

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

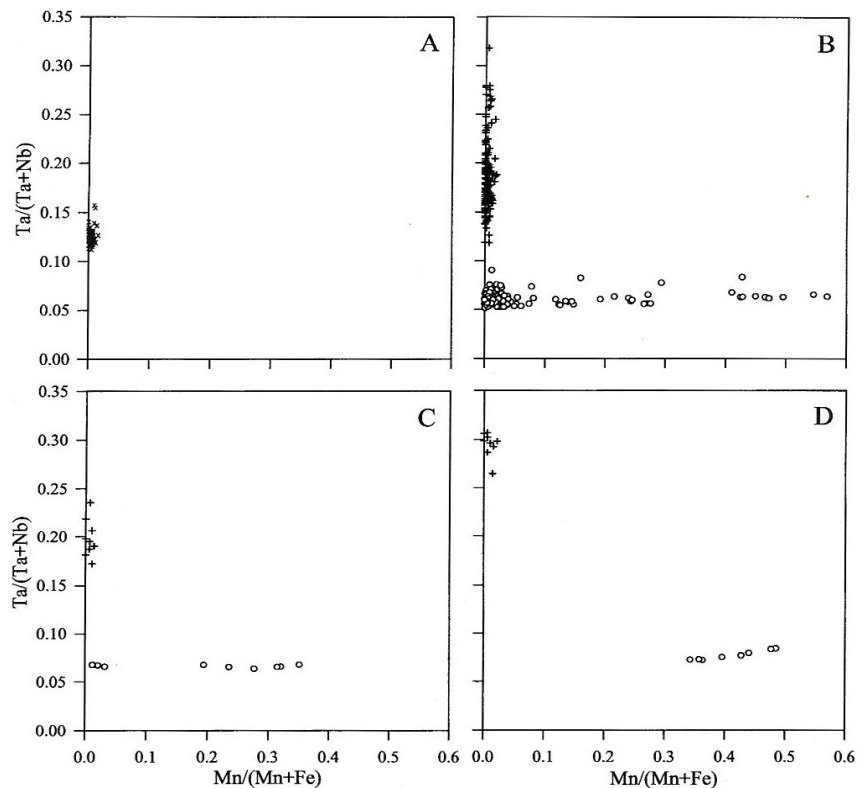


Fig. 2 (continued)

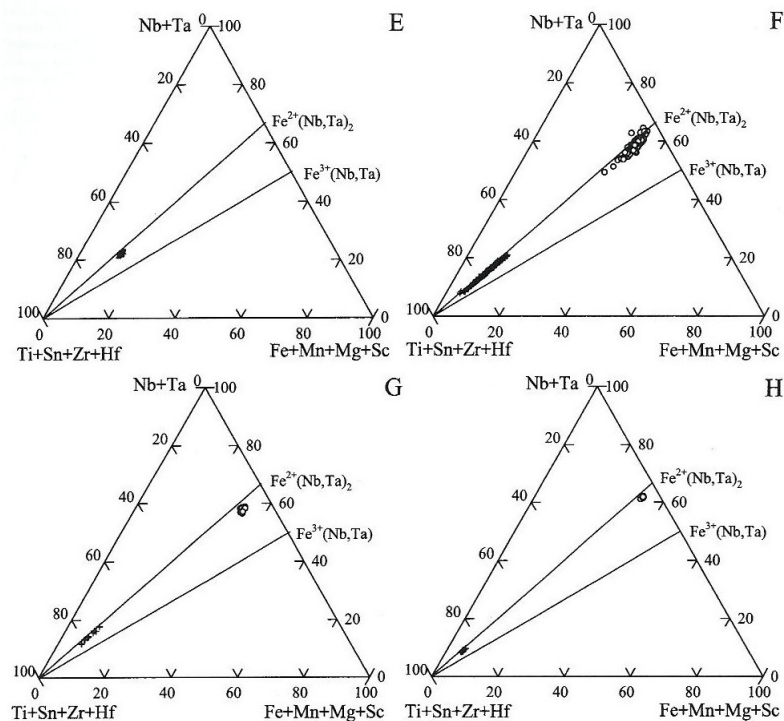
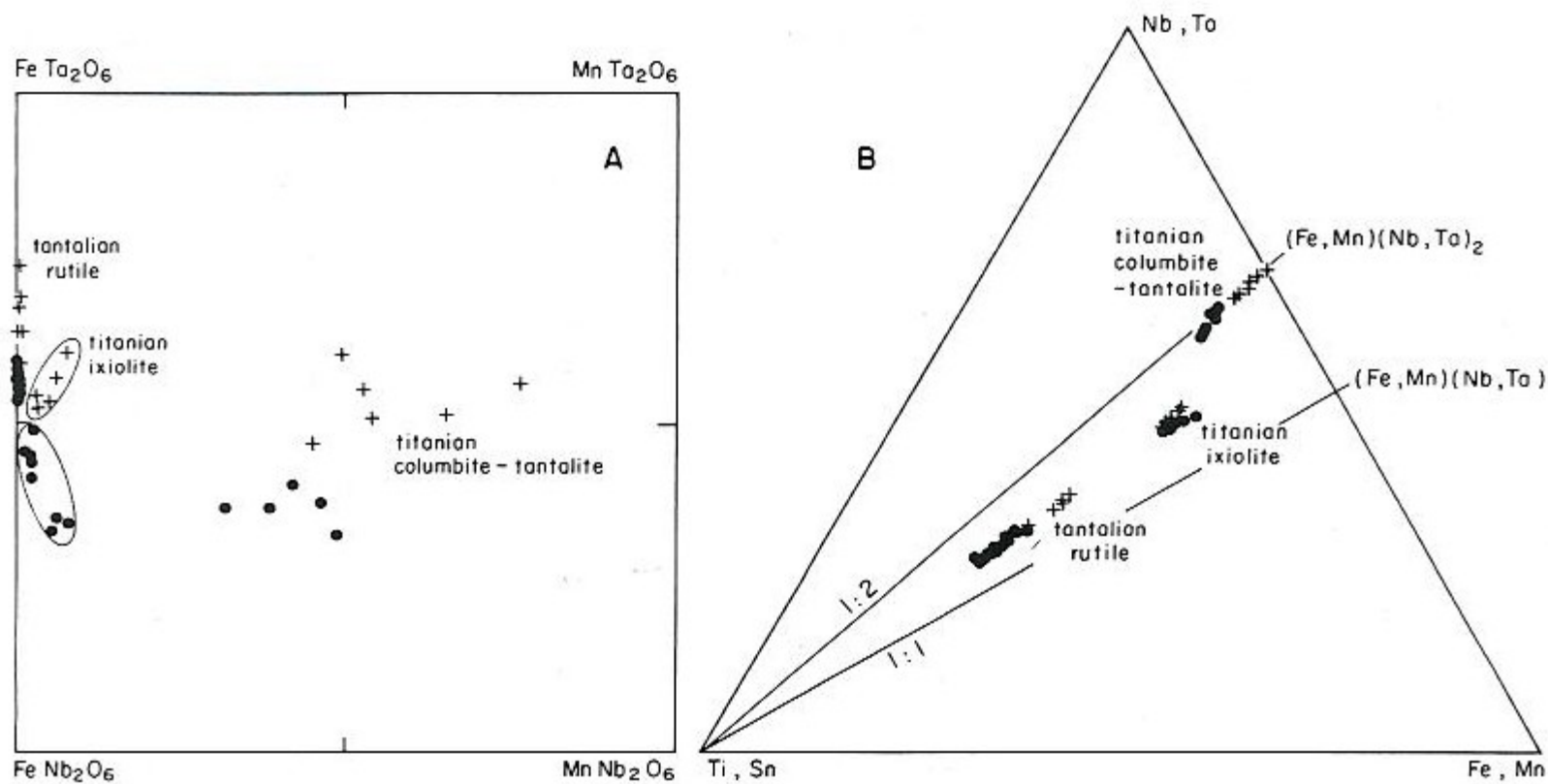


Fig. 2. Compositions of the Věžná I niobian rutile in the columbite quadrilateral (A to D) and in the ternary diagram $(Nb+Ta) - (Ti+Sn+Zr+Hf) - (Fe+Mn+Mg+Sc)$ (E to H), both in atomic proportions. A and E – primary homogeneous rutile I (cf. Table 1); B and F – depleted rutile I and exsolved titanium columbite (cf. Tables 2 to 4); C and G – niobian rutile II from near Li, Cs-enriched pods (cf. Table 5); D and H – discrete crystals of niobian rutile III and associated titanium columbite from open fissures (cf. Table 6). X – primary niobian rutile, + – depleted niobian rutile, o – exsolved titanium ferrocolumbite.

Niobový rutil, Věžná

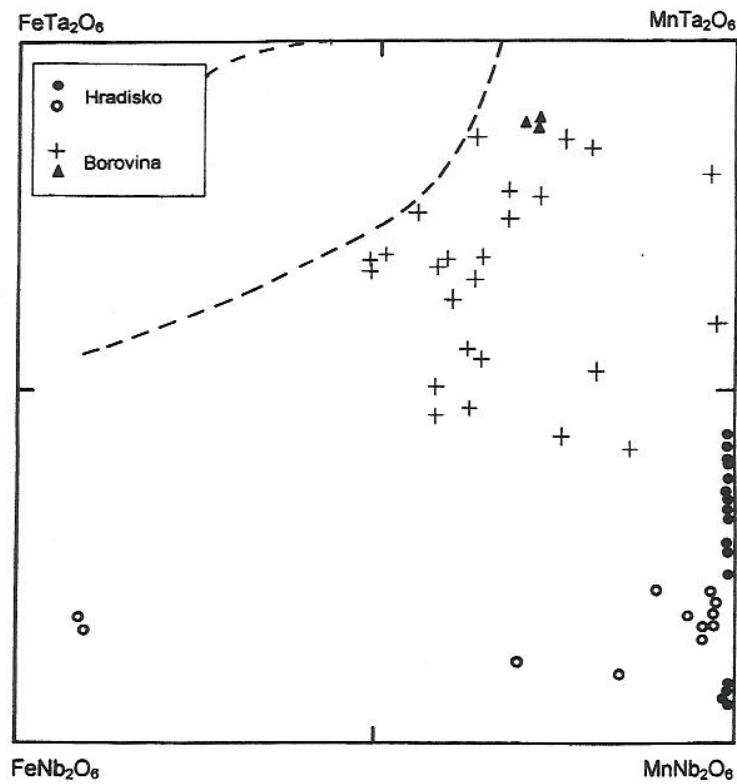
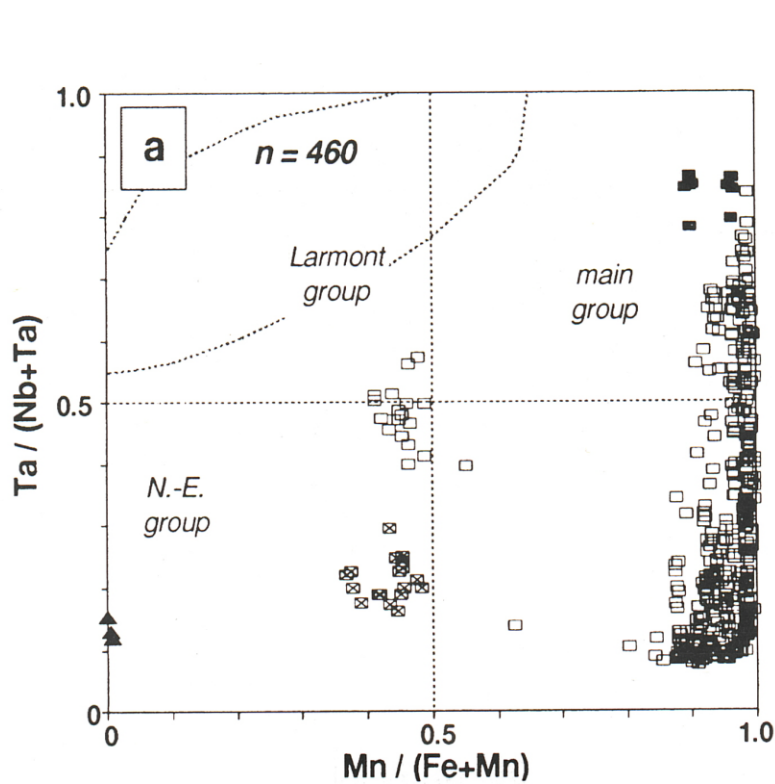
2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn



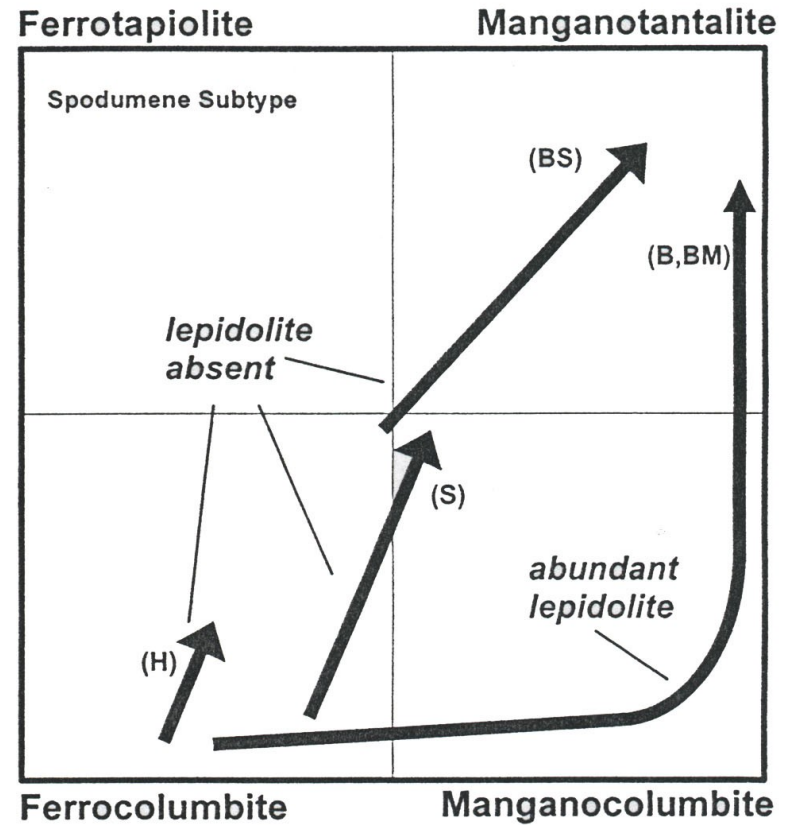
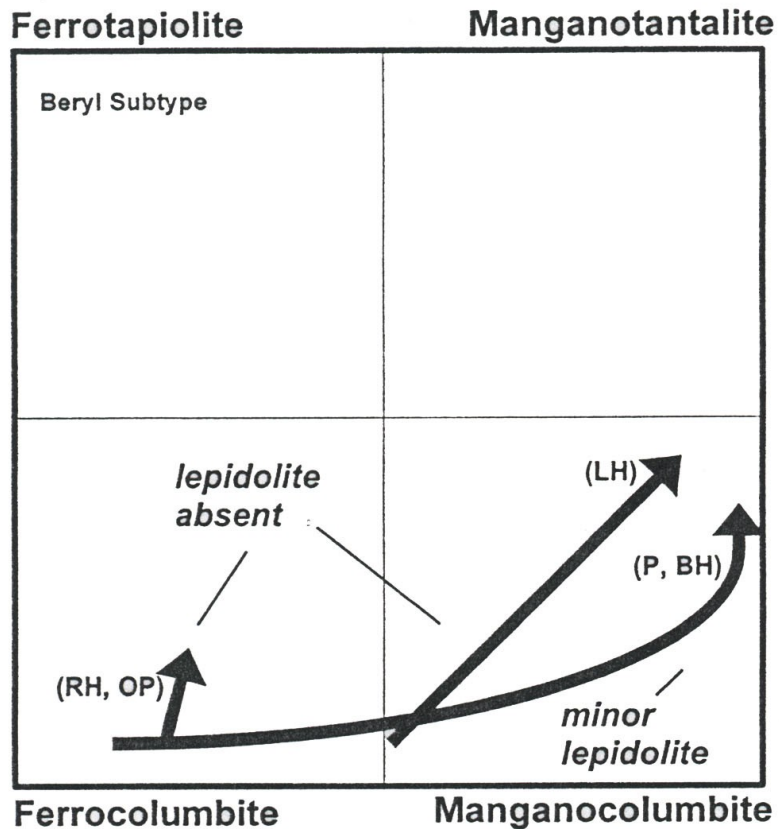
Tantalový rutil, Maršikov

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

Minerály skupiny columbitu mají typický vývoj chemického složení pro různé typy pegmatitů a granitů.



2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn



2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

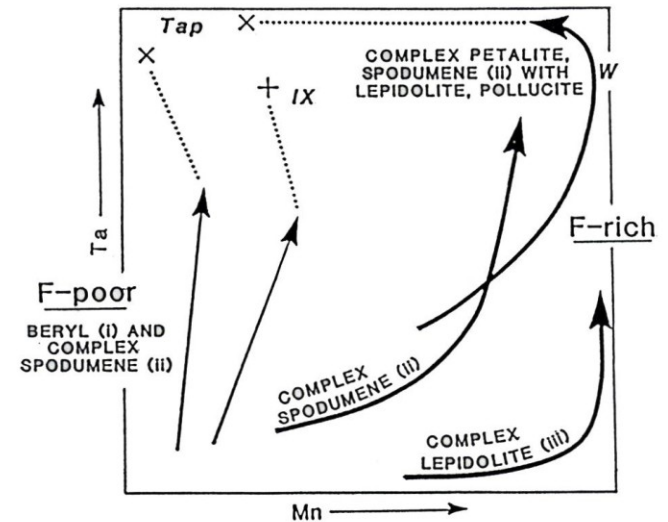
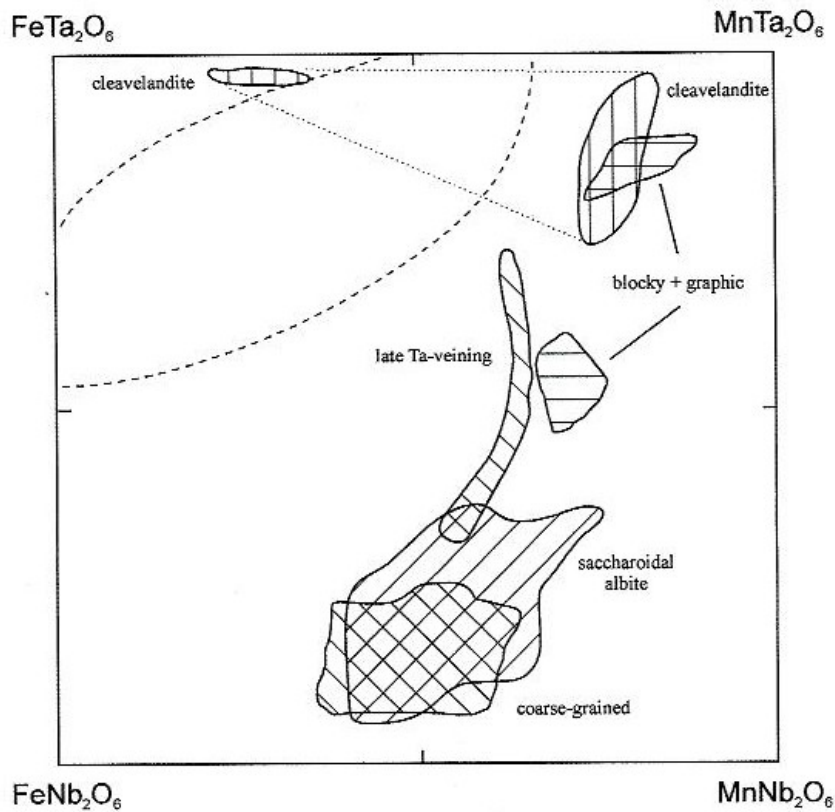
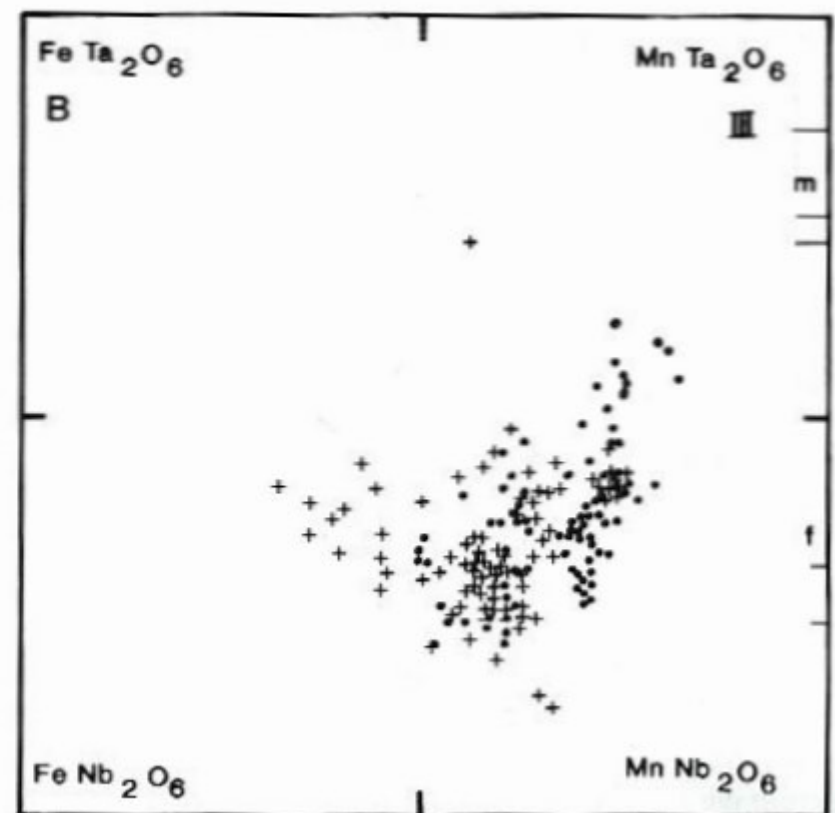
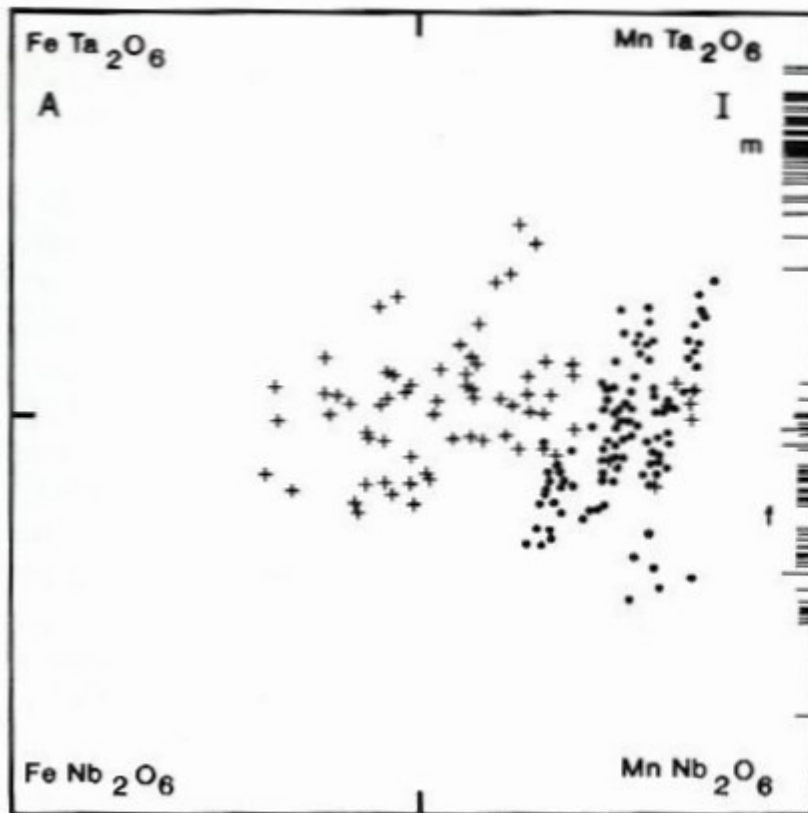


Fig. 18 General fractionation trends of columbite-tantalite and related phases in the columbite quadrilateral (atomic ratios). Tap - tantalite; IX - ixiolite; W - wodginite. Mineral assemblages and compositions are distinctly influenced by the activity of fluorine. Based on data of Černý and Ercit (1985 and unpublished).

2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

Vývoj složení columbit-tantalitu během metamorfózy.



2. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Fe a Mn

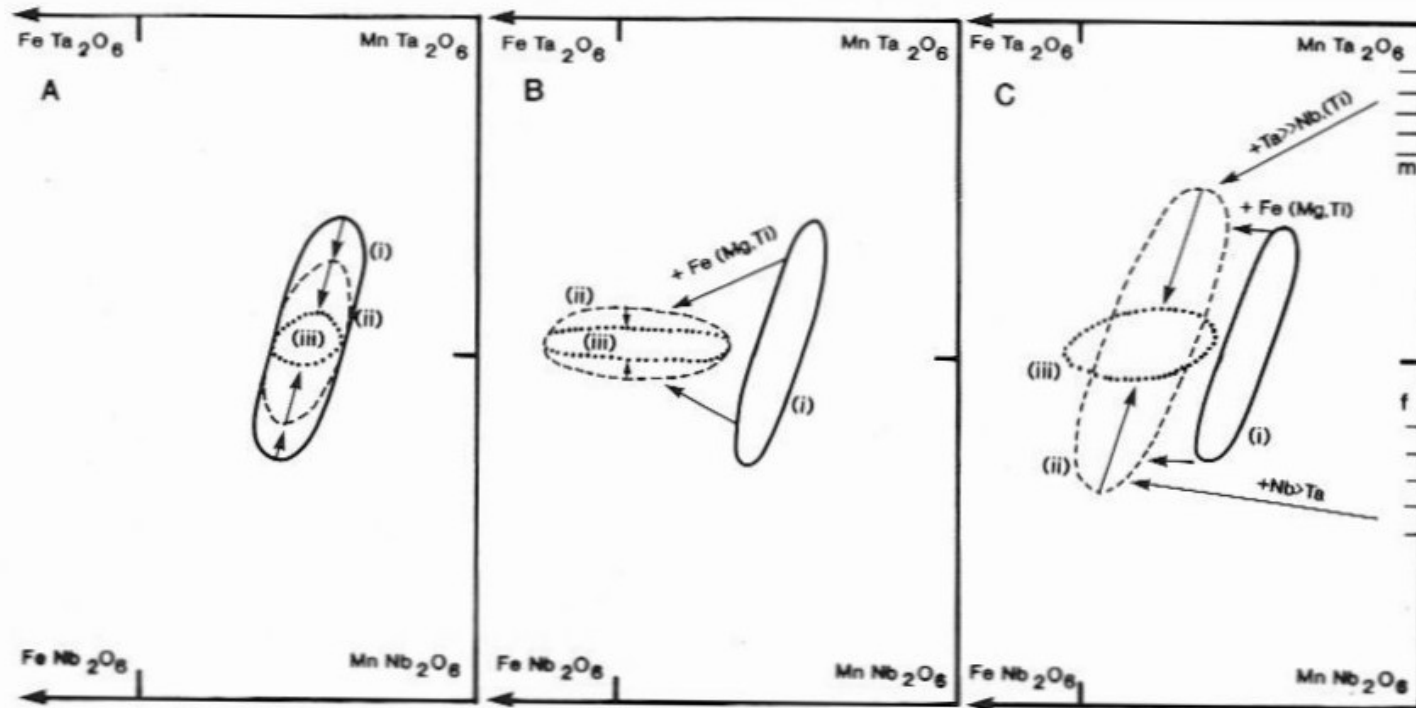


FIG. 13. Schematic three-stage evolutionary trends of columbite-tantalite in Maršikov pegmatites I and III. A. Gradual homogenization of Ta/(Ta+Nb) with no substantial change in Mn/(Mn+Fe) (rather exceptional). B. Same, with enrichment in Fe(Mn,Ti) in early stages (most common). C. Same, combined with expansion of the Ta/(Ta+Nb) range in early stages by breakdown of microlite and fersmite (common). (i) Primary oscillatory-zoned columbite-tantalite, (ii) secondary "bird's-eye" or granular heterogeneous assemblage, (iii) secondary phase with homogenized Ta/(Ta+Nb).

3. Minerály Sn

- **Kasiterit SnO₂**

Kasiterit se svým složením většinou zhruba blíží teoretickému vzorci. Kasiterit z pegmatitů ale často obsahuje malá množství Fe, Mn, Ta a Nb jako tapiolitovou komponentu podle substituce $(\text{Fe,Mn})^{2+} + 2(\text{Ta,Nb})^{5+} = 3 \text{Sn}^{4+}$, kde většinou $\text{Fe} > \text{Mn}$ a $\text{Ta} > \text{Nb}$. Obsahy Ta₂O₅ většinou nepřesahují 2 - 3 váh.%. Vedle toho jsou v malém množství přítomny také Ti, Sc, Sb a hlavně Fe³⁺. Nejvyšší obsahy výše uvedených prvků jsou v kasiteritech z magmatických hornin. Na hydrotermálních rudních žilách množství těchto prvků postupně klesá s poklesem teploty vzbiku kasiteritu. Kasiterit také běžně obsahuje inkluze columbitu nebo tapiolitu.

Kasiterit se vyskytuje v leukokráních granitech, pegmatitech, v greisenech a na rudních žilách, vzácně také ve skarnech. Tvoří černá až hnědá zrna, někdy nažloutlá až bezbarvá, někdy i dokonale vyvinuté krystaly o velikosti až několik cm. Někdy se objevuje kryptokrystalický práškový kasiterit označovaný jako varlamofit.

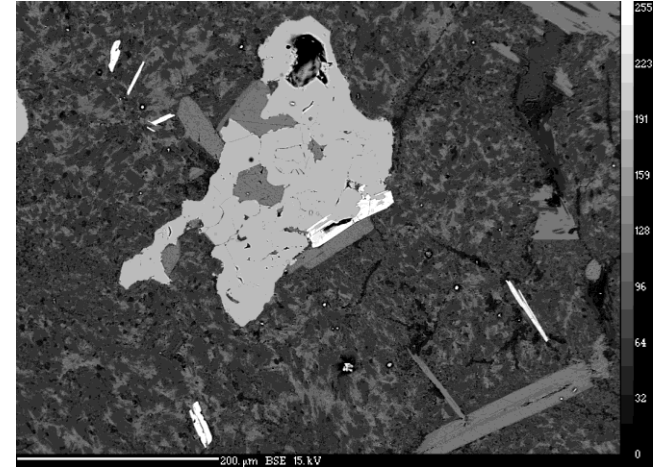
3. Minerály Sn

- Další minerály Sn
- Skupina stanninu

- Stannin $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$
- Kesterit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
- Černýit $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$
- Herzenbergit SnS

Sulfidy Sn jsou vzácné minerály v pegmatitech, častější jsou na rudních žilách.

- Tusionit $\text{MnSn}(\text{BO}_3)_2$
Vzácný minerál, pouze v pegmatitech, často zatlačován kasiteritem.
- Malayait CaSnSiO_5
Vzácný minerál vyskytující se ve skarnech.
- Stokesit $\text{CaSnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Produkt hydrotermální alterace kasiteritu, tusionitu i malayaitu.
- Skupina nigeritu $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Zn}) \text{Sn}_2 \text{Al}_{12} \text{O}_{22} (\text{OH})_2$
Zahrnuje několik vzácných minerálů, v horninách s vysokým obsahem Al.



Nigerit



Kasiterit

4. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Ca, Na a REE

- Minerály skupiny pyrochlóru
 - Minerály této skupiny jsou kubické a mají obecný vzorec
 - $A_2-mB_2X_6-wY_1-n$
 - Atencio et al. (2010)
 - A - Na, Ca, Ag, Mn, Sr, Ba, Fe²⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Sb²⁺, Bi³⁺, Y, Ce (a další REE), Sc, U, Th, □, H₂O
 - B = Ti, Nb, Ta, Sb⁵⁺, W, Si
 - X = O, OH
 - Y = (□), H₂O, Cs, K, Rb
- Minerály této skupiny se dělí do tří podskupin –
- mikrolitu (M⁵⁺>M⁴⁺ a M⁵⁺>M⁶⁺ Ta dominuje),
 - pyrochloru (M⁵⁺>M⁴⁺ a M⁵⁺>M⁶⁺ Nb dominuje)
 - betafitu (M⁴⁺>M⁵⁺ a M⁴⁺>M⁶⁺ Ti dominuje).
- Dnes tato skupina zahrnuje zhruba 20 minerálů, z nichž se jen část vyskytuje v granitických pegmatitech.



Betafit

4. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Ca, Na a REE

- V granitických pegmatitech převládají minerály podskupiny mikrolitu, méně časté jsou pyrochlóry a poměrně velmi vzácné betafity. Podle vzniku je lze rozdělit poněkud zjednodušeně do dvou hlavních skupin,
 - (i) primární mikrolity (pyrochlory) vznikající krystalizací z pegmatitové taveniny.

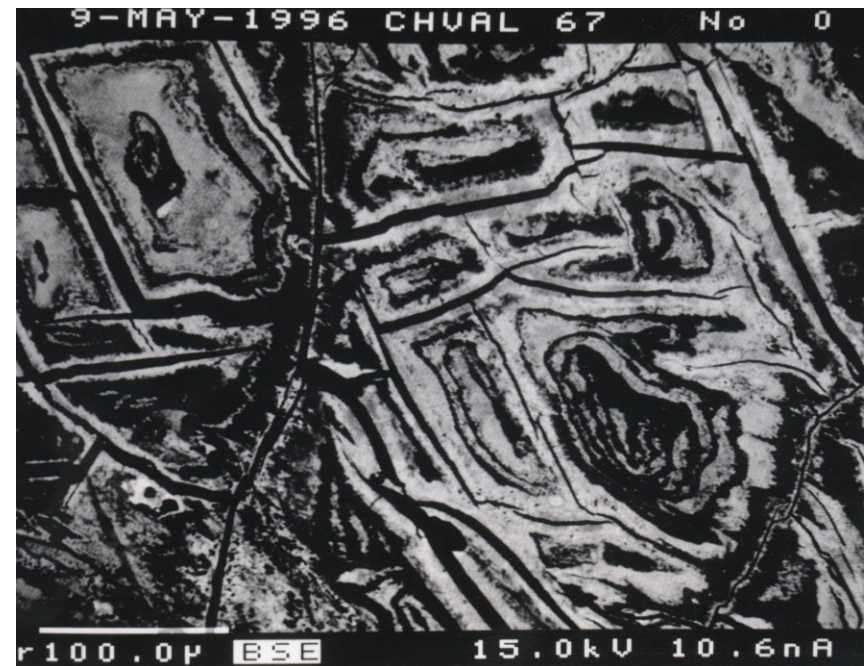


Mikrolit a fersmit v columbitu, Maršíkov

4. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Ca, Na a REE

(ii) sekundární vznikají při hydrotermální alteraci primárního mikrolitu nebo jiného Nb,Ta-minerálu, např. stibiotantalitu.

Primární mikrolity mají malé vakance v pozici A, $Ca = Na$ a nízký obsah H_2O .
Sekundární mikrolity mají často velké vakance v pozici A, $Ca \gg Na$ a nízkou sumu oxidů.



Mikrolit a manganotantalit,
Chvalovice

4. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Ca, Na a REE

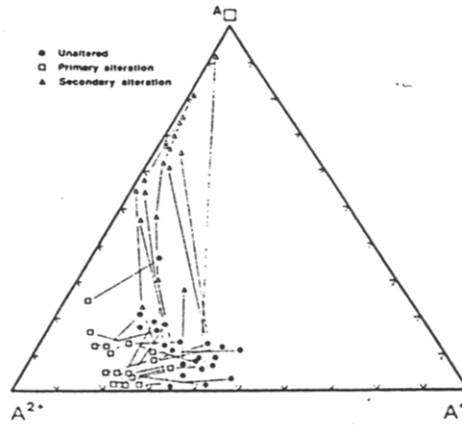


Fig. 3. Triangular plot of divalent A-site cations (mainly Ca), monovalent A-site cations (mainly Na), and A-site vacancies in unaltered and altered microlite samples.

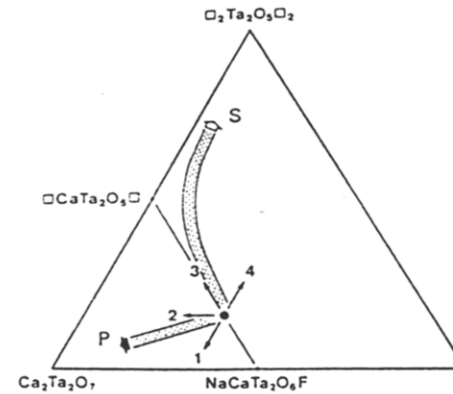
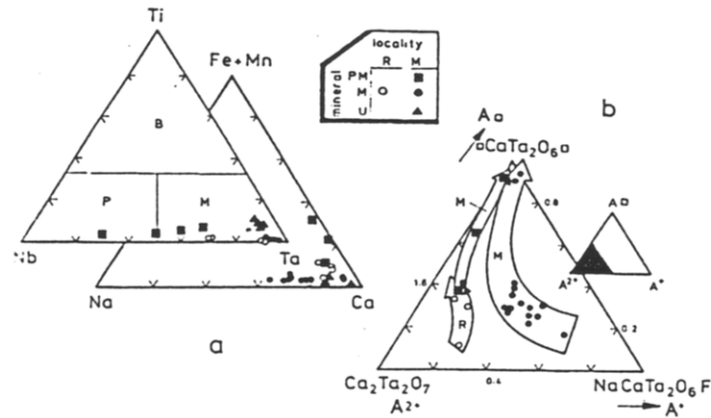
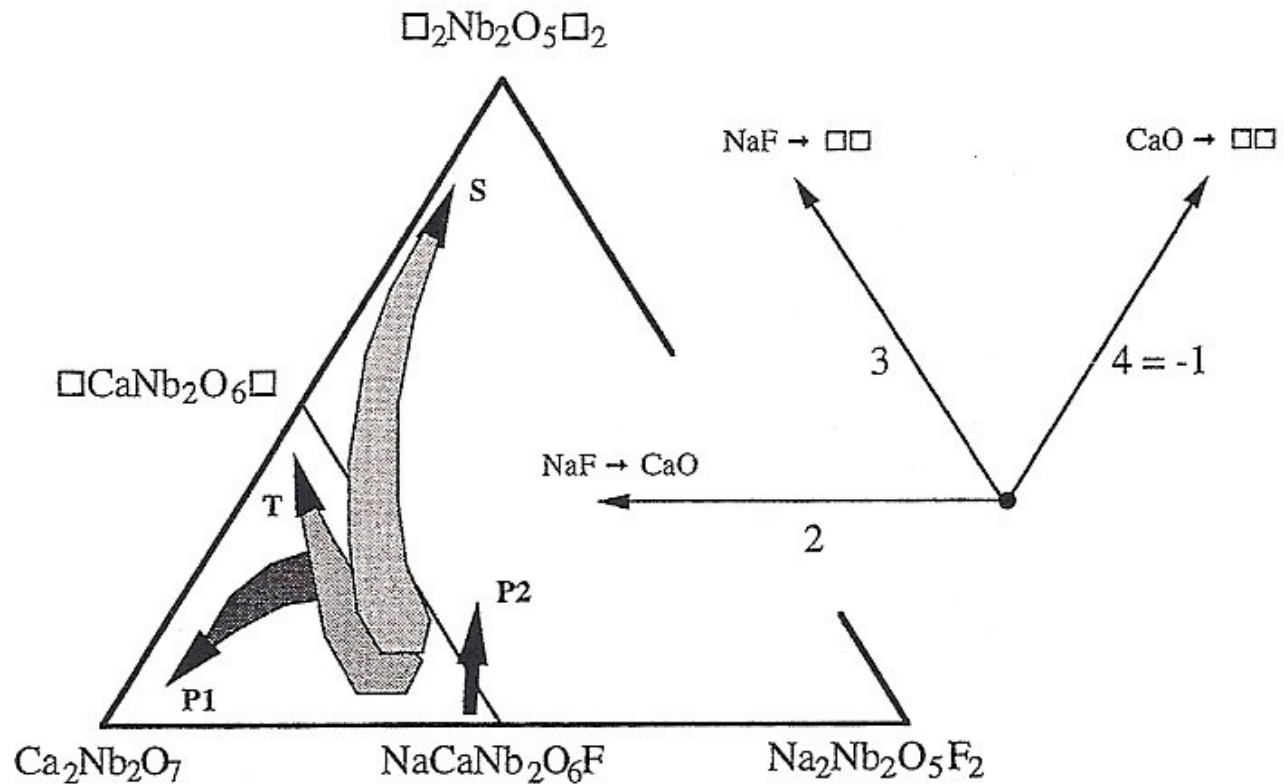


Fig. 8. Ternary plot summarizing the major element trends for primary (P) and secondary (S) alteration of microlite. Vectors 1-4 are described in the text.



4. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Ca, Na a REE

Lumpkin a Ewing 1995



4. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Ca, Na a REE

- V karbonatitech a hyperalkalických a alkalických horninách (fenity aj.) převládají minerály podskupiny pyrochlóru, popř. betafitu (pyrochlor, uranpyrochlor, plumbopyrochlor, betafit).



Betafit

Pyrochlor

4. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Ca, Na a REE

- Skupina scheelitu
- Minerály této skupiny jsou tetragonální s obecným vzorcem AMo_4 , kde $A = Ca$ a Pb , $M = W$ a Mo . Většinou se jejich složení blíží koncovému členu, scheelit obsahuje zvýšené množství Mo .

scheelit



powellit



stolzit



wulfenit



4. Minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W s dominantními kationty Ca, Na a REE

- **Mezi akcesorické minerály patří pouze scheelit, výjimečně také powellit, stolzit a především wulfenit patří mezi typické sekundární minerály rudních ložisek. Vyskytuje se v mnoha různých geologických prostředích. Je znám ze různých typů Ca-skarnů, z greisenů a je doprovázejících křemenných žil, a také z dalších hydrotermálních ložisek, jak žilných, tak metasomatických.**

Scheelit tvoří nepravidelná zrna i dokonale vyvinuté krystaly, nejčastěji šedé, nažloutlé, nahnědlé, většinou velmi nenápadné. Minerály této skupiny a především scheelit se vyznačují silnou fluorescencí v UV světle, která vedla k jejich snadnému odlišení v terénu.

5. Minerály Nb, Ta a Ti s dominantními kationty REE a Y

Skupina euxenitu

Do této skupiny patří rombické minerály s obecným vzorcem AM_2O_6 , s columbitovým typem struktury. Podobně jako ve skupině fergusonitu $A = Y, REE$ a Ca , v podřadném množství též U a Th ; $M = Nb, Ta, Ti$. Většinou je metamiktní, tvoří rezavě hnědá až černá zrna a krystaly. Vyskytuje se především v NYF pegmatitech, doprovázen dalšími oxidy REE. V mineralogickém systému jsou dnes uváděny následující minerály:

- euxenit-(Y) $(Y, REE)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$
- fersmit $Ca(Nb, Ta)_2O_6$
- Tanteuxenit-(Y) $(Y, Ca)(Ta, Nb)_2O_6$

5. Minerály Nb, Ta a Ti s dominantními kationty REE a Y

- Skupina aeschynitu

Do této skupiny patří rombické minerály s obecným vzorcem AMM_2O_6 , kde $A = Y, REE$ a Ca , a v podřadném množství U a Th , $M = Nb, Ta$ a $M, = Ti$. Většinou jsou metamiktní, tvoří rezavě hnědá až černá zrna a krystaly. Vyskytuje se především v NYF pegmatitech, doprovázen dalšími oxidy REE. V současné době jsou do této skupiny řazeny následující minerály:

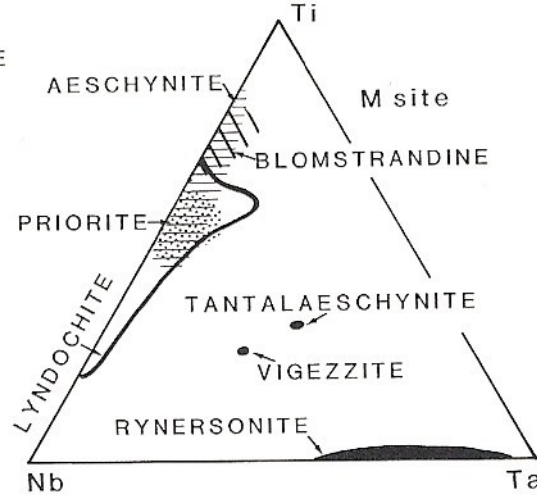
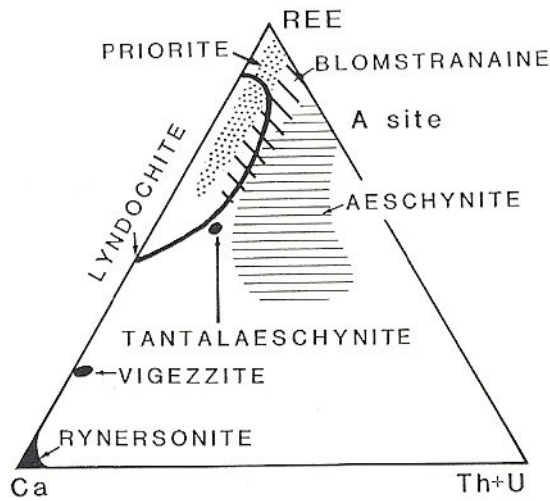
- aeschynit-(Ce) $(Ce, Ca)(Ti, Nb)_2O_6$
- vigezzit $(Ca, Ce)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$
- rynersonit $Ca(Ta, Nb)_2O_6$



Euxenit



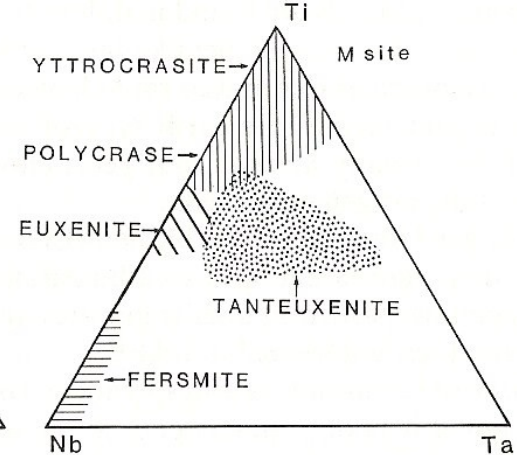
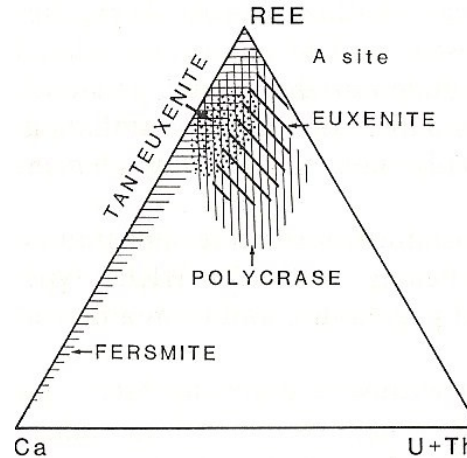
5. Minerály Nb, Ta a Ti s dominantními kationty REE a Y



Černý a Ercit 1989

Aeschynit

Euxenit

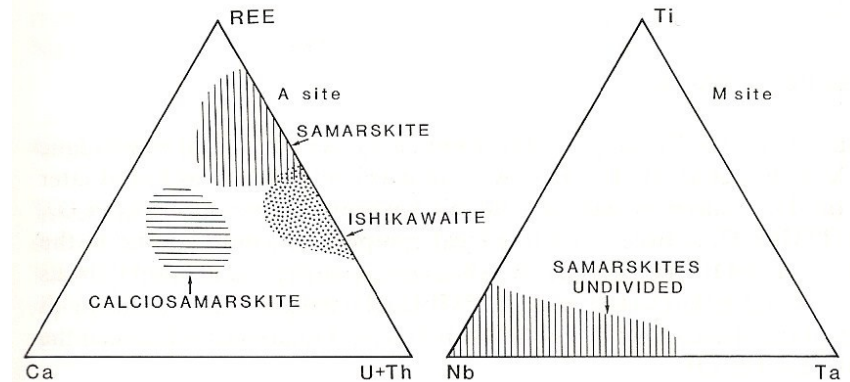


5. Minerály Nb, Ta a Ti s dominantními kationty REE a Y

Skupina samarskitu a fergusonitu

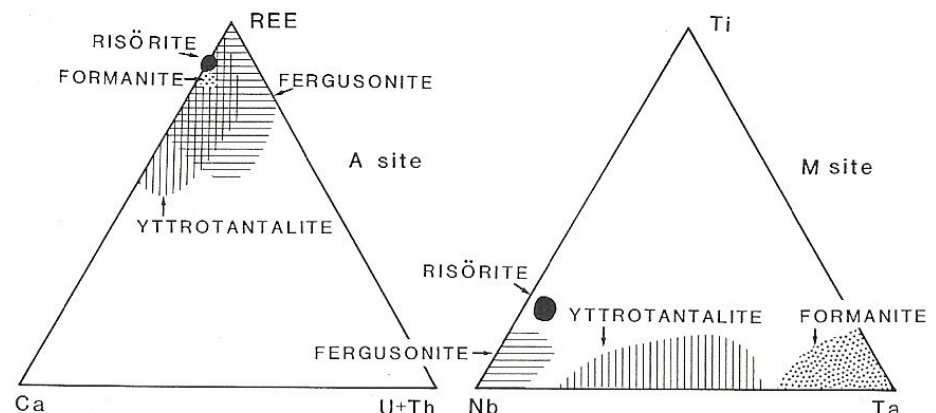
Do této skupiny patří rombické minerály s obecným vzorcem ABO_4 , kde $A = Y, REE$ a v podřadném množství U a Th , $M = Nb, Ta$. Většinou jsou metamiktní, tvoří rezavě hnědá až černá zrna a krystaly. Vyskytuje se především v NYF pegmatitech.

Fergusonit

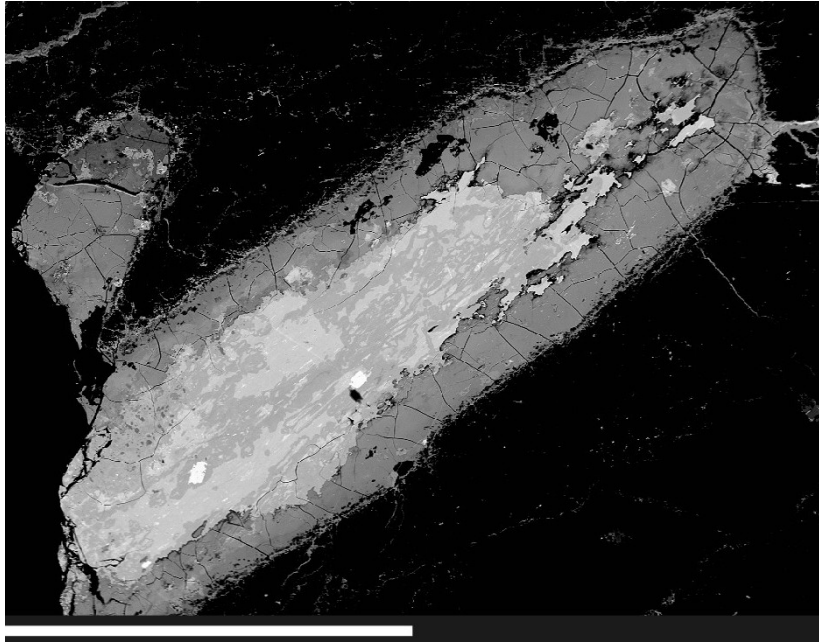


Samarskit

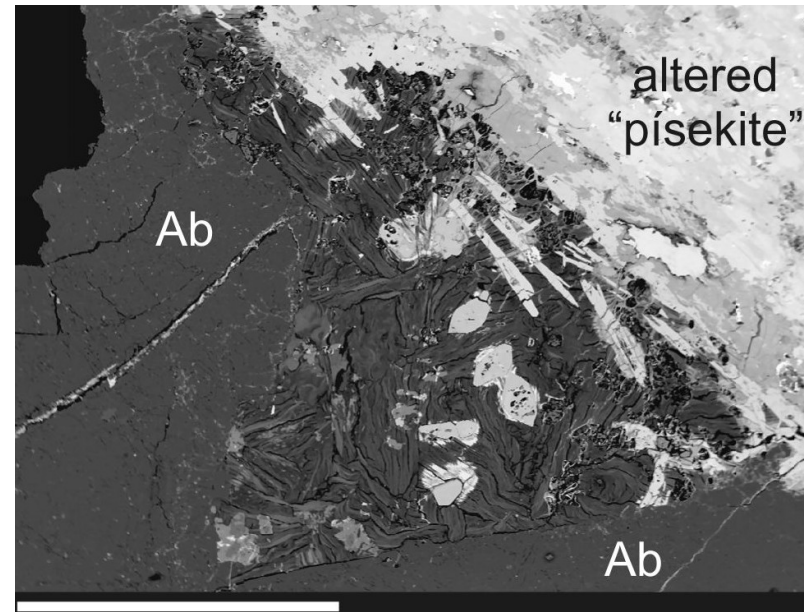
Černý a Ercit 1989



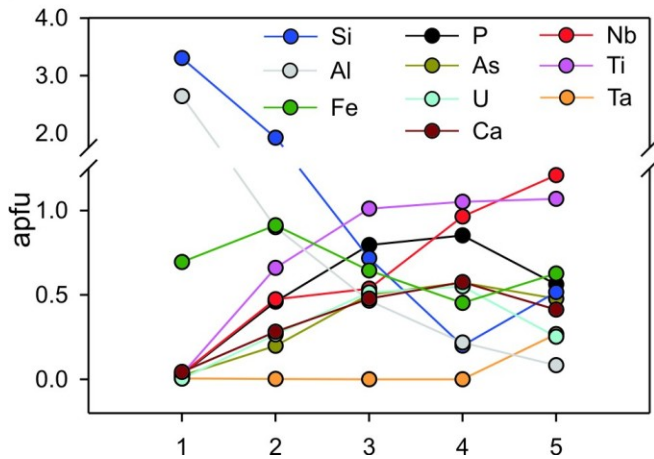
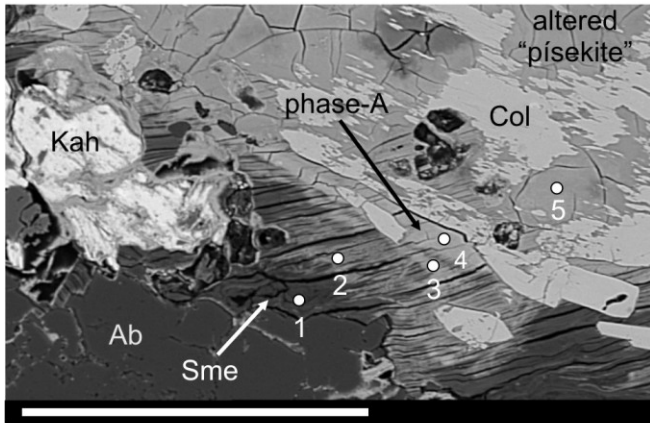
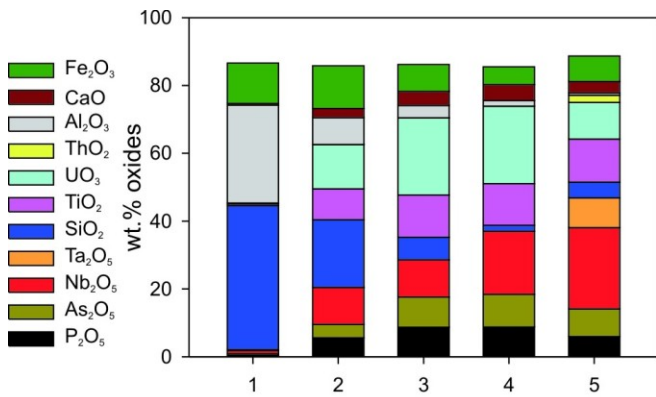
5. Minerály Nb, Ta a Ti s dominantními kationty REE a Y



Typickým znakem těchto minerálů je metamiktizace a hydrotermální alterace.



Minerály Nb, Ta a Ti s dominantními kationty REE a Y



6. Shrnutí

- Oxidické minerály Nb, Ta, Ti, W, Sn se využívají jako indikátory frakcionace mateřských granitoidních těles (granity, pegmatity).
- Vyrůstá jejich ekonomický význam a protože je snaha z rudy získat všechny ekonomické důležité prvky, je nutné studovat i detailní texturní vztahy jednotlivých minerálů pro možné úpravnictví.
- Oxidické minerály Nb, Ta, Ti, W, Sn se tak stávají znovu ekonomicky zajímavé a navíc, možná ložiska jsou i u nás (např. Cínovec).