

Systematická mineralogie

Prof. RNDr. Milan Novák, CSc.

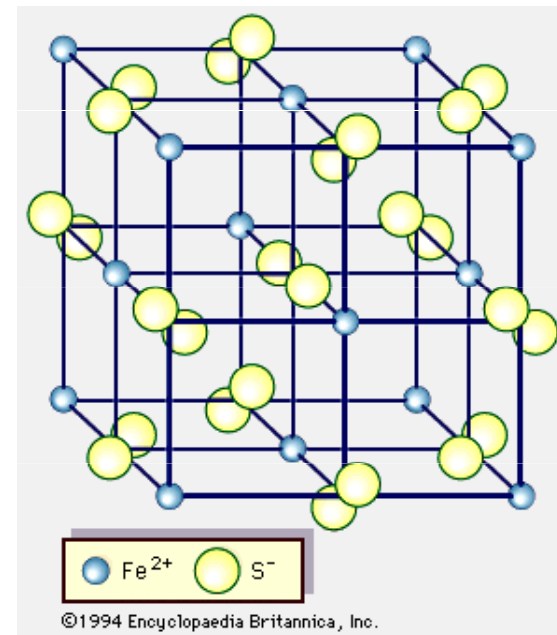
Základy krystalové chemie

Osnova přednášky:

- 1. Co je minerál a mineralogický systém (základy krystalové chemie).**
- 2. Prvky v minerálech**
- 3. Krystalochemický vzorec**
- 4. Polyedry ve struktuře**
- 5. Substituce**
- 6. Polymerizace polyedrů (tetraedrů)**

1. Co je minerál?

- **Anorganická stejnorodá přírodnina, jejíž složení lze vyjádřit chemickým vzorcem a která má téměř vždy jasně definovanou krystalovou strukturu. Minerály mají téměř vždy pevné skupenství, vznikají především přírodními pochody, ale i za působení člověka.**
- **Základem definice každého minerálu jsou tedy specifická krystalová struktura a specifické chemické složení. Atomy jednotlivých prvků nejsou uspořádány ve krystalové struktuře minerálů náhodně a pro jejich vstup do krystalové struktury platí řada pravidel.**



Pyrit – krystal - krystalová struktura

1. Co je minerál?

chalcedon-achát

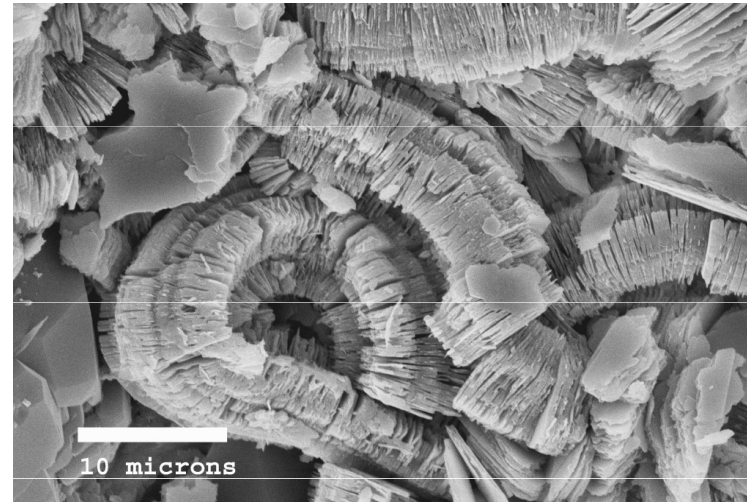
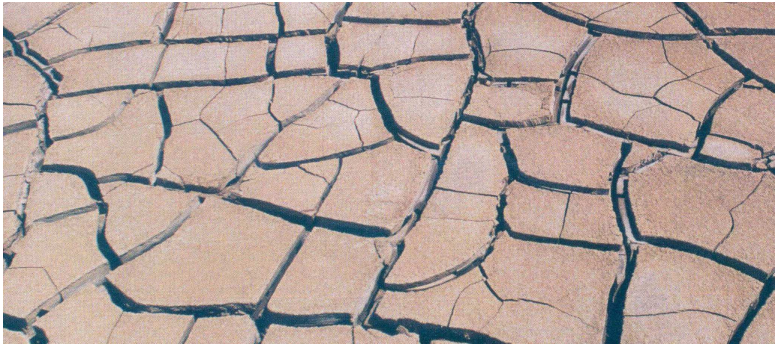


akvamarín

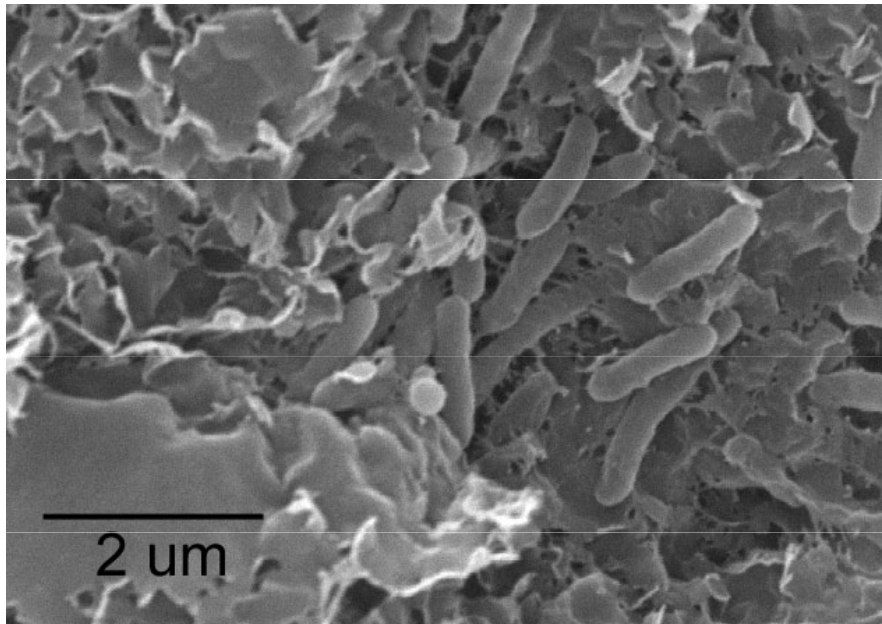


rhodonit

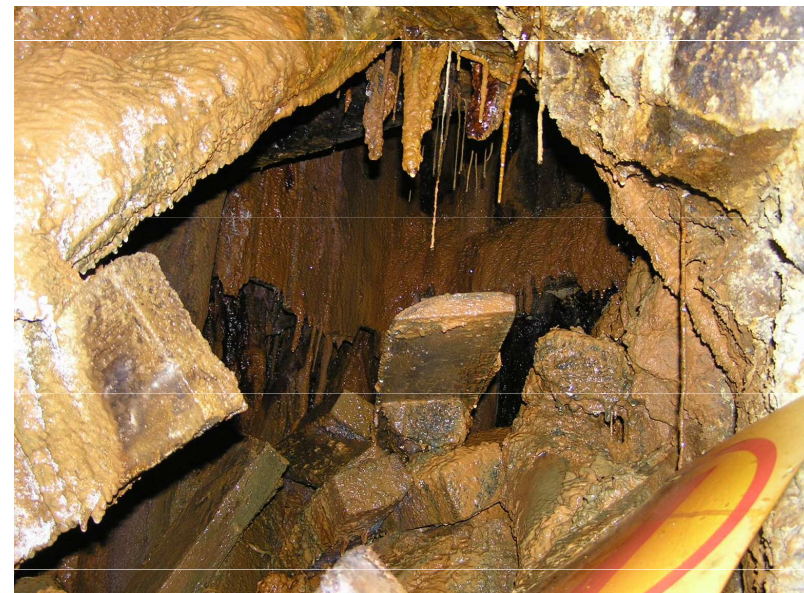
1. Co je minerál?



kaolinit

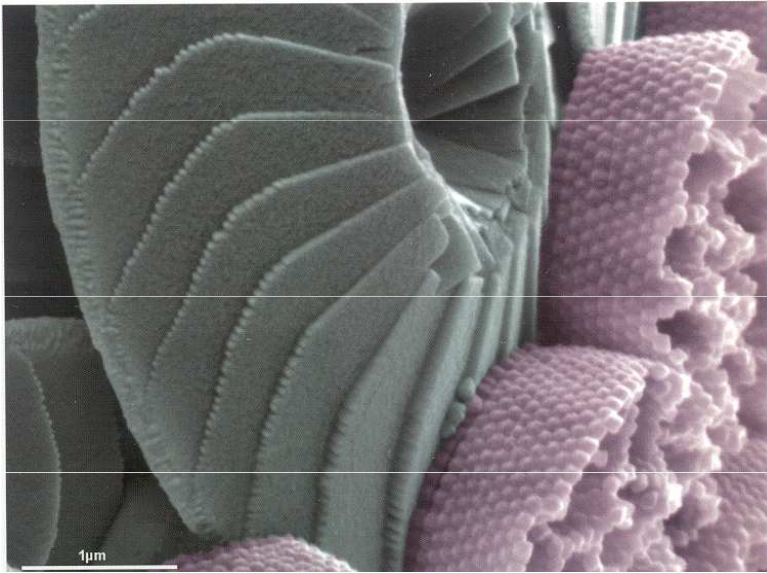


nontronit s bakteriemi

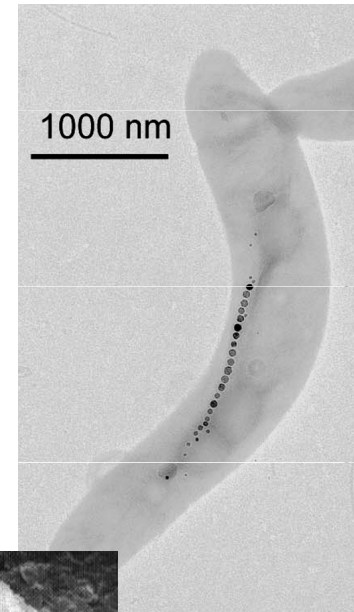


schwertmanit

1. Co je minerál?



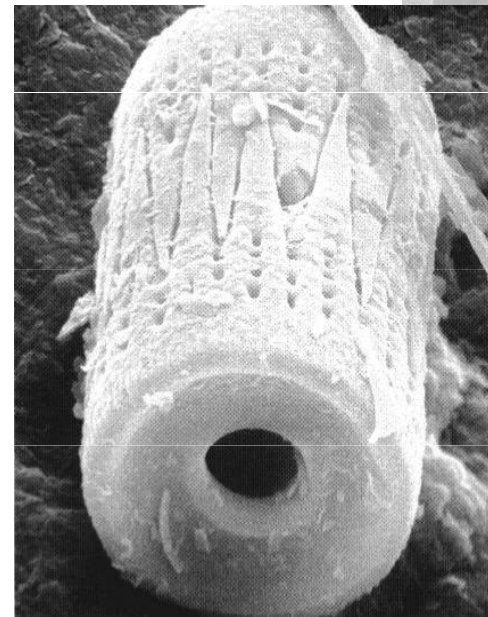
kalcit



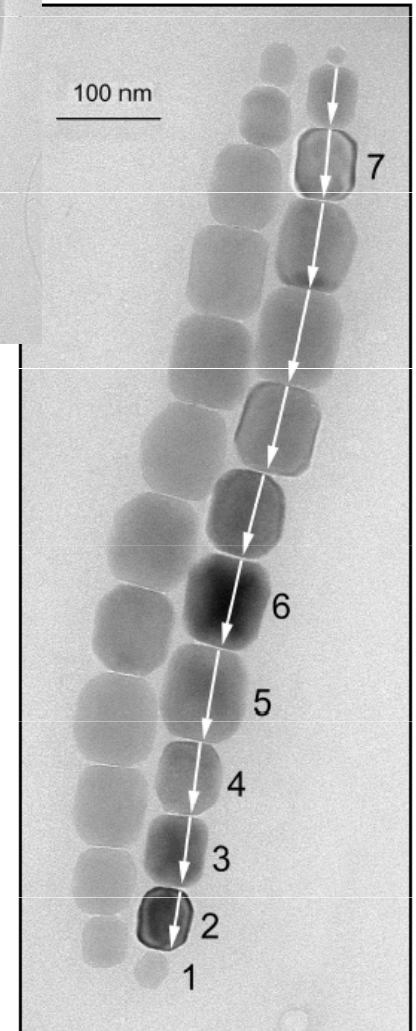
**magnetit
v bakterii**



apatit



opál



1. Mineralogický systém

- **Důležité horninotvorné minerály**

Pyroxeny

Amfiboly

Slídy

Zeolity

**Vybrané nesosilikáty, sorosilikáty,
cyklosilikáty a tektosilikáty**

2. Prvky v minerálech

- Do minerálů vstupují všechny prvky známé v přírodě. Tyto prvky si můžeme rozdělit do dvou základních skupin:

- *kationy*

jsou elektropozitivní

mají relativně malý iontový poloměr ve srovnání s anionty

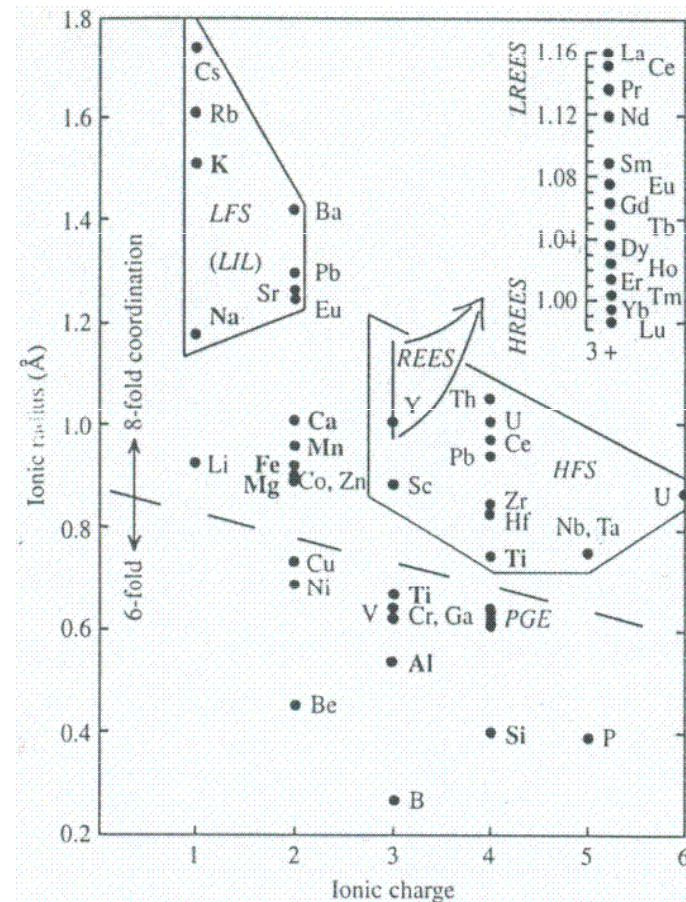
mají různé valence

podle velikosti iontového poloměru se liší koordinačním číslem

např. XII Cs^+ , IX Na^+ , VIII Ca^{2+} , VI Mg^{2+} , VI nebo IV Al^{3+} , IV Si^{4+} , IV P^{5+} , III B^{3+}

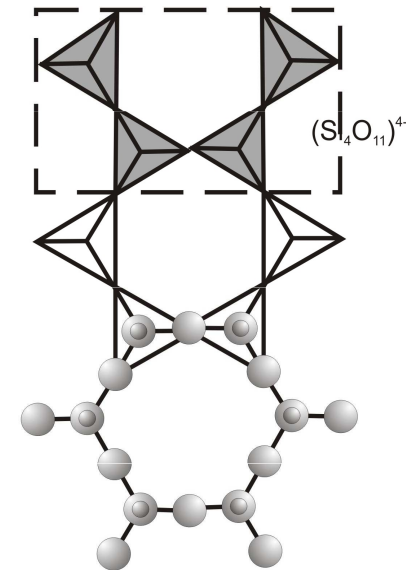
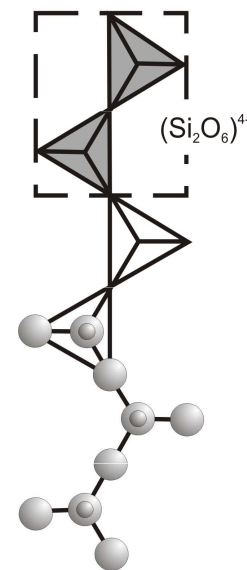
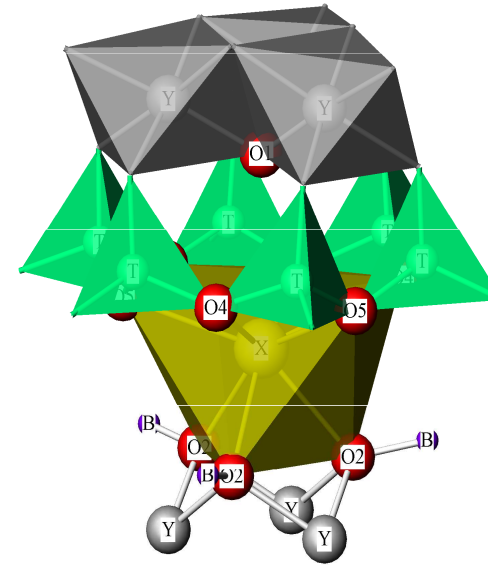
Koordinační číslo je počet atomů (aniontů, většinou kyslíků), které obklopují kation ve struktuře a jsou ve vrcholech tzv. polyedrů

- kationty s malým rozměrem a vysokou valencí (např. S^{6+} , P^{5+} , Si^{4+} , C^{4+} , B^{3+}),
- kationty s velkým rozměrem a nízkou valencí (např. Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}).

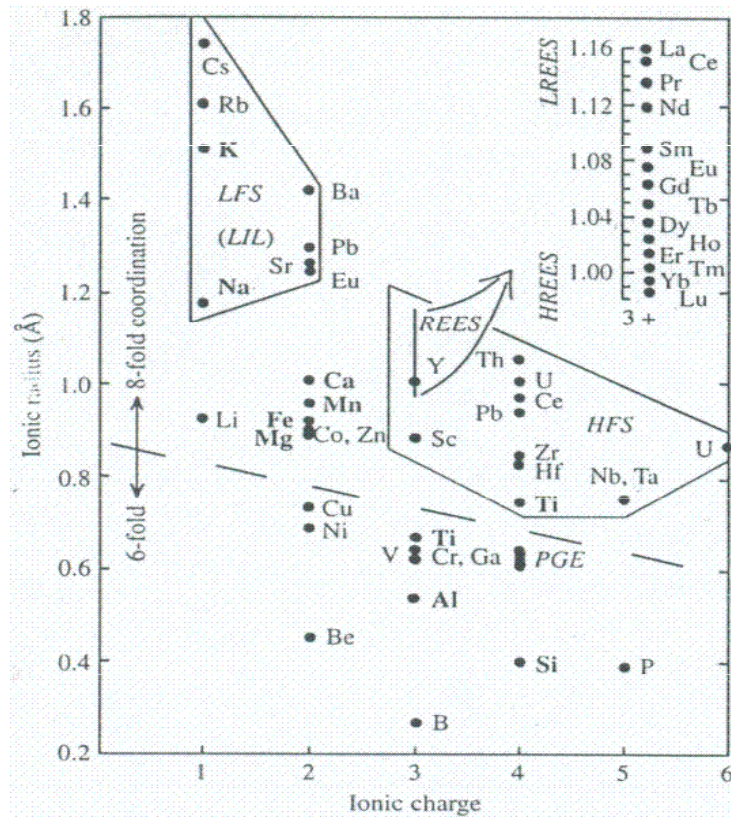
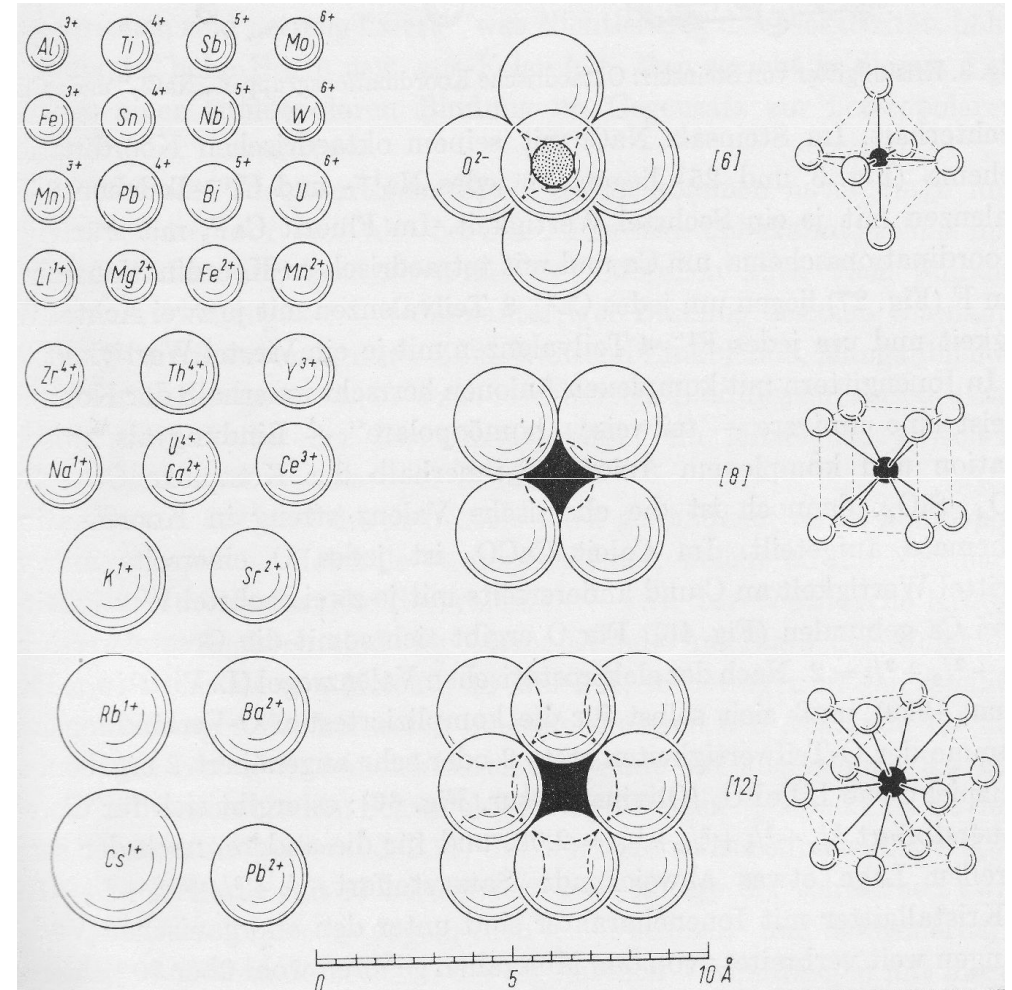
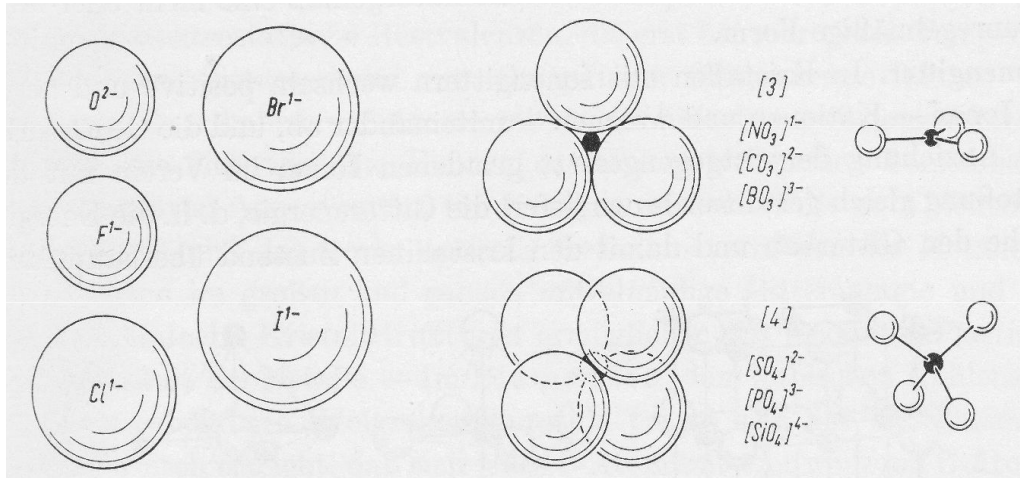


2. Prvky v minerálech

- *aniony*
jsou elektronegovní
mají relativně velký iontový
poloměr ve srovnání s kationty
mají různé valence
např. O^{2-} , F^- , Cl^- , S^{2-} , OH^-
- *aniontová skupina*
ve strukturách většiny minerálů se
setkáváme s tzv aniontovou skupinou
např.
 $[Si^{4+}O_4]^{-4}$ - aniontová skupina
 $[P^{5+}O_4]^{-3}$ - aniontová skupina
většinou jde o tetraedry, kdy ve středu
je kation s *malým rozměrem a vysokou
valencí* (Si, P) je obklopený 4 kyslíky
tyto tetraedry jsou základem struktury,
jsou většinou nejpevněji vázané



2. Prvky v minerálech



Velikosti atomů a příslušné polyedry

3. Krystalochemický vzorec

- Složení minerálů vyjadřujeme tzv. krystalochemickými vzorci.
- Vzorci minerálů musí být tzv. **elektroneutrální**

forsterit



olivín $(Mg,Fe)_2 [SiO_4]$ minerál složený ze 2 složek

forsterit Mg_2SiO_4

fayalit Fe_2SiO_4

(Fe, Mg) – jeden prvek je zastupován dalšími prvky –

pořadí určuje klesající množství kationtu

$[SiO_4]^{-4}$ - aniontová skupina

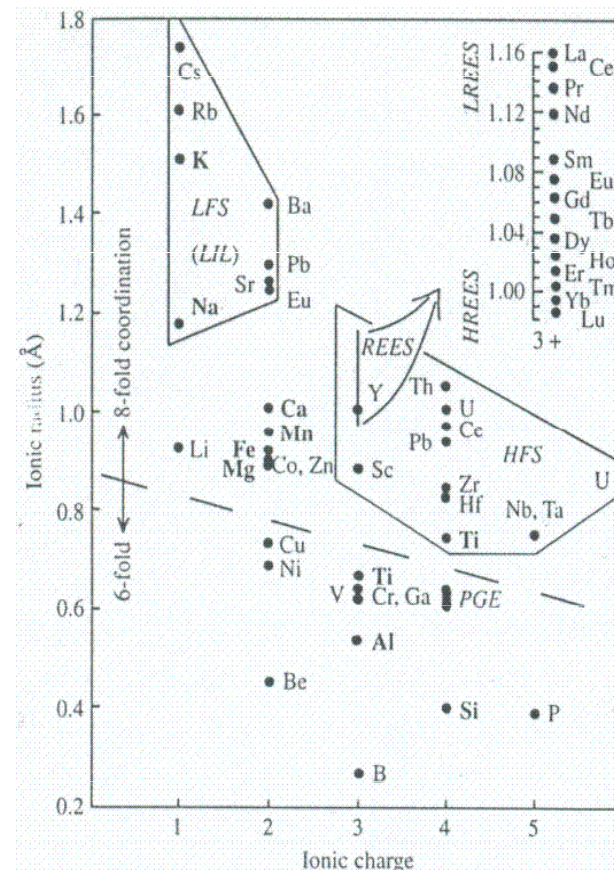
albit



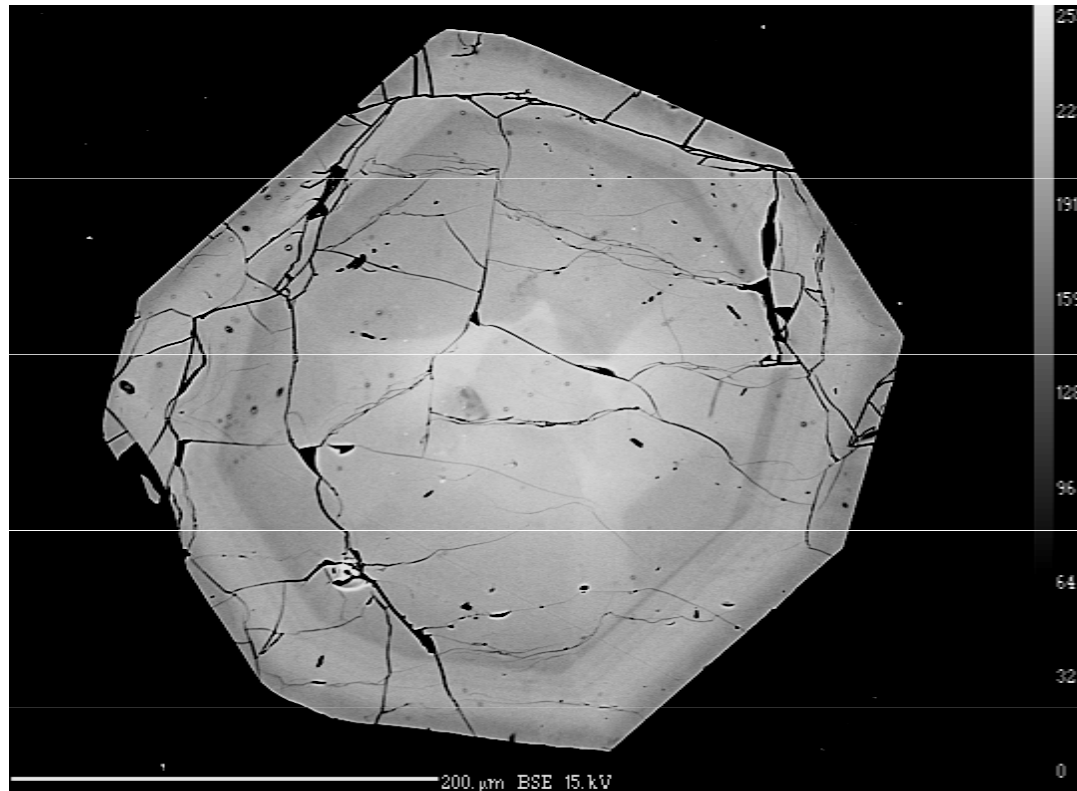
plagioklas $(Na,Ca) Al (Si,Al)_3O_8$

albit $NaAlSi_3O_8$

anortit $CaAl_2Si_2O_8$



3. Krystalochemický vzorec



Granát, brněnský masív

	1	2
SiO ₂	35.06	36.10
TiO ₂	0.46	0.28
Al ₂ O ₃	16.80	18.61
Fe ₂ O ₃	5.48	5.30
Y ₂ O ₃	1.82	0.34
Yb ₂ O	30.62	0.08
FeO	12.44	14.86
MnO	19.58	19.73
MgO	0.39	0.32
CaO	7.71	5.96
Na ₂ O	0.08	0.08
Tot.	99.57	100.48
Si ⁴⁺	2.930	2.956
Ti ⁴⁺	0.029	0.017
Al ³⁺	1.654	1.796
Fe ³⁺	0.345	0.251
Y ³⁺	0.081	0.015
Yb ³⁺	0.016	0.002
Fe ²⁺	0.832	1.018
Mn ²⁺	1.362	1.369
Mg ²⁺	0.038	0.039
Ca ²⁺	0.690	0.523
Na ⁺	0.013	0.013
Catsum	8	8
O	12	12

Vybrané analýzy studovaných granátu, 1 = Y-bohatý, 2 = Y-chudý.

3. Krystalochemický vzorec

Vzorec titanitu $\text{CaTiSiO}_4\text{O}$

Niobem bohatý titanit z Písku

Figure 3

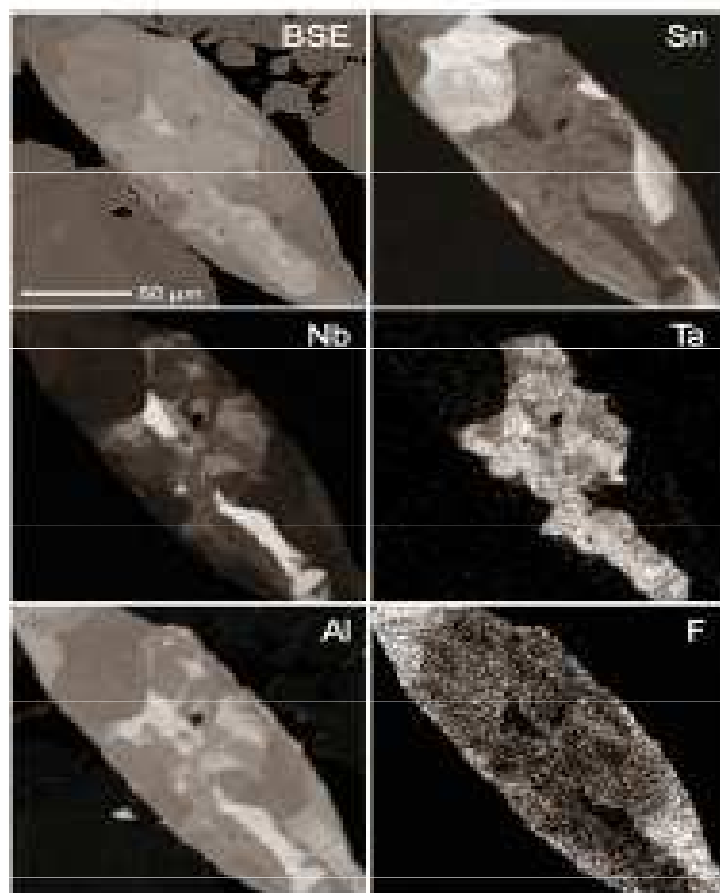


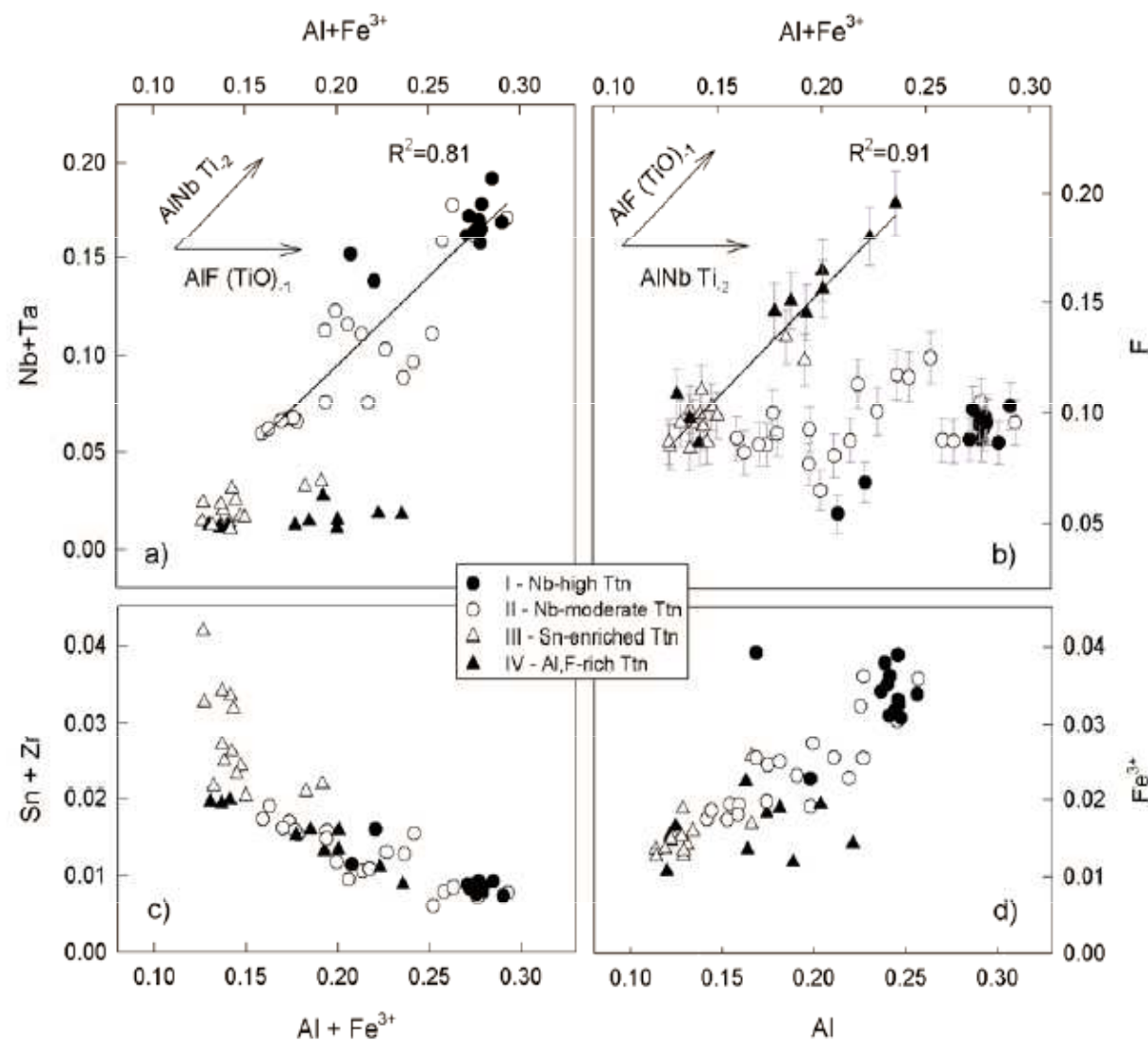
Table 1: Representative chemical analyses of niobian titanite.

Subtype	I	I	II	II	II	III	III	IV	IV
CaO	27.51	27.82	28.29	27.70	28.13	28.88	29.00	29.77	29.27
MgO	0.05	0.01	0.07	0.10	0.10	0.01	0.02	0.01	0.01
Na ₂ O	0.05	0.04	0.06	0.08	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	19.94	24.11	19.93	20.90	22.33	31.36	33.35	29.87	30.13
WO ₃	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Ta ₂ O ₅	3.36	3.60	3.41	4.07	2.05	0.47	0.16	0.22	0.17
Nb ₂ O ₅	10.56	7.87	9.53	9.37	9.44	1.86	0.90	1.14	1.17
SnO ₂	0.64	0.82	0.57	0.55	0.50	2.10	3.05	0.58	0.71
ZrO ₂	0.04	0.03	0.02	0.07	0.08	0.32	0.17	0.11	0.13
Fe ₂ O ₃	1.54	1.55	1.46	1.44	1.31	0.63	0.52	0.61	0.81
Al ₂ O ₃	6.19	4.28	6.66	5.77	5.81	3.36	3.01	5.99	5.42
MnO	0.08	0.08	0.11	0.12	0.10	0.02	0.02	0.02	0.04
SiO ₂	28.93	29.13	29.82	29.10	29.38	30.09	30.30	30.78	30.56
F	0.81	0.51	0.92	0.83	0.84	0.92	0.85	1.98	1.79
-F=O	-0.34	-0.22	-0.39	-0.35	-0.35	-0.39	-0.36	-0.83	-0.75
Total	99.35	99.65	100.63	99.75	99.76	99.65	100.98	100.27	99.44
Ca ²⁺	0.994	0.995	0.992	0.990	0.992	0.998	0.999	0.999	1.000
Mg ²⁺	0.003	0.001	0.004	0.005	0.005	0.000	0.001	0.001	0.000
Na ⁺	0.003	0.003	0.004	0.005	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000
Σ X-site	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ti ⁴⁺	0.506	0.605	0.491	0.524	0.553	0.760	0.807	0.704	0.723
W ⁶⁺	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta ⁵⁺	0.031	0.033	0.030	0.037	0.018	0.004	0.001	0.002	0.001
Nb ⁵⁺	0.161	0.119	0.141	0.141	0.140	0.027	0.013	0.016	0.017
Sn ⁴⁺	0.009	0.011	0.007	0.007	0.007	0.027	0.039	0.007	0.009
Zr ⁴⁺	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.005	0.003	0.002	0.002
Fe ³⁺	0.039	0.039	0.036	0.036	0.032	0.015	0.013	0.014	0.019
Al ³⁺	0.246	0.168	0.257	0.227	0.225	0.128	0.114	0.221	0.204
Mn ²⁺	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Σ Y-site	0.993	0.978	0.966	0.976	0.979	0.967	0.990	0.967	0.975
Si ⁴⁺	0.975	0.974	0.976	0.971	0.967	0.970	0.974	0.964	0.974
O ²⁻	4.780	4.754	4.644	4.697	4.684	4.634	4.743	4.512	4.594
F ⁻	0.086	0.054	0.096	0.087	0.088	0.094	0.087	0.196	0.180

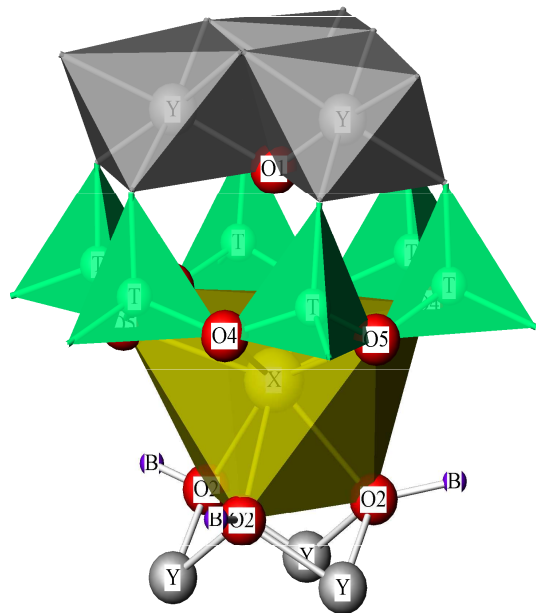
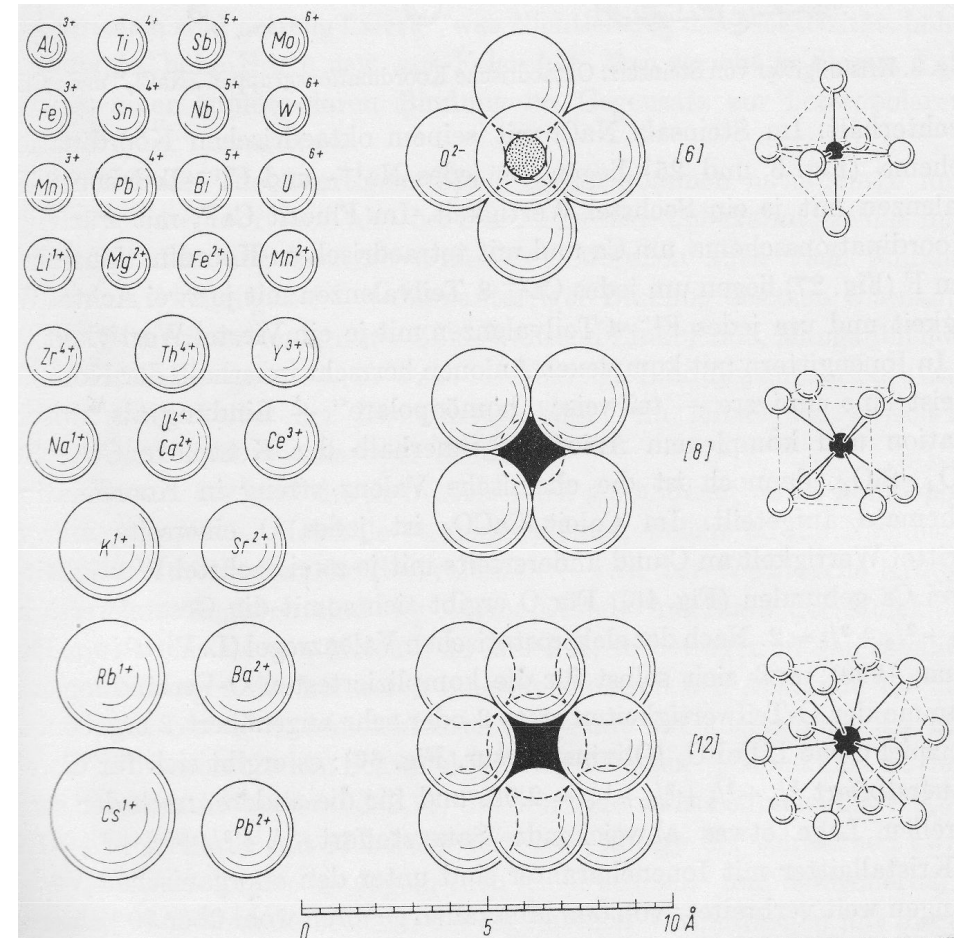
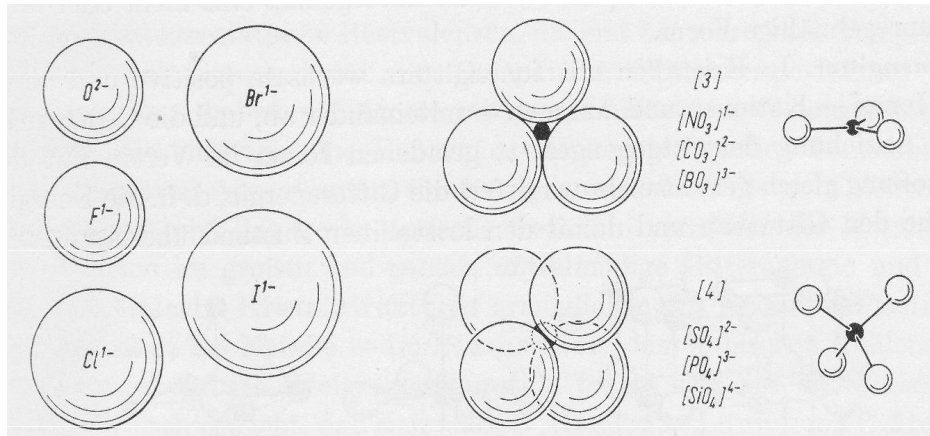
3. Krystalochemický vzorec

Niobem bohatý titanit z Písku
substituce

Figure 4



4. Polyedry ve struktuře



4. Polyedry ve struktuře

Kationty se podle velikosti iontového poloměru liší koordinačním číslem

např. XII Cs⁺, VIII Na⁺, VIII Ca²⁺, VI Mg²⁺,

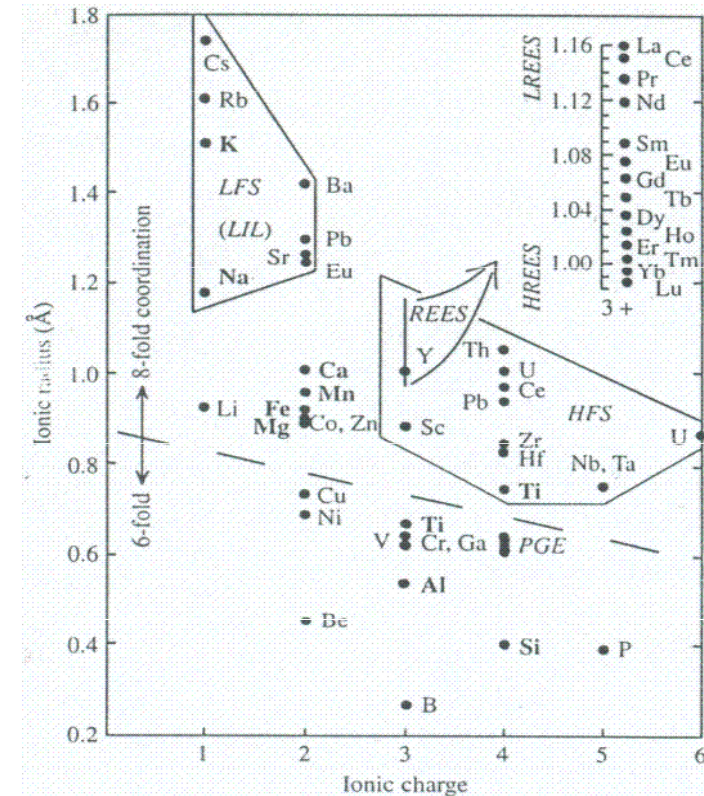
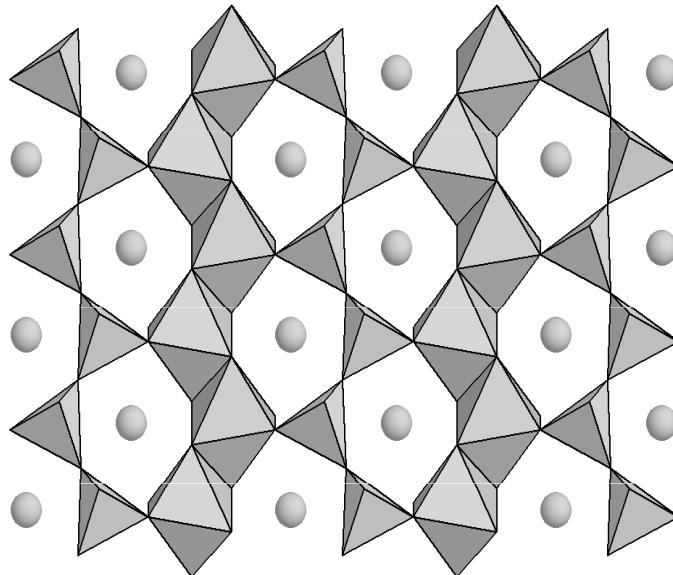
VI nebo IV Al³⁺, IV Si⁴⁺, IV P⁵⁺, III B³⁺

Podle toho jsou umístěny ve středu tzv. strukturních polyedrů.

IV Si⁴⁺ - tetraedr

VI Mg²⁺ - oktaedr

VIII Ca²⁺ - hexaedr



Krystalová struktura pyroxenů



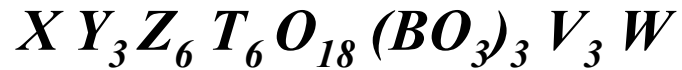
tetraedry IV = T = Si, Al

oktaedry VI = M1 = Mg, Fe, Mn

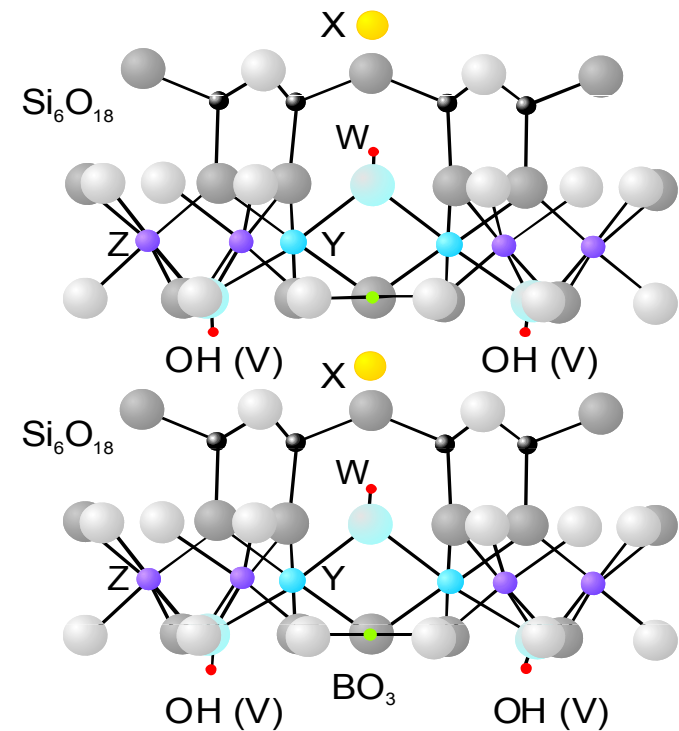
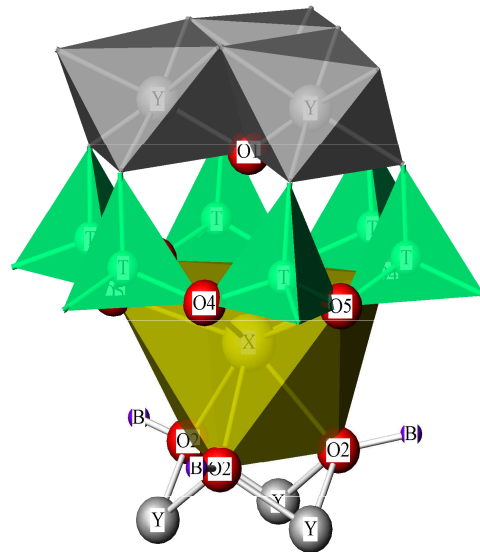
hexaedry VIII = M2 = Ca, Na, Li, Mg, Fe

4. Polyedry ve struktuře

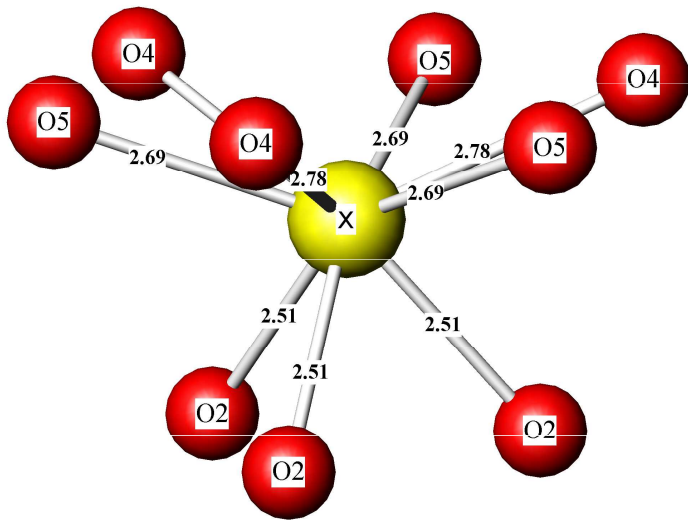
General formula of tourmaline



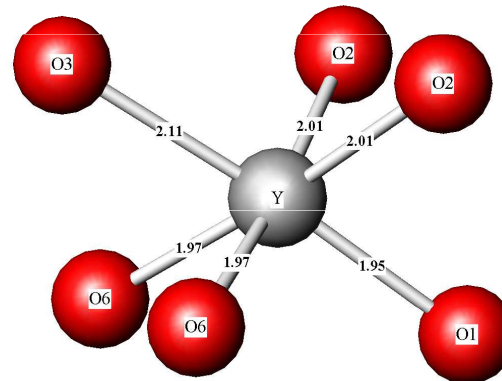
<i>X</i> =	Na,	<i>X-O</i> = 2.51-2.78 Å
<i>Y</i> =	Mg, Fe²⁺, Li, Al, Fe³⁺	<i>Y-O</i> = 1.95-2.11 Å
<i>Z</i> =	Al, Mg, Fe³⁺	<i>Z-O</i> = 1.90-2.00 Å
<i>T</i> =	Si	<i>T-O</i> = 1.60-1.64 Å
<i>B</i> =	B	<i>B-O</i> = 1.37 Å
<i>V</i> =	OH, O	
<i>W</i> =	OH, F, O	



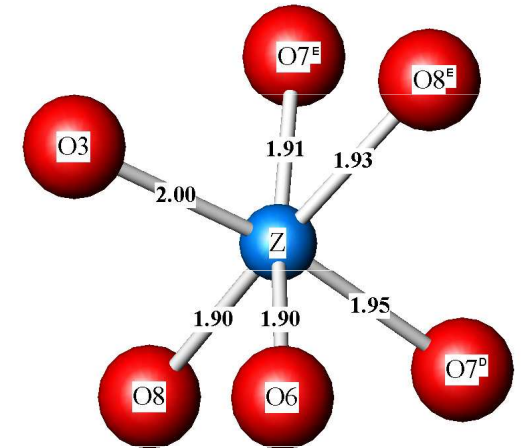
4. Polyedry ve struktuře



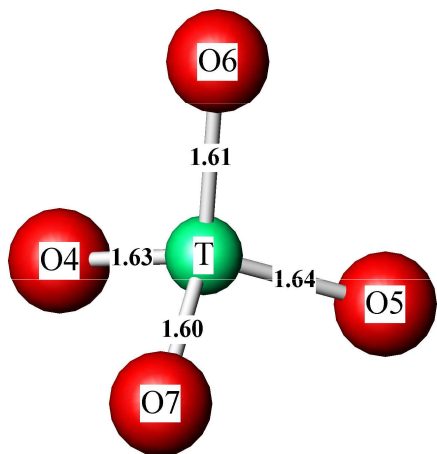
Pozice X



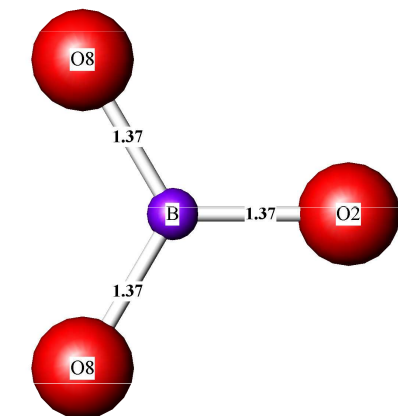
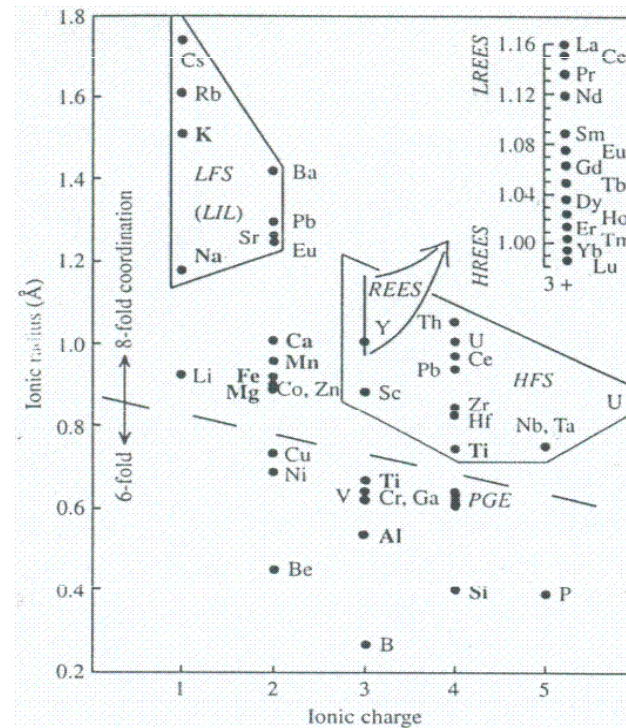
Pozice Y



Pozice Z

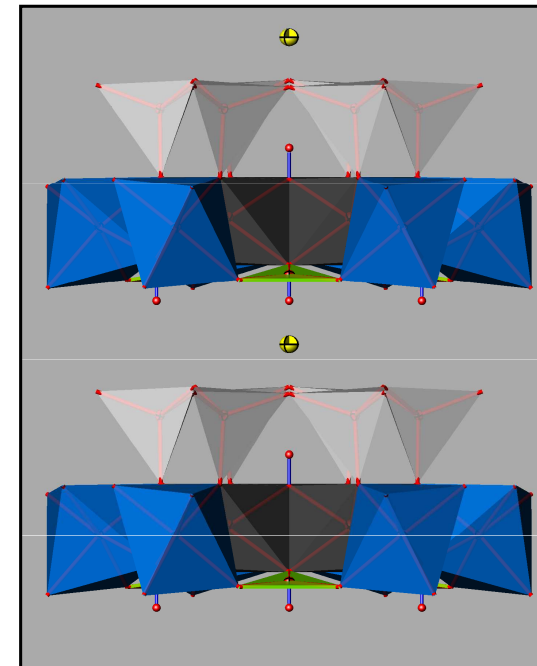
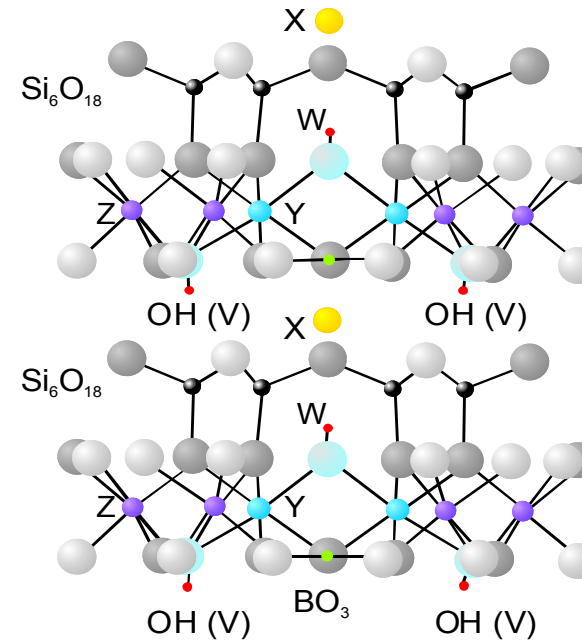
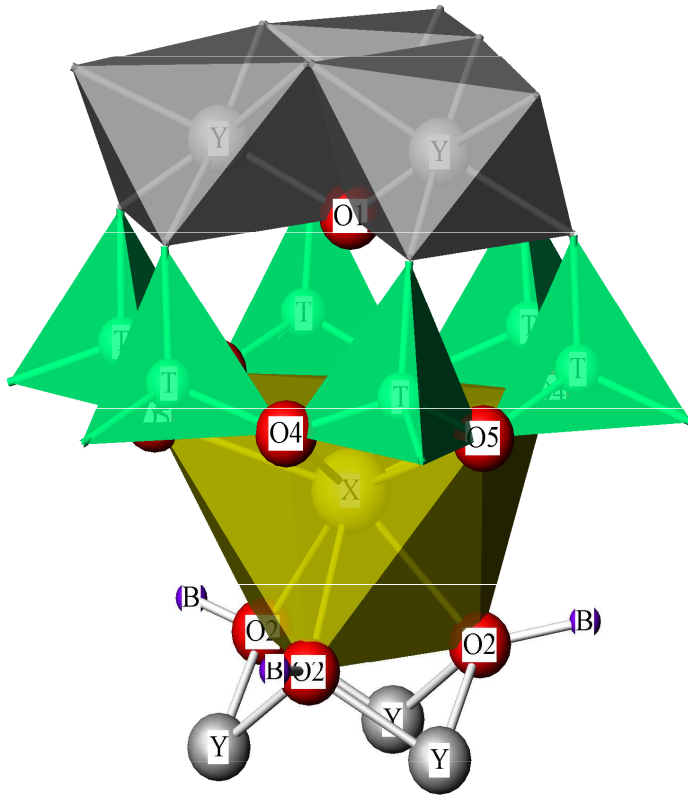


Pozice T



Pozice B

4. Polyedry ve struktuře



Turmalíny

tetraedry = IV = Si

oktaedry = VI = Mg, Fe, Al

polyedr = IX = Na, Ca, vakance

4. Polyedry ve struktuře

Granáty

Obecný vzorec $A_3B_2(TO_4)_3$

A = hexaedry = VIII = Fe²⁺, Mn, Ca, Mg

B = oktaedry = VI = Al, Fe³⁺

T = tetraedry = IV = Si

Pyrop

$Mg_3 Al_2 Si_3 O_{12}$

a_0 (Å)

11,46

Almandin

$Fe_3 Al_2 Si_3 O_{12}$

11,53

Spessartin

$Mn_3 Al_2 Si_3 O_{12}$

11,62

Grossular

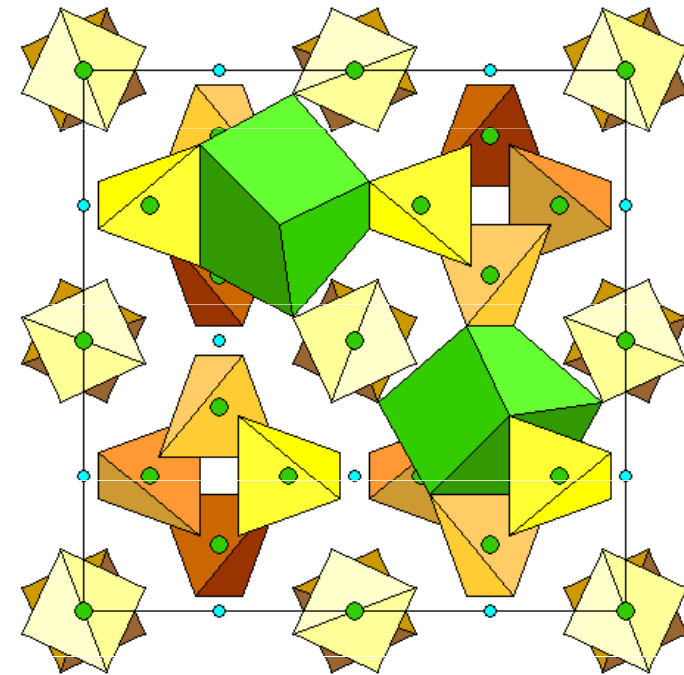
$Ca_3 Al_2 Si_3 O_{12}$

11,85

Andradit

$Ca_3 Fe_2 Si_3 O_{12}$

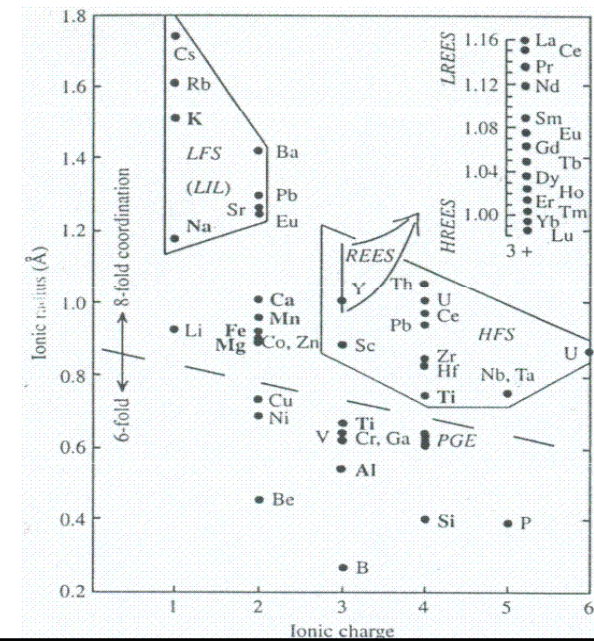
12,06



Izolované tetraedry SiO₄ sdílejí apikální

kyslíky s deformovanými oktaedry (Al a Fe³⁺)

a s deformovanými hexaedry (Mg, Fe²⁺, Mn, Ca).



4. Polyedry ve struktuře

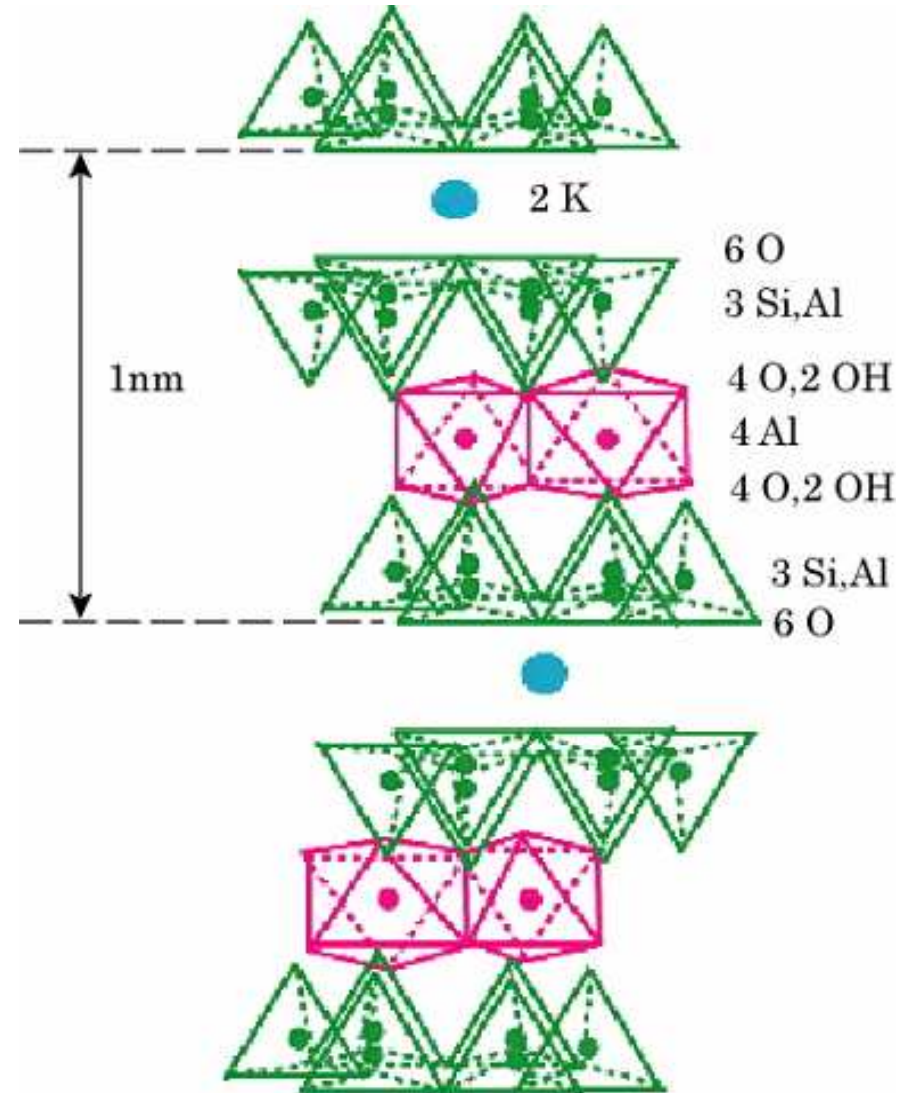
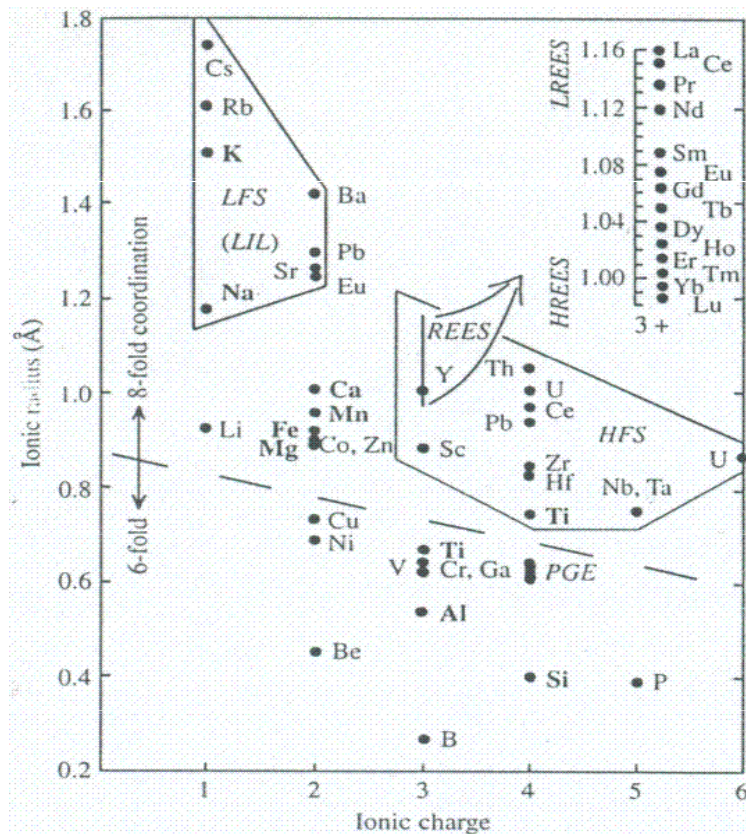
Slídy

Obecný vzorec $I M_3 T_4 O_{10} (OH,F)_2$

I = polyedry = IX, X = K, Na, Ca, Ba

M = oktaedry = VI = Fe^{2+} , Mg, Al, Fe^{3+} , Li

T = tetraedry = IV = Si, Al



5. Substituce

Složité - heterovalentní substituce:

Příklady:

Plagioklasy (Na,Ca) Al (Si,Al)₃O₈

albit NaAlSi₃O₈
 anortit CaAl₂Si₂O₈
substituce NaSi – CaAl

1+4 = 2+3

Pyroxeny M₂M₁T₂O₆

diopsid CaMgSi₂O₆
 jadeit NaAlSi₂O₆
substituce NaAl – CaMg

1+3 = 2+2

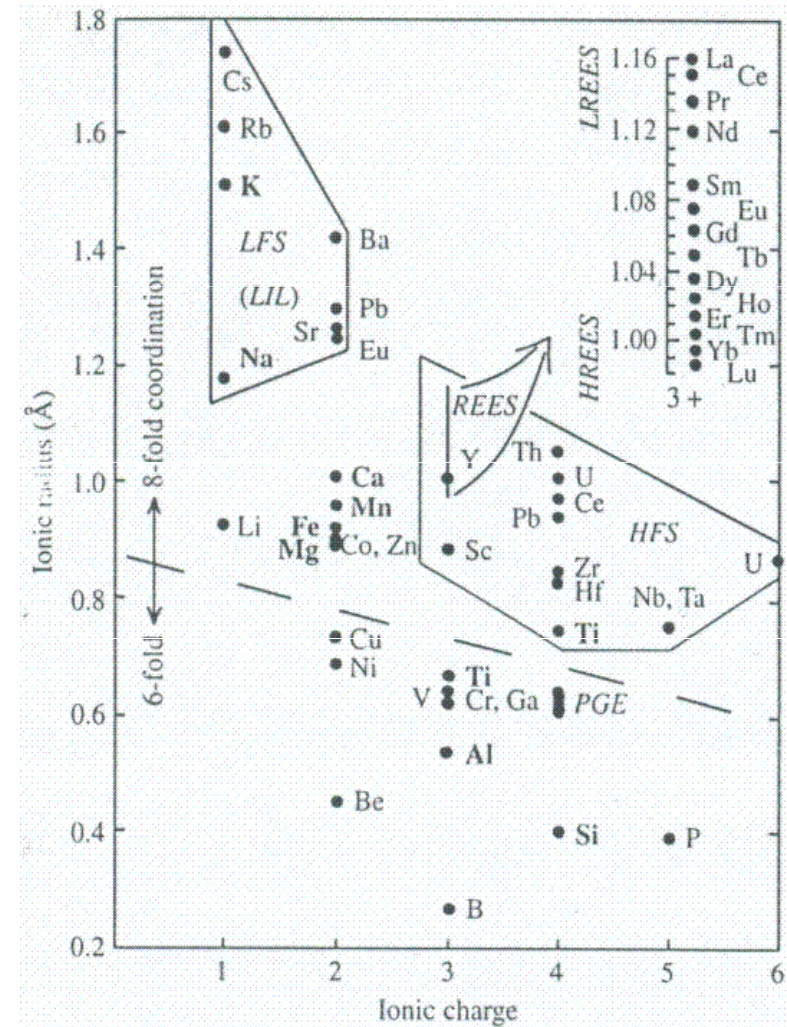
Amfiboly

tremolit Ca₂Mg₅Si₈O₂₂ (OH)₂
 edenit NaCa₂Mg₅Si₇AlO₂₂ (OH)₂
substituce Si – NaAl

0+4 = 1+3

Substituce může zahrnovat i prázdné místo ve struktuře = vakance

Substituce může zahrnovat i anionty např. OH-F nebo F-Cl



5. Substituce

Vzorec titanitu $\text{CaTiSiO}_4\text{O}$

Niobem bohatý titanit z Písku

Figure 3

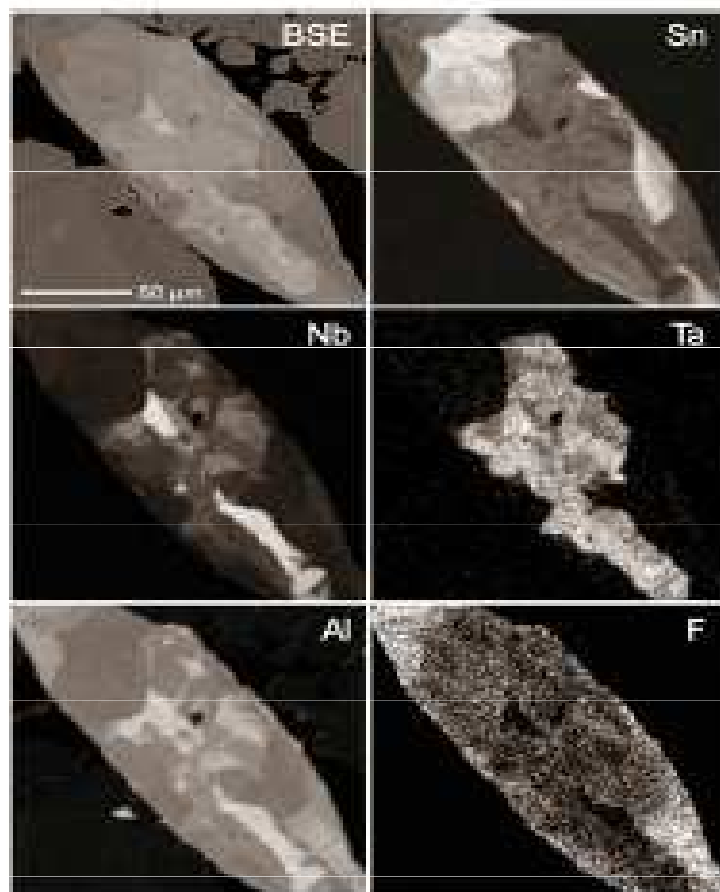


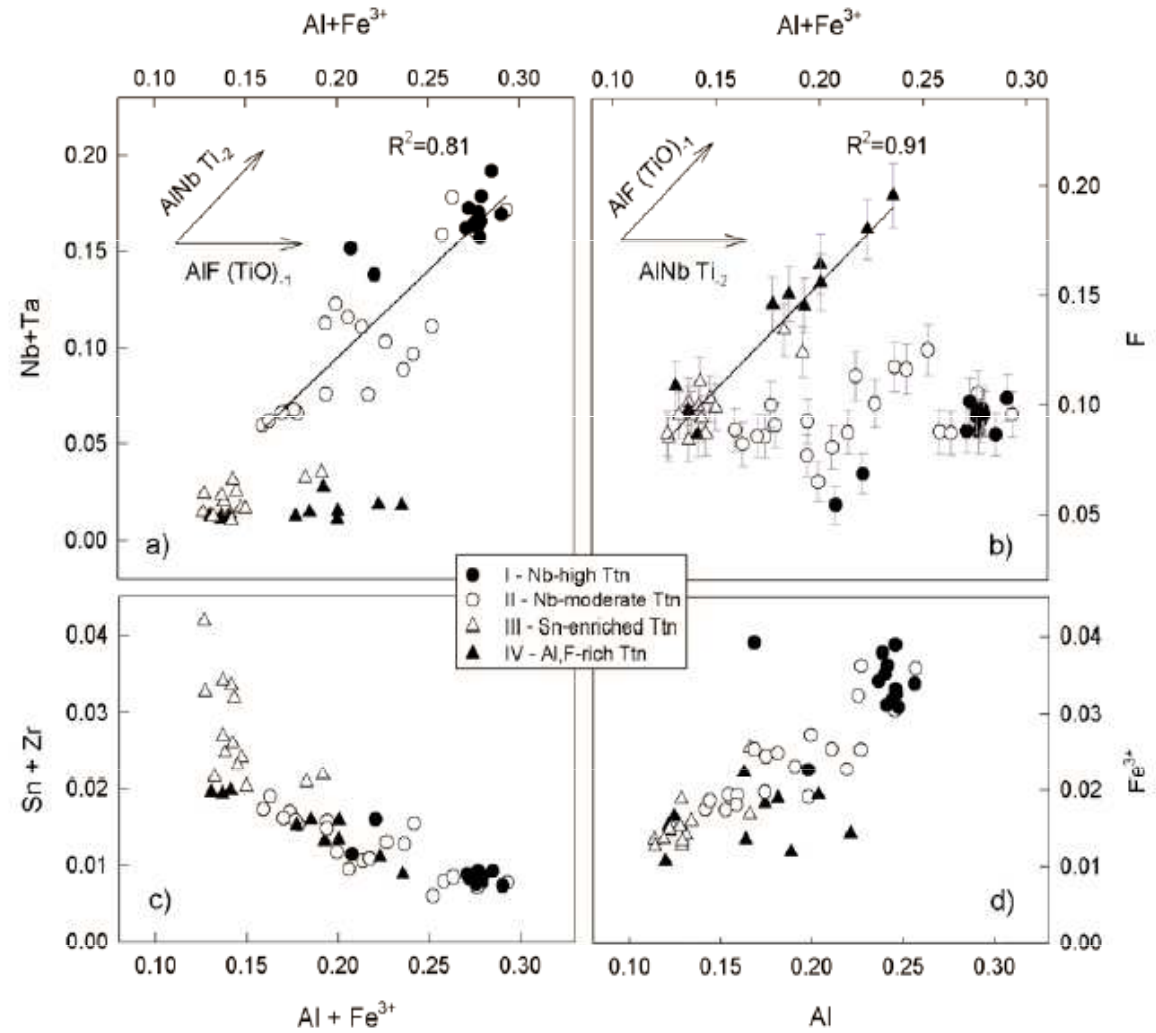
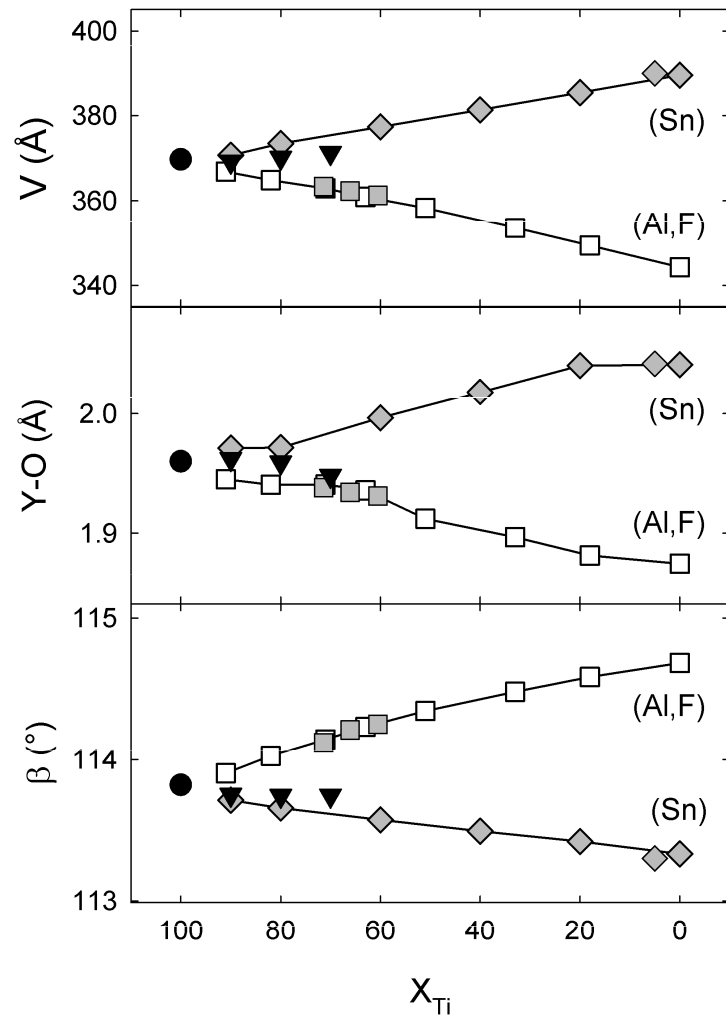
Table 1: Representative chemical analyses of niobian titanite.

Subtype	I	I	II	II	II	III	III	IV	IV
CaO	27.51	27.82	28.29	27.70	28.13	28.88	29.00	29.77	29.27
MgO	0.05	0.01	0.07	0.10	0.10	0.01	0.02	0.01	0.01
Na ₂ O	0.05	0.04	0.06	0.08	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	19.94	24.11	19.93	20.90	22.33	31.36	33.35	29.87	30.13
WO ₃	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Ta ₂ O ₅	3.36	3.60	3.41	4.07	2.05	0.47	0.16	0.22	0.17
Nb ₂ O ₅	10.56	7.87	9.53	9.37	9.44	1.86	0.90	1.14	1.17
SnO ₂	0.64	0.82	0.57	0.55	0.50	2.10	3.05	0.58	0.71
ZrO ₂	0.04	0.03	0.02	0.07	0.08	0.32	0.17	0.11	0.13
Fe ₂ O ₃	1.54	1.55	1.46	1.44	1.31	0.63	0.52	0.61	0.81
Al ₂ O ₃	6.19	4.28	6.66	5.77	5.81	3.36	3.01	5.99	5.42
MnO	0.08	0.08	0.11	0.12	0.10	0.02	0.02	0.02	0.04
SiO ₂	28.93	29.13	29.82	29.10	29.38	30.09	30.30	30.78	30.56
F	0.81	0.51	0.92	0.83	0.84	0.92	0.85	1.98	1.79
-F=O	-0.34	-0.22	-0.39	-0.35	-0.35	-0.39	-0.36	-0.83	-0.75
Total	99.35	99.65	100.63	99.75	99.76	99.65	100.98	100.27	99.44
Ca ²⁺	0.994	0.995	0.992	0.990	0.992	0.998	0.999	0.999	1.000
Mg ²⁺	0.003	0.001	0.004	0.005	0.005	0.000	0.001	0.001	0.000
Na ⁺	0.003	0.003	0.004	0.005	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000
Σ X-site	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ti ⁴⁺	0.506	0.605	0.491	0.524	0.553	0.760	0.807	0.704	0.723
W ⁶⁺	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta ⁵⁺	0.031	0.033	0.030	0.037	0.018	0.004	0.001	0.002	0.001
Nb ⁵⁺	0.161	0.119	0.141	0.141	0.140	0.027	0.013	0.016	0.017
Sn ⁴⁺	0.009	0.011	0.007	0.007	0.007	0.027	0.039	0.007	0.009
Zr ⁴⁺	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.005	0.003	0.002	0.002
Fe ³⁺	0.039	0.039	0.036	0.036	0.032	0.015	0.013	0.014	0.019
Al ³⁺	0.246	0.168	0.257	0.227	0.225	0.128	0.114	0.221	0.204
Mn ²⁺	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Σ Y-site	0.993	0.978	0.966	0.976	0.979	0.967	0.990	0.967	0.975
Si ⁴⁺	0.975	0.974	0.976	0.971	0.967	0.970	0.974	0.964	0.974
O ²⁻	4.780	4.754	4.644	4.697	4.684	4.634	4.743	4.512	4.594
F ⁻	0.086	0.054	0.096	0.087	0.088	0.094	0.087	0.196	0.180

5. Substituční

Niobem bohatý titanit z Písku

Figure 4



6. Polymerizace polyedrů (tetraedrů)

Příklady ze silikátů:

Nesosilikáty - tetraedry izolované

– olivín, granáty

Inosilikáty - tetraedry spojené do řetězců

- jednoduché - pyroxeny

- dvojité - amfiboly

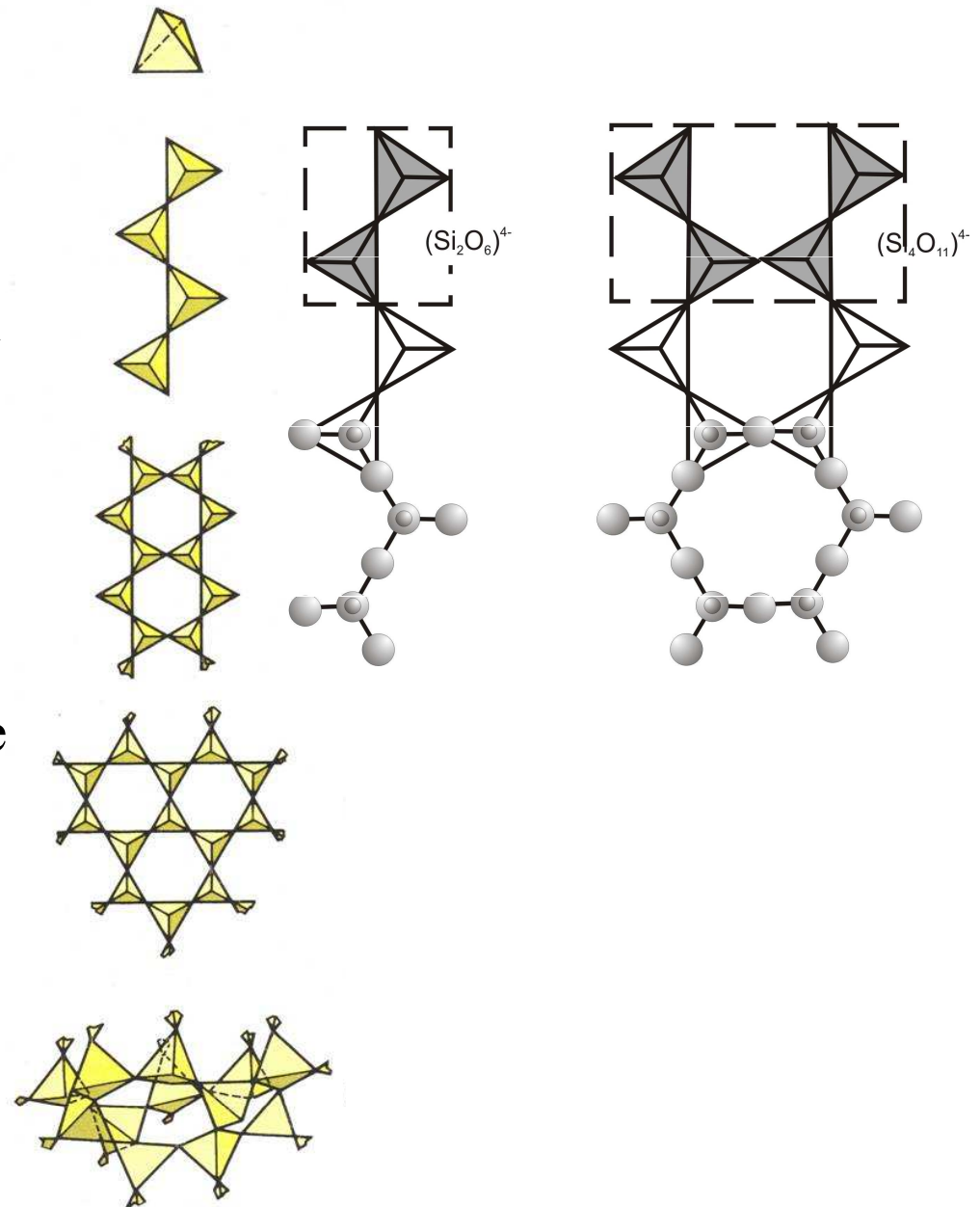
Fylosilikáty - tetraedry propojené v ploše

– slídy, jílové minerály

Tektosilikáty - tetraedry tvořící

prostorovou kostru

– živce, foidy, zeolity, také křemen



Shrnutí

1. Prvky v minerálech

Do minerálů vstupují všechny prvky známé v přírodě, ale teoreticky i umělé např. plutonium do zirkonu.

kationty

anionty

2. Krystalochemický vzorec

Vzorce minerálů zahrnující kationty a anionty musí být elektroneutrální.

3. Polyedry ve struktuře

Krystalové struktury jsou složeny z různých polyedrů, v jejichž středu je kation a rohy jsou tvořeny anionty, hlavně kyslík.

4. Substitute

homovalentní

heterovalentní

5. Polymerizace polyedrů (tetraedrů)

Polyedry jsou ve strukturách uspořádány a propojeny do určitých prostorových útvarů, z nichž se odvíjí symetrie a řada vlastností.