

Akcesorické minerály

Milan Novák

Ústav geologických věd, PřF MU v Brně

Akcesorické minerály Nb, Ta, Ti, Sn a W

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 a zcela výjimečně jako karbidy (Nb, Ta).

1. 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 svojí 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.

1.1. 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	$MgNb_2O_6$
ferrotantalit	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6^*$

* složení odpovídající koncovému členu $FeTa_2O_6$ patří tetragonálnímu ferrotapiolitu (Tab. 1).

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 $(A,M_2)_{x_4}O_8$ ("pseudoixiolit").

Tab. 1. Složení a klasifikace skupiny columbit-tantalitu

Obr. 1. Diagram složení columbit-tantalitu

Obr. 2. Struktura columbitu

Krystalová struktura minerálů skupiny columbit-tantalitu ukazuje různý stupeň uspořádání, který se zvyšuje žiháním. Zatím není známo, čím je stupeň uspořádání ovlivňován.

Obr. 3. Stupeň uspořádání columbit-tantalitu

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.

1.2. 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 a struktura jsou zobrazeny na Obr. 1 a Obr. 2.. Vedle uspořádaného tapiolitu AM_2O_6 se v přírodě vyskytuje také neuspořádaná forma $(AM_2)_{x_2}O_4$.

1.3. Skupina ixiolitu

Tato skupina zahrnuje komplexní oxidy se vzorcem $(Ta,Nb,Sn,Fe,Mn,Ti,Sc,W,U)_4O_8$ 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 (Obr. 2). Skupina ixiolitu zahrnuje několik variet podle zastoupení podřadných prvků (klasický cínový, titanový nebo skandiový ixiolit popř. wolframoixiolit) a nutně vyžaduje novou klasifikaci (Obr. 1).

1.4. Skupina wolframitu

Skupina wolframitu zahrnuje monoklinické minerály

ferberit FeWO_4

hübnerit 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.

1.5. Skupina wodginitu

Tato skupina dnes zahrnuje 6 monoklinických minerálů s obecným vzorcem $\text{A}_4\text{C}_4\text{M}_8\text{O}_{32}$, kde $\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Li}$ a vakance, $\text{C} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Fe}^{3+}, \text{W}$ a $\text{M} = \text{Ta} > \text{Nb}$; nejhojnější je wodginit se vzorcem $\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Ta}_8\text{O}_{32}$. Wodginit je většinou velmi vzácný, hojný je ale např. na lokalitě Tanco, kde je hlavní rudou Ta.

1.6. Niobový rutil

Rutil z granitických hornin (granitů a pegmatitů) často obsahuje zvýšená množství Nb a Ta. Dochází zde ke vstupu tapiolitové komponenty podle substituce $(\text{Fe}, \text{Mn})^{2+} + 2(\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} = 3\text{Ti}^{4+}$, typická složení - $\text{Fe} \gg \text{Mn}$ a $\text{Ta} \cong \text{Nb}$. 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 ($\text{Nb} > \text{Ta}$) a strüverit ($\text{Ta} > \text{Nb}$), 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. Struktura rutilu je na Obr. 2.

Obr. 4. Diagram složení niobového a tantalového rutilu.

1.7. Kasiterit SnO_2

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 $(\text{Fe}, \text{Mn})^{2+} + 2(\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} = 3\text{Sn}^{4+}$, kde většinou $\text{Fe} > \text{Mn}$ a $\text{Ta} > \text{Nb}$. Obsahy Ta_2O_5 většinou nepřesahují 2 - 3 váh.%. Vedle toho jsou v malém množství přítomny také Ti, Sc, Sb a hlavně Fe^{3+} . Nejvyšší obsahy výše uvedených prvků jsou v kasiteritech z magmatických hornin. Na hydrotermálních rudních žilách množství těchto prvků postupně klesá s poklesem teploty vzniku kasiteritu. Kasiterit také běžně obsahuje inkluze columbitu nebo tapiolitu.

Kasiterit se vyskytuje v leukokratických 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 práškovitý kasiterit označovaný jako varlamofit.

Obr. 5. Diagram složení kasiteritu v pegmatitech.

I když je kasiterit jednoznačně nejčastějším minerálem Sn, můžeme se setkat i s dalšími minerály, např. nigerit $(\text{Zn,Fe,Mn})\text{Sn}_2(\text{Al,Fe})_{12}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, tusionit $\text{MnSn}(\text{BO}_3)_2$ a minerály skupiny stanninu $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn,Cd})\text{SnS}_4$.

Obr. 6. Příklady využití Nb,Ta,Ti minerálů pro geochemické a petrologické interpretace (fázové diagramy, frakcionační trendy, aj.).

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

2.1. Minerály skupiny pyrochlóru

Minerály této skupiny jsou kubické a mají obecný vzorec $\text{A}_{2-m}\text{M}_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})_{1-n} \cdot p\text{H}_2\text{O}$, kde $M = 0-2$, $n = 0-1$ a $P = 0-?$; A - Ca, Na a většinou jen v podřadném množství také K, Sn, Ba, Pb, Sr, Sb, Bi, Y, Ce, U, H_2O ; $M = \text{Ti, Nb, Ta, W, Si}$. Minerály této skupiny se dělí do tří podskupin - mikrolitu ($\text{Nb+Ta} > 2\text{Ti}$ a $\text{Ta} > \text{Nb}$), pyrochloru ($\text{Nb+Ta} > 2\text{Ti}$ a $\text{Nb} > \text{Ta}$) a betafitu ($2\text{Ti} > \text{Nb+Ta}$). Dnes tato skupina zahrnuje zhruba 20 minerálů (Tab 2), z nichž se jen část vyskytuje v granitických pegmatitech.

Tab. 2. Klasifikace skupiny pyrochloru

Obr. 7. Struktura minerálů skupiny pyrochloru.

V granitických pegmatitech převládají minerály podskupiny mikrolitu, méně časté jsou pyrochlory 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, a (ii) sekundární, vznikající při hydrotermální alteraci primárního mikrolitu nebo jiného Nb,Ta-minerálu, např. stibiotantalitu. Primární mikrolity mají malé vakance v pozici A, $\text{Ca} = \text{Na}$ a nízký obsah H_2O . Sekundární mikrolity mají často velké vakance v pozici A, $\text{Ca} \gg \text{Na}$ a nízkou sumu oxidů.

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

Obr. 8. Frakcionační trendy minerálů skupiny pyrochloru v granitických pegmatitech.

2.2. Skupina scheelitu

Minerály této skupiny jsou tetragonální s obecným vzorcem AMoO_4 , kde A = Ca a Pb, M = W a Mo. Většinou se jejich složení blíží koncovému členu, scheelit obsahuje zvýšené množství Mo.

scheelit CaWO_4

powellit	CaMoO_4
stolzit	PbWO_4
wulfenit	PbMoO_4

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.

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

3.1. Skupina fergusonitu

Minerály této skupiny jsou většinou tetragonální s obecným vzorcem AMoO_4 , kde $A = Y$ a REE, v podřadném množství také Ca, U a Th, $M = \text{Nb}$ a Ta. Tvoří rezavě hnědá až černá zrna a krystaly, většinou je metamiktní. Vyskytuje se především v NYF pegmatitech a je doprovázen dalšími oxidy a fosfáty REE.

3.2. 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; $M = \text{Nb}$, 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)	$(Y, \text{REE})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$
tanteuxenit-(Y)	$(Y, \text{REE})(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$
polykras-(Y)	$(Y, \text{REE})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$
fersmit	$\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$

Do této skupiny patří pravděpodobně dnes nedostatečně definované minerály jako ampangabéit, loranskít a kobeit.

3.3. Skupina aeschynitu

Do této skupiny patří rombické minerály s obecným vzorcem AMM_2O_6 , kde $A = Y, \text{REE}$ a Ca, a v podřadném množství U a Th, $M = \text{Nb}$, Ta a $M_2 = \text{Ti}$. 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)	$(\text{Ce,Ca})(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$
aeschynit-(Y)	$(\text{Y,Ca})(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$
aeschynit-(Nd)	$(\text{Nd,Ce,Ca})(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$
nioboaeschynit	$(\text{Ce,Ca})(\text{Nb,Ti})_2\text{O}_6$
tantalaeschynit	$(\text{Ca,REE})(\text{Ta,Ti,Nb})_2\text{O}_6$
vigezzit (Ca,Ce)	$(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$
rynersonit	$\text{Ca}(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$

Lyndochit, sinicit, priorit, blomstrandin a polymignit jsou další nepřesně definované minerály, které jsou patrně identické s aeschynitem-(Ce) popř. aeschynitem-(Y). Rozlišení většinou metamiktních minerálů ze skupin euxenitu a aeschynitu je možné pouze detailním strukturním studiem žíhaného materiálu.