

Systematická mineralogie

Prof. RNDr. Milan Novák, CSc.

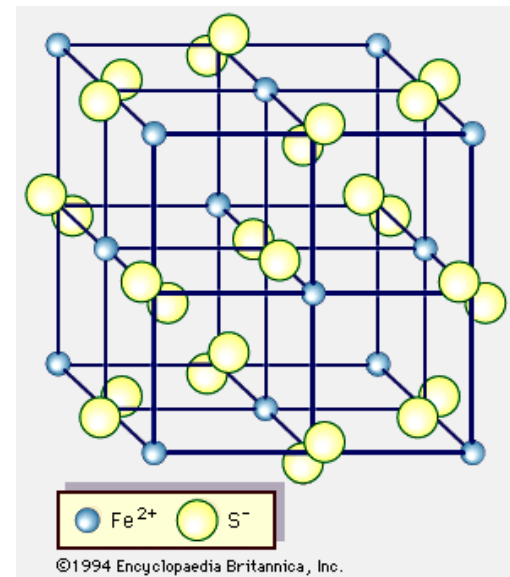
Základy krystalové chemie

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

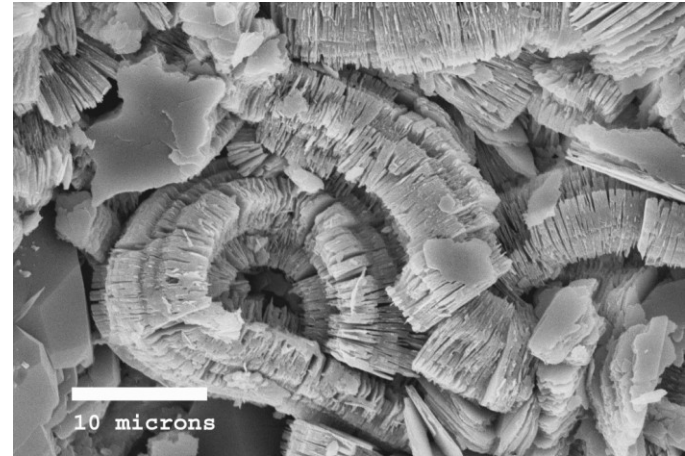


akvamarín

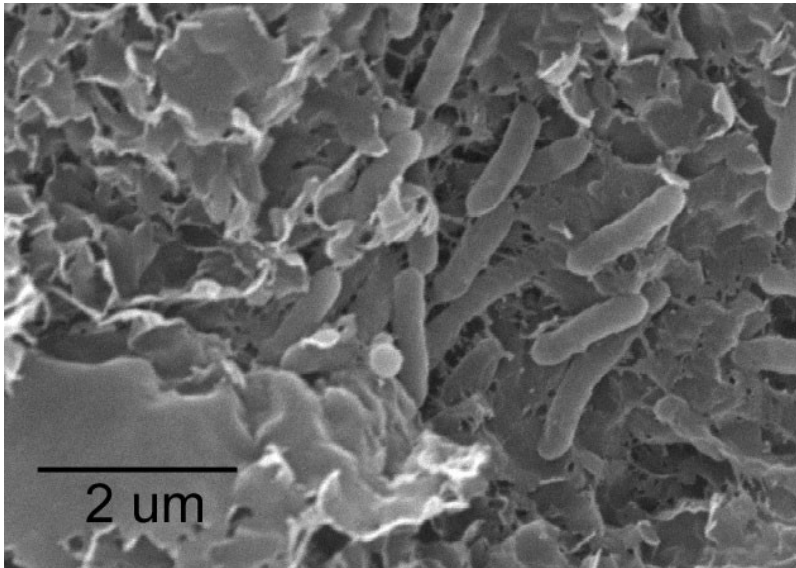


rhodonit

1. Co je minerál?



kaolinit

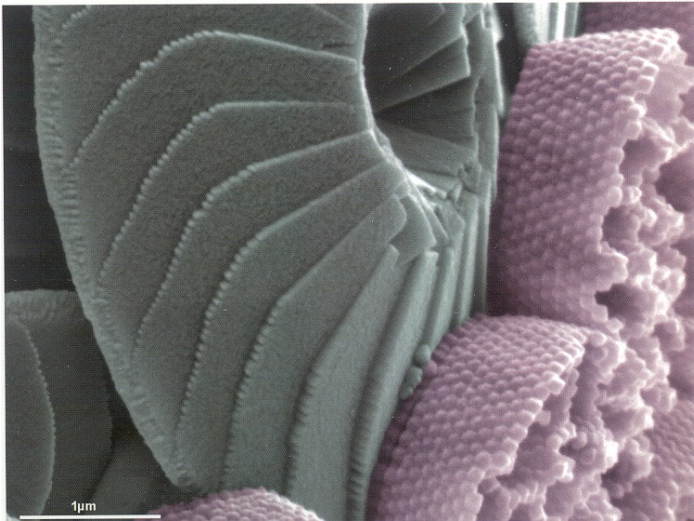


nontronit s bakteriemi



schwertmanit

1. Co je minerál?



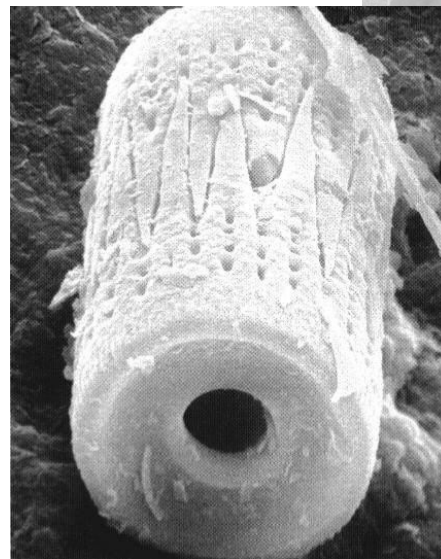
kalcit



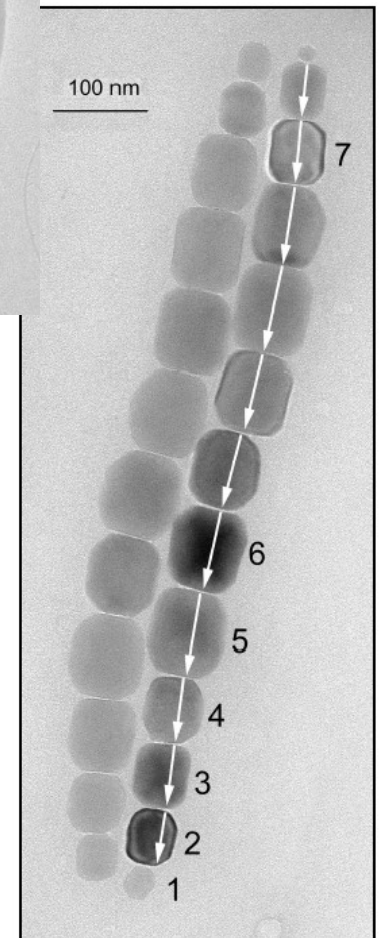
magnetit
v bakterii



apatit



opál



1. Mineralogický systém

- **Důležité horninotvorné minerály**

Pyroxeny

Amfiboly

Slídy

Zeolity

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

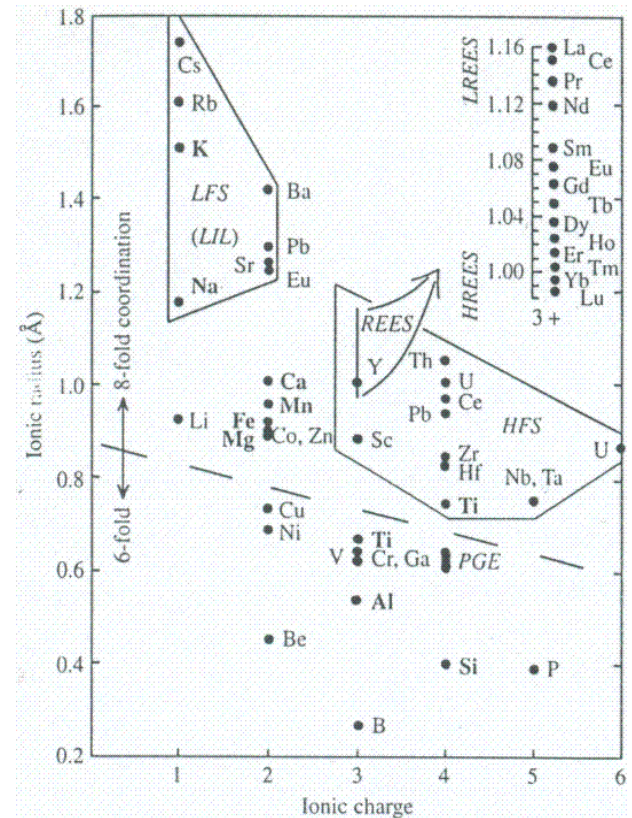
2. Prvky v minerálech

- 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 Ca²⁺, VI Mg²⁺, VI nebo IV Al³⁺, IV Si⁴⁺, IV P⁵⁺, III B³⁺

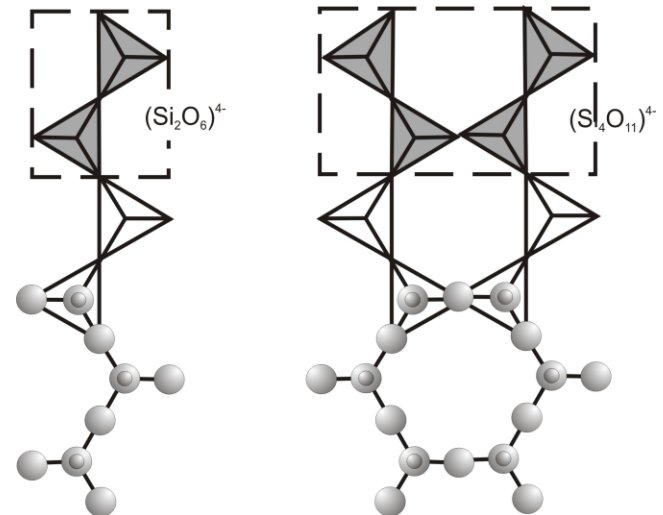
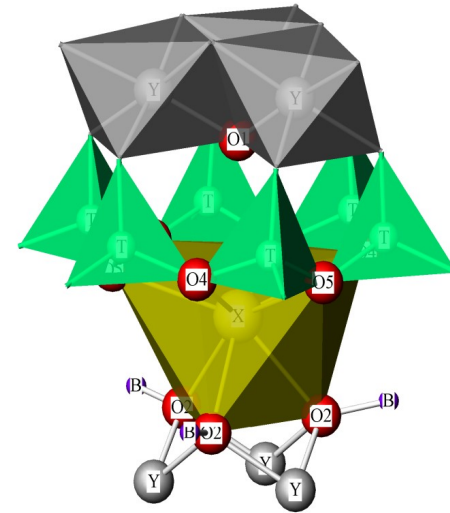
Koordinační číslo je počet atomů (aniontů, většinou kyslíků), které obklopují kation ve struktuře a jsou ve vrcholech tzv. polyedrů

- kationy s malým rozměrem a vysokou valencí (např. S⁶⁺, P⁵⁺, Si⁴⁺, C⁴⁺, B³⁺),
- kationy s velkým rozměrem a nízkou valencí (např. Na⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺).

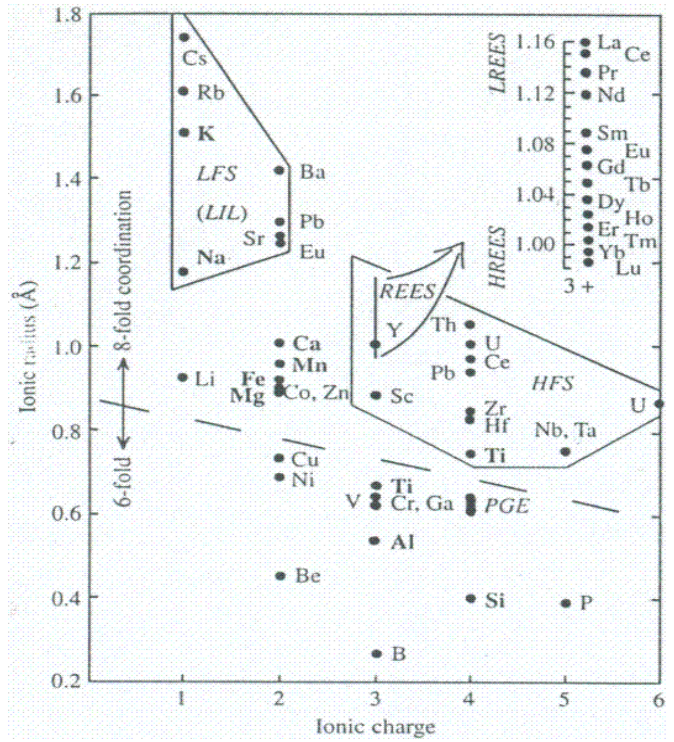
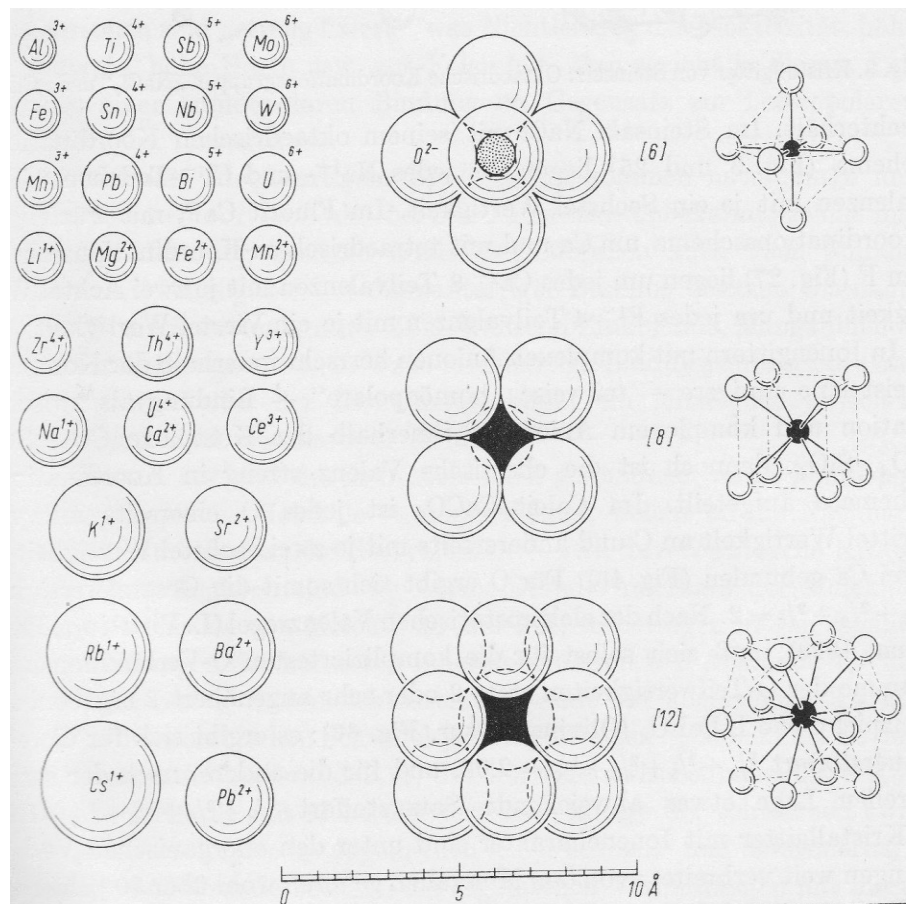
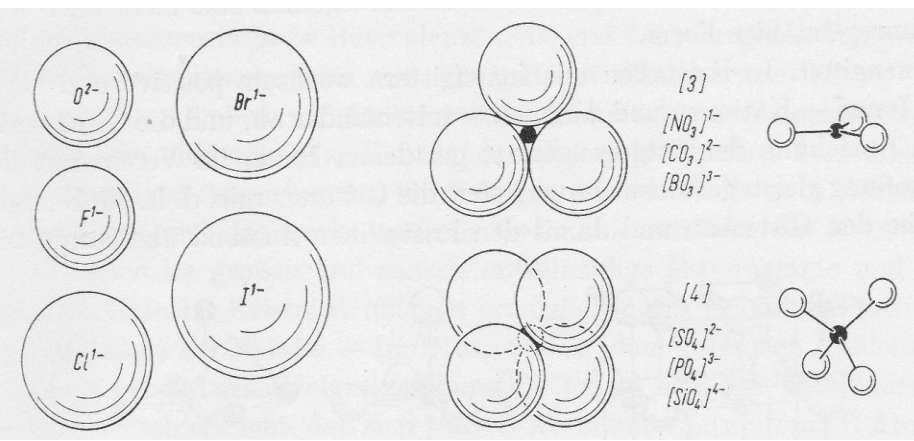


2. Prvky v minerálech

- *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.
- Vzorce minerálů musí být tzv. **elektroneutrální**

forsterit



olivín $(\text{Mg,Fe})_2 [\text{SiO}_4]$ 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

$[\text{SiO}_4]^{-4}$ - aniontová skupina

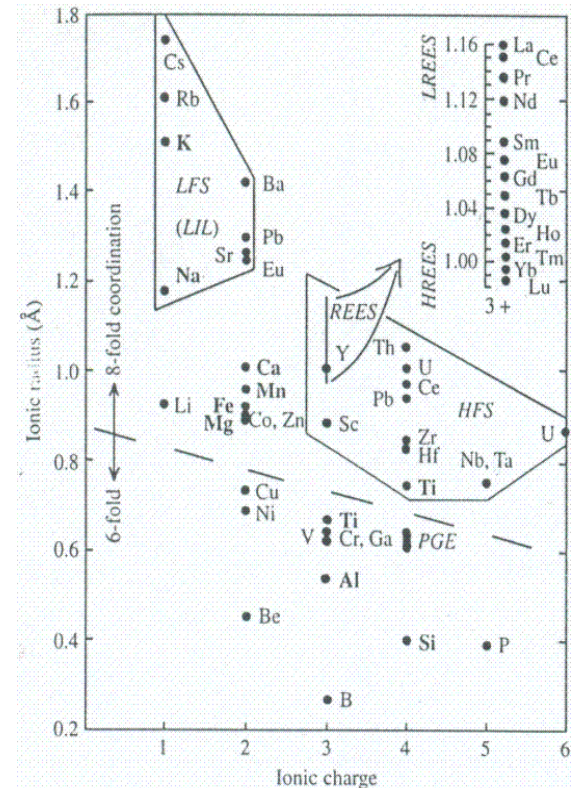
albit



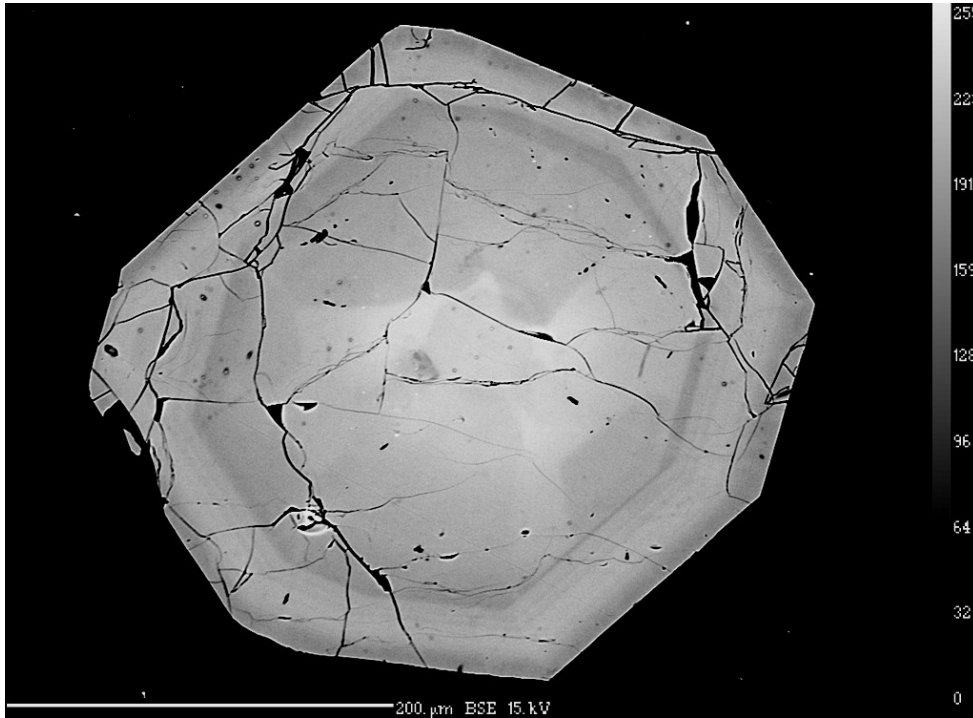
plagioklas $(\text{Na,Ca}) \text{Al} (\text{Si,Al})_3\text{O}_8$

albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

anortit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$



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

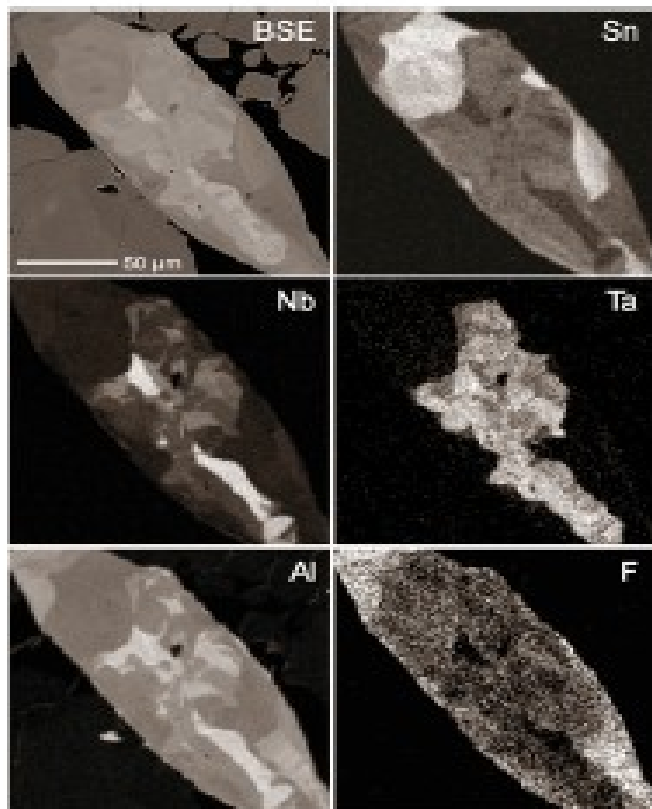


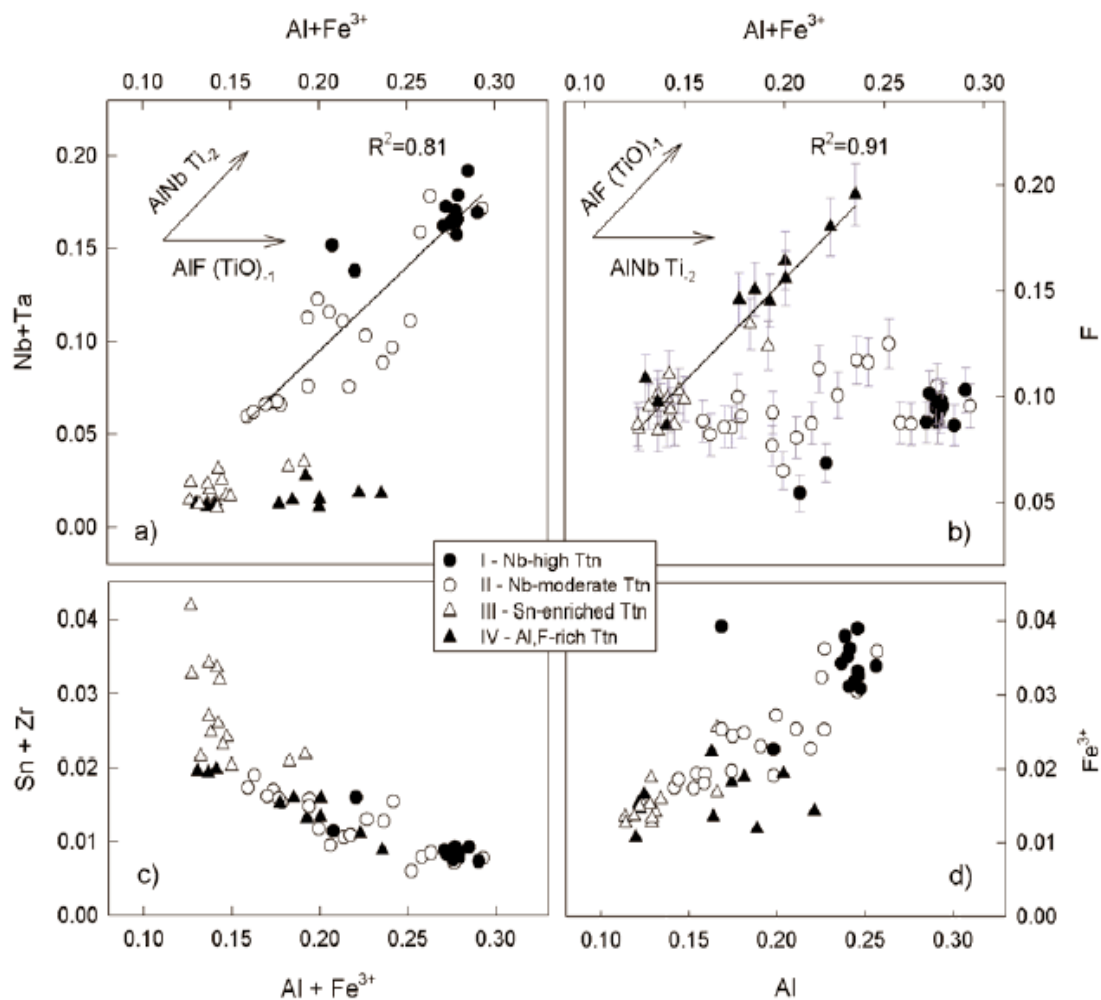
Table 1: Representative chemical analyses of niobian titanite.

Subtype	I	I	III	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	0.05	0.08	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	19.94	24.11	19.93	20.90	22.33	31.35	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	1.85	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	1.45	1.44	1.31	0.63	0.52	0.61	0.81
Al ₂ O ₃	5.19	4.28	6.65	5.77	5.81	3.35	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	30.55
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	0.956	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	0.095	0.087	0.088	0.094	0.087	0.195	0.180

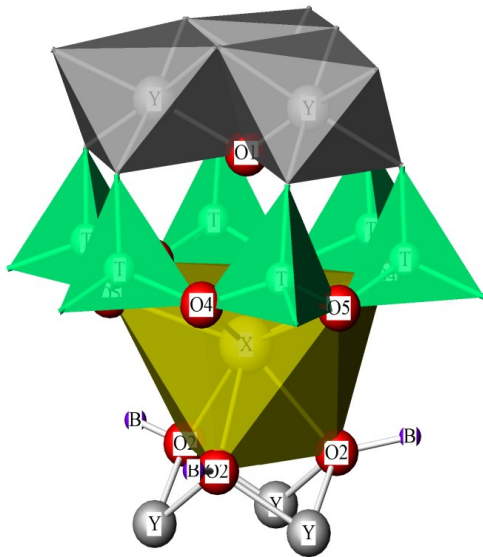
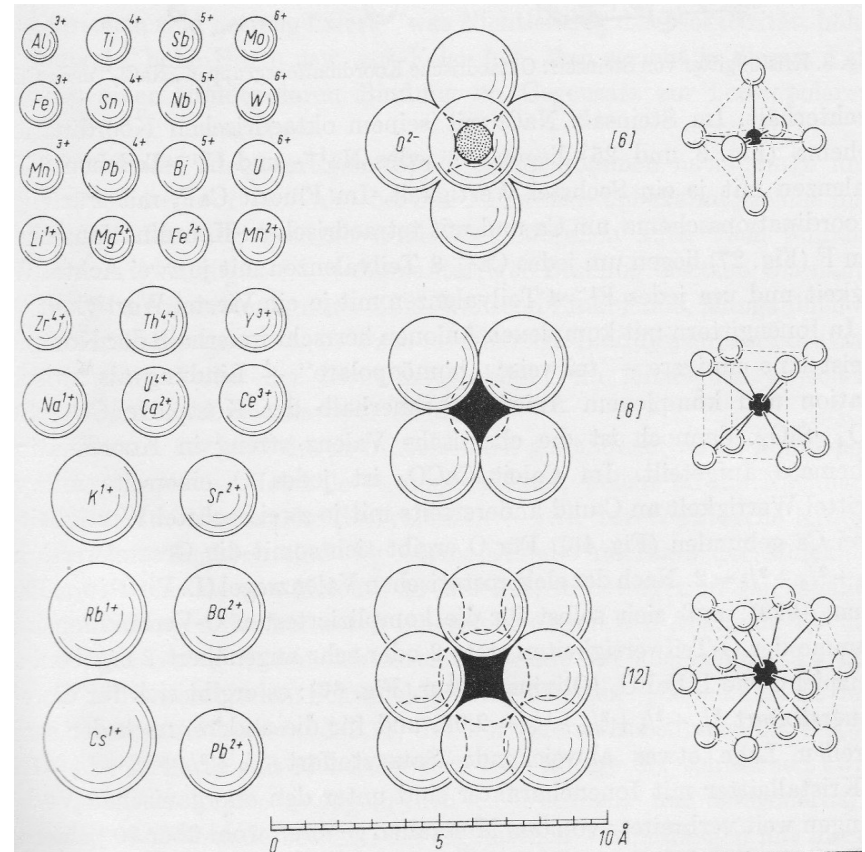
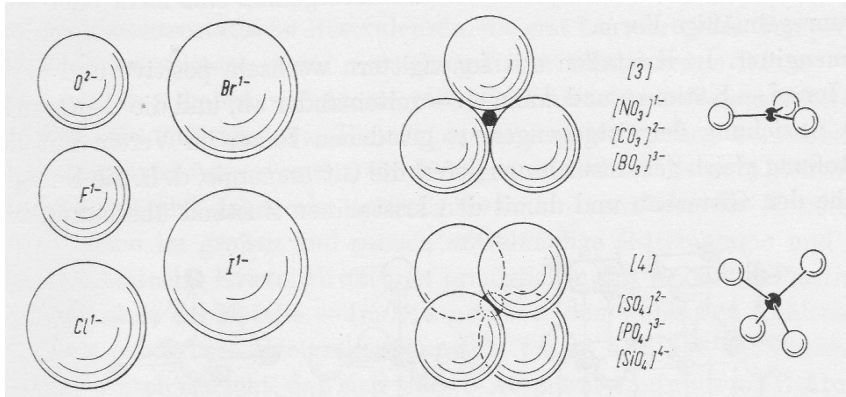
3. Krystalochemický vzorec

Niobem bohatý titanit z Písku
substituice

Figure 4



4. Polyedry ve struktuře



4. Polyedry ve struktuře

Kationty se podle velikosti iontového poloměru liší koordinačním číslem

např. $XII Cs^+$, $VIII Na^+$, $VIII Ca^{2+}$, $VI Mg^{2+}$,

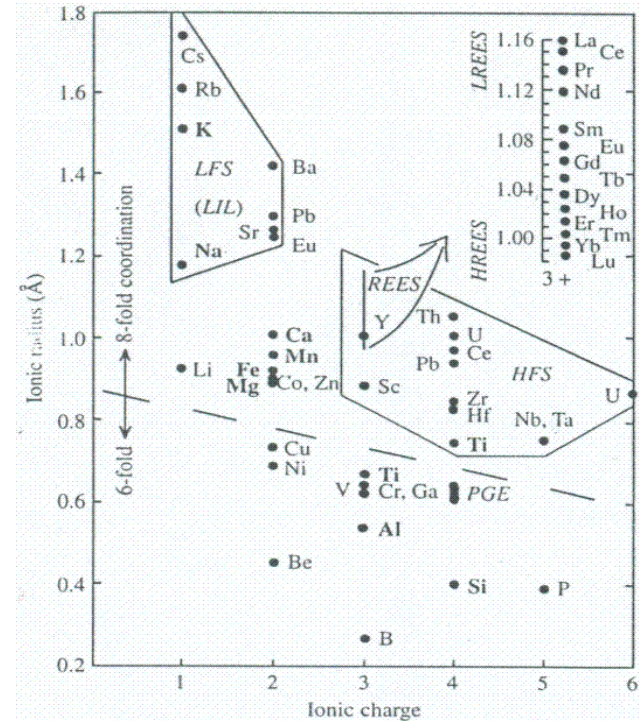
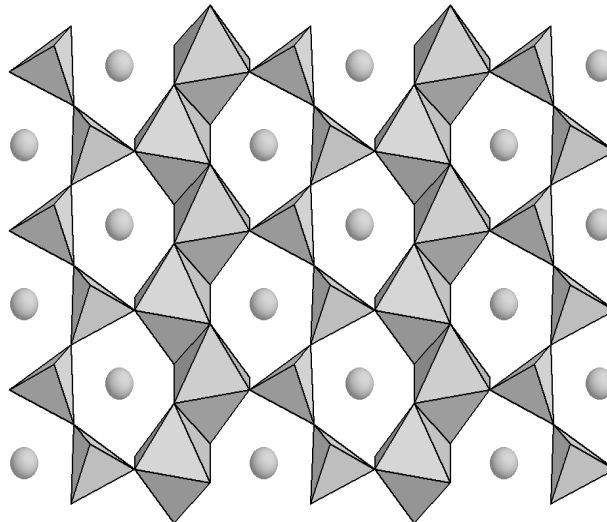
VI nebo $IV Al^{3+}$, $IV Si^{4+}$, $IV P^{5+}$, $III B^{3+}$

Podle toho jsou umístěny ve středu tzv. strukturních polyedrů.

$IV Si^{4+}$ - tetraedr

$VI Mg^{2+}$ - oktaedr

$VIII Ca^{2+}$ - hexaedr



Krystalová struktura pyroxenů



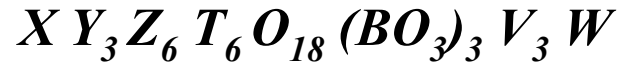
tetraedry $IV = T = Si, Al$

oktaedry $VI = M_1 = Mg, Fe, Mn$

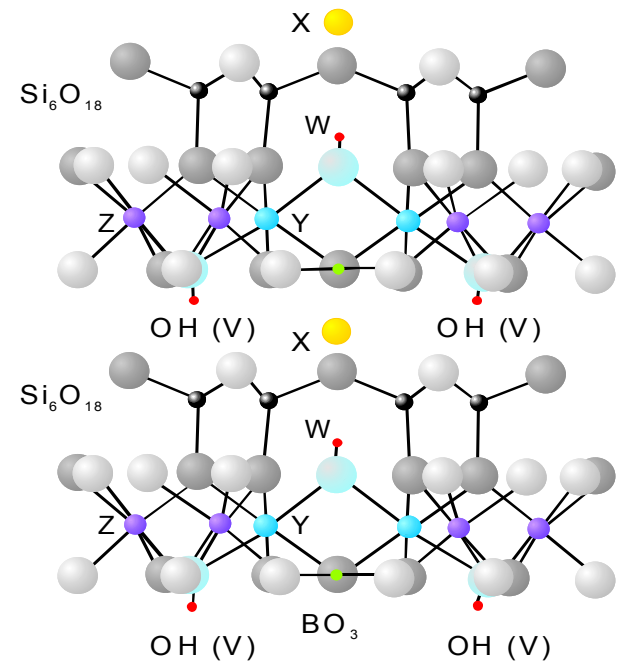
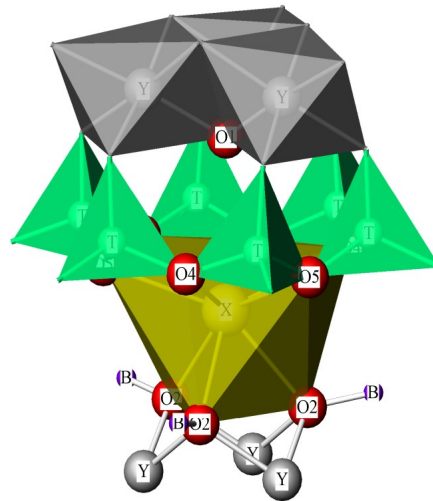
hexaedry $VIII = M_2 = Ca, Na, Li, Mg, Fe$

4. Polyedry ve struktuře

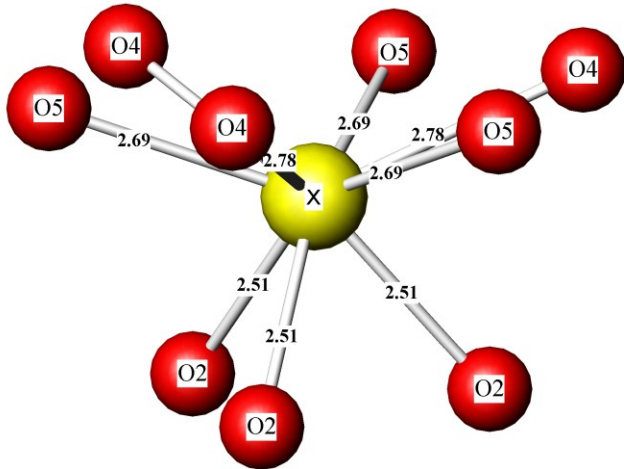
General formula of tourmaline



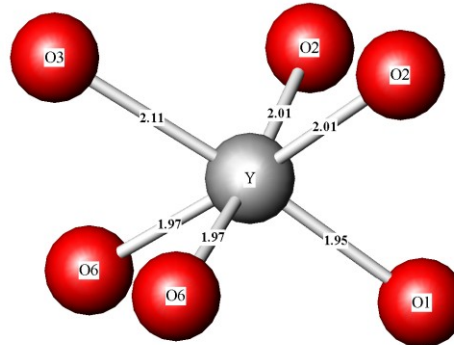
$X =$	Na, □	$X-O = 2.51-2.78 \text{ \AA}$
$Y =$	Mg, Fe^{2+} , Li, Al, Fe^{3+}	$Y-O = 1.95-2.11 \text{ \AA}$
$Z =$	Al, Mg, Fe^{3+}	$Z-O = 1.90-2.00 \text{ \AA}$
$T =$	Si	$T-O = 1.60-1.64 \text{ \AA}$
$B =$	B	$B-O = 1.37 \text{ \AA}$
$V =$	OH, O	
$W =$	OH, F, O	



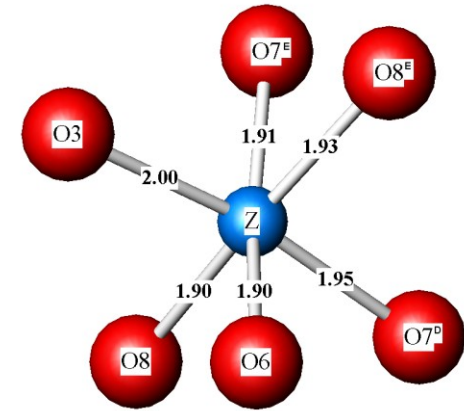
4. Polyedry ve struktuře



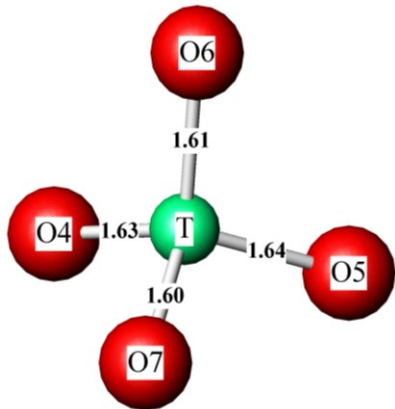
Pozice X



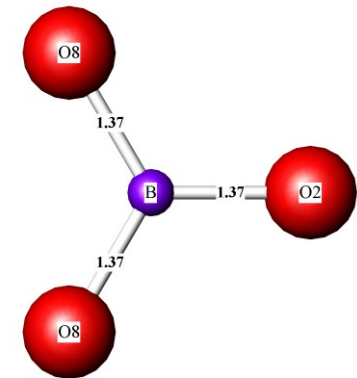
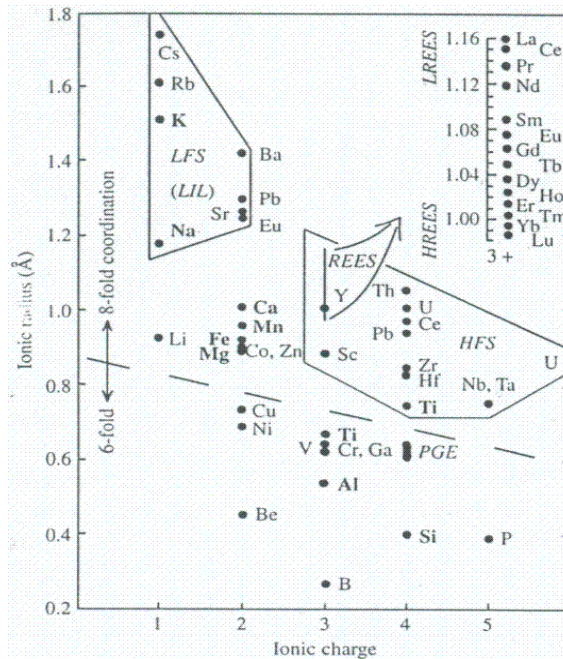
Pozice Y



Pozice Z

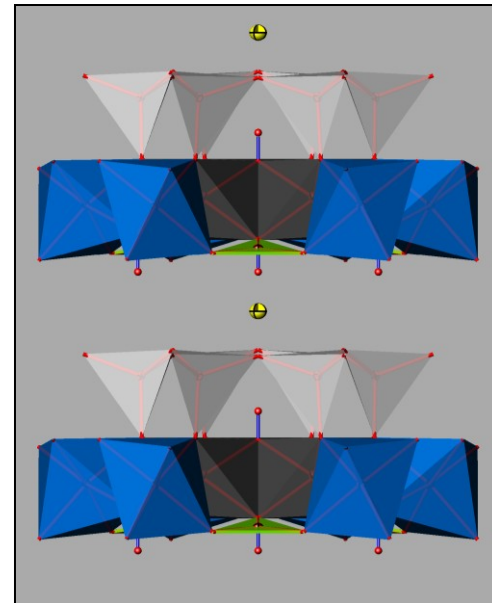
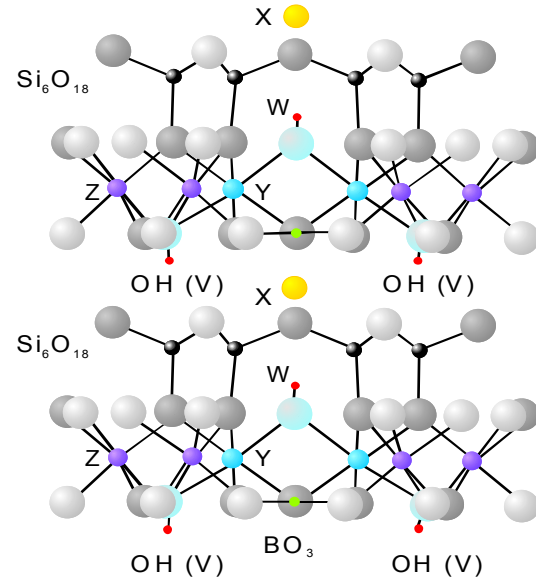
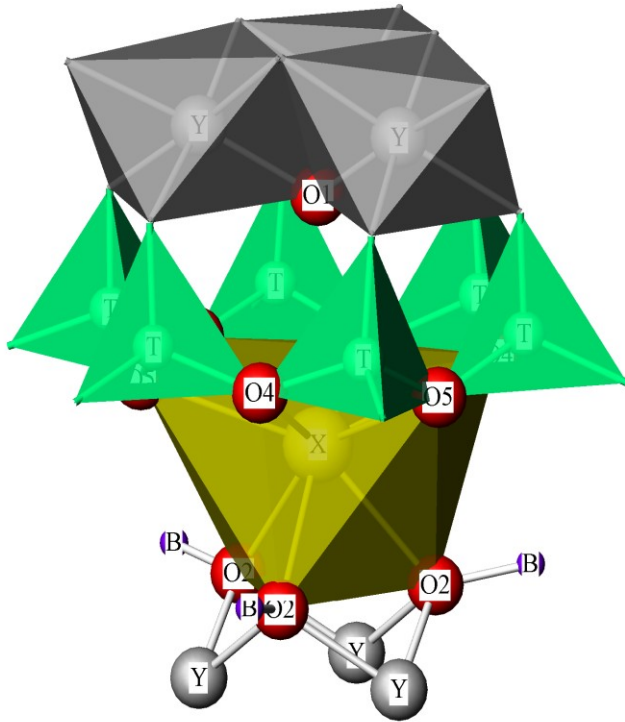


Pozice T



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

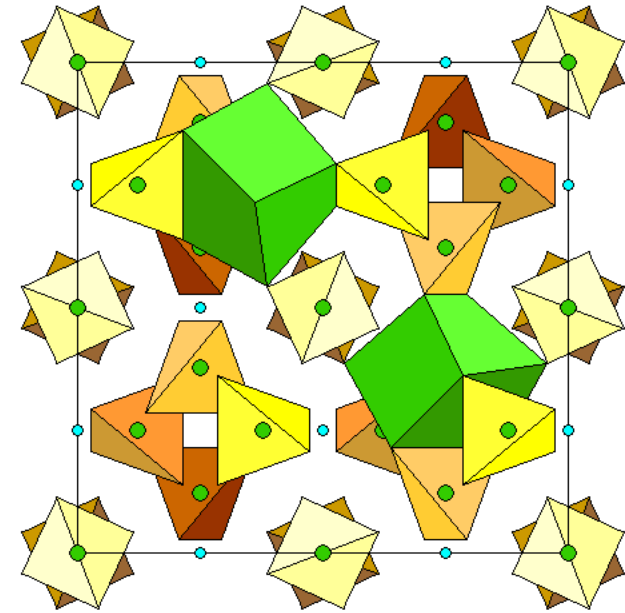
Obecný vzorec $A_3B_2(TO_4)_3$

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

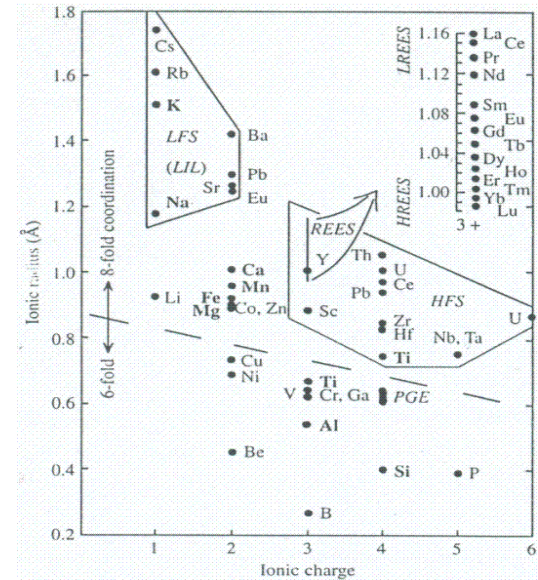
B = oktaedry = VI = Al, Fe³⁺

T = tetraedry = IV = Si

		a_0 (Å)
Pyrop	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	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

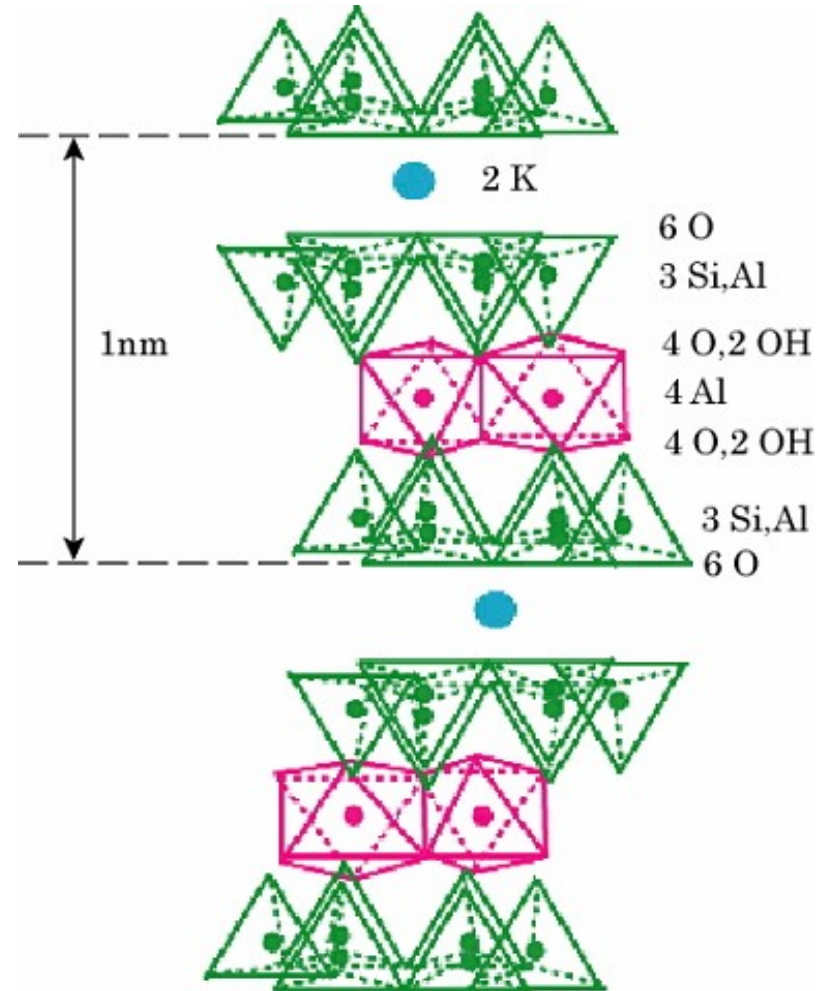
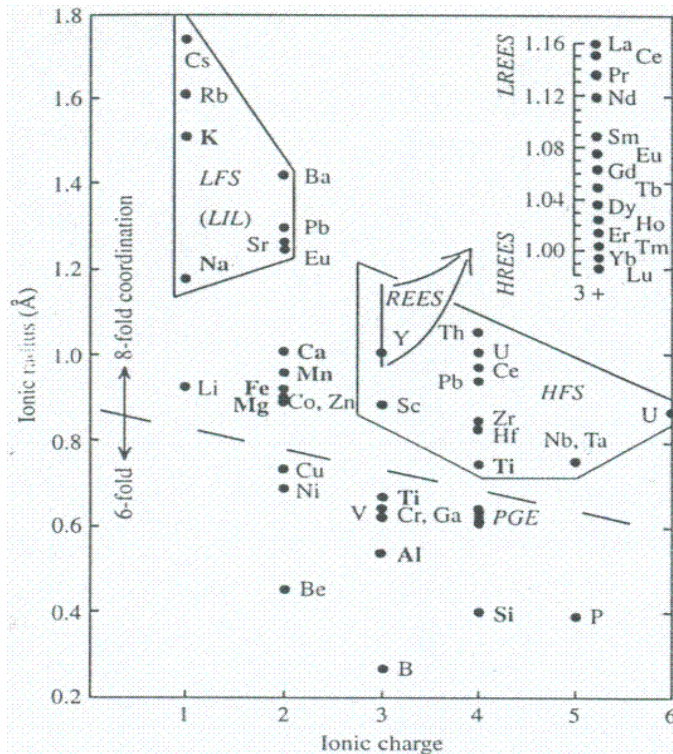
Slídy

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

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

M = oktaedry = VI = Fe²⁺, Mg, Al, Fe³⁺, Li

T = tetraedry = IV = Si, Al



5. Substitute

V jednotlivých polyedrech často dochází k nahrazování = substituci jednoho atomu jiným v případech, že velikost jednotlivých kationtů (méně často aniontů) je blízká, důležitá je i valence jednotlivých atomů.

Jednoduché – homovalentní substitute:

Příklady:

Olivíny $(\text{Mg,Fe})_2 \text{SiO}_4$

forsterit Mg_2SiO_4

fayalit Fe_2SiO_4

substitute **Fe - Mg**

Karbonáty s obecným vzorcem M^{2+}CO_3

M = Co, Zn, Mg, Fe, Mn, **Ca**, Sr, Pb, Ba

Kalcitová skupina - Co, Zn, Mg, Fe, Mn, **Ca**

substitute **Co - Zn - Mg - Fe - Mn - Ca**

Aragonitová skupina - Ca, Sr, Pb, Ba

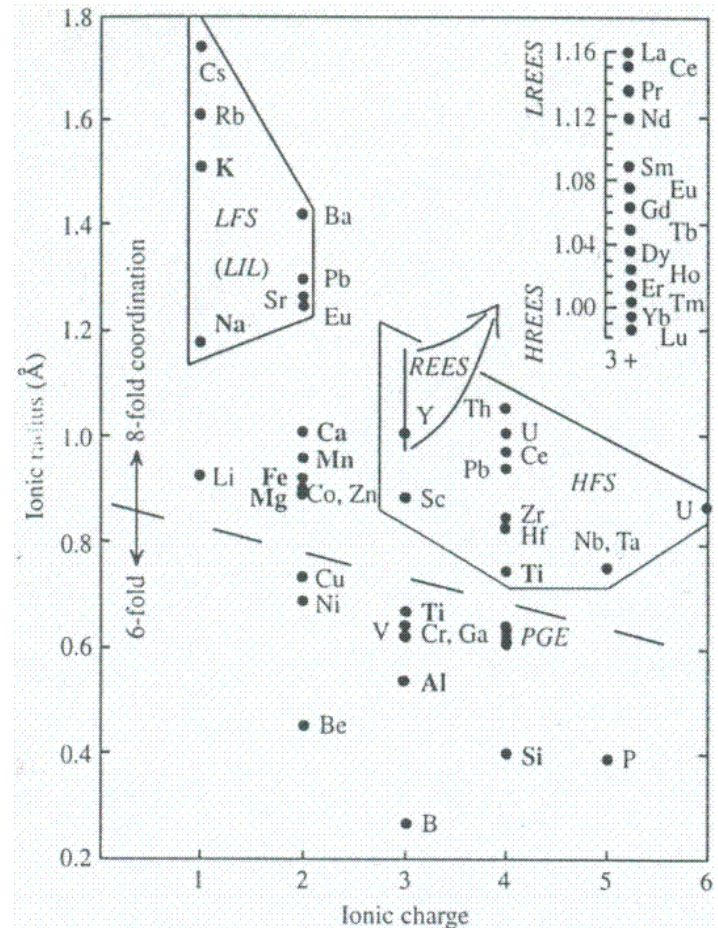
substitute **Ca - Sr - Pb - Ba**

Granáty $\text{A}_3 \text{B}_2 \text{Si}_3\text{O}_{12}$

Grossular $\text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_3\text{O}_{12}$

Andradit $\text{Ca}_3 \text{Fe}_2 \text{Si}_3\text{O}_{12}$

substitute **Al - Fe³⁺**



5. Substitute

Složité - heterovalentní substitute:

Příklady:

Plagioklasy (Na,Ca) Al (Si,Al)₃O₈

albit NaAlSi₃O₈

anortit CaAl₂Si₂O₈

substitute NaSi – CaAl 1+4 = 2+3

Pyroxeny M₂M₁T₂O₆

diopsid CaMgSi₂O₆

jadeit NaAlSi₂O₆

substitute NaAl – CaMg 1+3 = 2+2

Amfiboly

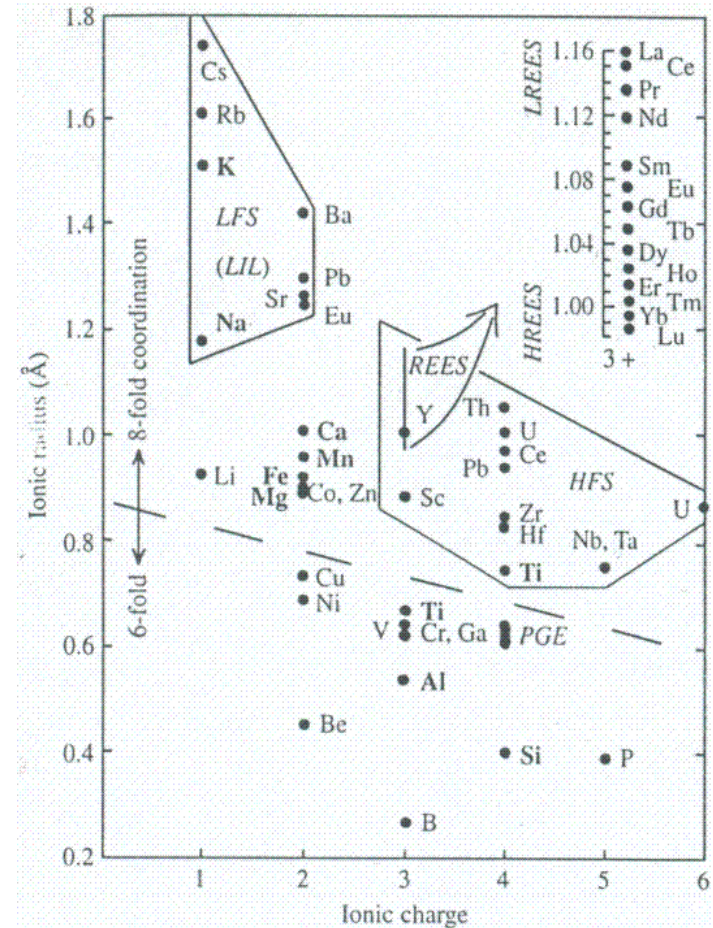
tremolit □ Ca₂Mg₅Si₈O₂₂ (OH)₂

edenit NaCa₂Mg₅Si₇AlO₂₂ (OH)₂

substitute □ Si – NaAl 0+4 = 1+3

Substitute může zahrnovat i prázdné místo ve struktuře = vakance

Substitute 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

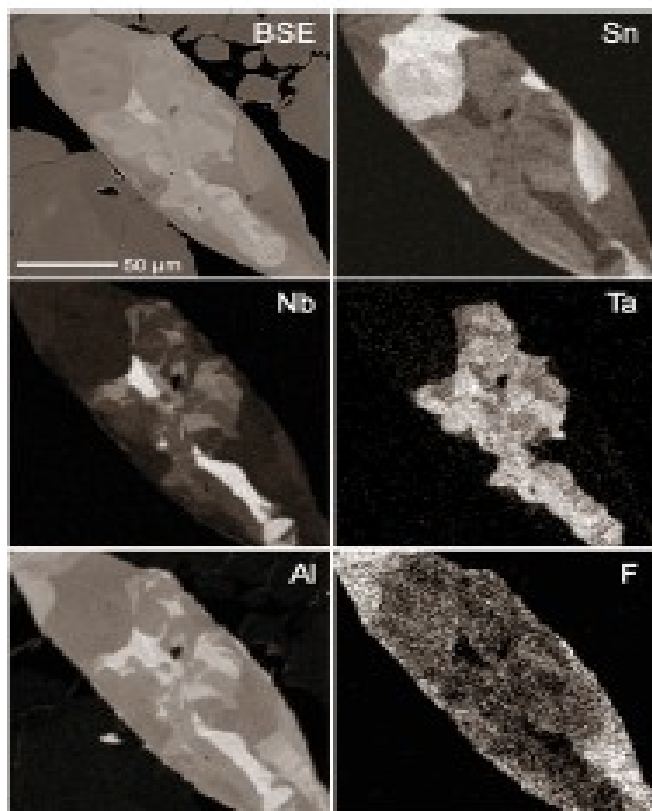


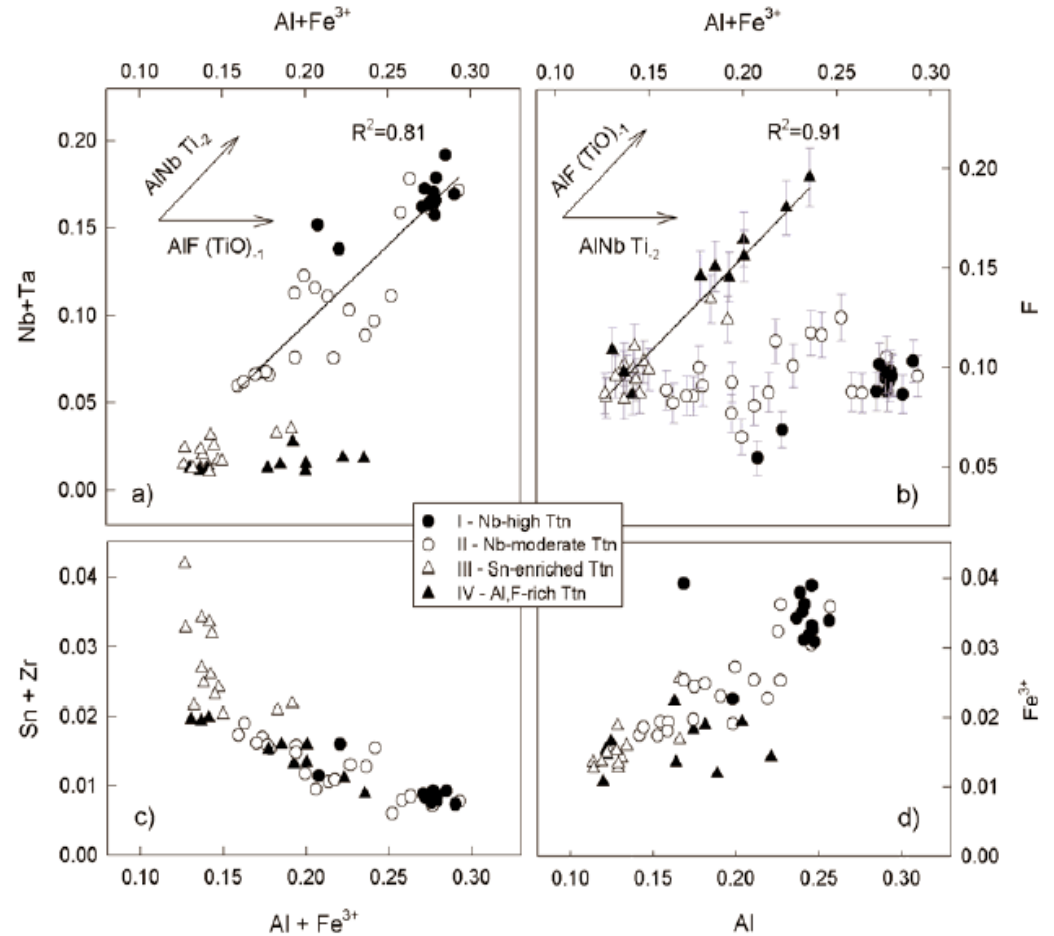
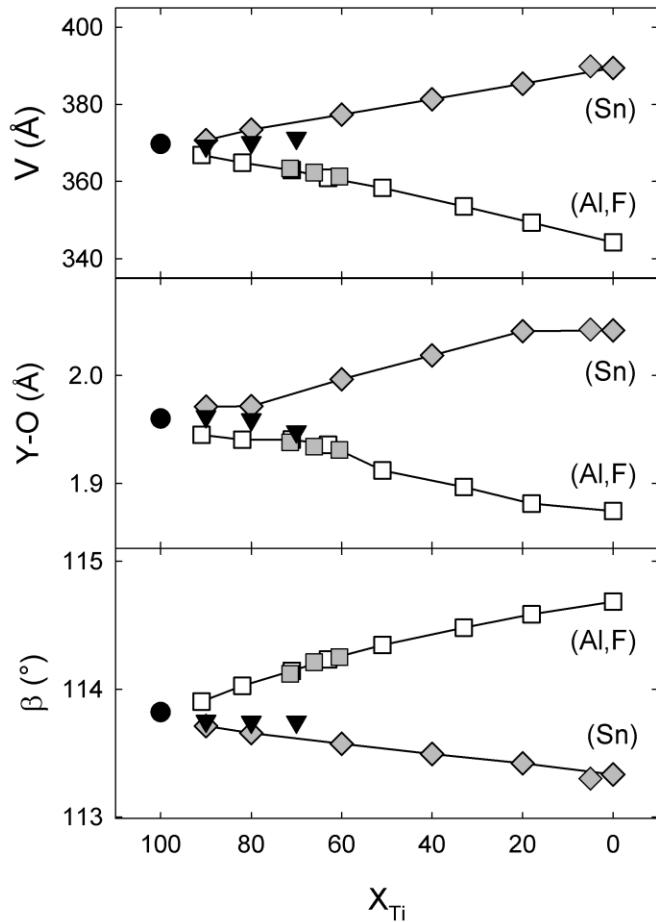
Table 1: Representative chemical analyses of niobian titanite.

Subtype	I	I	III	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	0.05	0.08	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	19.94	24.11	19.93	20.90	22.33	31.35	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	1.85	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	1.45	1.44	1.31	0.63	0.52	0.61	0.81
Al ₂ O ₃	5.19	4.28	6.65	5.77	5.81	3.35	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	30.55
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	0.956	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	0.095	0.087	0.088	0.094	0.087	0.195	0.180

5. Substitute

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

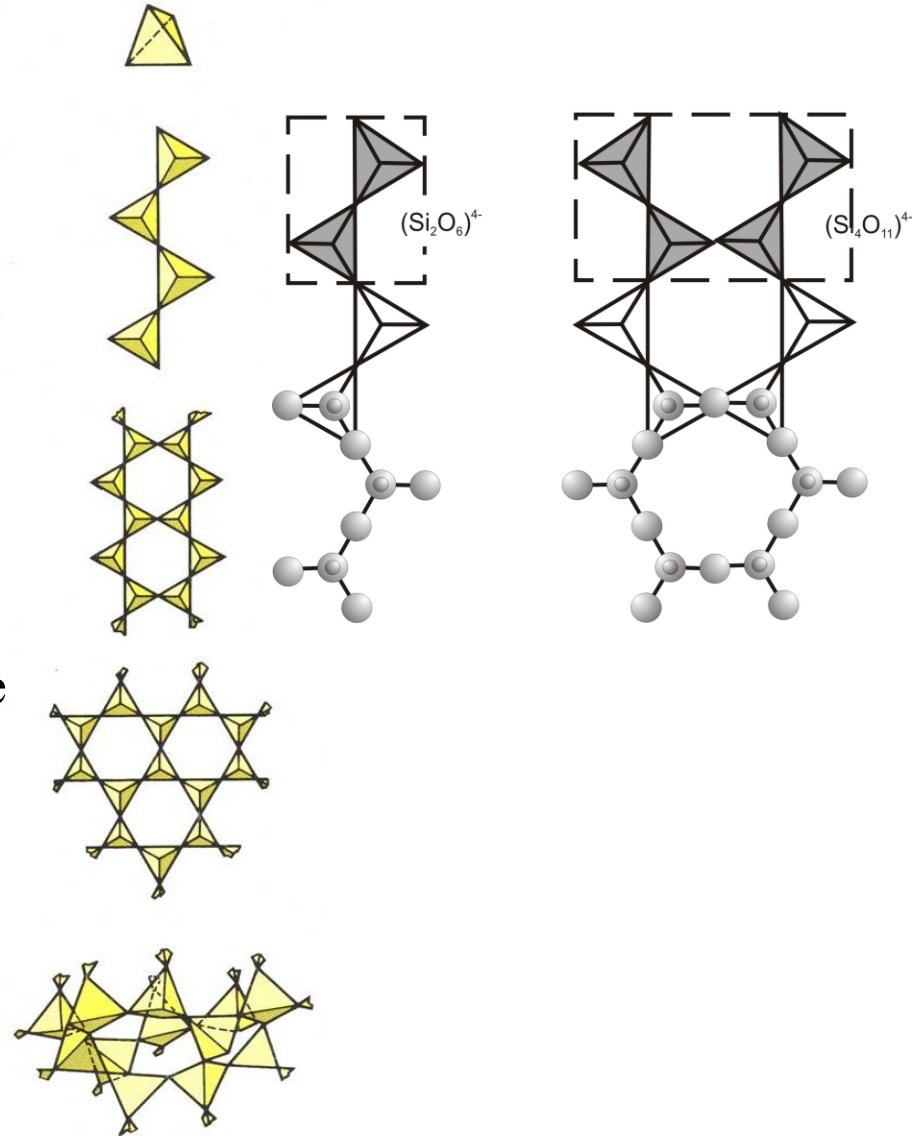
Fylosilikáty - tetraedry propojené v ploše

– 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.