

## Vliv krystalové struktury na chemické složení minerálů

M. Novák

Ústav geologických věd, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, mnovak@sci.muni.cz

Minerály tvoří základní stavební jednotky téměř všech hornin a jiných geologických objektů, a proto je jejich význam pro řešení geologických problémů zásadní. Především chemické ale i izotopické složení minerálů jsou často základními informacemi pro další geologické, geochemické, petrologické a mineralogické implikace. Co ale ovlivňuje chemické složení minerálů?

Vnější faktory:

chemické složení mateřského media (např. tavenina, hydrotermální fluida nebo roztoky)

PT – podmínky vzniku minerálu soutěž mezi minerály o jednotlivé prvky během krystalizace:

Vnitřní faktory:

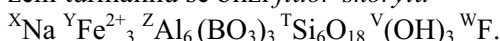
krystalová struktura minerálu; V geologické literatuře jsou většinou vnější faktory uváděny jako zásadní pro chemické složení minerálů. Vliv krystalové struktury je ale často mnohem důležitější a jako příklad byly vybrány dvě důležité skupiny akcesorických minerálů – turmalíny a granáty.

**Turmalíny** mají obecný vzorec:  $X Y_3 Z_6 T_6 O_{18} (BO_3)_3 V_3 W$ , kde  $X = Na, Ca, \square, K$ ;  $Y = Mg, Fe^{2+}, Li, Al, Fe^{3+}, Mn^{2+}$ ;  $Z = Al, Mg, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}$ ;  $T = Si, Al, B$ ;  $B = B$ ;  $V = OH, O$ ;  $W = OH, F, O$ . Turmalíny se vyskytují v široké škále hornin od kyselých granitoidů a pegmatitů, přes různé typy metamorfovaných a metasomatických hornin, hydrotermální ložiska a běžně jsou přítomny jako těžké minerály v klastických sedimentech. Na příkladu Ca-chudých, peraluminických granitických hornin lze dokumentovat, že krystalová struktura výrazně ovlivňuje jejich chemické složení (Novák 2003).

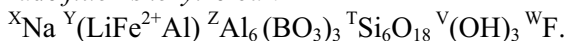
**a)** Li,F-chudý systém zahrnuje primitivní pegmatity a leukokratické granity s asociací Qtz+Ab+Kfs+Ms+Tu±Bt. Složení turmalínu odpovídá řadě *oxyskoryl-foitit-dravit*  $X(Na_{0,5}\square_{0,5}) Y(Fe^{2+}, Mg_2Al) ZAl_6 (BO_3)_3 TSi_6O_{18} V(OH)_3 W(O_{0,5}OH_{0,5})$ .

**b)** Li-chudý, F-bohatý systém s asociací Qtz+Ab+Kfs+Ms+Tu±fluorit je poměrně vzácný a lze

k němu přiřadit některé leukokratické turmalín-muskovitické granity a ortoruly (např. Nedvědice). Složení turmalínu se blíží *fluor-skorylu*



**c)** Li,F-bohatý systém s asociací Qtz+Ab+ Ms/Lpd+Tu±Kfs se objevuje téměř výhradně v granitických pegmatitech. Složení turmalínu odpovídá řadě *fluor-skoryl-elbait*



Chemické složení turmalínu je evidentně ovlivněno krystalograficky stabilními konfiguracemi v pozicích  $Y$  a  $W$  (Hawthorne 1996, 2002), které jsou pro jednotlivé případy:  $Y = R^{2+} - R^{2+} - Al$  pro  $W = O^{2+}$ ,  $Y = R^{2+} - R^{2+} - R^{2+}$  pro  $W = F^-$ ,  $(OH)^-$  a  $Y = Li - Fe^{2+} - Al$  pro  $W = F^-$ ,  $(OH)^-$ . Dominance  $F$  nad  $OH$  v pozici  $W$  pak vede k nízké vakanci v pozici  $X$  a k plnému obsazení této pozice  $Na$ . Poněkud komplikovanější složení v pozicích  $X$  a  $W$  v případě a) je zřejmě odrazem komplikovanějších vztahů ve struktuře turmalínu. Protože ve všech případech vznikaly turmalíny za podobných PT podmínek, minerální asociace jsou velmi podobné a mateřská hornina je vždy saturovaná  $Na$ ,  $Al$ , popř.  $Fe$ , jsou odlišná složení turmalínu důsledkem vlivu krystalové struktury. V tomto případě se jedná o vliv uspořádání na krátkou vzdálenost (short-range ordering), které hraje ve struktuře turmalínů významnou roli (Hawthorne 1996, 2002, Novák et al. 2004).

**Granáty** mají obecný vzorec:  $Y_3 Z_2 T_3 O_{12}$ , kde  $Y = Mg, Fe^{2+}, Mn, Ca, Na, Y, REE$ ;  $Z = Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{4+}$ ;  $T = Si, Al, P$ ;  $O = O, F$ . Podobně jako turmalíny se granáty vyskytují v široké škále hornin od různých typů magmatických hornin, přes různé typy metamorfovaných a metasomatických hornin, a běžně jako těžké minerály v klastických sedimentech. Vliv krystalové struktury na chemické složení je znám dlouhou dobu jako omezená mísitelnost pyralspitových a ugranditových granátů, i když tento strukturní faktor (velikost  $Ca^{2+}$  je větší

než ostatných typických  $R^{2+}$  kationtů) není dostatečně zdůrazňován. V současnosti se u granátů běžně studují koncentrace stopových prvků (např. REE, Y, Nb, Zr, Hf) a data jsou využívána ke geochemickým a petrologickým implikacím. Může být vliv krystalové struktury granátu zásadní i u pro stopové prvky?

Jako příklad významného vlivu krystalové struktury na chemické složení granátu byl vybrán velmi specifický pegmatit z Rudy nad Moravou (Novák a Gadas 2009). Tento zonální, křemenem bohatý pegmatit je extrémně bohatý Ca a zároveň silně leuokratní. V řadě minerálů např. v plagioklasech byl zjištěn výrazný vývoj v chemickém složení od okraje ( $An_{98}$ ) ke středu tělesa ( $An_{20}$ ) odpovídající frakční krystalizaci typické pro granitické pegmatity. Granát byl zjištěn ve všech zónách od okrajové jednotky až po křemenné jádro, proto můžeme očekávat vývoj v obsahu jednotlivých prvků. V granátech okrajové jednotky  $Grs_{97-99}$   $Adr_{0-3}$   $Prp_{0-1}$ , přes granitickou jednotku  $Grs_{73-90}$   $Adr_{8-24}$   $Sps_{1-2}$   $Prp_{0-1}$   $Sch_{0-4}$ , grafickou jednotku  $Grs_{73-86}$   $Adr_{11-24}$   $Sps_{1-2}$   $Prp_{0-1}$   $Sch_{0-4}$  a velké krystaly granátu v křemenném jádře  $Grs_{98-100}$   $Adr_{0-1}$   $Prp_{0-1}$  výrazně převládá grossularová komponenta a nejstarší a nejmladší granát tedy mají téměř identické chemické složení a velmi podobné minerální asociace. Také obsah REE (LA-ICP-MS) u obou

téměř čistých grossularů je téměř identický, zatímco granáty se zvýšeným  $Fe^{3+}$  v pozici Z mají  $\Sigma REE$  až téměř o 1-2 řády vyšší a preferují hlavně HREE. Obsah REE tedy nemá vztah k pozici granátu ve geochemickém vývoji pegmatitového tělesa ale jednoznačně k obsahu  $Fe^{3+}$  – tedy je ovlivněno především krystalovou strukturou. Stejně jako REE se chovají i další prvky, např. V, Ni, Cr a Sn. Odlišný vývoj byl zjištěn u Zr a Hf, jejichž koncentrace v granátu jen mírně rostou od okraje ke středu pegmatitu ale výrazně se snižují poměry Zr/Hf. V průběhu vývoje výrazně roste pouze Ga a Zn. Pro koncentrace těchto prvků se zdá být řídicím faktorem stupeň frakcionace pegmatitu (chemické složení mateřského media) a krystalová struktura zřejmě hraje méně výraznou roli.

Uvedené příklady dokumentují zásadní význam krystalové struktury pro chemické složení minerálů. Tento faktor je ale dosud často přehlížen a vývoj v chemickém složení minerálů, např. pozitivní/negativní korelace jednotlivých prvků nebo celých skupin, je často vysvětlován jako odraz vývoje chemického složení mateřského media nebo změna PT podmínek. Při diskusi chemického složení minerálů a jeho využití pro geologické implikace je proto nutné pečlivě zvažovat všechny vnější a především vnitřní faktory.

## Literatúra:

- Hawthorne, F.C. (1996) Structural mechanisms for light-element variations in tourmaline. *Canadian Mineralogist*, 34, 123-132.
- Hawthorne, F.C. (2002): Bond-valence constraints on the chemical composition of tourmaline. *Canadian Mineralogist*. 40, 789-797.
- Novák, M. (2003): Chemical composition of tourmaline from granitic rocks; geochemical versus crystal-structural constraints. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 148, 246-247.
- Novák, M., Gadas, P. (2009): Zoned, anorthite- and grossularite-bearing, leucotonalitic pegmatite from serpentinized Iherzolite at Ruda nad Moravou, Staré Město Unit, Czech Republic. *Estudios Geológicos, PEG 2009*, 19, (in press).
- Novák, M., Povondra, P., Selway, J.B., 2004. Schorl-oxy-schorl to dravite-oxy-dravite tourmaline from granitic pegmatites; examples from the Moldanubicum, Czech Republic. *European Journal of Mineralogy*. 16, 323-333.