

## Akcesorické minerály

**Milan Novák**

Ústav geologických věd, PřF MU v Brně

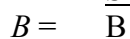
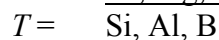
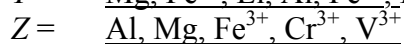
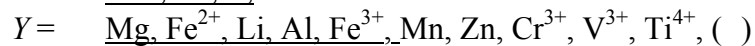
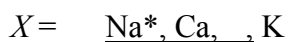
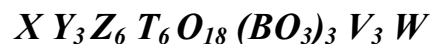
## Skupina turmalínu

Minerály skupiny turmalínu (především dravit a skoryl) jsou nejhodnějšími minerály s podstatným obsahem B v horninách zemské kůry. Tato skutečnost je způsobena širokým polem stability těchto minerálů v PT projekcích a jejich značnou odolností vůči chemickým i mechanickým přeměnám. Refraktorní vlastnosti minerálů skupiny turmalínu, jejich přítomnost v horninách s velmi rozdílným chemickým složením a velmi rozdílným způsobem vzniku, krystalová struktura turmalínů, ale i vysoký obsah B vedly k tomu, že patří mezi jedny z nejstudovanějších minerálů v posledním desetiletí.

### 1. Krystalová struktura a chemické složení

Turmalíny jsou řazeny mezi cyklosilikáty, jsou trigonální, prostorová grupa  $R3m$ . Mají acentrickou strukturu, která vede k polárnímu vývoji krystalů a výrazným pyroelektrickým i piezoelektrickým vlastnostem.

Obecný vzorec:

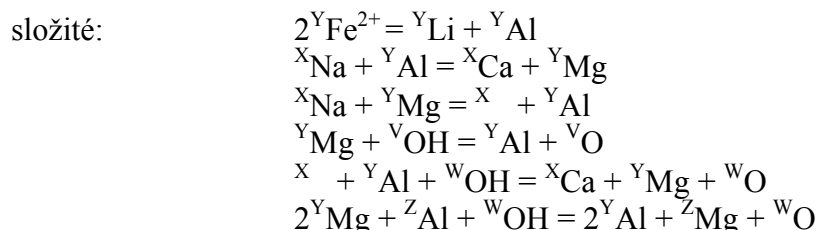
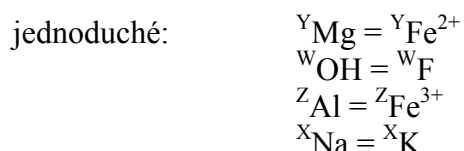


Další minoritní prvky: Cu, Pb, Ni, Sr, Ba, Bi, Cl.

\* podtržené prvky jsou obsaženy v koncových členech skupiny turmalínu známých v přírodě

Obr. 1. Krystalová struktura dravitu.

### Substituce



V turmalínech výrazně převládají komplikované substituce. Poslední uvedená substituce je významná v tom, že vede ke změně stupně uspořádanosti (order) u turmalínu (pozice *Y* a *Z*), viz. následující diskuse.

Vedle chemického složení mateřského media (např. tavenina, hydrotermální fluidum - zatlačovaná hornina), složení asociujících minerálů a P-T-X podmínek vzniku, mají na chemické složení turmalínů také značný vliv vlastnosti krystalové struktury (uspořádanost - např. short-range order). Typickým příkladem je obsazení pozice *W* monovalentním nebo divalentním prvkem.

*Obr. 3. Lokální prostředí atomu kyslíku v pozici W - O(1) (Hawthorne 1996).*

a) Je-li tato pozice obsazena monovalentními prvky F nebo OH (to je i případ na obr. 2 a 3), je nejvhodnější konfigurace v pozici *Y* - 3Mg nebo Al + 2Mg. Je-li tato pozice obsazena dvouvalentním prvkem O, je nejvhodnější konfigurace v pozici *Y* - 3Al nebo 2Al + Mg.

b) Je-li tato pozice obsazena monovalentním F (a ne OH), v pozici *X* se zvyšuje množství Na. V případě, že je v pozici přítomno zvýšené množství Ca (> ~0,2 *apfu*), tato závislost již neplatí.

*Obr. 4. Diagram poměru Na/F v turmalínech (Selway et al. 2000, Novák a Taylor 2000).*

Analogicky, obsazení pozice *V* (OH nebo O) pak výrazně ovlivňuje konfiguraci kationtů v pozici *Z*.

V přírodě je většinou pozice *W* alespoň zčásti obsazena O, pozice *V* někdy alespoň zčásti O a v pozici *X* jsou více či méně velké vakance. Důvodem této konfigurace není nízká aktivita H<sub>2</sub>O nebo Na, ale strukturní důvody. V přírodě jsou velmi vzácné téměř všechny koncové členy skupiny turmalínu a typická složení jsou blízka např. vzorcům:



## 2. Klasifikace turmalínů

Nová klasifikace minerálů skupiny turmalínu byla publikována v roce 1999 (Hawthorne a Henry), tato klasifikace ale nebyla schválena komisemi IMA. Její využití je komplikované tím, že většinou nemáme k dispozici kompletní chemickou analýzu turmalínu, tedy včetně B, H, Li, F, Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Běžné analýzy na elektronové mikrosondě dovolují jen její částečné využití.

- Podle obsazení pozice *X*: Na – Ca – (podobně jako u amfibolů)
- Podle obsazení pozice *W*: OH – F – O (u nekompletních analýz většinou nelze)
- Podle obsazení v pozici *V*: OH – O (u nekompletních analýz většinou nelze, většina běžných turmalínů ale obsahuje v této pozici pouze OH)
- Podle obsazení v pozici *Y*: Mg – Fe<sup>2+</sup> – (Li+Al) – Al
- Podle obsazení v pozici *Z*: Al – Fe<sup>3+</sup> – Cr – V

Obr. 5. Diagramy složení v jednotlivých pozicích pro klasifikaci (Hawthorne a Henry 1999).

Tab. 1. Přehled známých koncových členů skupiny turmalínu (Hawthorne a Henry 1999).

Tab. 2. Přehled známých a hypotetických koncových členů skupiny turmalínu (Hawthorne a Henry 1999).

V souvislosti s klasifikací skupiny turmalínu je nutno se zmínit i o makroskopické barvě turmalínů. Jednotlivé minerály nelze v žádném případě odlišovat na základě jejich zbarvení. Obecně mají černé turmalíny vysoký obsah Fe, ale ve skutečnosti může jít o skoryl, foitit, buergerit, povondrait, feruvit, uvit, dravit ale i elbait. Podobně červené, růžové, zelené, modré a bezbarvé turmalíny většinou považované za elbait mohou být také liddicoatit, rossmanit, olenit, dravit a uvit. Příčiny zbarvení turmalínu jsou detailně diskutovány v literatuře (např. Rossman 1997).

### Výpočet krystalochemického vzorce turmalínu

Způsob výpočtu krystalochemického vzorce vychází z obecného vzorce, ale je závislý především na úplnosti chemické analýzy, tj. na stanovení jednotlivých oxidů a prvků. Podle tohoto stanovení může nastat několik případů, ale my se zaměříme jen na dva.

- kompletní chemická analýza včetně stanovení B, H, Li, F a poměru Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Tento případ je spíše výjimečný a krystalochemický vzorec vypočteme na 31 aniontů (O,OH,F). Pak je možné přesně definovat o jaký turmalín se jedná podle dnes uznávané (ne platné podle IMA) klasifikace (Hawthorne a Henry 1999).
- běžná analýza na elektronové mikrosondě je nejčastější případ (většinou jsou stanoveny – Si, Ti, Al, Fe<sub>tot</sub>, Mg, Mn, Ca, Na, K, popř. F, někdy také Cr, V, Zn). Zde existuje několik přístupů, které jsou detailně diskutovány (např. Henry a Dutrow 1996, Dutrow a Henry 2000).
  - Za nejjednodušší a nejméně zkreslující považují normalizaci na 6 Si *apfu*. Ta sice vede k určitému zjednodušení, protože v pozici *T* bývá vedle Si přítomno i menší množství

Al (jen výjimečně více než 0,5 *apfu*, většinou méně než 0,3 *apfu*, což je 5% pozice *T*). Pro geochemické diskuse je ale tento přístup zcela dostačující.

- V případě turmalínů s předpokládaným zvýšeným obsahem Li a kdy je z nějakého důvodu nutné vypočítat množství Li, se používá normalizace na  $Li = 3 - Y$  (kde  $Y = {}^YAl + Fe + Mg + Mn + Zn$ ). Ta předpokládá, že v pozici *Y* nejsou žádné vakance a zároveň uvažuje  $Fe_{tot} = FeO$ . Tyto předpoklady ale nemusí být správné a u některých výpočtů se zdá být množství Li vypočtené takovým způsobem poněkud nadhodnocené.
- V obou případech můžeme jednoduše vypočítat ze stechiometrie  $B = 3$  množství  $B_2O_3$ .

### **Grafická zobrazení chemického složení turmalínů**

Nejdříve je nutné stanovit pro jaký účel má grafické zobrazení sloužit, zda pro krystalochemické účely (pak je nutné mít dostatečně kvalitní analýzy, jinak je naše snaha zbytečná), nebo pro geochemické účely (k tomu je možno využít i mikrosondových analýz, které jsou k dispozici v našich zemích).

V obou případech lze využít řady diagramů. Použití vektorového zobrazení (Burt 1989) je možné a vhodné, je ale nutno si uvědomit, že vektory mohou ale nemusí být zcela konzistentní se skutečným chování jednotlivých prvků v krystalové struktuře.

*Obr. 6. Zobrazení vektorové (Henry a Dutrow 1996).*

*Obr. 7. Různé typy zobrazení používané ke geochemickým nebo provenienčním diskusím (např. Henry a Guidotti 1985, Jolliff et al. 1986, Novák 1999, Selway et al. 2000).*

### **3. Vznik minerálů skupiny turmalínu a jejich chemické složení**

Skupina turmalínu zahrnuje 14 samostatných minerálů (Tab. 1), které se od sebe někdy výrazně liší svým chemickým složením, proto i pole jejich stability v P-T-X projekcích mohou být velmi odlišná. Experimentální práce byly dosud zaměřeny především na nejběžnější turmalíny, v nichž  $X = Na$  a  $Y = Mg$  a  $Z = Al$  a  $Mg$ , tedy složení blízká dravitu. Mnohem méně je známo o turmalínech s Li a z důvodu komplikovaného stanovení  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  také o skorylu. Také podmínky jednotlivých experimentů se od sebe velmi liší, takže lze očekávat poněkud odlišné výsledky (srovnej např. London et al. 1996, Werding a Schreyer 1996, Dingwell et al. 1996). Z minerálních asociací a texturních vztahů v přírodě je ale zřejmé, že např. pole stability Li turmalínů je zřetelně menší než u dravitu.

*Obr. 8. P-T a T- $X_{B_2O_3}$  diagram stability dravitu (Krosse 1995, in Werding a Schreyer 1996, Weisbrod et al. 1986, in Dingwell et al. 1996).*

Typickým znakem krystalové struktury turmalínu je, že jsou do ní přednostně vázány některé prvky. Níže uvedené příklady pocházejí z různých metamorfovaných hornin.

pozice *Y*:

Mg: pokles  $X_{Mg}$

metapelity středního stupně

**turmalín** > cordierit > chlorit > biotit > staurolit > granát

**turmalín** > cordierit > chlorit > biotit > staurolit > granát > ilmenit

metapelity vysokého stupně

**turmalín**, cordierit > biotit > safírín

Li: pokles  $X_{Li}$

metapelity středního stupně

staurolit > cordierit > biotit > muskovit > granat, **turmalín**, chloritoid

metapelity vysokého stupně

kornerupin >> safírín > biotit > cordierit > muskovit > **turmalín**, plagioklas, granát, ortopyroxen

pozice *X*:

Na: pokles  $X_{Na}$

metapelity středního stupně

**turmalín** > plagioklas

metapelity vysokého stupně

**turmalín**, pargasit, skapolit > serendibit > plagioklas, klinopyroxen

pozice *W*:

F: pokles  $X_F$

metapelity vysokého stupně

**turmalín** > biotit > kornerupin

vápenatosilikátové horniny vysokého stupně

**turmalín**, klinohumit > tremolit/pargasit > flogopit > mastek

Z těchto údajů vyplývá, že turmalín je obecně bohatší Mg, Na a F ve srovnání s většinou asociujících minerálů, naopak je ochuzený Ca a Li. Především u Li je toto zjištění velmi překvapující, protože jsou známy 3 samostatné minerály ze skupiny turmalínu, zatímco vysoké obsahy Li zjištěné v sekaninitu z Dolních Borů nebo ve staurolitu jsou spíše výjimečné. Tyto závislosti nemusí platit zcela obecně za všech P-T podmínek a ve všech relevantních chemických systémech.

### 3.1. Turmalín v granitoidech

Turmalín je typickým minerálem peraluminických většinou silně leukokratních granitů. Jeho přítomnost v hornině je limitována následujícími faktory:

- a) obsah B v tavenině
- b) obsah Al v tavenině (ASI index)
- c) aktivita Mg, Fe

Důležité jsou také aktivita  $H_2O$  a  $fO_2$  (London 1999, Dingwell et al. 1996).

*Obr. 9. Různé diagramy stability turmalínu v granitických horninách (London 1999).*

*Obr. 10. Cyklus B v peraluminických systémech (London 1999).*

Pro vznik turmalínu z granitické peraluminické taveniny je nutný obsah minimálně 2 váh.%  $B_2O_3$  a kyselé prostředí. Většina B ale uniká z granitické taveniny a reaguje s okolními horninami

Chemické složení turmalínů z granitických hornin je ovlivňováno především poměrem Mg/Fe, popř. aktivitou Ca a F. Převládající je složení skoryl > dravit, foitit, olenit a turmalín je většinou poměrně homogenní. Zonálnost zjištěná opticky ve výbrusech není většinou při studiu na mikrosondě potvrzena a je asi způsobena malými změnami poměru  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , které ale většinou nejsou na elektronové mikrosondě zachytitelné.

*Obr. 11. Složení turmalínu z granitu, Lavičky u Velkého Meziříčí (Novák a Selway 1997).*

### **3.2. Turmalín v granitických pegmatitech**

Vznik turmalínu v jednoduchých granitických pegmatitech a v okrajových zónách komplexních (Li) pegmatitů je limitován stejnými faktory jako v granitech. V jednoduchých pegmatitech má turmalín složení blízké jako v granitech.

Přítomnost Li v turmalínech z více frakcionovaných vede ke vzniku elbaitu (popř. rossmanitu a liddicoatitu), o stabilitě těchto turmalínů ale víme jen málo (400-750 °C, 1-4 kbar pro elbait, Vorbach 1989). Navíc do struktury turmalínu vstupují v podstatné míře další prvky, např. Mn, F. V komplexních (Li) pegmatitech byly zjištěny tři poněkud odlišné vývoje chemického složení turmalínů v pegmatitech lepidolitového, elbaitového a „masutomilitového“ subtypu.

*Obr. 12. Řez zonálními pegmatity.*

*Obr. 13. Diagramy složení turmalínů z různých subtypů komplexních pegmatitů (Al,Fe,Mn).*

*Obr. 14. Diagramy složení turmalínů z různých subtypů komplexních pegmatitů (Na,Ca,F).*

Tyto rozdíly jsou ovlivněny několika faktory. Substituce v pozici Y jsou ovlivněny především stupněm geochemické frakcionace, asociujícími minerály (především slídy) a zřejmě také krystalovou strukturou. V pozici X jsou substituce ovlivněny především krystalovou strukturou, stupněm geochemické frakcionace a také složením okolních hornin.

Během přechodu magmatické a hydrotermální fáze krystalizace dochází k výrazné změně ve složení turmalínů, objevuje se často výrazná oscilační zonálnost a v závislosti na otevřenosti systému vznikají např. foitit a Li-obsahující turmalíny (elbait-skoryl) se zvýšeným obsahem Mg, Ca a Fe.

*Obr. 15. Diagram složení turmalínů v dutině (uzavřený systém), Dobrá Voda, White Queen (Novák a Taylor 2000).*

### **3.3. Turmalíny v hydrotermálních systémech**

S turmalíny se můžeme setkat v mnoha velmi rozdílných minerálních asociacích a i zdroj B ale může být různý, např. granitoidní plutony. Na stratiformních ložiscích nebo turmalinitech jsou ale zdrojem B velmi pravděpodobně klastické horniny kontinentálního původu popř. vulkanické exhaláty nebo evapority. Protože je koncentrace B nutná pro saturaci turmalínu ve fluidech podstatně nižší než v tavenině (Obr. 16), můžeme se s turmalínem setkat v mnoha horninách. Typickým znakem velké části turmalínů vzniklých z hydrotermálních fluid je oscilační zonálnost, která téměř chybí v magmatickém turmalínu.

*Obr. 16. T- $X_{B_2O_3}$  diagram stability dravitu (Weisbrod et al. 1986, in Dingwell et al. 1996).*

#### **3.3.1. Turmalíny z okolí granitoidních plutonů**

Bór je jediný prvek relativně běžně přítomný v granitických horninách, který se koncentruje ve zbytkové fluidní fázi a ne v tavenině. Fluidní fáze uniká v závěru magmatické krystalizace, kdy dochází k nasycení taveniny fluidy, do okolních hornin a zde reaguje s minerály obsahujícími Fe, Mg a Al (hlavně biotit, amfibol). Žíly a brekie složené především z turmalínu se vyskytují běžně v kontaktních aureolách granitoidních plutonů, a to i těch, které žádný turmalín neobsahují.

Turmalíny z kontaktních aureol mají složení skoryl-dravit s výrazným podílem uvitové popř. ferouvitové složky.

*Obr. 17. Diagramy znázorňující chemické složení turmalínu z metagranitu a okolních hornin, Nedvědice (Novák a Selway 1997).*

*Obr. 18. Diagramy znázorňující chemické složení turmalínu z metabazitů brněnského masívu (Novák a Selway 1997).*

Podobně se objevují turmalíny na kontaktech komplexních pegmatitů nebo v enklávách okolních hornin. V řadě případů obsahují také zvýšená množství Li.

*Obr. 19. Diagramy znázorňující chemické složení turmalínu v exokontaktu komplexních pegmatitů (Bližná – Novák et al. 1999, Tanco – Selway et al. 2000).*

#### **3.3.2. Turmalíny ze stratiformních ložisek a turmalinitů**

Turmalín se poměrně často objevuje na stratiformních ložiskách rud, a to v mnoha texturních typech, s nárůstem stupně metamorfózy se obvykle zvětšuje i jeho zrnitost. Zdrojem B jsou velmi pravděpodobně klastické horniny kontinentálního původu, z nichž byl B vyloučen hydrotermálními roztoky uvolněnými z podložních bazaltových hornin, popř. z vulkanických exhalátů nebo evaporitů. Turmalín ale většinou vzniká až při diagenézi popř.

metamorfóze nízkého stupně zhruba za teplot kolem 200 °C, kdy se B uvolňuje ze zatlačovaných fylosilikátů.

Turmalinity (horniny s 10-20 obj.% turmalínu) jsou svým vznikem podobné stratiformním ložiskům, s nimiž se někdy vyskytují, mají více turmalínu a často žádné zrudnění. Jemnozrné turmalinity mohou být v terénu lehce zaměněny např. za amfibolity. Turmalíny z těchto genetických typů odpovídají sérii skoryl-dravit, často se zvýšeným podílem uvitové popř. buergeritové nebo olenitové složky (Slack 1996).

*Obr. 20. Diagramy znázorňující chemické složení turmalínu z turmalinitu, Pernštejn u Nedvědice (Novák a Selway 1997).*

### **3.4. Turmalíny z metamorfovaných hornin**

Turmalíny z metamorfovaných hornin se do značné míry podobají turmalínům předešlé slupiny, a to jak svým vznikem, tak složením. To ale vzhledem k větší chemické variabilitě metamorfovaných hornin ještě více kolísá. Zdrojem B jsou především fylosilikáty, které se vzrůstajícím stupněm metamorfózy uvolňují B ze své struktury a vzniká turmalín. Za nízkých teplot jsou to především jílové minerály, za vyšších teplot především muskovit. V jeho struktuře se může vázat značné množství B, ale pouze za vysokých až velmi vysokých tlaků (boromuskovit je stabilní za vyššího tlaku než muskovit, při poklesu tlaku opouští B strukturu muskovitu).

Dobře vyvinutá zonálnost u metamorfních turmalínů ukazuje na jeho vznik během kontinuálních reakcí, kdy je B postupně uvolňován ze struktury jiných minerálů (hlavně fylosilikátů). Homogenní turmalín pak dokumentuje vznik při diskontinuální reakci.

Složení turmalínů v metamorfovaných horninách silně kolísá a pocházejí z nich vedle dravitu, uvitu a skorylu i některé vzácné turmalíny, např. chromdravit. Chemické složení turmalínů závisí i na stupni metamorfózy (Obr. 21).

*Obr. 21. Složení turmalínu v různých typech metamorfovaných hornin a během různého stupně metamorfózy (Henry a Dutrow 1996).*

*Obr. 22. Diagramy znázorňující chemické složení turmalínu z mramoru, Chýnov (Novák a Selway 1997).*

## **4. Využití detritického turmalínu pro provenienci klastických hornin**

Mechanická a chemická odolnost turmalínů spojená s poměrně velmi kolísavým chemickým složením a přítomnost turmalínů v různých typech hornin vede k tomu, že jsou velmi vhodným objektem pro studium proveniencie klastických hornin, a to i metamorfovaných v nízkém až středním stupni. Využívání barvy turmalínu se ale ukazuje jako málo vhodné, protože jiná barva turmalínů ještě neznamena jiný zdroj a naopak, a navíc nedává ani spolehlivou informaci o chemickém složení. Studium jednotlivých zrn na elektronové mikroskopie je nezbytné. Při studiu detritických turmalínů je nutné věnovat pozornost mladším authigenickým nárůstům, jejich složení se může výrazně lišit od detritického jádra.



*Obr. 23. Al-Fe-Mg diagram znázorňující složení detritických turmalínů (Henry a Dutrow 1992, Henry a Guidotti 1985).*