

Akcesorické minerály

Prof. RNDr. Milan Novák, CSc.

Al_2SiO_5 modifikace a další Al-bohaté minerály

Osnova přednášky:

1. Úvod
2. Skupina Al_2SiO_5
3. Alterace Al_2SiO_5
4. Příbuzné minerály
5. Další minerály bohaté Al

1. Úvod

- Minerály Al_2SiO_5 jsou velmi významné akcesorické a někdy i horninotvorné minerály, které se vyskytují v různých typech především Al-bohatých hornin (metamorfované horniny nízkého až vysokého stupně metamorfózy, kyselé magmatické horniny). Vedle nich existuje řada minerálů bohatých Al, které jsou s uvedenou skupinou příbuzné i strukturně (např. staurolit, boralsilit a mullit), nebo se vyskytují ve stejné asociaci, a nebo tyto minerály zatlačují během hydrotermálních alterací (např. diaspor, pyrofy lit).



**Andalusit, Dolní
Bory**

2. Skupina Al_2SiO_5

- **Minerály Al_2SiO_5**

Sillimanit	$\text{Al}^6 \text{Al}^4 \text{O SiO}_4$	rombický <i>Pbnm</i> , 2/m2/m2/m.
Andalusit	$\text{Al}^6 \text{Al}^5 \text{O SiO}_4$	rombický <i>Pnnm</i> , 2/m2/m2/m
Kyanit	$\text{Al}^6 \text{Al}^6 \text{O SiO}_4$	triklinický <i>C1</i> , 1

- Sillimanit a 7.486, b 7.657, c 5.7729 Å, V 331.6 Å³, Z 4
- Andalusit a 7.795, b 7.896, c 5.558 Å, V 342.1 Å³, Z 4
- Kyanit a 7.112, b 7.844, c 5.574 Å, α 88.9, β 101.1, γ 105.9, V 292.9 Å³, Z 4

- **Chemické složení je většinou velmi blízké ideálnímu vzorci.**

minoritní a stopové prvky:

Sillimanit	B^{3+} , Mg, Fe^{3+}
Andalusit	Mn^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}
Kyanit	Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+}

2. Skupina Al_2SiO_5

Krystalové struktury

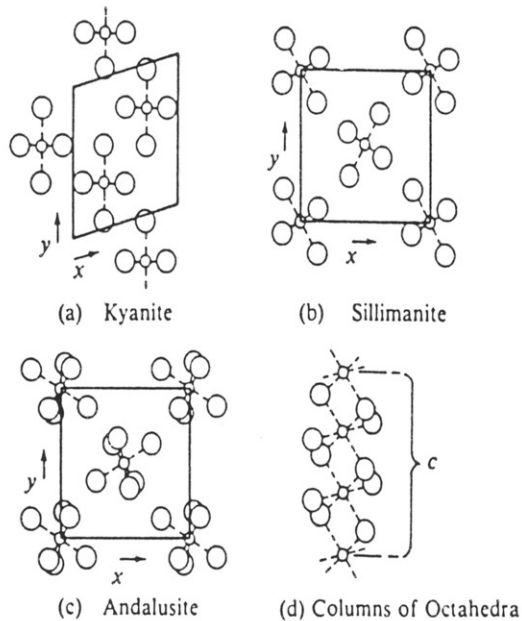


Figure 2.1. Octahedra in the Al_2SiO_5 polymorphs. (a), (b) and (c) show the arrangement of adjacent octahedra, whereas (d) illustrates the octahedral chains parallel to c . (From Deer et al., 1982, Fig. 304; copyright Longman Group Ltd.).

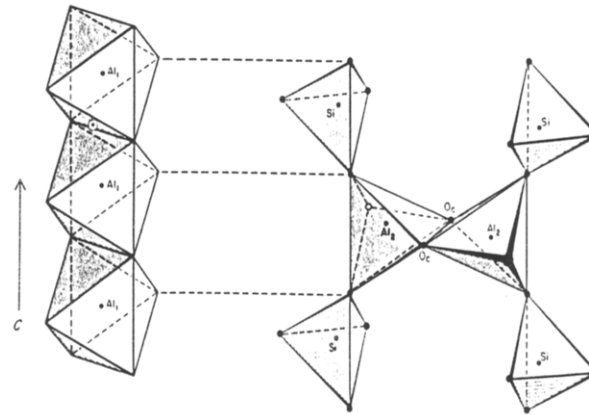


Figure 2.3. Projection down the a axis of andalusite showing the key coordination polyhedra. (From Papike, 1987, Fig. 7d).

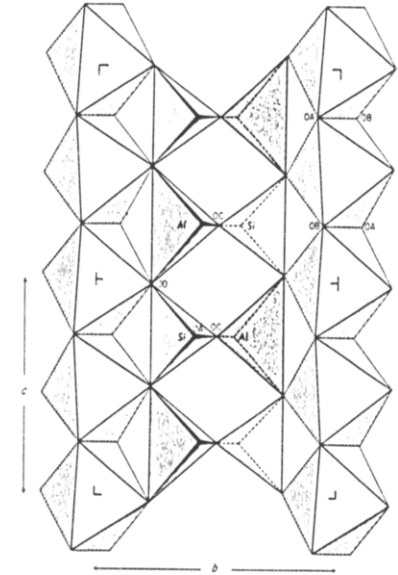
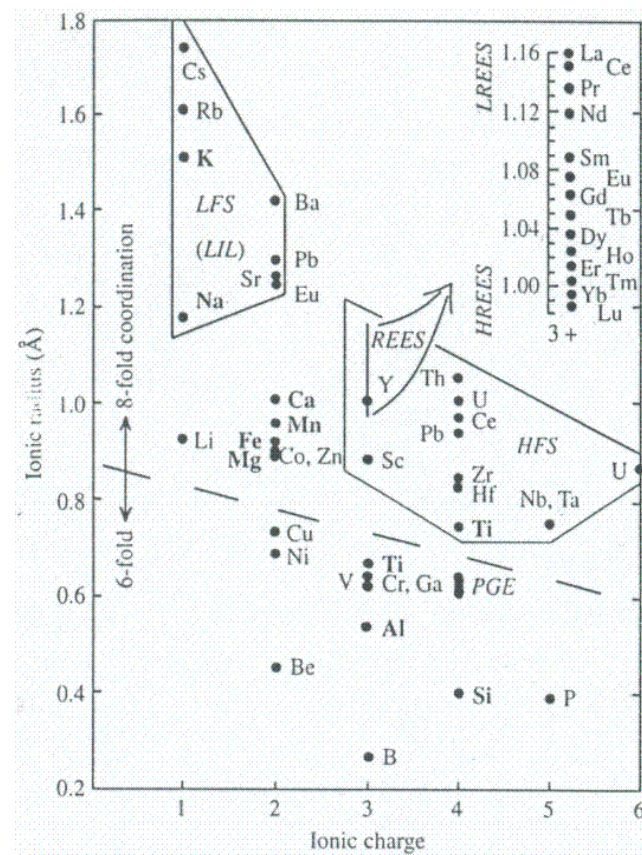


Figure 2.14. Projection of the sillimanite crystal structure down the a axis. (From Papike, 1987, Fig. 7b).

2. Skupina Al_2SiO_5

- Většinou jsou blízké koncovému členu, některé stopové až minoritní prvky jsou uvedeny výše. Pouze Mn^{3+} a v menší míře také Fe^{3+} v andalusitu dosahují významných koncentrací a existuje Mn^{3+} analog andalusitu - kanonait. Vstup Al místo Si do T-pozice v sillimanitu vedou ke vzniku mullitu.
- Andalusit-kanonait – Mn^{3+}
 - úplná mísitelnost.
- Sillimanit-mullit – Al
 - existuje pole nemísitelnosti.
- Sillimanit-boralsilit – B
 - mísitelnost existuje, ale její rozsah není znám
- Minoritní prvky většinou vstupují do obou pozicí obsazovaných Al, většinou ale více do oktaedrické pozice (např. Mn^{3+} v Mn-andalusitu), B vstupuje do pozice T.



2. Skupina Al_2SiO_5

- **Vzhled, barva a optické vlastnosti:**
- **Sillimanit – jehlicovité až vláknité, méně často i drobně až hrubě zrnité agregáty nebo sloupcovité krystaly, velikost až do několik dm
šedá, bílá, žlutá, hnědá, bezbarvý**
- **Andalusit - sloupcovité krystaly, jehlicovité, drobně až hrubě zrnité agregáty, velikost až do velikosti 1 m
růžová, červenohnědá, bílá šedá, zelená, modrá, někdy je pleochroický**
- **Kyanit - sloupcovité až tabulkovité krystaly, drobně až hrubě zrnité agregáty, velikost až několik dm
modrá, šedá, bezbarvý, vysoký index lomu**
- **Tvrдость 6-7, u kyanitu 7-5,**
- **$h = 3,2-3,6$ (kyanit).**
- **Variety:**
 - fibrolit – jehlicovitý sillimanit**
 - viridin – zelený Mn-andalusit**
 - chiasolit – andalusit se sektoriální zonálností z kontaktních rohovců**



Kyanit, Frymburk

2. Skupina Al_2SiO_5

- Trojný bod Al_2SiO_5
 - Všechny modifikace mají společný trojný bod, jehož pozice je geologicky nesmírně důležitá a studovaná v řadě prací.
 - Richardson et al. (1969)
 - Holdaway (1971)
 - Robie a Hemingway (1984)
 - Holland a Powell (1985)
 - Pattison (1989)
- Sillimanit, Něchov**

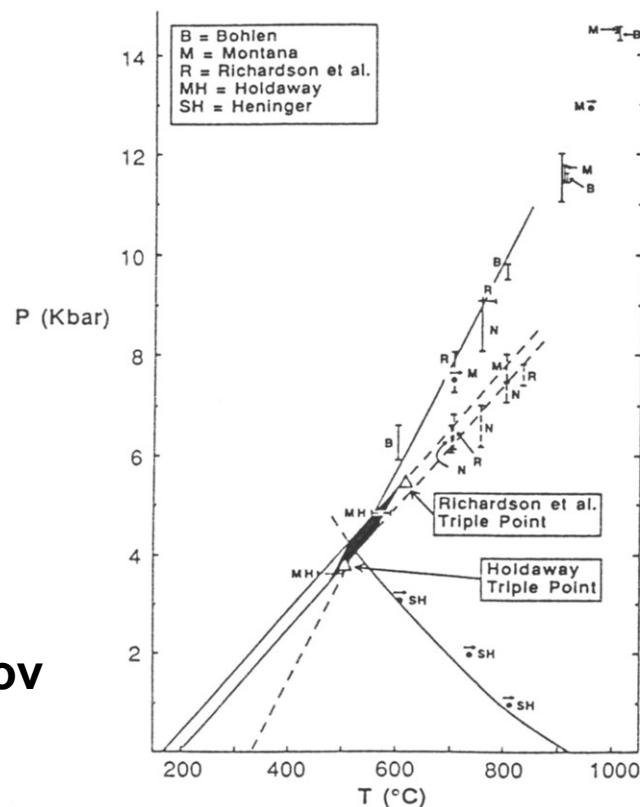


Figure 3.46. Summary of experimental data providing constraints on locating the Al_2SiO_5 univariant equilibria and the triple point. The dots with arrows, and the solid brackets, refer to the following experimental studies on the kyanite \rightleftharpoons sillimanite reaction: B = S.R. Bohlen (Bohlen et al., ms.); M = A.L. Montana (Bohlen et al., ms.); N = Newton (1969); R = Richardson et al. (1968). The dashed brackets correspond to the following experimental studies on the kyanite \rightleftharpoons andalusite reaction: M = A.L. Montana; MH = Holdaway (1971); N = Newton (1966a); R = Richardson et al. (1969). The dots labeled "SH" are Heninger's (1984) determination of the reaction: andalusite \rightarrow sillimanite. The kyanite-sillimanite equilibrium, and the parallel lines delimiting error envelopes encompassing the kyanite-andalusite equilibrium, are constrained by the experimental data and were calculated by J.A.D. Connolly using the VERTEX program of Connolly and Kerrick (1987). The black polygon locating the triple point is formed by the intersection of the error bands encompassing the kyanite-sillimanite and kyanite-andalusite equilibria (see text). The andalusite-sillimanite equilibrium is constrained by Heninger's (1984) 3 kbar data point.

2. Skupina Al_2SiO_5

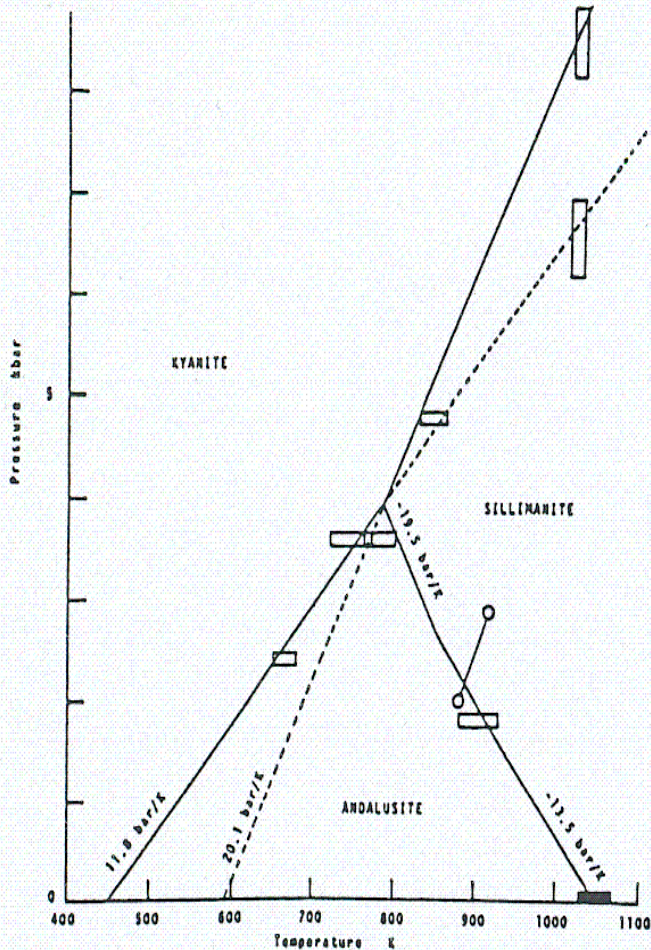
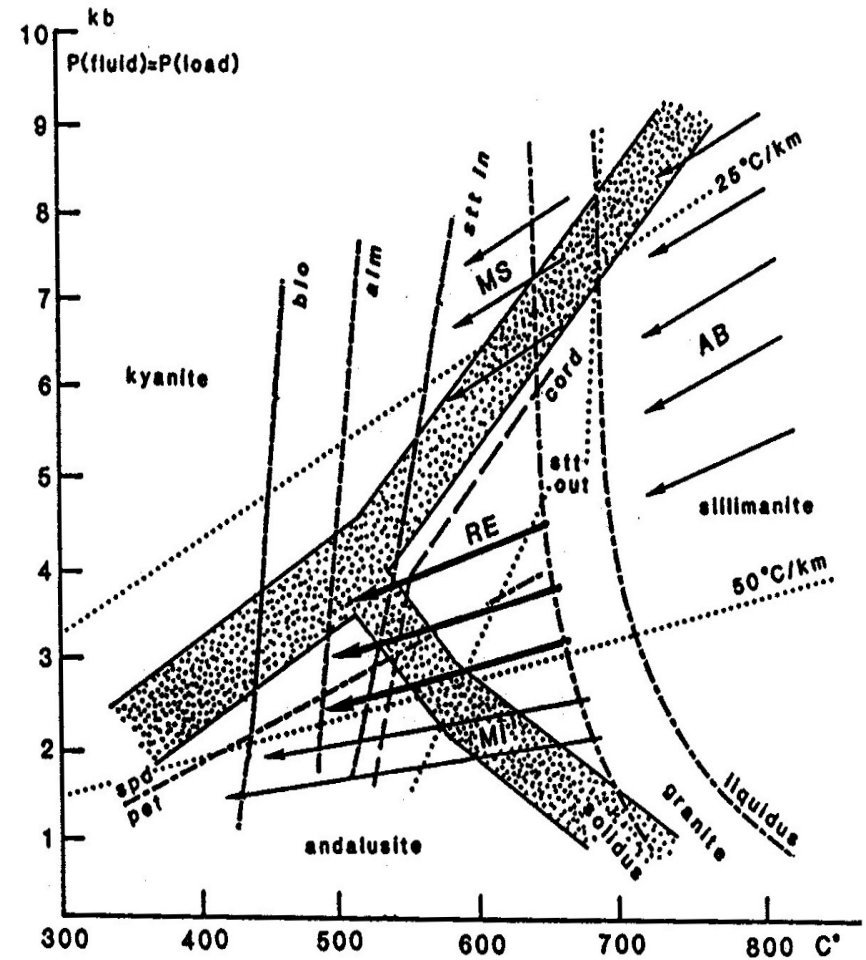


Figure 3.37. Phase equilibrium diagram showing experimental brackets for the Al_2SiO_5 equilibria (rectangles) and the univariant equilibria computed with the Clapeyron equation using entropies derived from the heat capacity measurements of Robie and Hemingway (1984). (From Robie and Hemingway, 1984, Fig. 5).



2. Skupina Al_2SiO_5

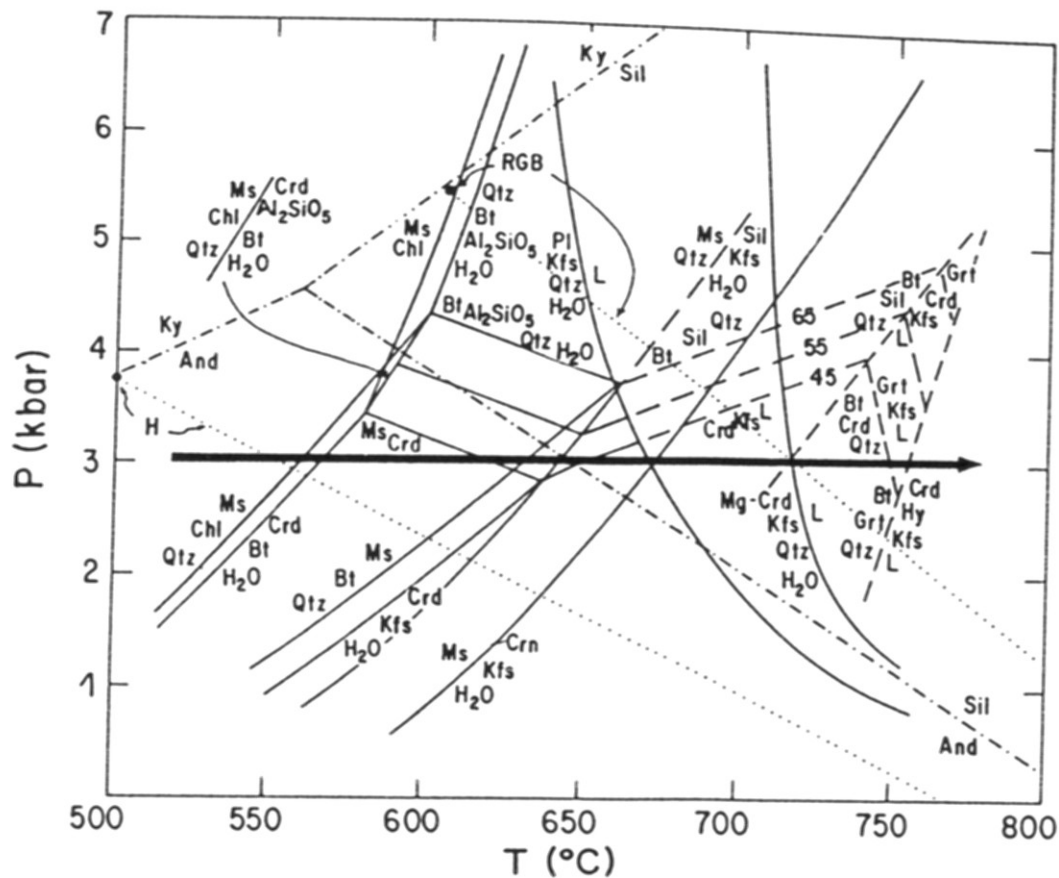
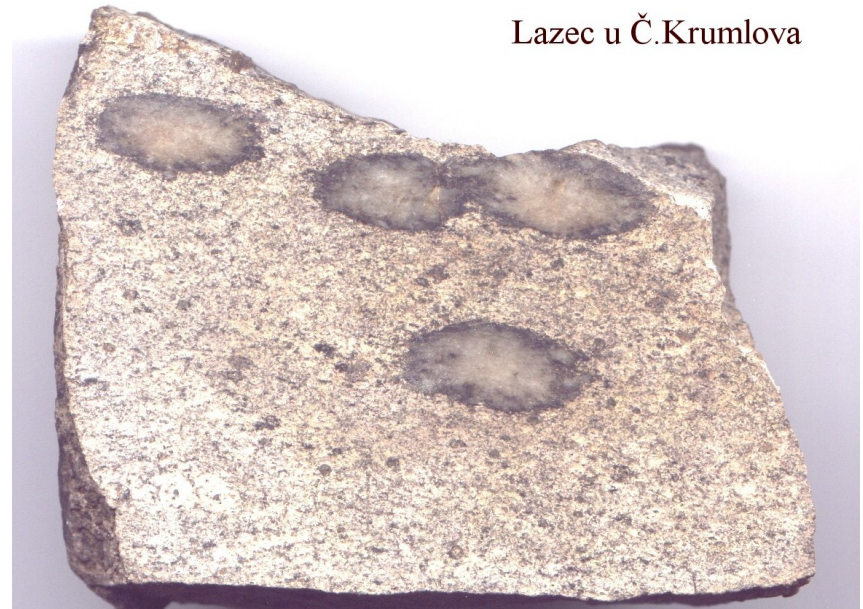


Figure 9.6. Pattison's (1989) P-T grid showing equilibria relevant to metamorphosed pelites in the Ballachulish aureole, Scotland. The numbers refer to the atomic $[\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})]$ ratio in cordierite for equilibria involving this phase. The heavy line is Pattison's hypothesized isobaric prograde path in the Ballachulish aureole. The dotted line labeled "H" is Holdaway's (1971) andalusite-sillimanite equilibrium whereas the dotted line labeled "RGB" is the andalusite-sillimanite equilibrium of Richardson et al. (1969). Pattison's suggested location of the Al_2SiO_5 equilibria are shown with the dot-dash lines. (From Pattison, 1989, Fig. 5).

2. Skupina Al_2SiO_5

- Z obrázků je zřejmé, že pozice trojného bodu zůstává stále diskutabilní. V dnešní době je nejvíce uznáván trojný bod podle Holdaway (1971) popř. podle Pattison (1989). Především pozice univariantní křivky reakce andalusit=sillimanit je nejistá.
- **Problém fibrolitu**
Jehlicovitý sillimanit-fibrolit je mnohem hojnější než prismatický sillimanit. Jeho pole stability velmi pravděpodobně zasahuje do pole andalusitu v trojných diagramech. Důvodem je vliv velikosti krystalů při experimentech.



Lazec u Č.Krumlova

2. Skupina Al_2SiO_5

- **Výskyty:**
Horniny bohaté Al a také nízkým poměrem Na+K/Al.
- **Sillimanit – regionálně metamorfované horniny středního až vyššího stupně, migmatity**
- **Andalusit – kontaktně i regionálně metamorfované horniny (Branná), granity, pegmatity (Dolní Bory)**
- **Kyanit – regionálně metamorfované horniny středního až vyššího stupně (Frymburk, Kovářová, Branná), granulity**
- **Využití: Velmi důležité minerály pro odhad podmínek vzniku hornin.**



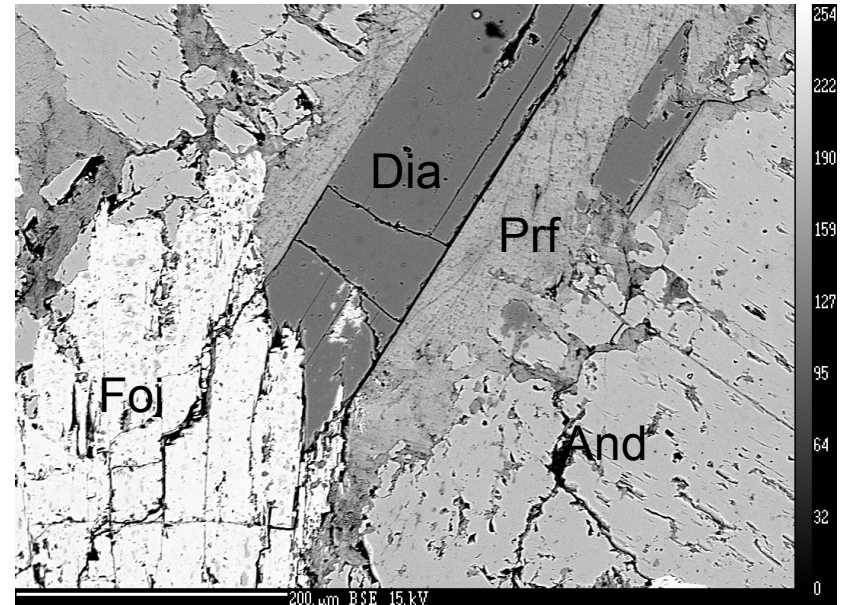
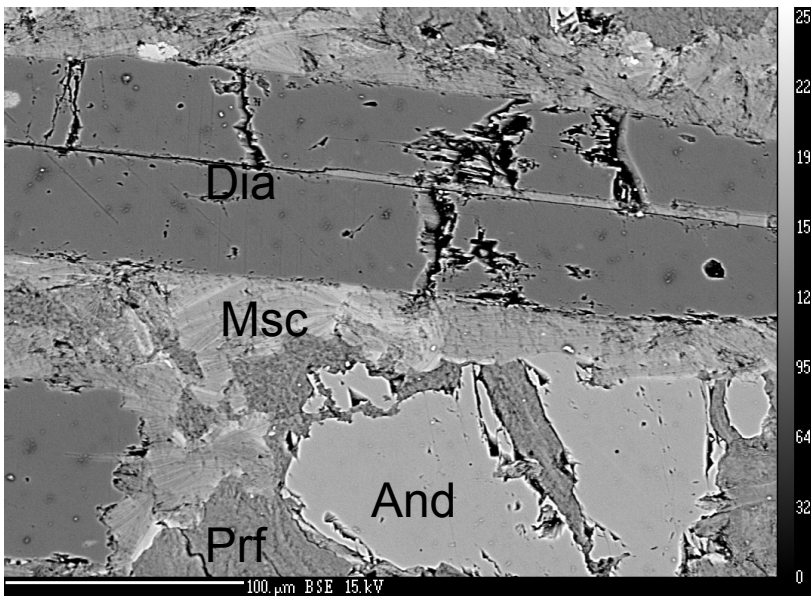
Andalusit, Dolní Bory

3. Skupina Al_2SiO_5 - alterace

Odolnost Al_2SiO_5 je během hydrotermálních alterací je střední až vysoká, proti zvětrávání je vysoká, proto jsou běžné v sedimentech. Hlavním produkty alterací jsou:

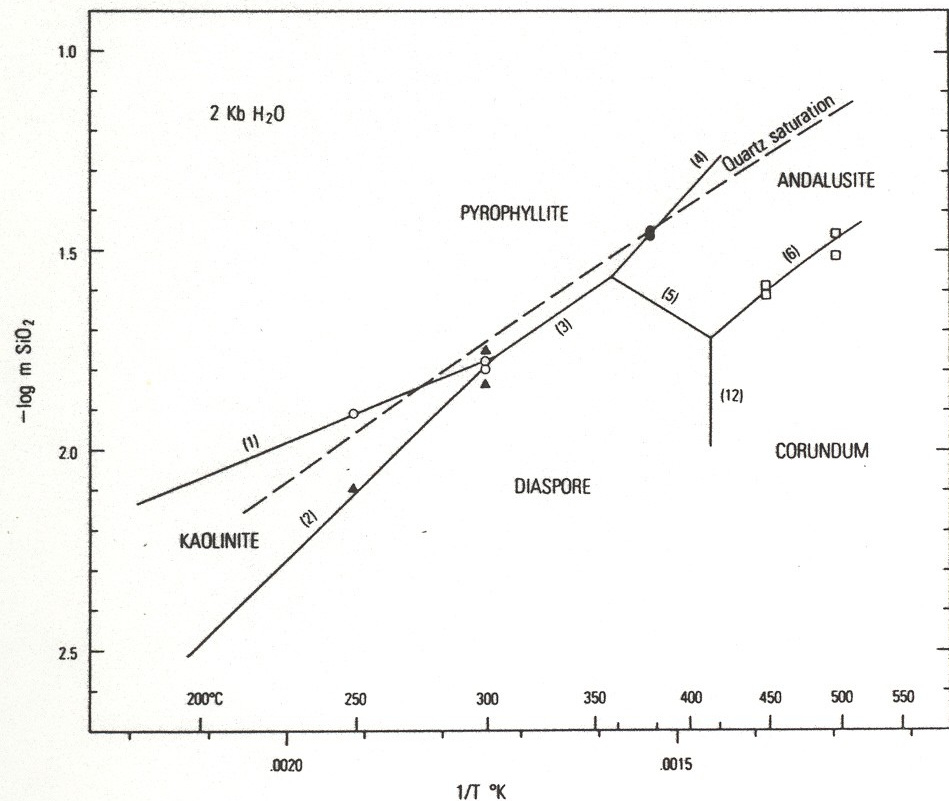
v systémech s nízkou aktivitou alkálií – diaspor, pyrofylit, kaolinit

v systémech s vysokou aktivitou alkálií – muskovit, paragonit



**Alterace andalusitu pyrofylitem
a muskovitem (Dolní Bory)**

3. Skupina Al_2SiO_5 - alterace



Diagramy stability andalusitu a kyanitu za nízkých teplot

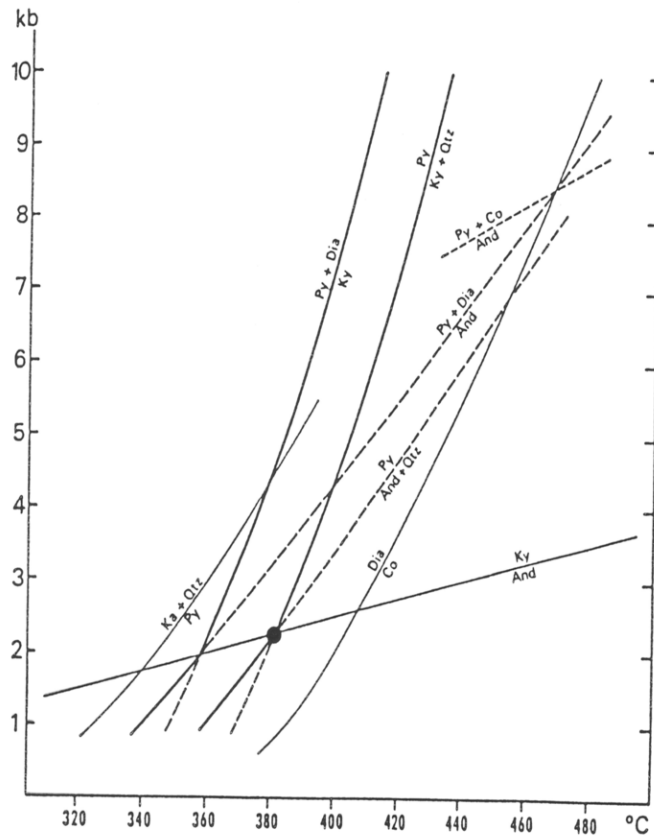


Figure 8.11. Phase equilibrium diagram for the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . The invariant point formed by the intersection of the pyrophyllite = Al_2SiO_5 + quartz + water equilibrium with the kyanite = andalusite equilibrium (filled circle) marks the lowest pressure for kyanite + quartz in a system with $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$. (From Haas and Holdaway, 1973, Fig. 3).

4. Příbuzné minerály

- **Kanonaite**



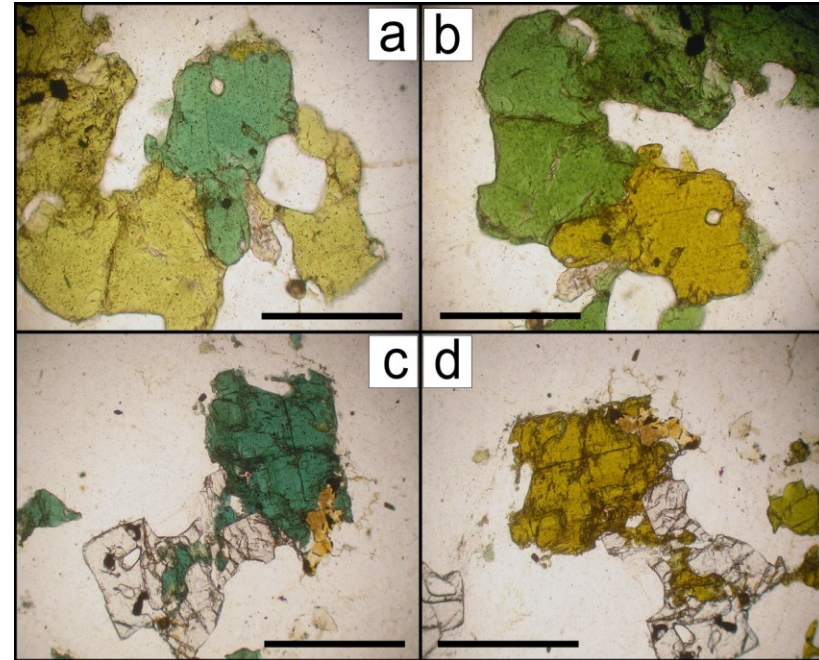
rombický,

Pnmm, $2/m2/m2/m$, a 7.959, b 8.047, c 5.616 Å, V 359.6 Å³, Z 4

substituce: Mn^{3+} - Al

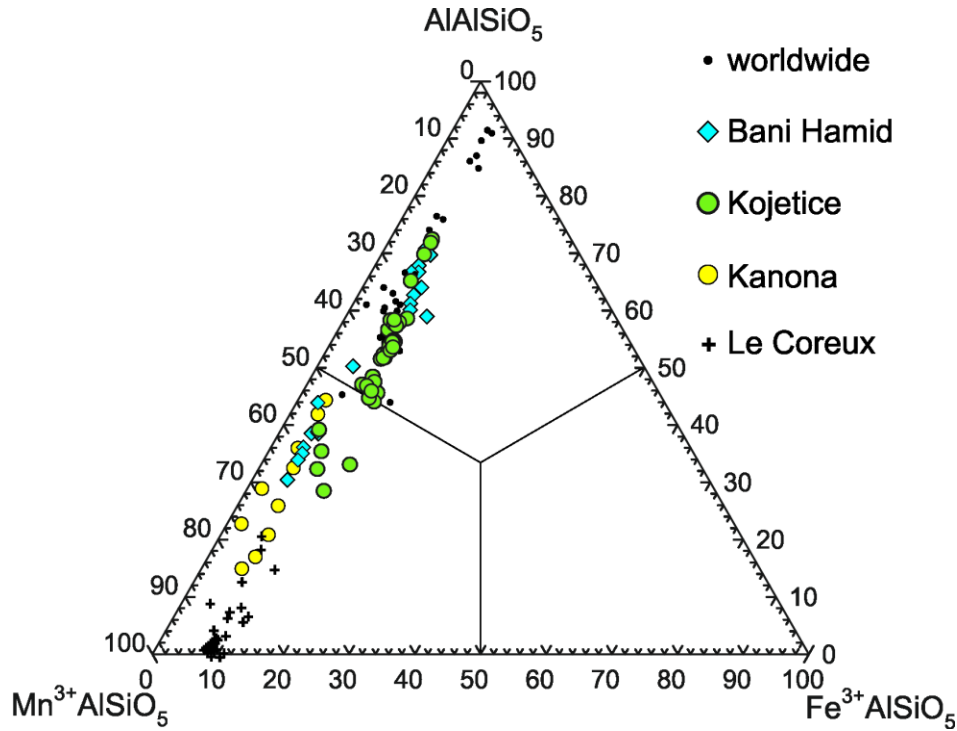
- **Vzhled, barva, optické vlastnosti a výskyt:**

sloupcovité krystaly, drobně až hrubě zrnité agregáty, velikost do několika mm, tmavě zelená, velmi výrazný pleochroismus v barvách zelená až červenohnědá, velmi vzácný minerál v Mn-bohatých horninách.

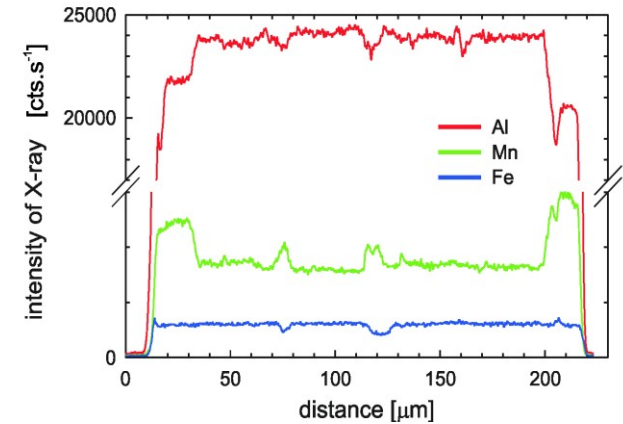
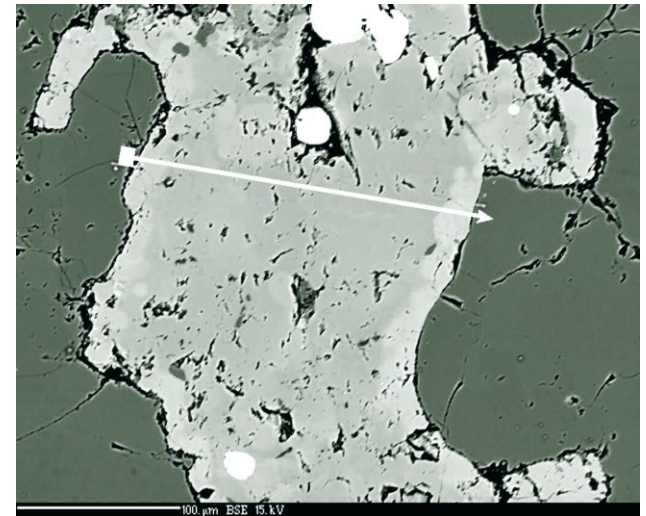


Mn-andalusit a spessartin, Kojetice

4. Příbuzné minerály



**Kanonait-Mn-andalusit,
Kojetice**



4. Příbuzné minerály

- **Mullit**



rombický, *Pbam*, $2/m2/m2/m$, a 7.5416, b 7.6942, c 2.8875 Å, V 167.5 Å³, Z 2,

substituce: 2Al O - 2Si □

- **Vzhled, barva a výskyt:**
velmi jemné jehlicovité agregáty, bezbarvé až šedé, většinou mikroskopické v horninách vzniklých při kontaktní metamorfóze za velmi vysokých teplot.

Důležitý minerál v porcelánu a jiných keramických hmotách.

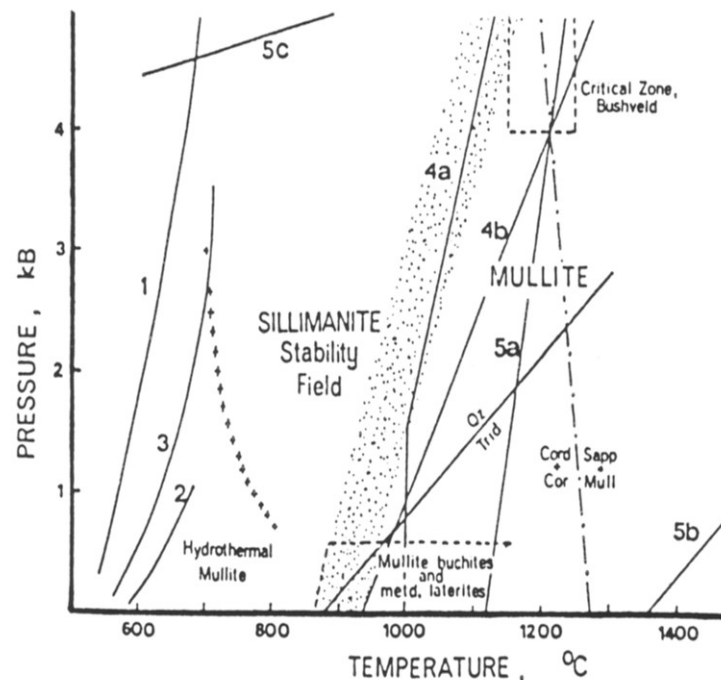


Figure 4.4. Cameron's (1976a) phase equilibrium diagram illustrating possible P-T stability fields of sillimanite and mullite. The numbered curves relevant to mullite/sillimanite stability relations are: (4) sillimanite + corundum = mullite, (5) sillimanite = mullite + "silica". The lower case letters refer to various experimental determinations of equilibria (4) and (5): (a) Holm and Kleppa (1966), (b) Weill (1966), and (c) Khitarov et al. (1963). The stippled area separates the stability fields of sillimanite and mullite. (From Cameron, 1976a, Fig. 2).

4. Příbuzné minerály

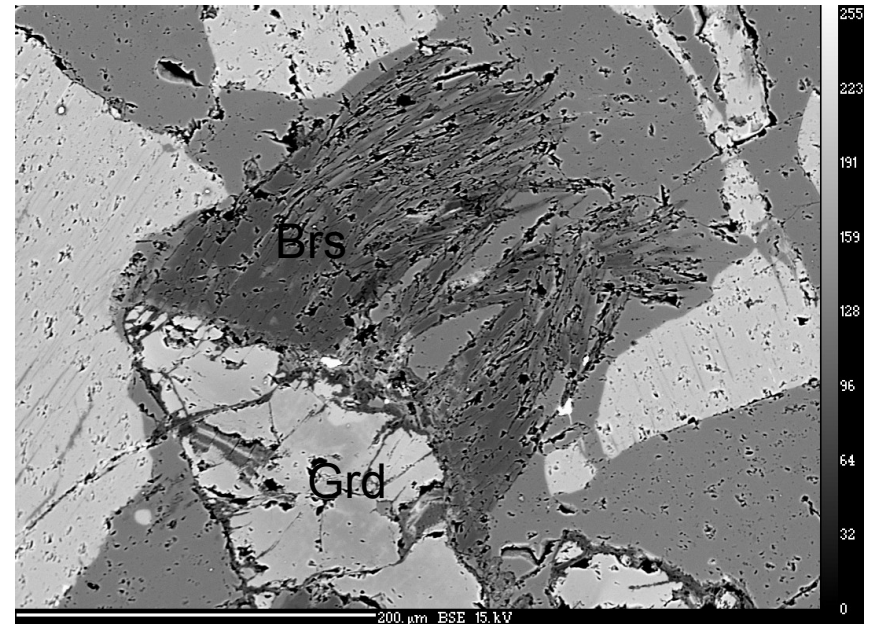
- **Boralsilit**



rombický

substituce: $2\text{B} \square - 2\text{Si O}$

- **Vzhled, barva a výskyt:**
vzácný, většinou jen
mikroskopický, velmi podobný
sillimanitu, Al,B-bohatých
horninách.



**Boralsilit na grandidieritu,
Horní Bory**

4. Příbuzné minerály

- **Staurolit**

Obecný vzorec $A_4B_4C_{18}D_4T_8O_{40}X_8$

Monoklinický (pseudorombický)

$A = Fe^{2+}, Mg, \square (\square > 2)$

M(4A),M(4B)

$B = Fe^{2+}, Zn, Co, Mg, Li, Al, Fe^{3+}, Mn, \square$

T(2)

$C = Al, Fe^{3+}, Cr, V, Mg, Ti$

M(1A),M(1B),M(2)

$D = Al, Mg, \square (\square > 2)$

M(3A), M(3B)

$T = Si, Al$

T(1)

$X = OH, F, O$

O(1A), O(1B)

složení teoretických koncových členů

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>T</i>	<i>O</i>	<i>X</i>
\square_4	Fe^{2+}_4	Al_{16}	$Al_2\square_2$	Si_8	O_{40}	$(OH)_2O_6$
$\square_2Fe^{2+}_2$	\square_4	Al_{16}	$Al_2\square_2$	Si_8	O_{40}	$(OH)_6O_2$
\square_4	Fe^{2+}_4	Al_{16}	\square_4	Si_8	O_{40}	$(OH)_8$
\square_4	Fe^{2+}_4	Al_{16}	$Al_2\square_2$	Si_4Al_4	O_{40}	$(OH)_6O_2$
\square_4	Fe^{2+}_4	$Al_{12}Mg_4$	$Al_2\square_2$	Si_8	O_{40}	$(OH)_6O_2$
\square_4	Li_4	Al_{16}	$Al_2\square_2$	Si_8	O_{40}	$(OH)_6O_2$

4. Příbuzné minerály

- **Fyzikální vlastnosti:**
Barva: hnědá, černohnědá až žlutá v různých odstínech
pleochroický: bezbarvý až žlutý
Indexy lomu: α 1.736-1.747, β 1.742-1.753, γ 1.748-1.761,
Hustota: 3.74-3.83, **tvrdost:** 7-7½
- **Tvar:** sloupcovité krystaly a jejich prorostlice

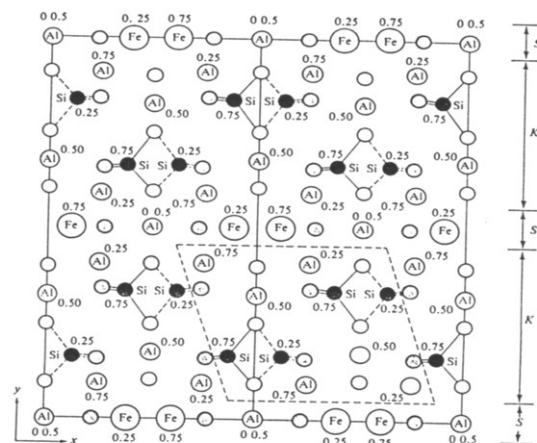
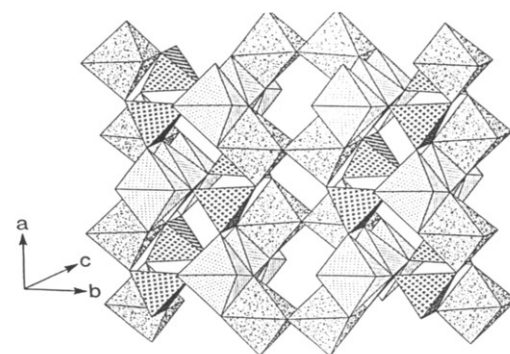


Fig. 329. Idealized structure of staurolite. Two cells are shown projected down z and the kyanite unit cell is also outlined. Alternate blocks of the structure are denoted K (for kyanite) and S respectively (after Náray-Szabó and Sassvári, 1958).



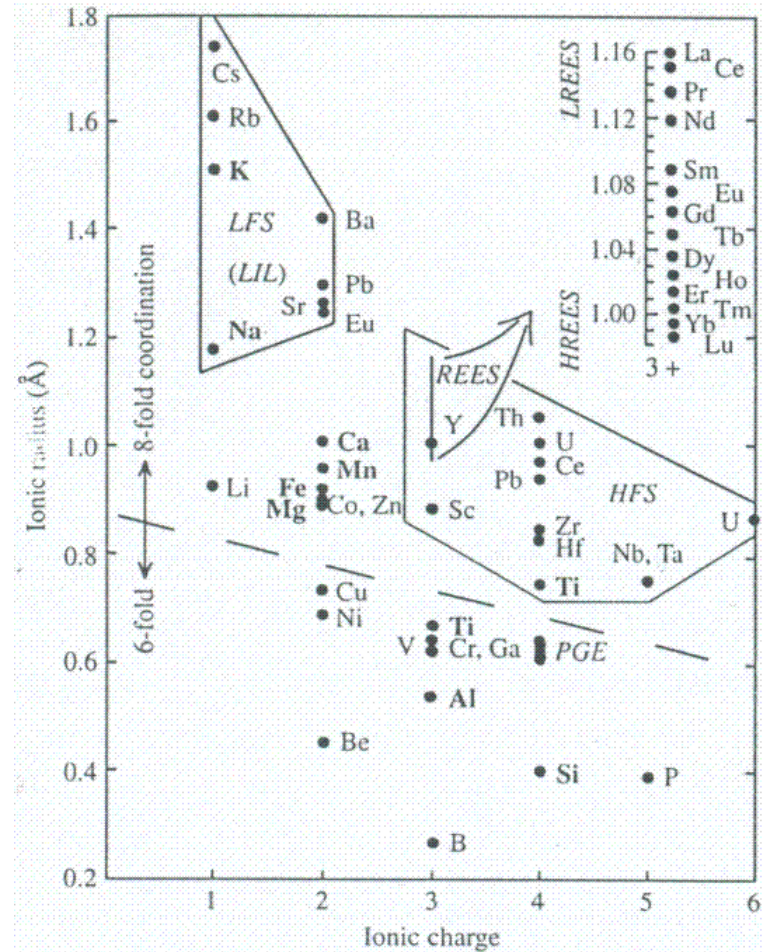
4. Příbuzné minerály

Substitute:

TABLE 13. END MEMBERS AND IMPORTANT EXCHANGE-VECTORS IN STAUROLITE

		End member		exchange vector	
Heterovalent exchanges involving hydrogen					
(1)	\square_4	Fe_2^{2+}	Al_{16}	$(\text{Al}_2\square_2)$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_2 \quad \text{O}_6$
(2)	$(\square_2\text{Fe}_2^{2+})$	\square_4	Al_{16}	$(\text{Al}_2\square_2)$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_6 \quad \text{O}_2 \quad \text{Fe}\square_2(\text{OH})_2(\square\text{Fe}_2\text{O}_2)_{-1}$
(3)	\square_4	Fe_2^{2+}	Al_{16}	(\square_4)	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_3 \quad \text{O}_3 \quad \square(\text{OH})_2(\text{AlO}_3)_{-1}$
(4)	\square_4	Fe_2^{2+}	Al_{16}	$(\text{Al}_2\square_2)$	$(\text{Si}_4\text{Al}_4) \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_4 \quad \text{O}_2 \quad \text{AlOH}(\text{SiO})_{-1}$
(5)	\square_4	Fe_2^{2+}	$(\text{Al}_{12}\text{Mg}_4)$	$(\text{Al}_2\square_2)$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_6 \quad \text{O}_2 \quad \text{MgOH}(\text{AlO})_{-1}$
(6)	\square_4	Li_4	Al_{16}	$(\text{Al}_2\square_2)$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_6 \quad \text{O}_2 \quad \text{LiOH}(\text{FeO})_{-1}$
Heterovalent exchanges involving *Al					
* (7)	\square_4	Al_4	Al_{16}	$(\text{Al}_{0.67}\square_{1.33})$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_2 \quad \text{O}_6 \quad \text{Al}_4\square_{1.33}(\text{Fe}_4\text{Al}_{1.33})_{-1}$
(8)	\square_4	Al_4	Al_{16}	$(\text{Al}_2\square_2)$	$(\text{Si}_4\text{Al}_4) \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_2 \quad \text{O}_6 \quad \text{AlAl}(\text{FeSi})_{-1}$
(9)	\square_4	Al_4	$(\text{Al}_{12}\text{Mg}_4)$	$(\text{Al}_2\square_2)$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_2 \quad \text{O}_6 \quad \text{AlMg}(\text{FeAl})_{-1}$
Homovalent exchanges					
(1)	\square_4	Zn_4	Al_{16}	$(\text{Al}_2\square_2)$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_2 \quad \text{O}_6 \quad \text{FeZn}_{-1}$
(2)	\square_4	Co_4	Al_{16}	$(\text{Al}_2\square_2)$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_2 \quad \text{O}_6 \quad \text{FeCo}_{-1}$
(3)	\square_4	Mg_4	Al_{16}	$(\text{Al}_2\square_2)$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_2 \quad \text{O}_6 \quad \text{FeMg}_{-1}$
(4)	\square_4	Fe_2^{2+}	Fe_{16}^{2+}	$(\text{Fe}_2^{2+}\square_2)$	$\text{Si}_8 \quad \text{O}_{40} \quad (\text{OH})_2 \quad \text{O}_6 \quad \text{AlFe}_{-1}$

* note that the end member could be simplified to $\square_4\text{Al}_4\text{Al}_{16}\square_4\text{Si}_8\text{O}_{40}[(\text{OH})_2\text{O}_6]$ at the expense of complicating the exchange vector: $\text{Al}_4\square_2(\text{OH})_2[\text{Fe}_2^{2+}\text{Al}_2\text{O}_2]_{-1}$.



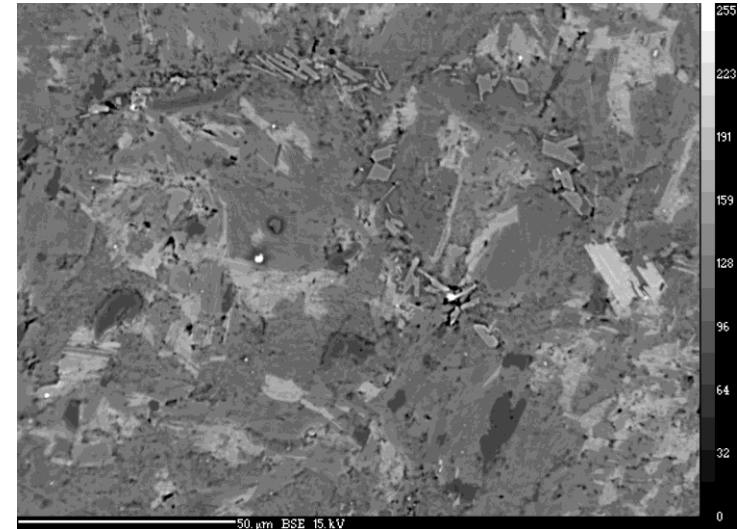
4. Příbuzné minerály

Výskyt:

Horniny bohaté Al

Typický horninotvorný minerál svorů a rul (Keprník), typický těžký minerál vzhledem ke svojí mechanické a chemické odolnosti a hustotě.

- **Důležitý pro odhad PT podmínek v metamorfovaných horninách.**
- **Typické znaky chemismu přírodních staurolitů: vysoký obsah Fe: pokles X_{Mg}**
- **metapelity středního stupně**
turmalín > cordierit > chlorit > biotit > staurolit > granát
pravděpodobně časté minoritní obsahy Li: pokles X_{Li}
- **metapelity středního stupně**
staurolit > cordierit > biotit > muskovit > granat, turmalín, chloritoid
často zvýšený obsah Zn:
- **Poměr Zn/Fe ve staurolitu je 10x až 100x vyšší než v asociujících minerálech (granát, biotit, chlorit).**



5. Další minerály bohaté Al

- **Safirín**



monoklinický, space group $P2_1/m$

- Poměrně vzácný horninotvorný minerál v horninách vysokého stupně metamorfózy (granulitová až amfibolitová facie). vyskytuje se především v Al-bohatých a Si-chudých horninách spolu se spinelem, granátem, sillimanitem, kyanitem, korundem, ortopyroxenem a cordieritem.

- **Fyzikální vlastnosti:**

Barva: světle zelená až modrá, šedá

pleochroický: bezbarvá, růžová, světle zelená, světle žlutá

Indexy lomu: a 1.701-1.726, b 1.703-1.728, g 1.705-1.734,

Hustota: 3.40-3.58 g/cm³, **Tvrдость:** 71/2

Tvar: nepravidelná zrna

Typická substituce MgSi Al_2

5. Další minerály bohaté Al

- **Korund**



trigonální $R\ 3\ c$

- Poměrně častý minerál v Al-bohatých metamorfovaných horninách, méně častý v magmatických horninách.

Často v rozsypech.

- Pro vznik jsou dále důležité vysoký poměr Al/Si a také nízká aktivita alkálií
- Fyzikální vlastnosti

Barva: velmi rozmanitá, většinou šedý, namodralý, červená, modrá (rubín, safír)

Hustota: 4,0-4,1 g/cm³, Tvrdost: 9

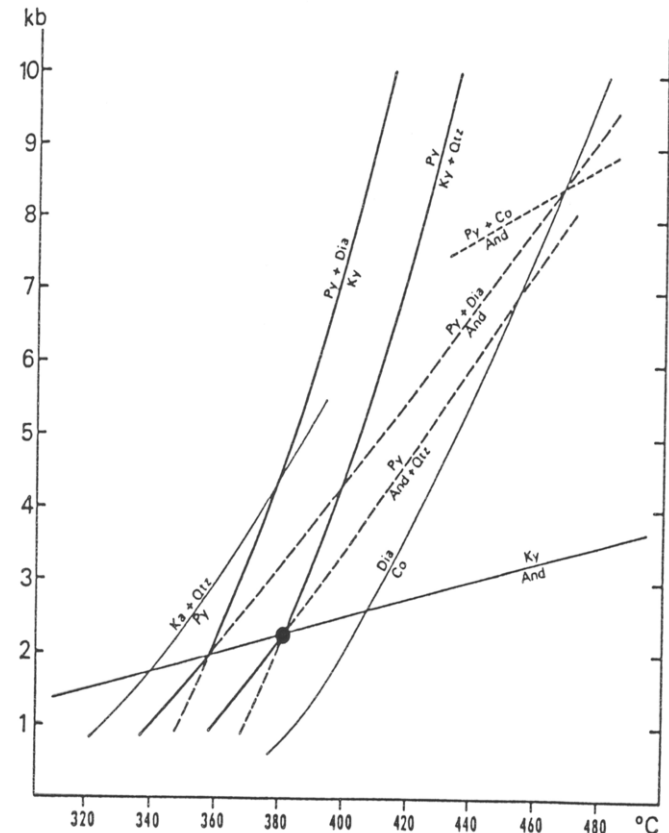


Figure 8.11. Phase equilibrium diagram for the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . The invariant point formed by the intersection of the pyrophyllite = Al_2SiO_5 + quartz + water equilibrium with the kyanite = andalusite equilibrium (filled circle) marks the lowest pressure for kyanite + quartz in a system with $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$. (From Haas and Holdaway, 1973, Fig. 3).

5. Další minerály bohaté Al



korund

5. Další minerály bohaté Al

- **Spinely**

Spinel $MgAl_2O_4$ hercynit $FeAl_2O_4$ Gahnit $ZnAl_2O_4$

- **Kubické $Fd3m$**

- **Poměrně časté minerály v různých Al-bohatých metamorfovaných horninách, méně často i v magmatických horninách. Často v rozsypech.**

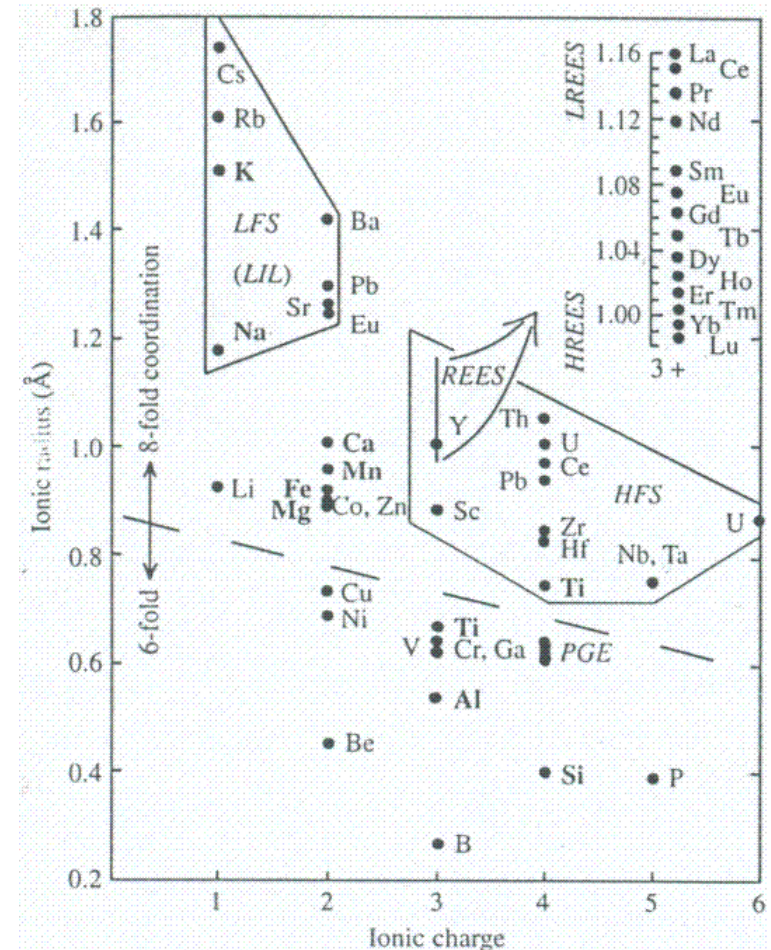
Pro vznik jsou dále důležité vysoký poměr Al/Si a také nízká aktivita alkálií

- **Fyzikální vlastnosti**

Barva: velmi rozmanitá, vzácně bezbarvé, modré, červené, fialová, zelené zelenočerné, černé

Hustota: 3,6-4,5 g/cm³, **Tvrdość:** 7-8

Nejčastější substituce: Mg-Fe²⁺-Zn-Mn, Al-Fe³⁺-Cr



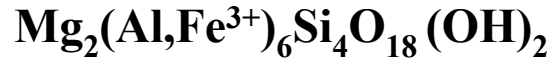
5. Další minerály bohaté Al



spinel

5. Další minerály bohaté Al

- **Yoderit**



monoklinický, space group $P2_1/m$, class $2/m$.

- **Velmi vzácný horninotvorný minerál, známý dosud pouze z křemene-kyanite-mastkových břidlic (~ 10 kbar, ~ 800 ° C). Doprovázející minerály chlorit, hematit a dravit. Yoderit je indikátorem vysoké $f\text{O}_2$ ve velkých hloubkách zemské kůry.**

- **Fyzikální vlastnosti:**

Barva: tmavě fialový až smaragdově zelený

pleochroický: světle modrá, zelená, světle žlutá

Indexy lomu: a 1.689, b 1.691, g 1.715,

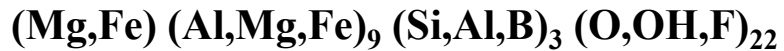
Hustota: 3.39 g/cm³, **tvrdost:** 6

Tvar: protáhlá zrna

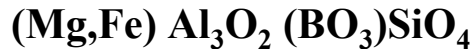
5. Další minerály bohaté Al

- **Další Al-bohaté minerály:**

- **Kornerupin**



- **Grandierit**

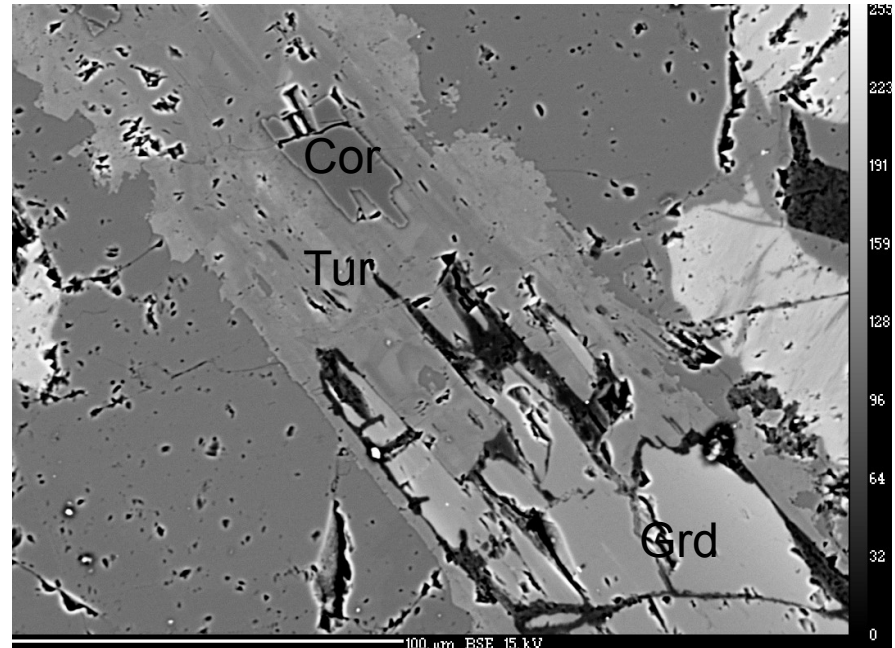


- **Werdingit**



Vyskytují se ve vysoce metamorfovaných horninách bohatých Al a někdy také B.

Většinou se vyznačují výrazným pleochroismem.



**Grandierit zatlačovaný
turmalínem a korundem, Horní Bory**

6. Závěr

Al-bohaté minerály jsou pro geologické implikace důležité z řady důvodů:

- 1. Al_2SiO_5 modifikace jsou důležité pro odhad PT-podmínek jejich mateřských hornin.**
- 2. Přítomnost Al-bohatých minerálů v horninách ukazuje na:**
 - vysoký obsah Al v hornině (to má zásadní význam pro interpretaci výchozího sedimentu)**
 - Indikuje poměr Al/Si.**
 - Nízkou aktivitu alkálií.**
- 3. Některé Al-bohaté minerály podléhají řadě alterací, které pak dobře indikují podmínky těchto procesů.**