

# Apatit

- Jeden z nejběžnějších akcesorických minerálů většiny typů magmatických i metamorfovaných hornin, běžný i v koncentrátech ATM z klastických sedimentů
- Vedle živců je hlavním nositelem P v hornině

# Struktura přednášky

Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  - hexagonální až monoklinický

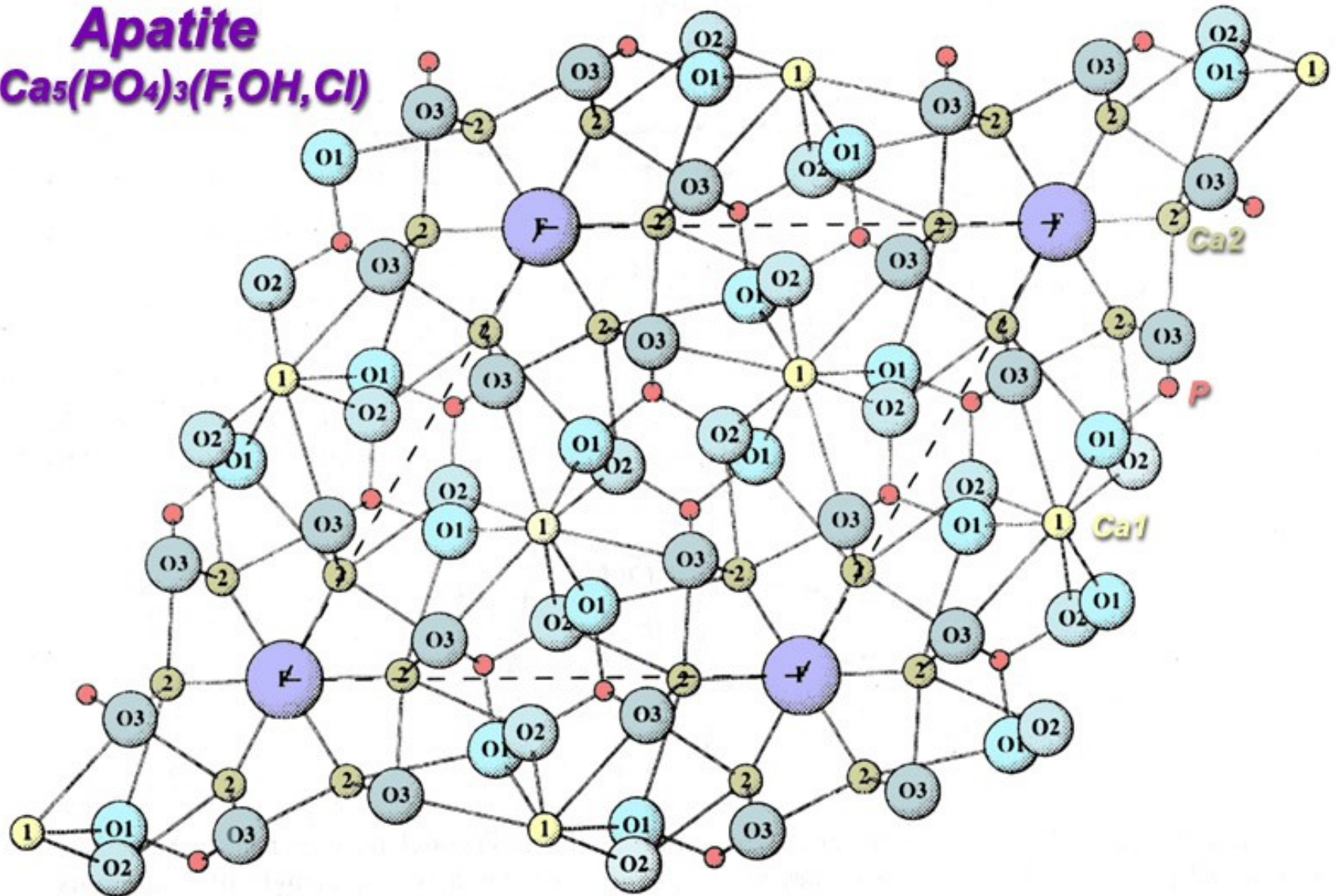
- Krystalochemie apatitu
- Analýza, přepočet apatitu a grafické znázornění
- Apatit v magmatických horninách
- Apatit v metamorfovaných horninách
- Apatit v sedimentárním prostředí
- Ostatní minerály ze skupiny apatitu

# Krystalová struktura apatitu

- Apatit - hexagonálně dipyramidální
- $\text{CaI}_2\text{CaII}_3(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$
- Základem struktury jsou tetraedry  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , které obklopují iony Ca ve dvou různých strukturních pozicích Ca I a Ca II.
- Iony Ca I jsou v 9-četné koordinaci -  $\text{CaO}_9$
- Iony Ca II jsou v koordinačních polyedrech vázány na 6 O + 1F,Cl,OH, jedná se tedy o polyedry  $\text{CaO}_6(\text{F},\text{OH},\text{Cl})_1$  - 7-četná koordinace
- Polyedry Ca II jsou uloženy v relativně širokých válcových dutinách, protažených ve směru [0001], které jsou tvořeny spojenými koordinačními polyedry Ca I a  $[\text{PO}_4]$ .

# Krystalová struktura apatitu

**Apatite**  
 **$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$**

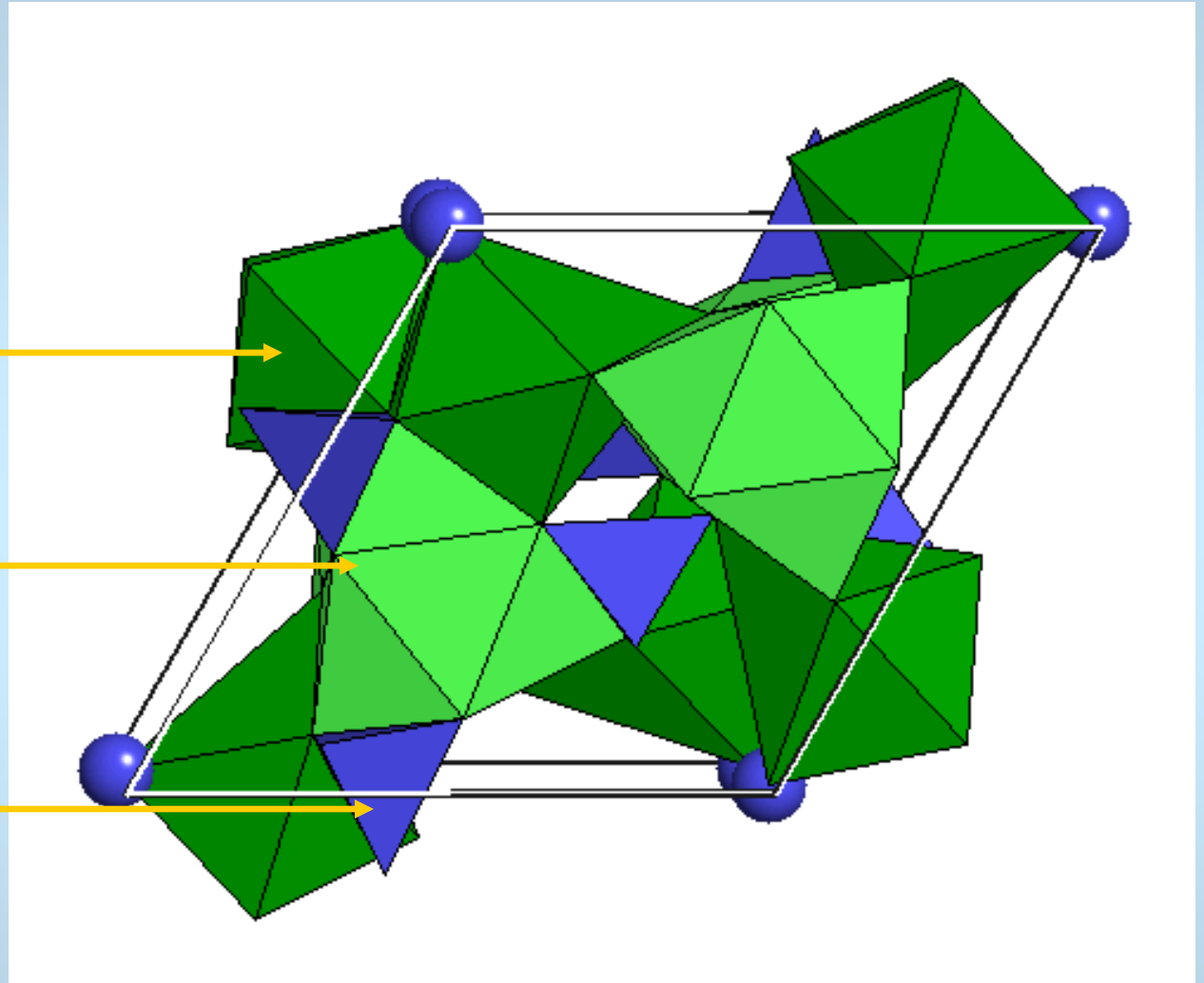


# Krystalová struktura apatitu

➤ Polyedry  $\text{CaO}_6\text{F}$

➤ Polyedry  $\text{CaO}_9$

➤ Tetraedry  $\text{PO}_4$



# Minerály za skupiny apatitu

- Fluorapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  nejběžnější
- Chlorapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
- Hydroxylapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
- Karbonáthydroxylapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3(\text{OH})$
- Karbonátfluorapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3\text{F}$
- Stronciumapatit  $(\text{Sr},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$
- „Mn-chlorapatit“  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 
  - nově nalezen, ale zatím neprošel schválením IMA
- Belovit  $(\text{Ce})\text{Sr}_3\text{Na}(\text{Ce},\text{La})(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$
- Britholit-(Ce)  $(\text{Ce},\text{Ca})_5(\text{SiO}_4,\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$
- Britholit-(Y)  $(\text{Y},\text{Ca})_5(\text{SiO}_4,\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$
- Chlorellestadit  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4,\text{PO}_4,\text{SO}_4)_3(\text{Cl},\text{F})$

# Minerály za skupiny apatitu

➤ Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	P 63/m 6/m
➤ Chlorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	P 63/m 6/m
➤ Carbonate-hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$	P 63/m 6/m
➤ Carbonate-fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$	P 63/m 6/m
➤ Svabite	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$	P 63/m 6/m
➤ Turneureite	$\text{Ca}_5[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Johnbaumite	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$	P 63/m, P 63
➤ Fermorite	$(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH})$	P 63/m 6/m
➤ Fluorcaphite!	$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Na})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	P 63 6
➤ Strontium-apatite	$(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$	P 63/m 6/m
➤ Belovite-(Ce)	$(\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	P 3 3 trigonální
➤ Belovite-(La)!	$(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$	P 3 3 trigonální
➤ Kuannersuite-(Ce)!	$\text{Ba}_6\text{Na}_2\text{REE}_2(\text{PO}_4)_6\text{FCl}$	P 3 3 trigonální
➤ Alforsite	$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Morelandite	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m, P 63 Hex
➤ Hedyphane	$\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Pyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Mimetite	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Clinomimetite	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	P 21/b 2/m
➤ Vanadinite	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m

# Fyzikální vlastnosti apatitu

- Barva: bílá, žlutá, zelená, červená, modrá, šedá, hnědá
- Štěpnost: nevýrazná podle [0001] a [1010]
- Hustota: 3,16-3,22 g/cm<sup>3</sup>, hexagonální až monoklinický
- metamiktní je pouze ojediněle

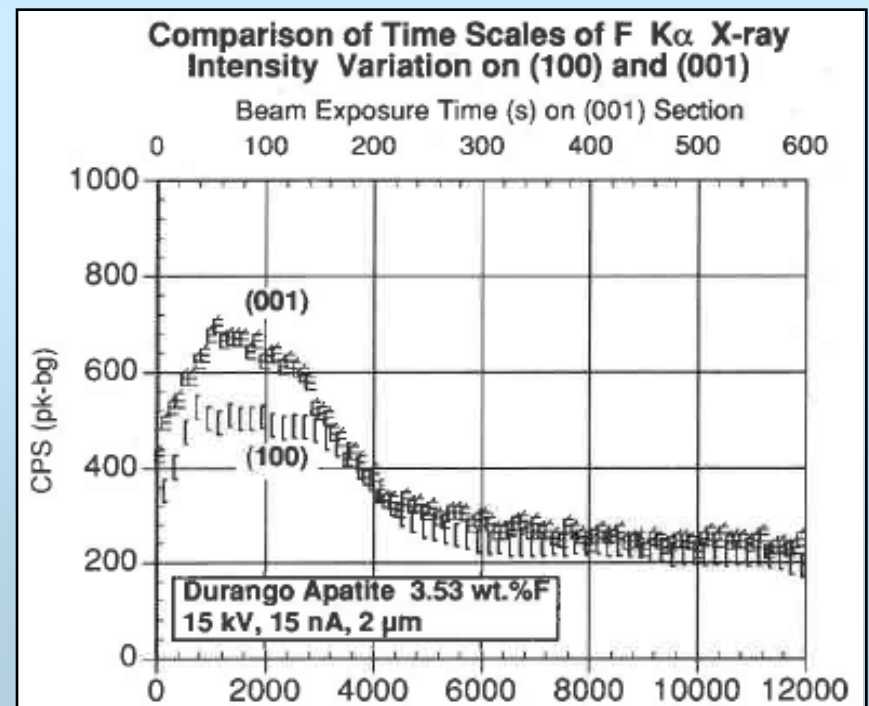
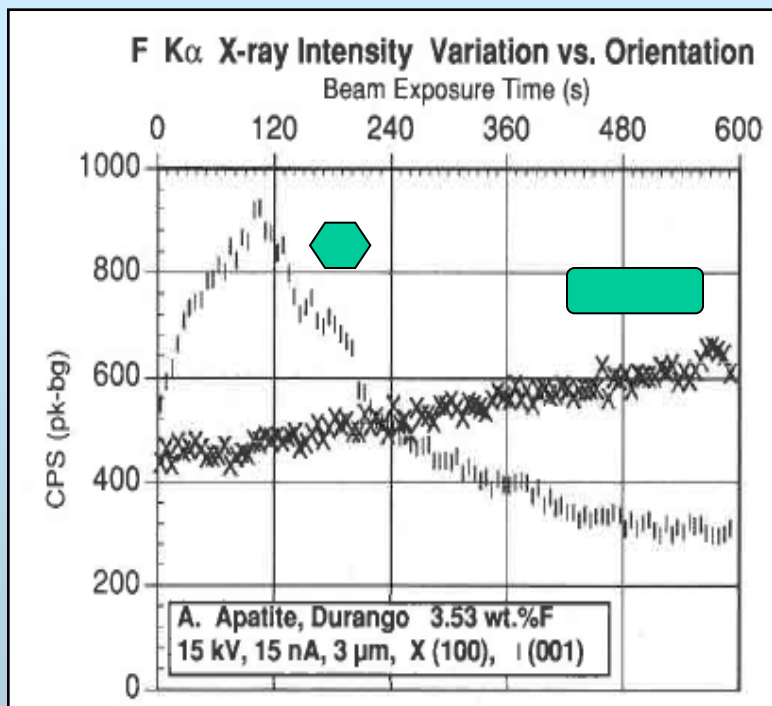






# Halogenidy a OH v apatitu

- V přírodě vstupuje do apatitu F, Cl, OH
- synteticky byly připraveny i Br a I apatity
- EMPA apatitu – nestandardní chování F během analýzy v závislosti na orientaci krystalu  
→ nereálně vysoké obsahy F (až 9 hm.% F)



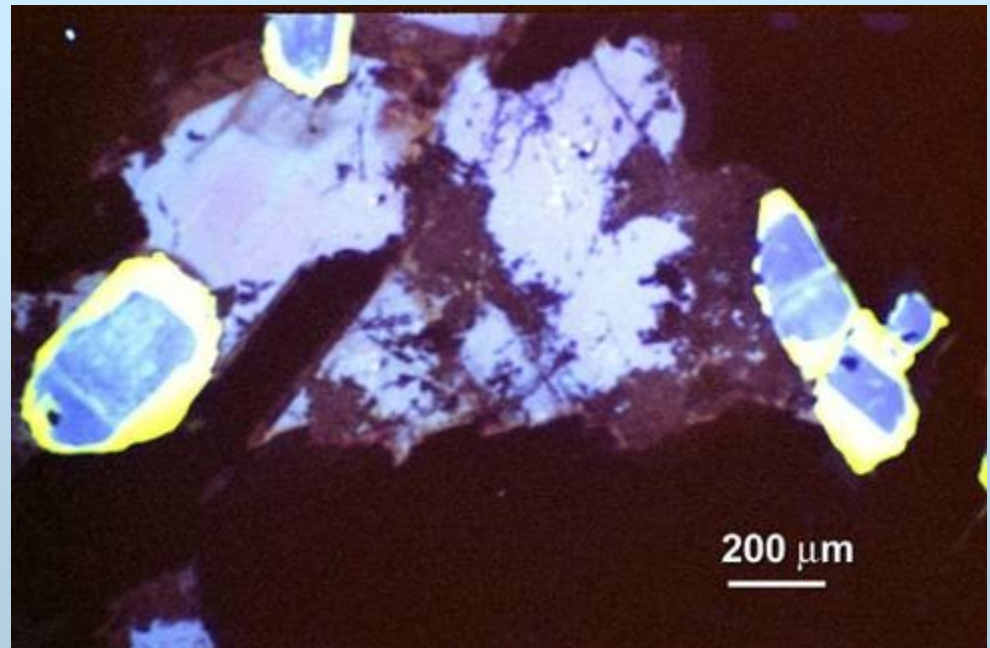
# přepočet apatitu

## ➤ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$

- na 13 anionů, pokud neuvažujeme vstup O od „F“-pozice
- na 3 P+Si – pozor na karbonátovou skupinu
- nejjistější na 5 Ca+Mn+REE.....
  - dopočíst  $\text{CO}_2$  na základě deficitu v tetraedrické pozici
  - dopočíst OH na základě deficitu v „F,Cl,OH“ pozici

# Katodová luminiscence apatitu

- Apatit obvykle vykazuje výraznou CL
- Není jednoduchý vztah mezi obsahem jednotlivých REE či Mn a barvou, intenzitou a „životností“ CL
- **Významné aktivátory:**
- $\text{Nd}^{3+}$  (IR 870-900 nm)
- Jasně žlutá [nejběžnější] - obvykle  $\text{Mn}^{2+}$  (576 nm) nebo  $\text{Dy}^{3+}$  (480 a 580 nm); Intenzita luminiscence způsobená  $\text{Mn}^{2+}$  obvykle klesá s dobou expozice
- Červeno-oranžová -  $\text{Sm}^{3+}$  (3 linie - 560, 600 a 645 nm)
- Modrá  $\text{Eu}^{2+}$  (410-450 nm)
- Fialová - patrně  $\text{Ce}^{3+}$  (365 nm)



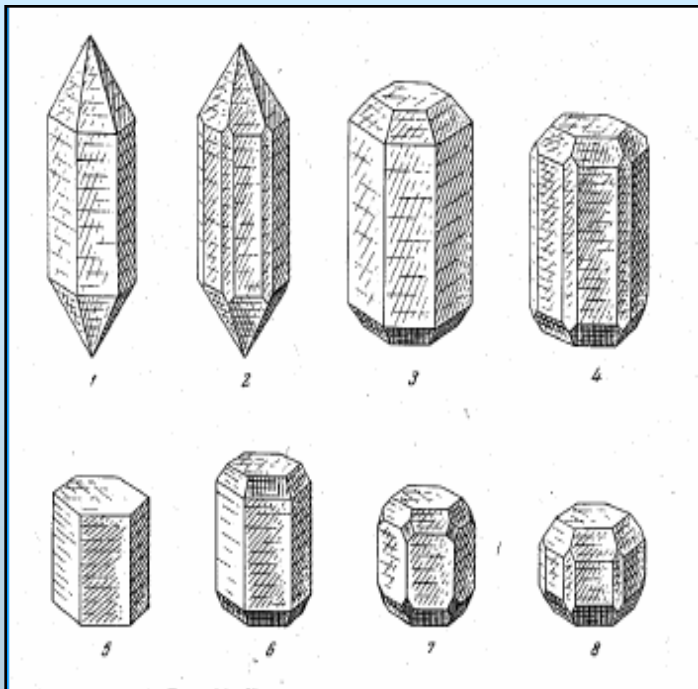
# Katodová luminiscence apatitu

## Další vlivy na CL apatitu

- Zhášecí účinek  $\text{Fe}^{2+}$
- Samo-zhášení (krátce žijící luminiscence)  $\text{Mn}^{2+}$
- negativní vliv radioaktivního rozpadu U a Th
- Krystalografická orientace apatitu

# Apatit v magmatických horninách

- Běžný akcesorický minerál celé škály magmatických hornin
- krystalizuje z taveniny jako jeden z prvních minerálů a/nebo jako pozdní minerál (ve fluidech bohatých horninách).
- často více generací apatitu
- vzniká i během postmagmatických reakcí z P-bohatých živců



ranný apatit – dlouze prizmatické až jehlicovité XX  
pozdě magmatický apatit – kratší prizma,  
často korodované  
postmagmatický apatit – krátce sloupcovitý,  
tabulkovitý,  
nepravidelný tvar  
hydrotermální apatit – tabulkovité XX  
krátké soudečky

# Apatit v magmatických horninách

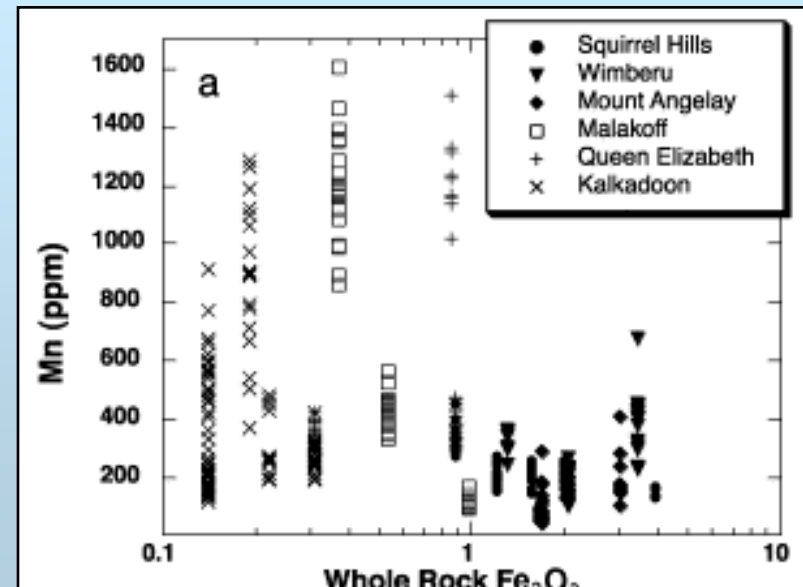
- Nejhojnější je v Ca-bohatých magmatitech - křemenných dioritech, granodioritech
- Apatitem jsou nabohaceny greizenizované a dvojslídne granity
- Vysoký obsah apatitu je charakteristický pro karbonatity
- Apatit je ale běžný akcesorický minerál i v ultrabazických a bazických magmatitech
- Typický i pro granitické pegmatity a aplity
- Vyskytuje se hojně také ve vulkanitech a lampofyrech

# Apatit v magmatických horninách

## Mn v apatitu

- Vstup Mn do struktury apatitu jednoduchou homovalentní substitucí  
 $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{2+}_{-1}$
- Obsah Mn značně kolísá a závisí především na:
  - stupni frakcionace - roste s rostoucí frakcionací
  - oxidačně-redukčních podmínkách - klesá s rostoucím poměrem  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  v hornině ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  do struktury apatitu nevstupují)
- Nejnižší obsah Mn v horninách plášťového původu (karbonatity) - obvykle 100-300 ppm
- Nejvyšší obsah v granitických pegmatitech a vysoce frakcionovaných granitech - obvykle 0,1-X hm. %
- Mn apatit - 31 hm. % MnO Szklary, Polsko

Vztah mezi obsahem Mn v apatitu a obsahem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v hornině z různých typů granitoidních hornin (Belousova et al. 2002)





# Apatit v magmatických horninách

## ➤ Fe v apatitu

- <X00-X000 ppm
- nejméně v karbonátech

## ➤ Sr v apatitu

- <50 ppm-X % (stronciumapatit)
- Nejvíce v mafických horninách – lherzolity, těšínity
- Nejméně ve frakcionovaných granitech a pegmatitech
- Souvisí s frakcionací hornin.

## ➤ Th v apatitu

- X-X00 ppm
- Nejvíce v plášťových horninách (lherzolity a karbonatity)

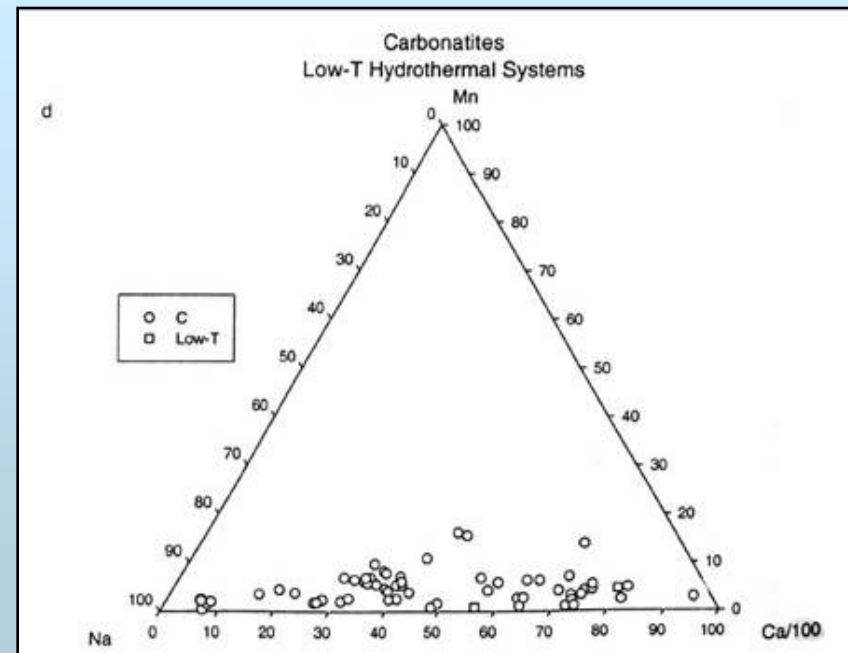
## ➤ U v apatitu

- X-X00 ppm
- Nejvíce v lherzolitech

# Apatit v magmatických horninách

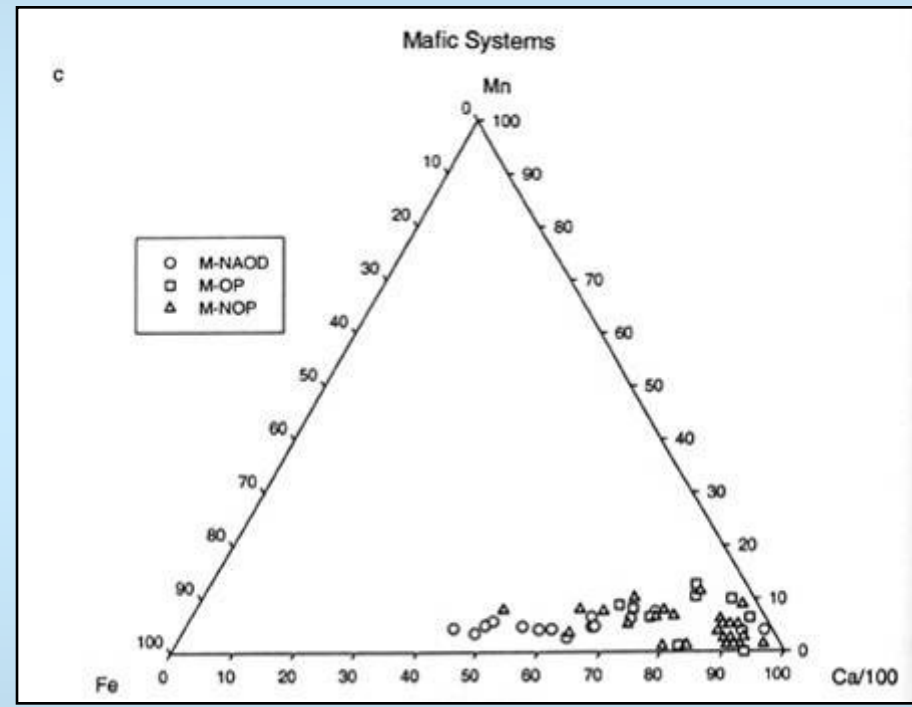
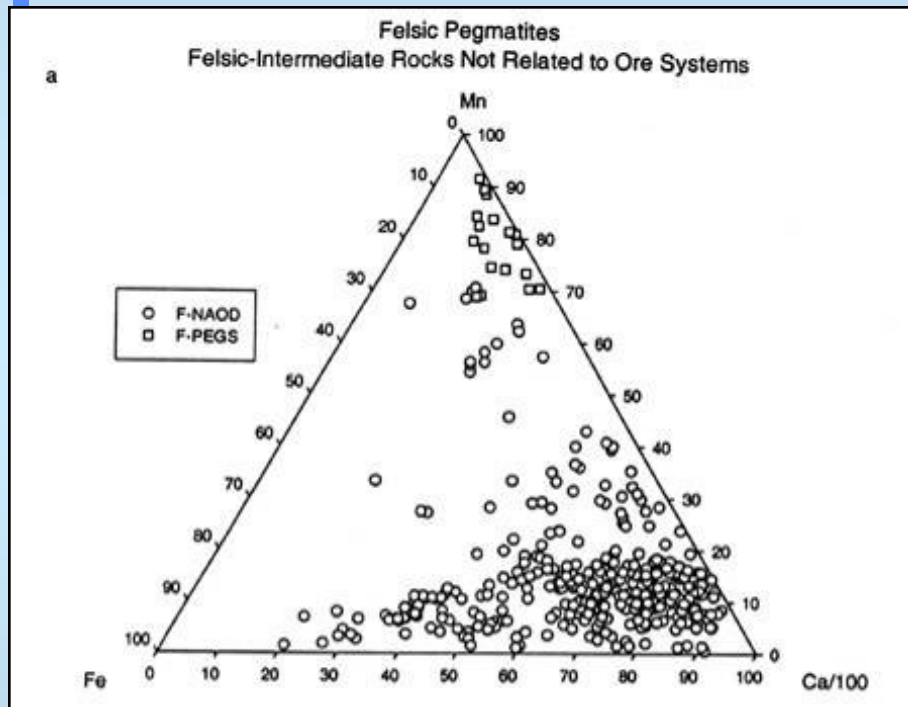
- **Na v apatitu**
- Obvykle 0.01-0.2 hm.% Na<sub>2</sub>O
- Nejvíce v karbonatitech, alkalických syenitech a lherzolitech
  
- **Si v apatitu**
- Obvykle 0.03-0.6 hm.% SiO<sub>2</sub>
- Nejvíce v karbonatitech, alkalických syenitech a lherzolitech
- Vstup britholitovou substitucí REESiCa<sub>1</sub>P<sub>-1</sub>
  
- V karbonatitech:  
-  $\text{Na}^+ + \text{S}^{6+} = \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$

**Piccoli and Candela, 2002**



# Apatit v magmatických horninách

Piccoli and Candela, 2002



# Apatit v magmatických horninách

## Vstup Y a REE do apatitu

- Vstupují do obou strukturních pozic Ca - v sedmičetné i devítičetné koordinaci
  - Obsah Y obvykle kolísá v rozmezí X00 ppm - 1 (X) hm.%
  - Obsah REE kolísá obvykle v rozmezí 0,1-1,7 hm.%
  - Nejvyšší obsah Y je v granitických pegmatitech, nejnižší v plášťových horninách - karbonatitech, lherzolitech
  - Nejvyšší obsah REE je v karbonatitech, nejnižší v granitických pegmatitech
- 
- Vstup Y a REE do struktury apatitu popsán podle těchto heterovalentních substitucí:  
$$\text{REE}^{3+} + \text{Na}^+ = 2\text{Ca}^{2+}$$
$$\text{REE}^{3+} + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$$

# Apatit v magmatických horninách

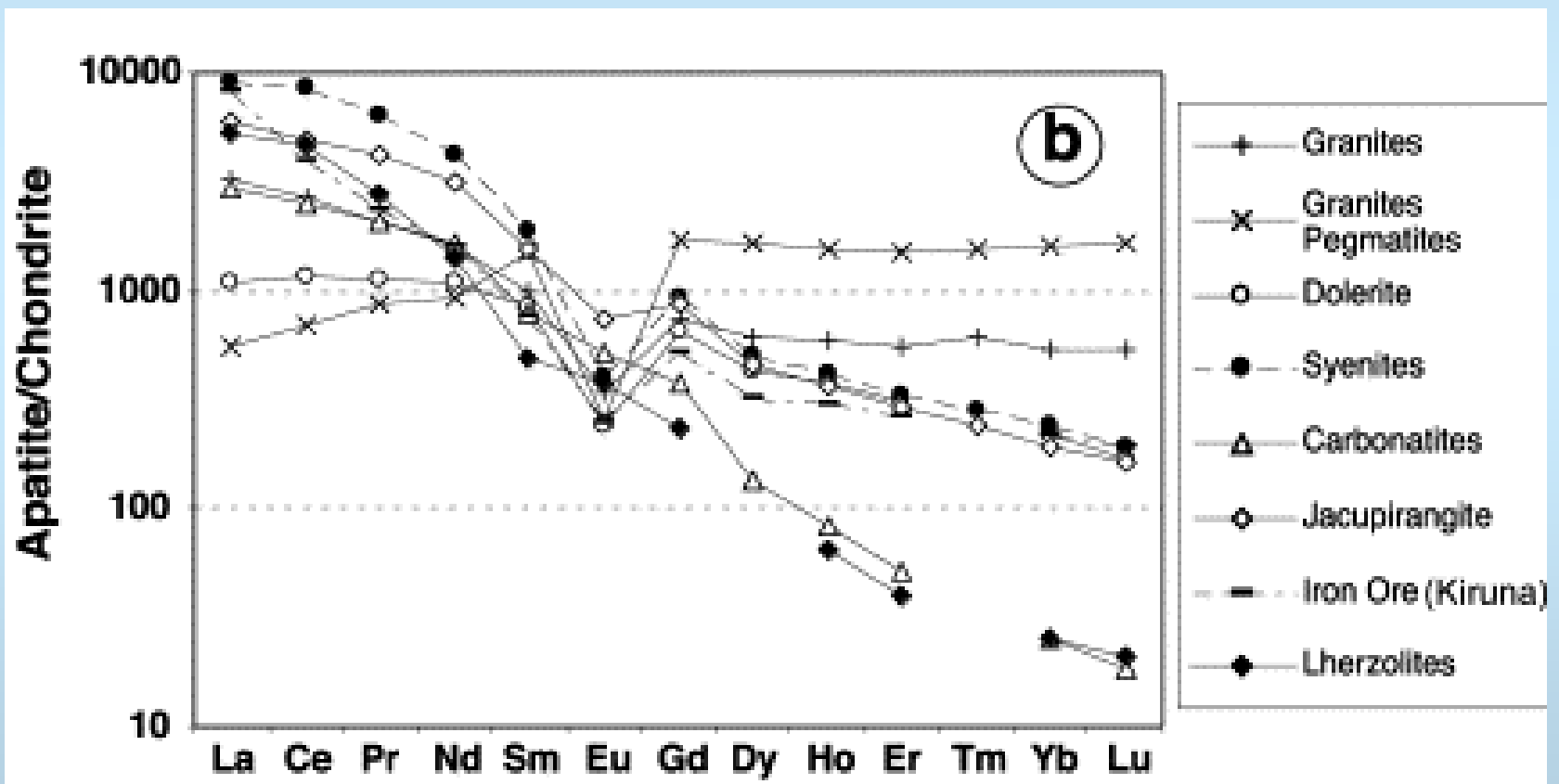
## ➤ Tvar REE křivky apatitu

- Poměr Ce/Yb kolísá ve značném rozmezí obvykle 300-0,2
- Nejčastěji negativní sklon (vysoký Ce/Yb) indikující obohacení LREE
- Nejstrmější REE křivka pro apatit z plášťových magmatických hornin - lherzolity, karbonatity
- S rostoucí frakcionací se tento poměr snižuje, nejnižší je v některých typech granitů a granitických pegmatitů
- Eu anomálie:
  - Z plášťových hornin může mít i pozitivní Eu anomálii, v karbonatitech obvykle velmi slabá negativní Eu anomálie
  - S rostoucí frakcionací hornin se zvyšuje negativní Eu anomálie, nejvýraznější je v granitických pegmatitech

- množství REE tvar REE křivky také záleží na tom, kdy apatit krystaluje
- pokud krystaluje před monazitem a/nebo allanitem, je nabořen o REE
- pokud krystaluje po allanitu a/nebo monazitu je ochuzen o LREE
- vše závisí na obsahu Ca a alumině systému
  - hodně Ca způsobí ranou saturaci apatitu a jeho krystalizaci
  - nedostatek Ca vede ke krystalizaci monazitu před apatitem

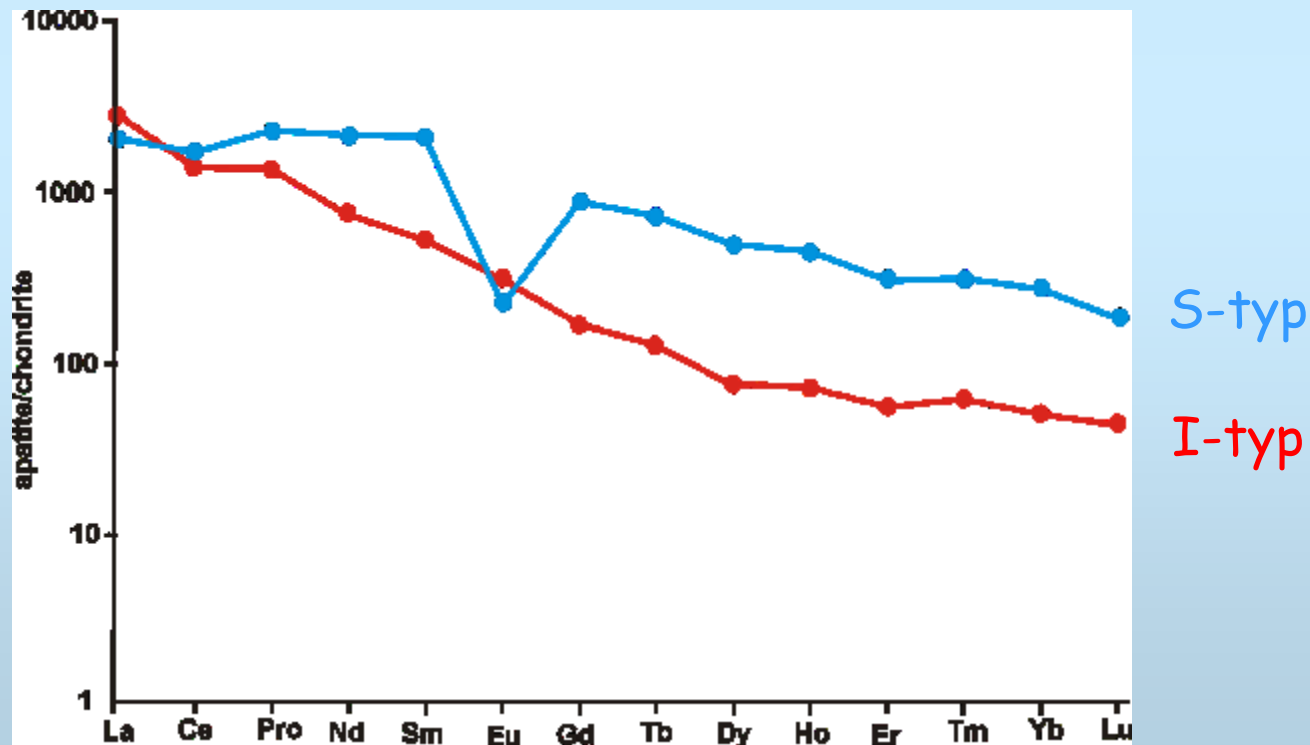
# Apatit v magmatických horninách

- Tvar REE křivek v různých typech magmatických hornin (podle Belousova et al. 2002)



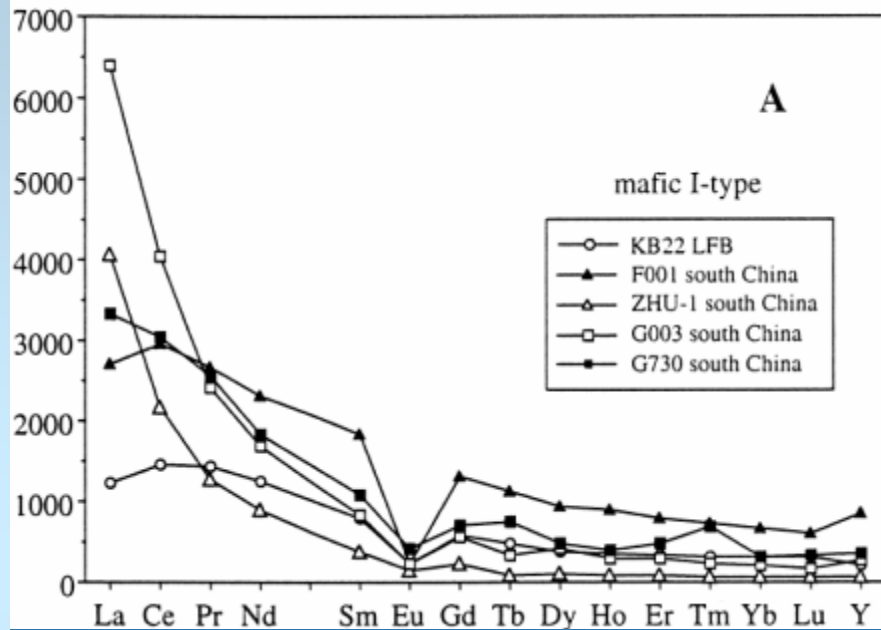
# Apatit v magmatických horninách

- Tvar REE křivek v granitoidech Západních Karpat podle Brosky et al.
- Poměr Ce/Y největší u I-typů, menší u S-typů a nejmenší u A-typu granitoidů



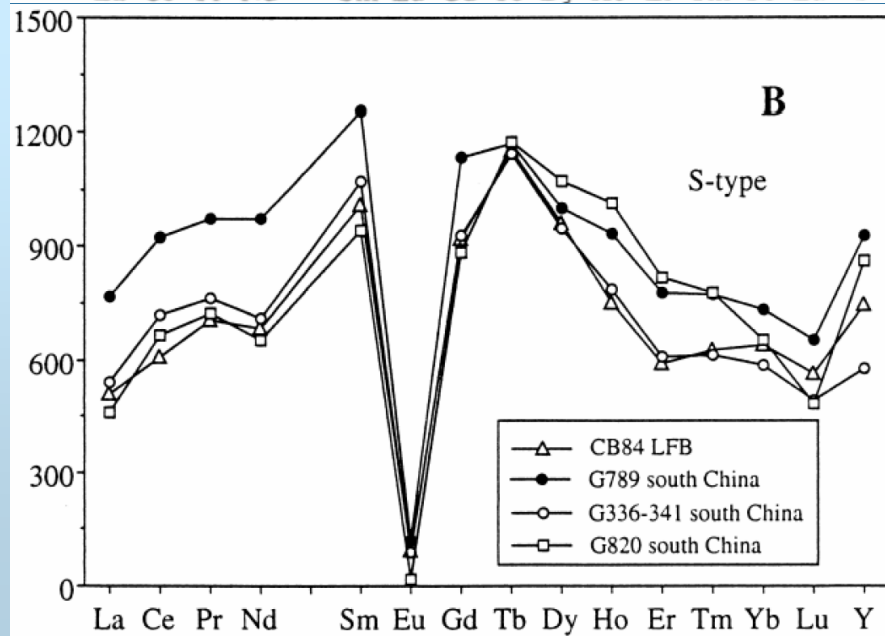


# Apatit v magmatických horninách



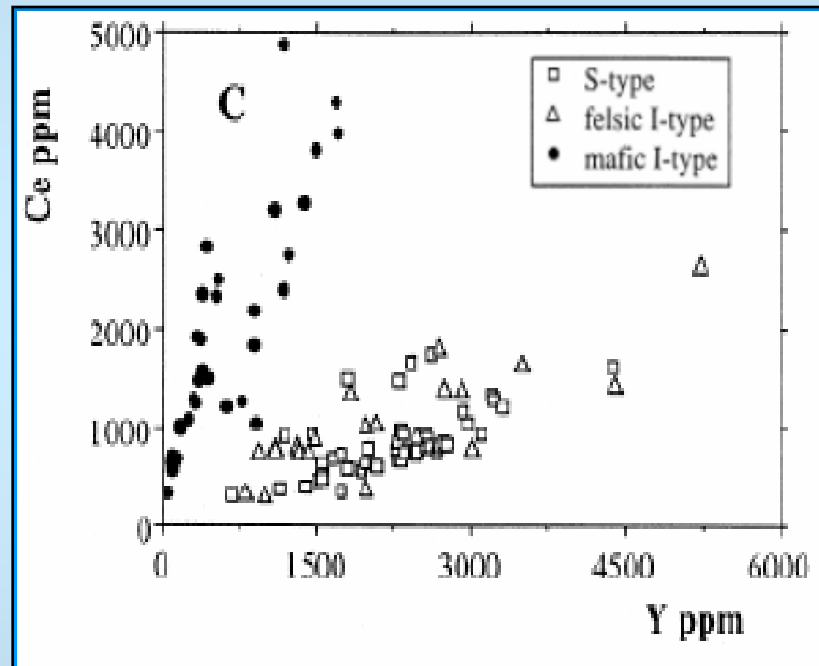
➤ Tvar REE křivek v granitoidech podle Sha a Chappela (1999)

➤ I-tytové granity



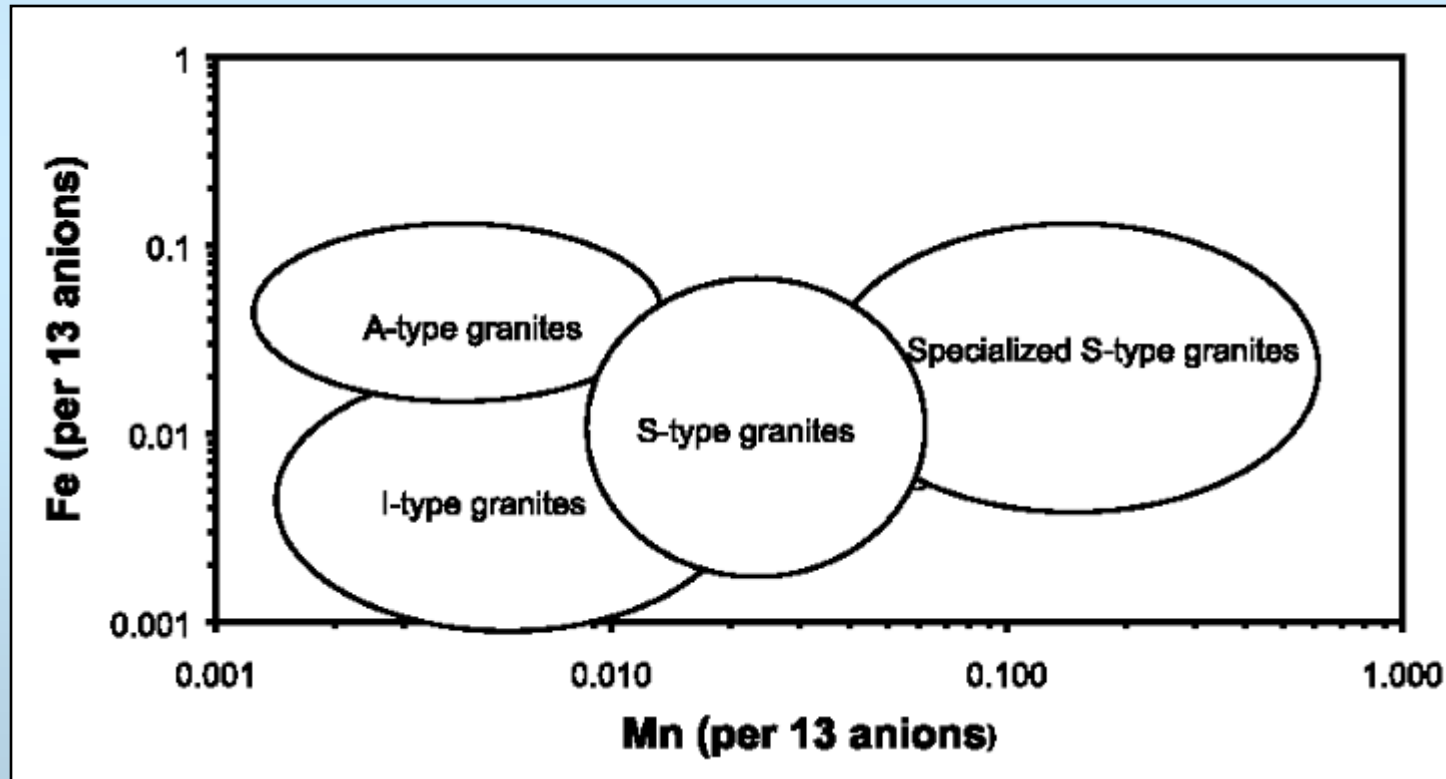
➤ S-tytové granity

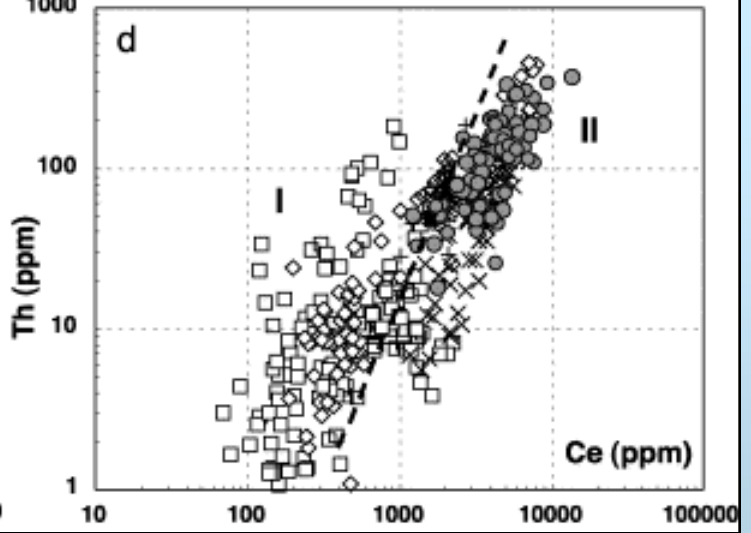
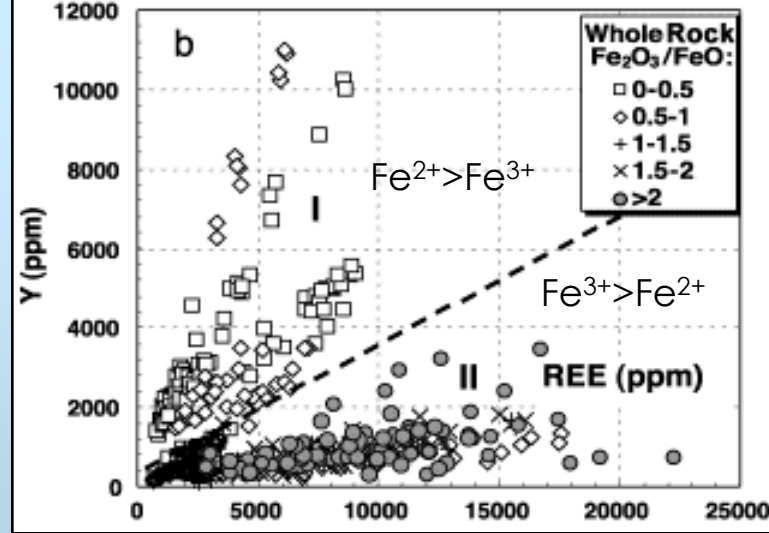
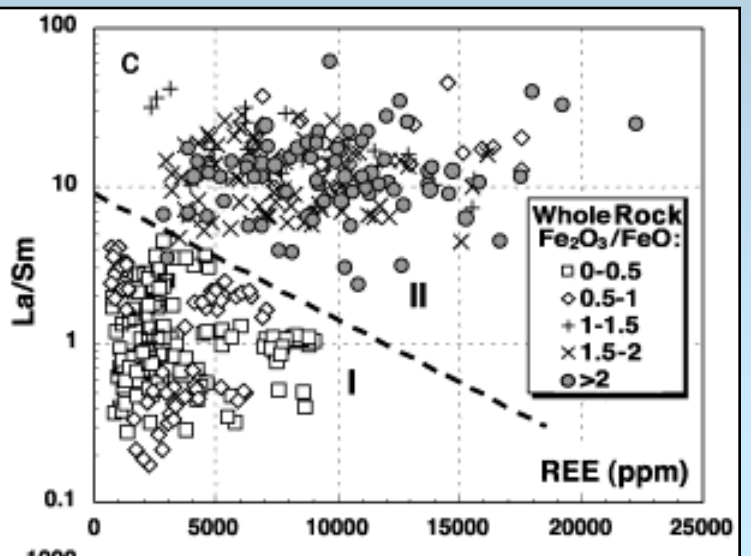
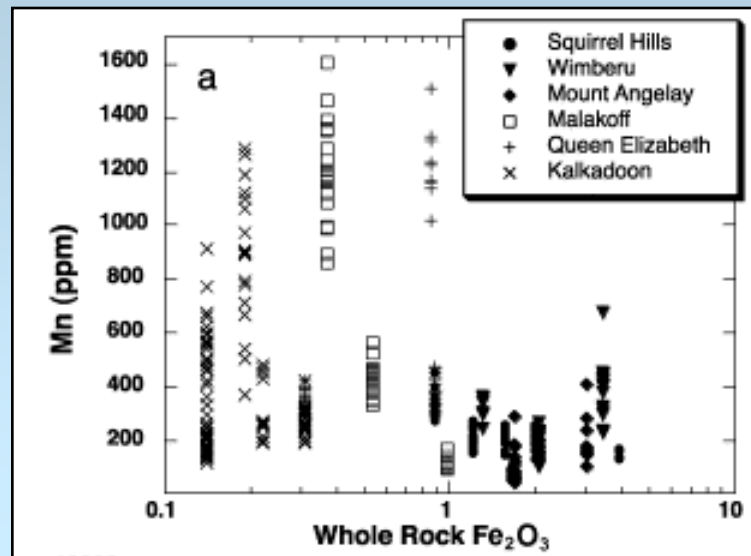
# diskriminace apatitu v I typových granitech



# Apatit v magmatických horninách

- Obsah Mn a Fe v I-tykových, S-tykových a A-tykových granitech

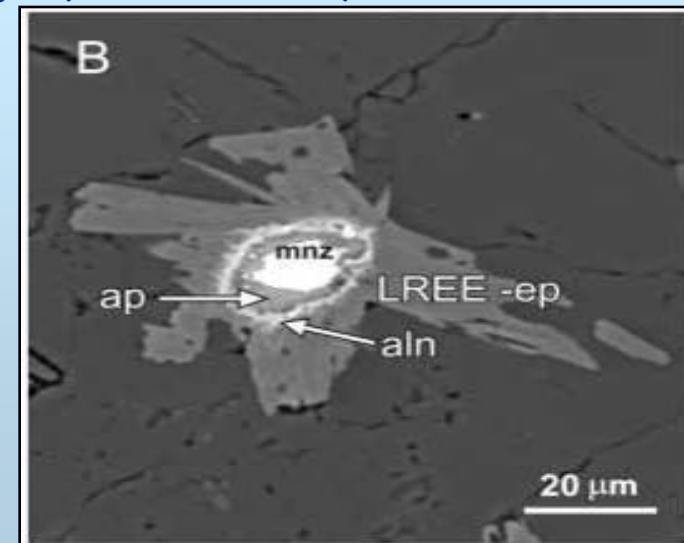






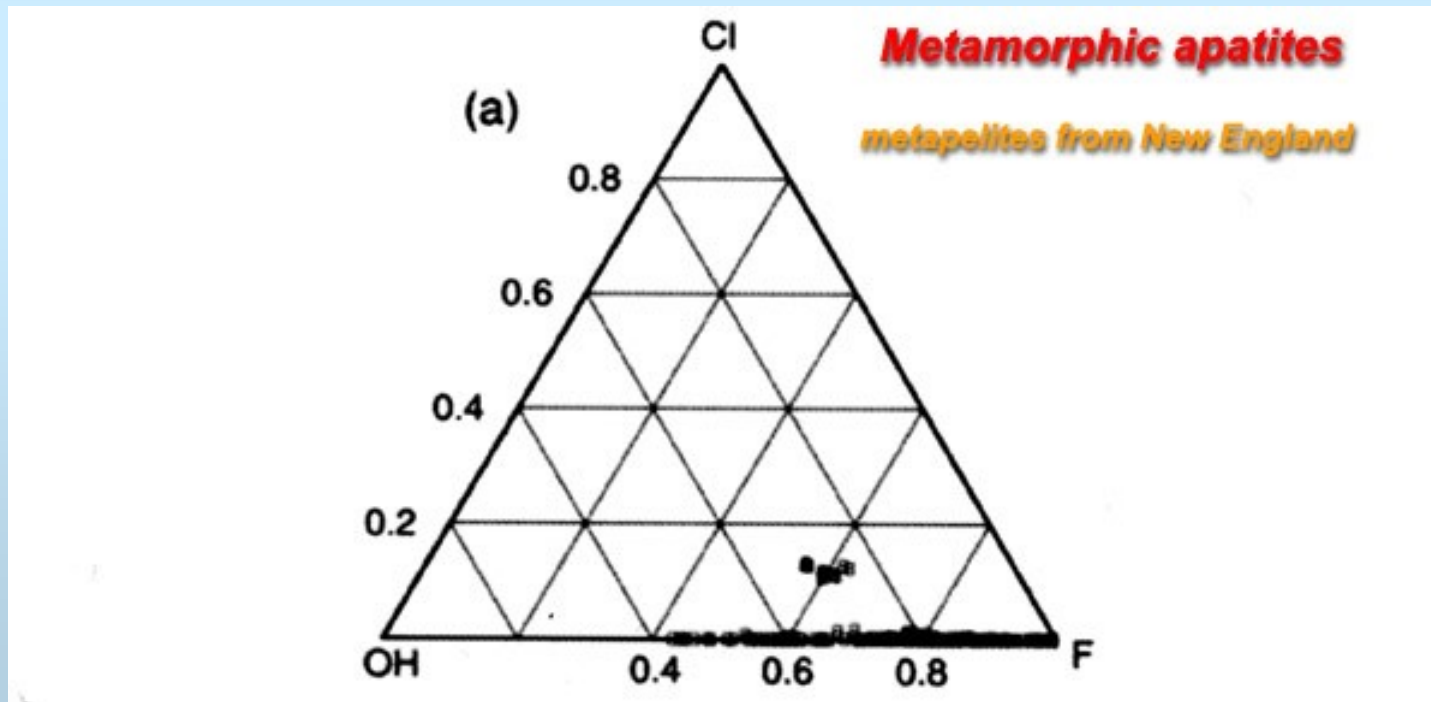
# Apatit v metamorfovaných horninách

- Běžný v různých typech metamorfovaných hornin
- Typický pro metapelity různých stupňů metamorfózy, amfibolity i granulity
- V ortorulách jako velká zrna, ale i drobné četné uzavřeniny v živcích (uvolnění P při rekrystalizaci původních magmatických živců)
  - dobře patrné při CL
- Běžný v metamorfovaných vápencích i vápenatosilikátových horninách (skarnech)
- při rozpadu monazitu a xenotimu často vznikají apatitové lemy



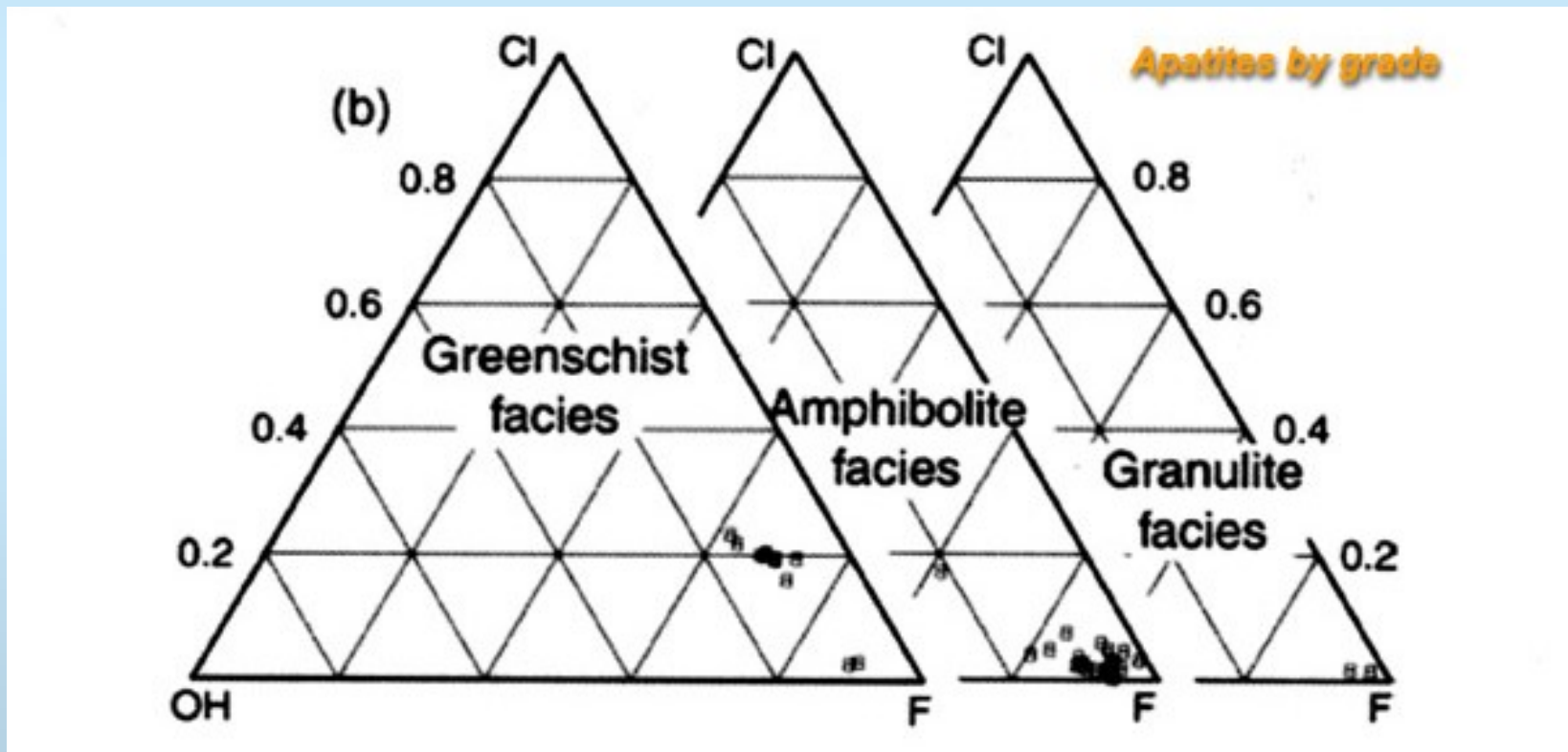
# Apatit v metamorfovaných horninách

- Obvykle < 0,1 apfu Fe, Mn, Mg, Y a LREE
- Složení je odrazem koexistujících minerálů a celohorninového chemismu
- Obvykle nevýrazná zonálnost nebo bez zonálnosti
- Jedná se obvykle o fluorapatity



# Apatit v metamorfovaných horninách

- S rostoucí metamorfózou roste obsah F v apatitu a klesá obsah Cl a OH (Spear and Pyle, 2002)





# Apatit v metamorfovaných horninách

- S rostoucí metamorfózou metapelitů se mění tvar REE křivky apatitu - klesá obsah HREE a MREE (Bea a Montero, 1999)

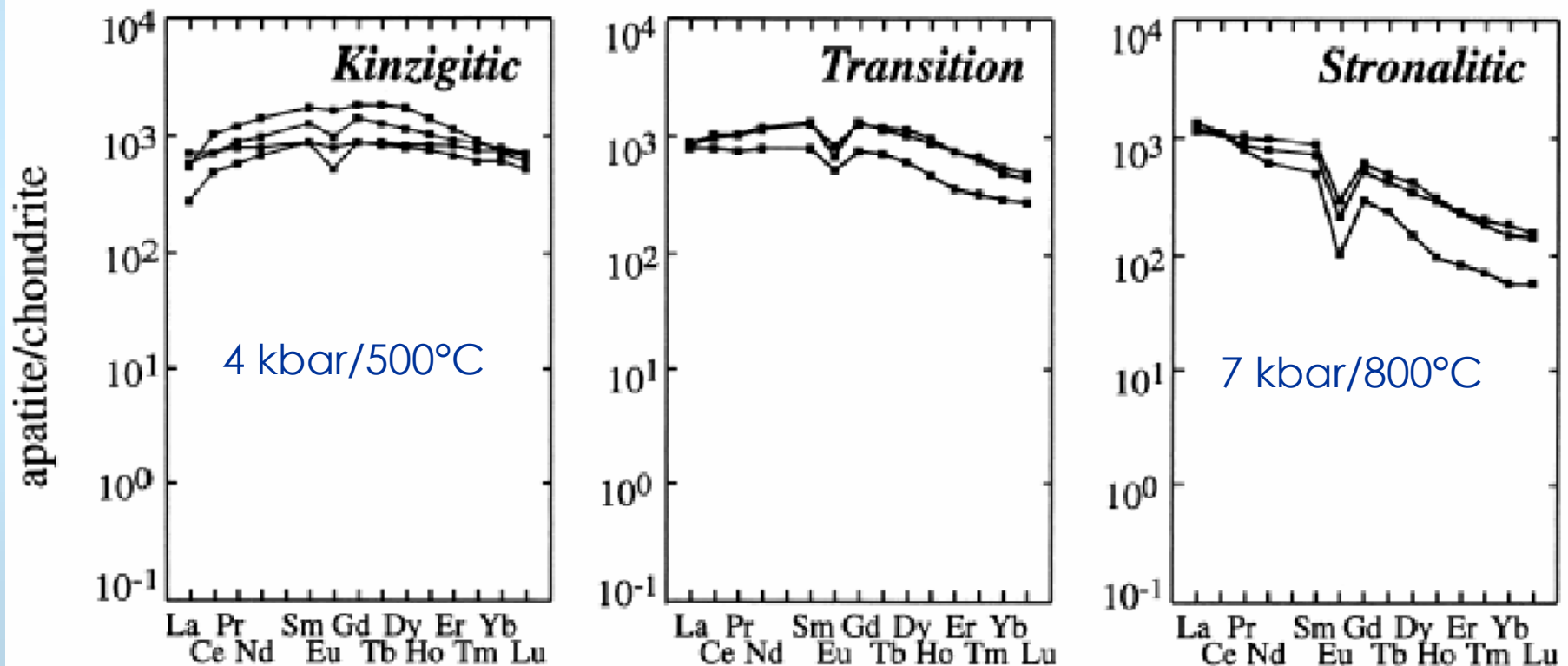
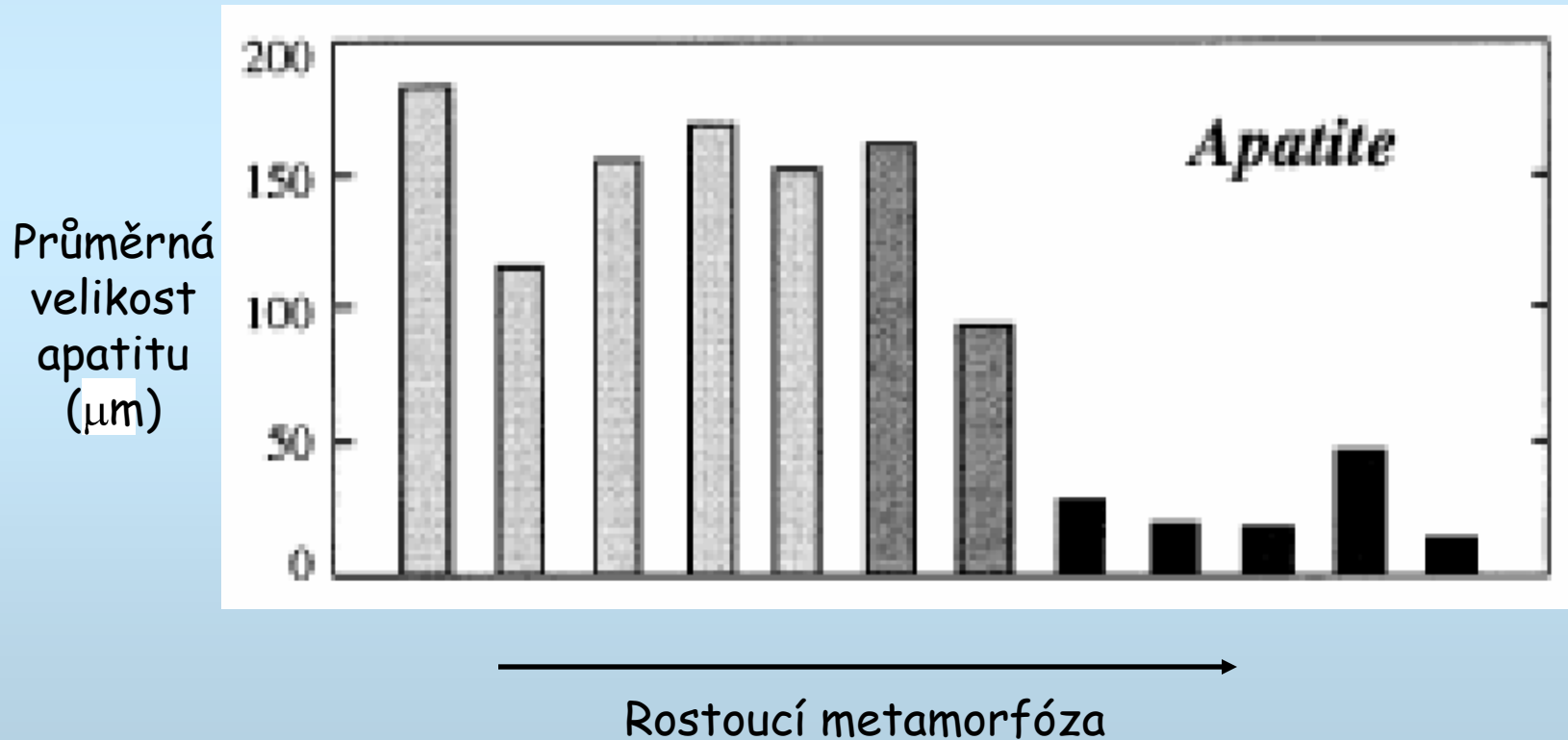


Fig. 8. Chondrite-normalized REE patterns of apatites. As in the case of monazite, MREE and HREE decrease with increasing metamorphism due to incorporation into garnet.

# Apatit v metamorfovaných horninách

- S rostoucí metamorfózou metapelitů se zmenšuje průměrná velikost zrna apatitu (Bea a Montero, 1999)



# Apatit v sedimentárních horninách

- Relativně stabilní v procesu transportu a zvětrávání během diagenese (s výjimkou prostředí s nízkým pH)

US Gulf Coast (Milliken 1988)	North Sea (Morton, Hallsworth 1999)
apatit, chloritoid, monazit, spinel	apatit, monazit, spinel, TiO <sub>2</sub> minerály, turmalín, zirkon
TiO <sub>2</sub> minerály, turmalín, zirkon	chloritoid
<b>granát</b>	<b>granát</b>
	staurolit
	kyanit
titanit	titanit
epidot	epidot
kyanit	
Ca amfibol	Ca amfibol
	andalusit, sillimanit
pyroxen	pyroxen
	olivín

Stabilita apatitu v sedimentárním prostředí s neutrálním pH

pH 3,6	pH 5,6
zirkon, rutil	zirkon, rutil
Ca amfibol	
kyanit	kyanit
staurolit	turmalín, staurolit
turmalín	
epidot	epidot
	Ca amfibol
<b>granát</b>	<b>granát</b>
apatit	apatit

Stabilita apatitu v kyselém sedimentárním prostředí

