

# Systematická mineralogie

**Prof. RNDr. Milan Novák, CSc.**

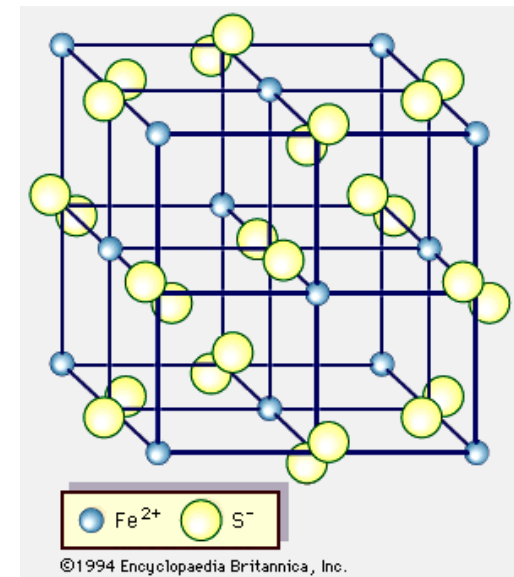
## **Základy krystalové chemie**

### **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

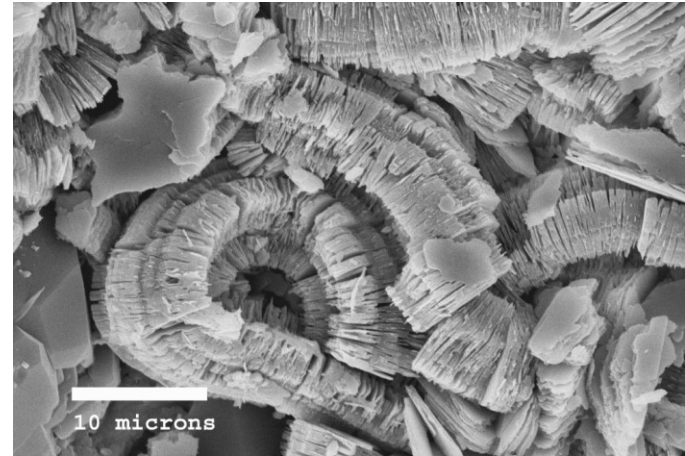


akvamarín

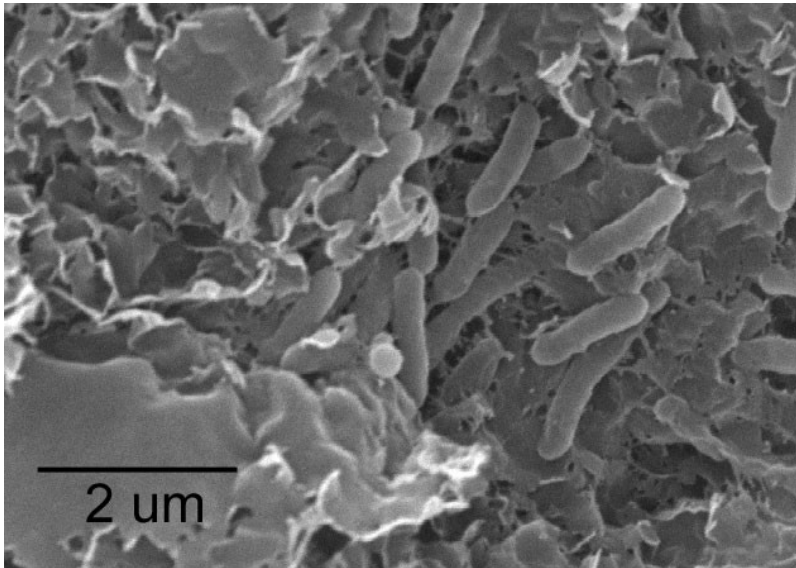


rhodonit

# 1. Co je minerál?



**kaolinit**

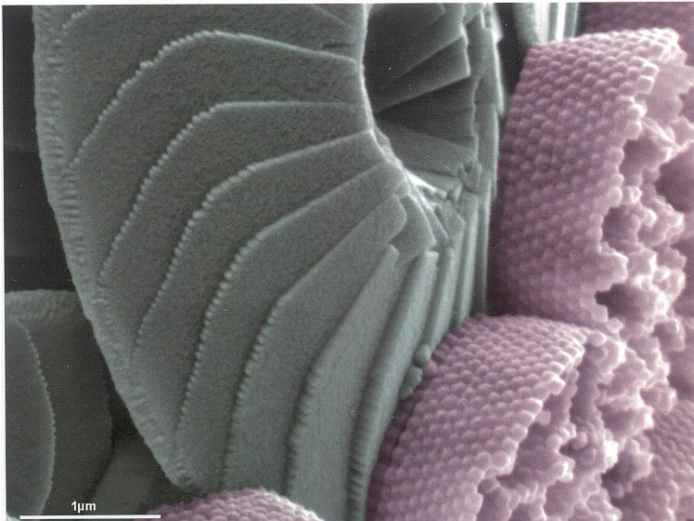


**nontronit s bakteriemi**

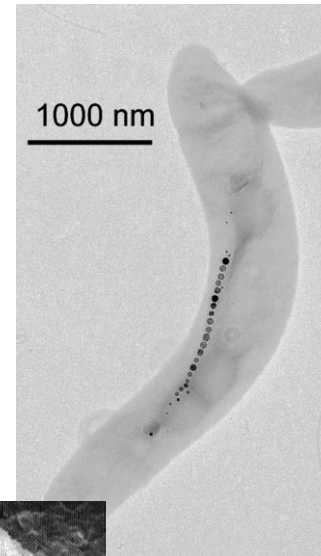


**schwertmanit**

# 1. Co je minerál?



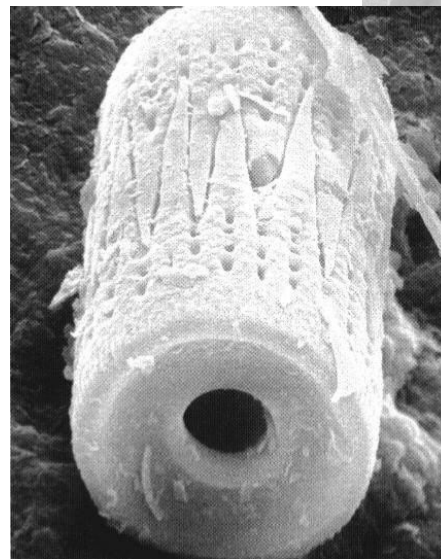
kalcit



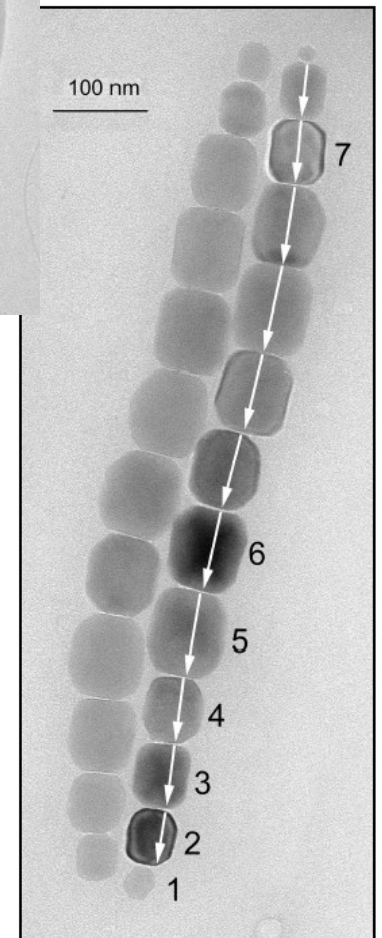
magnetit  
v bakterii



apatit



opál



# 1. Mineralogický systém

- **Důležité horninotvorné minerály**

**Pyroxeny**

**Amfiboly**

**Slídy**

**Zeolity**

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

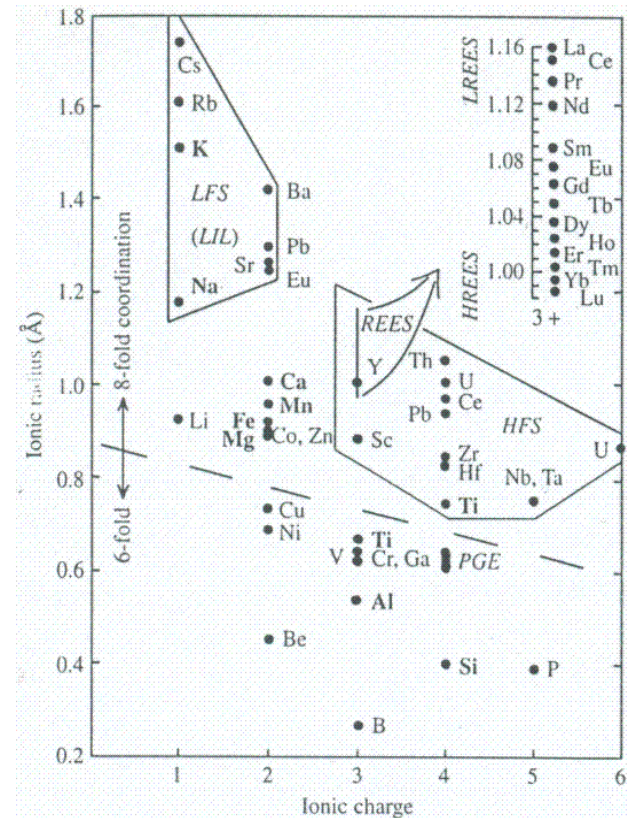
## 2. Prvky v minerálech

- 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<sup>+</sup>, IX Na<sup>+</sup>, VIII Ca<sup>2+</sup>, VI Mg<sup>2+</sup>, VI nebo IV Al<sup>3+</sup>, IV Si<sup>4+</sup>, IV P<sup>5+</sup>, III B<sup>3+</sup>

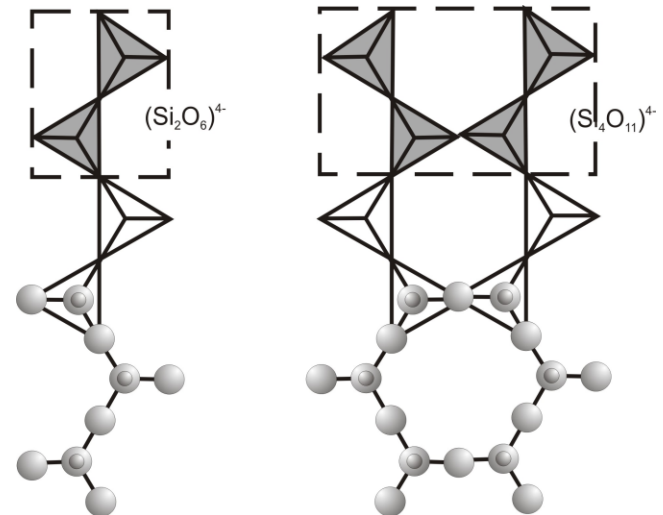
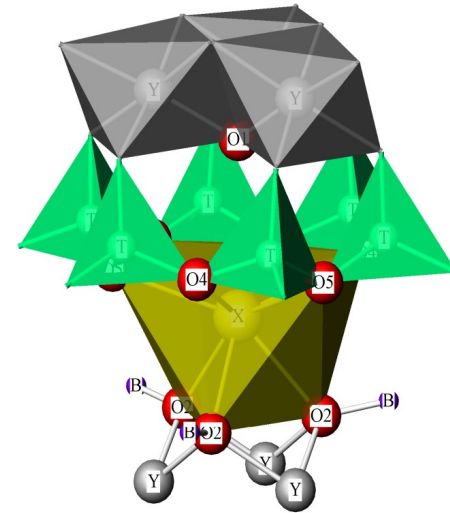
**Koordinační číslo** je počet atomů (aniontů, většinou kyslíků), které obklopují kation ve struktuře a jsou ve vrcholech tzv. polyedrů

- kationy s malým rozměrem a vysokou valencí (např. S<sup>6+</sup>, P<sup>5+</sup>, Si<sup>4+</sup>, C<sup>4+</sup>, B<sup>3+</sup>),
- kationy s velkým rozměrem a nízkou valencí (např. Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>).



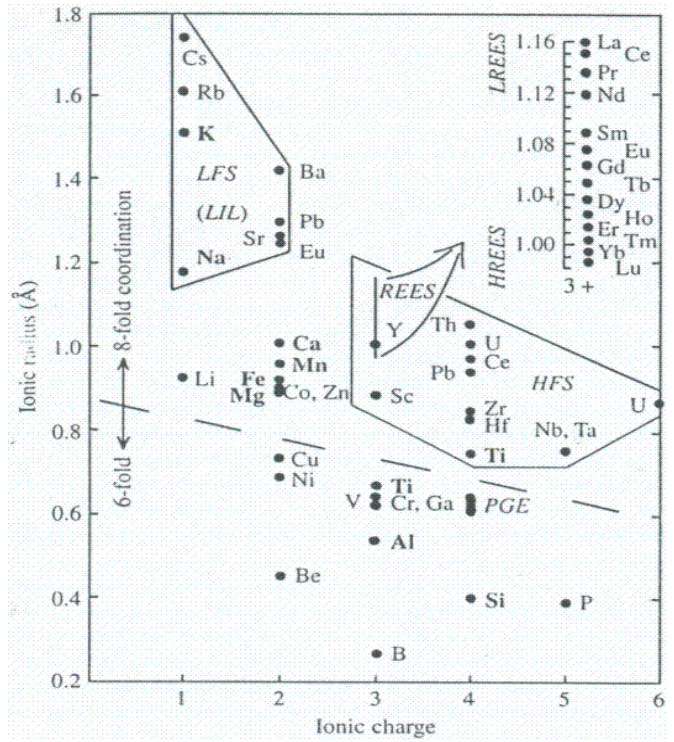
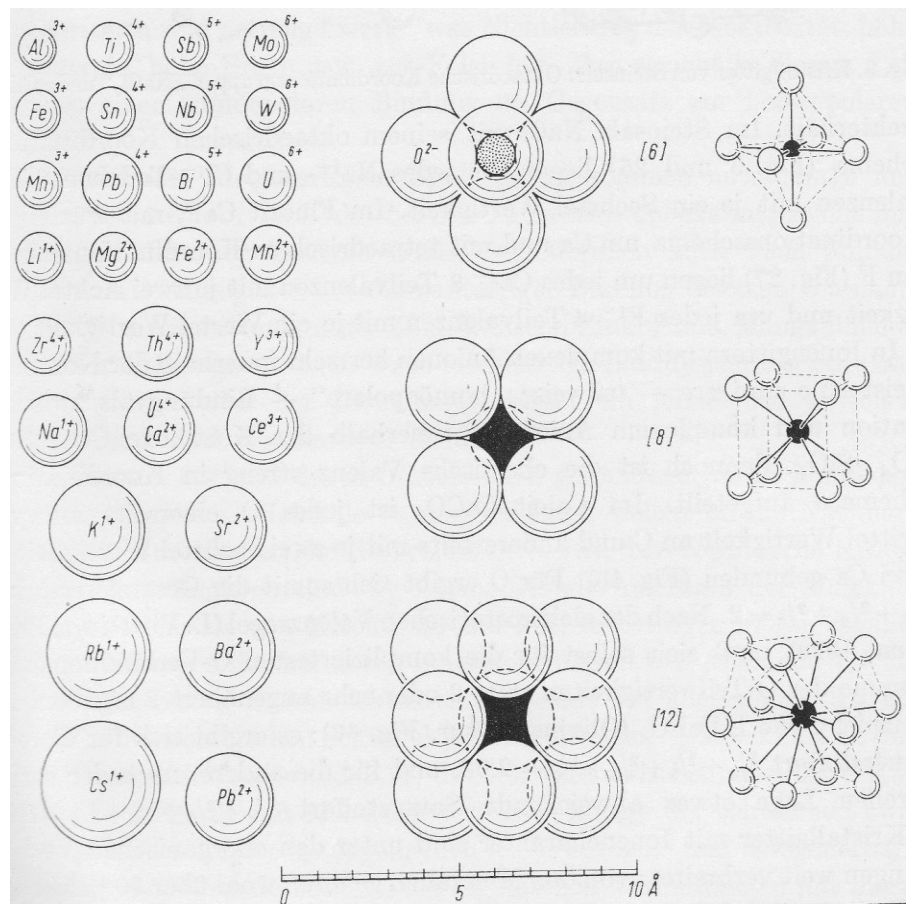
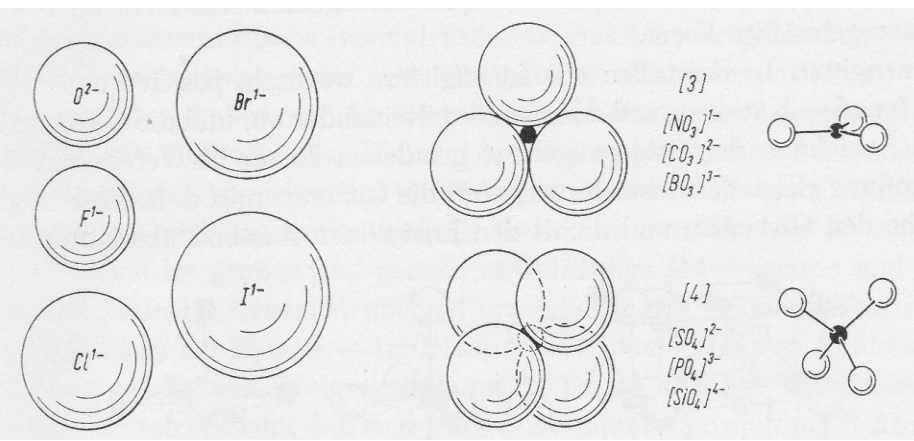
## 2. Prvky v minerálech

- *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                       $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

fayalit                       $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$

$(\text{Fe, Mg})$  – jeden prvek je zastupován dalšími prvky –

pořadí určuje klesající množství kationtu

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

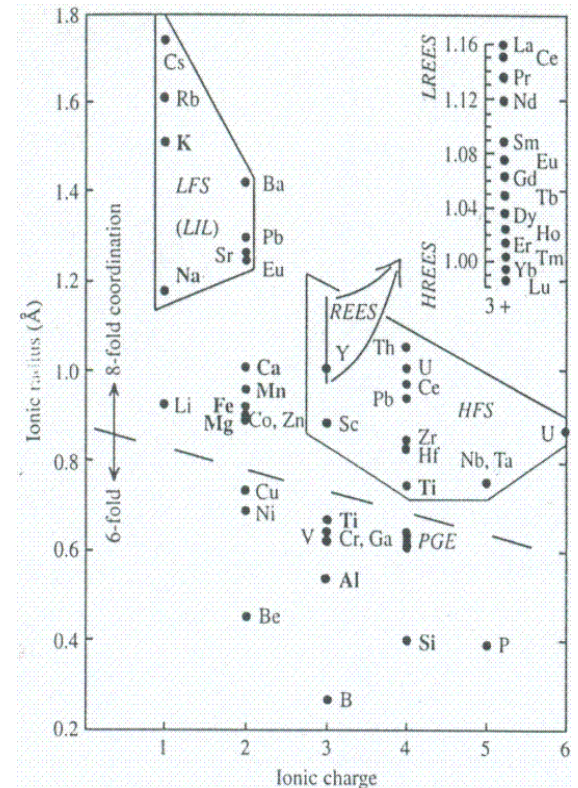
## albit



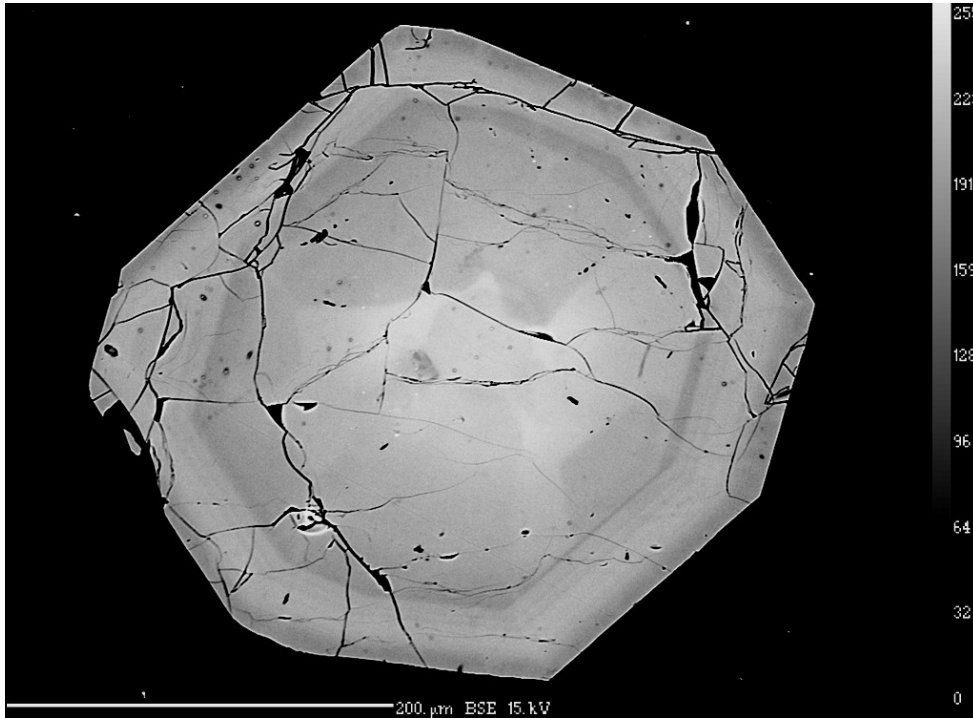
plagioklas                       $(\text{Na,Ca}) \text{Al} (\text{Si,Al})_3\text{O}_8$

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

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



# 3. Krystalochemický vzorec



**Granát, brněnský masív**

	<b>1</b>	<b>2</b>
SiO <sub>2</sub>	35.06	36.10
TiO <sub>2</sub>	0.46	0.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.80	18.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.48	5.30
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.82	0.34
Yb <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O	0.08	0.08
Tot.	99.57	100.48
Si <sup>4+</sup>	2.930	2.956
Ti <sup>4+</sup>	0.029	0.017
Al <sup>3+</sup>	1.654	1.796
Fe <sup>3+</sup>	0.345	0.251
Y <sup>3+</sup>	0.081	0.015
Yb <sup>3+</sup>	0.016	0.002
Fe <sup>2+</sup>	0.832	1.018
Mn <sup>2+</sup>	1.362	1.369
Mg <sup>2+</sup>	0.038	0.039
Ca <sup>2+</sup>	0.690	0.523
Na <sup>+</sup>	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

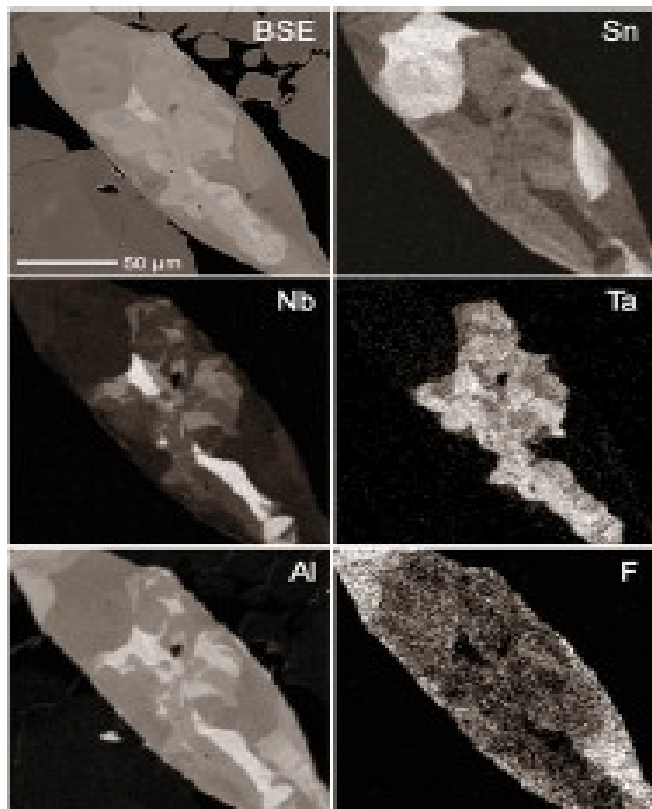


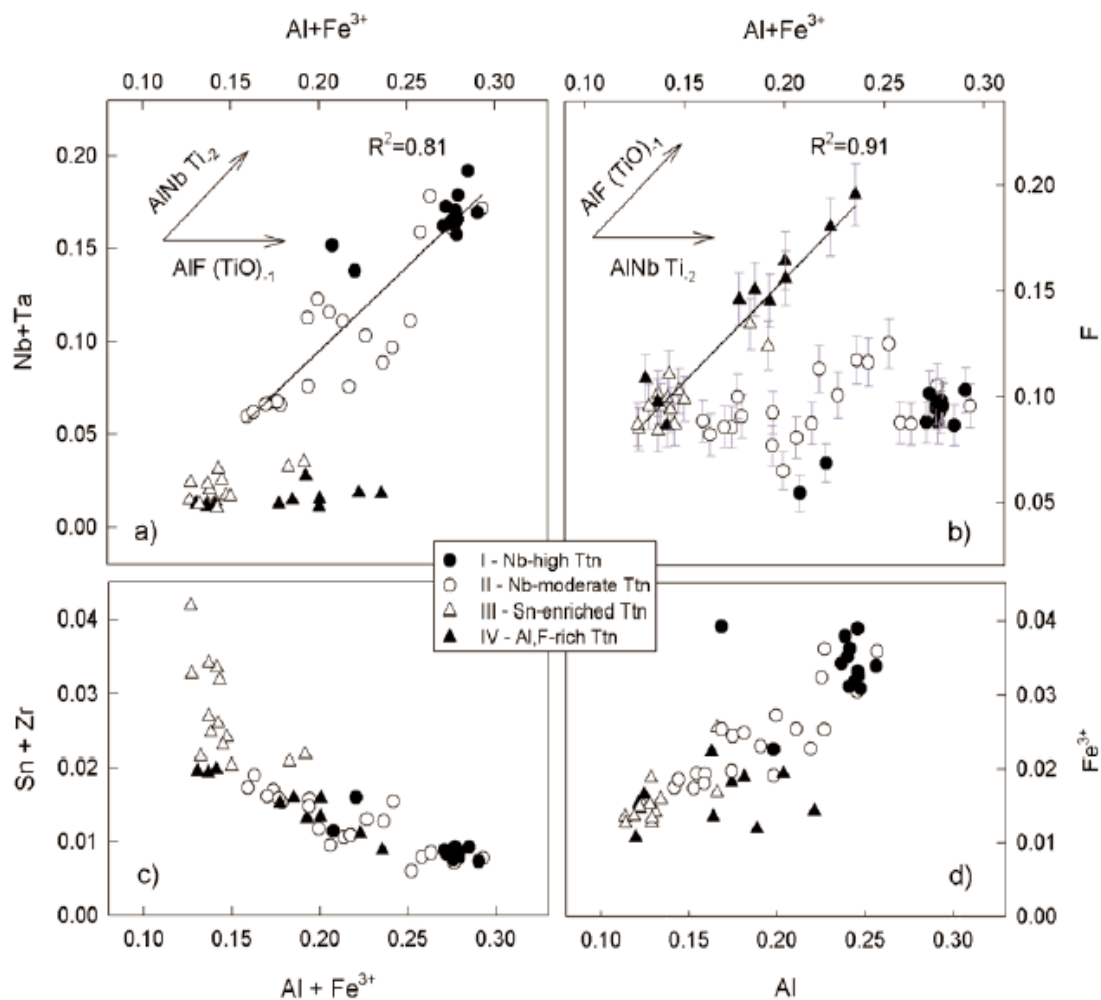
Table 1: Representative chemical analyses of niobian titanite.

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 <sub>2</sub> O	0.05	0.04	0.05	0.08	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	19.94	24.11	19.93	20.90	22.33	31.35	33.35	29.87	30.13
WO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.36	3.60	3.41	4.07	2.05	0.47	0.16	0.22	0.17
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10.56	7.87	9.53	9.37	9.44	1.85	0.90	1.14	1.17
SnO <sub>2</sub>	0.64	0.82	0.57	0.55	0.50	2.10	3.05	0.58	0.71
ZrO <sub>2</sub>	0.04	0.03	0.02	0.07	0.08	0.32	0.17	0.11	0.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54	1.55	1.45	1.44	1.31	0.63	0.52	0.61	0.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sup>2+</sup>	0.994	0.995	0.992	0.990	0.992	0.998	0.999	0.999	1.000
Mg <sup>2+</sup>	0.003	0.001	0.004	0.005	0.005	0.000	0.001	0.001	0.000
Na <sup>+</sup>	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 <sup>4+</sup>	0.506	0.605	0.491	0.524	0.553	0.760	0.807	0.704	0.723
W <sup>6+</sup>	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta <sup>5+</sup>	0.031	0.033	0.030	0.037	0.018	0.004	0.001	0.002	0.001
Nb <sup>5+</sup>	0.161	0.119	0.141	0.141	0.140	0.027	0.013	0.016	0.017
Sn <sup>4+</sup>	0.009	0.011	0.007	0.007	0.007	0.027	0.039	0.007	0.009
Zr <sup>4+</sup>	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.005	0.003	0.002	0.002
Fe <sup>3+</sup>	0.039	0.039	0.036	0.036	0.032	0.015	0.013	0.014	0.019
Al <sup>3+</sup>	0.246	0.168	0.257	0.227	0.225	0.128	0.114	0.221	0.204
Mn <sup>2+</sup>	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 <sup>4+</sup>	0.975	0.974	0.976	0.971	0.967	0.970	0.974	0.964	0.974
O <sup>2-</sup>	4.780	4.754	4.644	4.697	4.684	4.634	4.743	4.512	4.594
F <sup>-</sup>	0.086	0.054	0.095	0.087	0.088	0.094	0.087	0.195	0.180

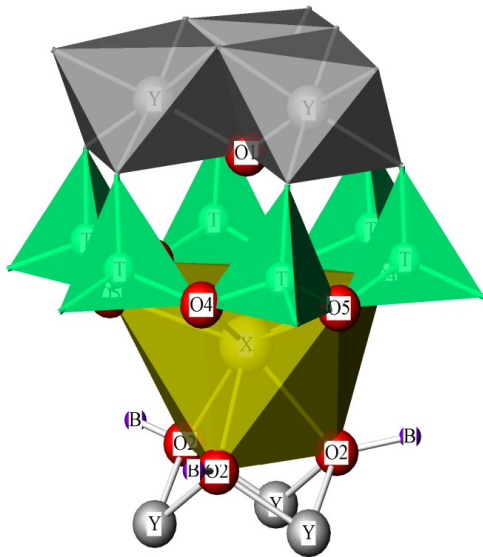
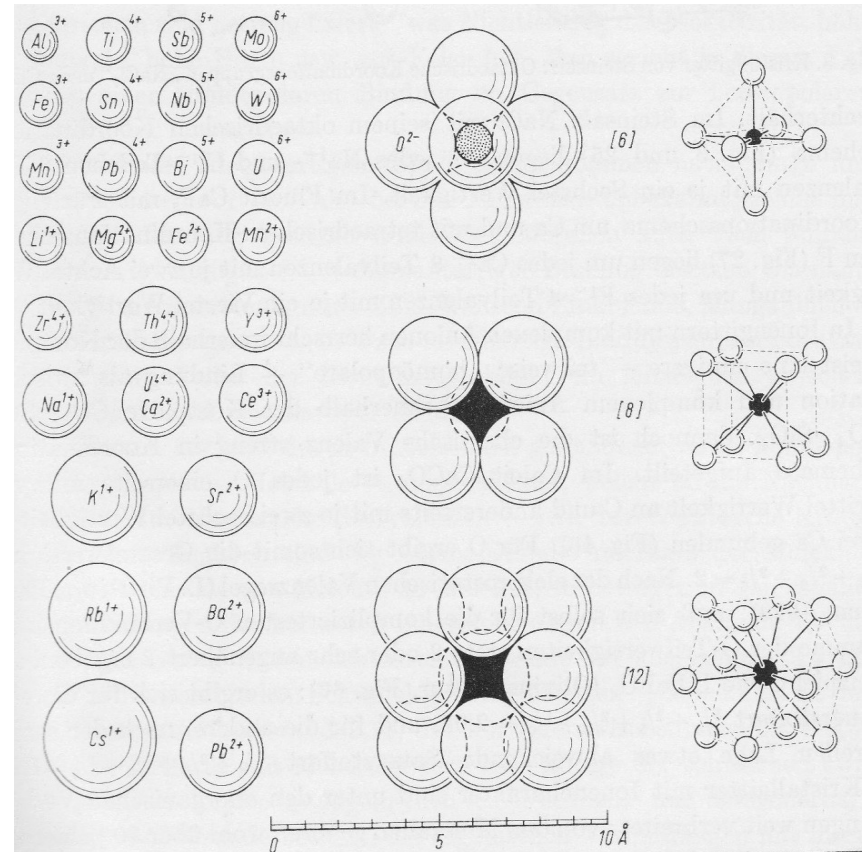
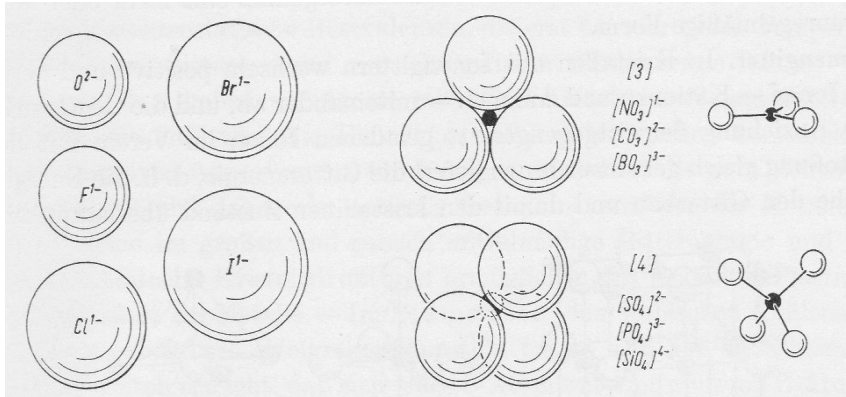
# 3. Krystalochemický vzorec

Niobem bohatý titanit z Písku  
substituace

Figure 4



# 4. Polyedry ve struktuře



# 4. Polyedry ve struktuře

Kationty se podle velikosti iontového poloměru liší koordinačním číslem

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

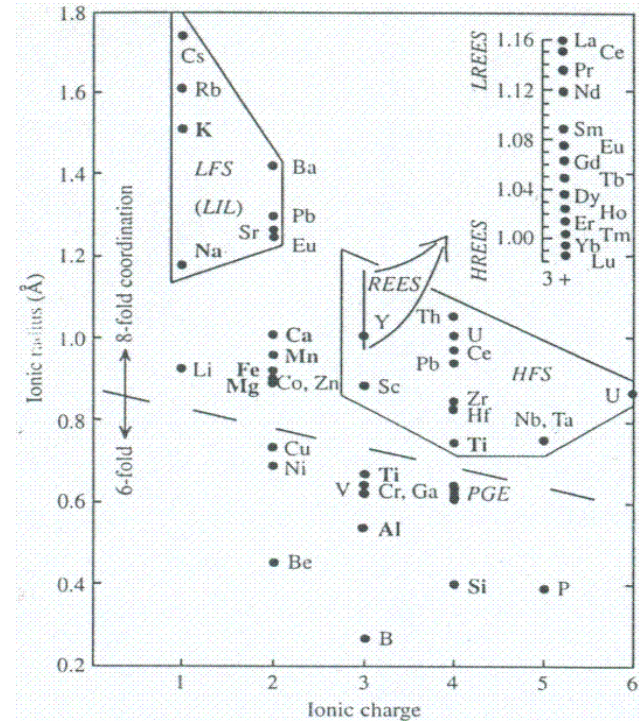
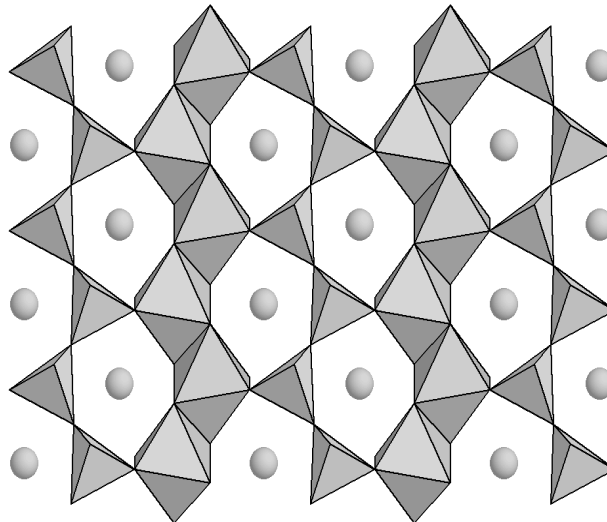
$VI$  nebo  $IV Al^{3+}$ ,  $IV Si^{4+}$ ,  $IV P^{5+}$ ,  $III B^{3+}$

Podle toho jsou umístěny ve středu tzv. strukturních polyedrů.

$IV Si^{4+}$  - tetraedr

$VI Mg^{2+}$  - oktaedr

$VIII Ca^{2+}$  - hexaedr



Krystalová struktura pyroxenů



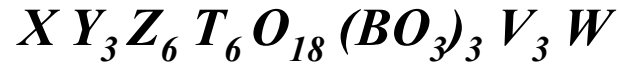
tetraedry  $IV = T = Si, Al$

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

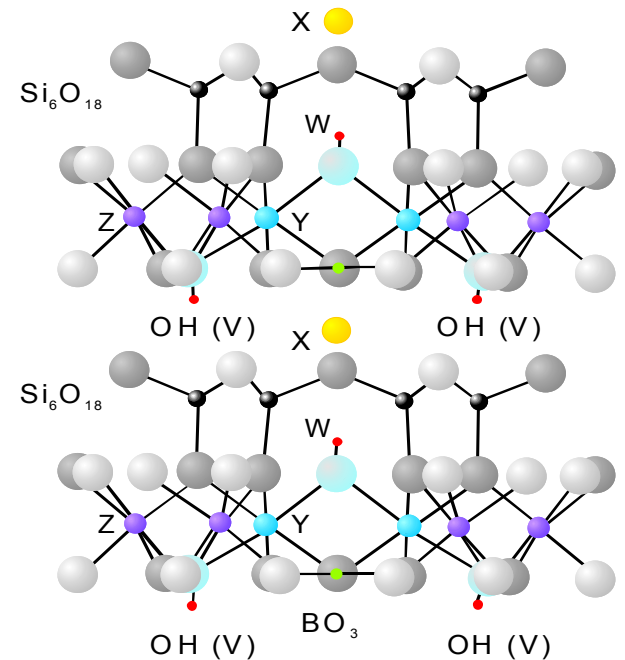
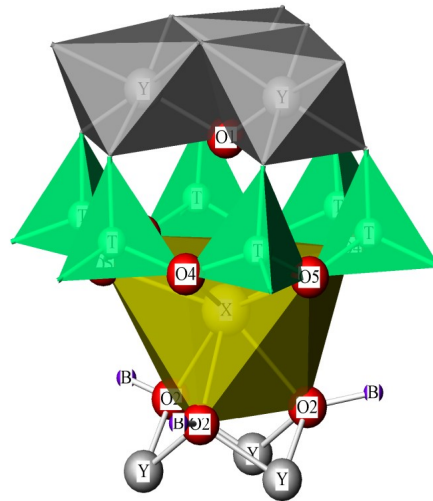
hexaedry  $VIII = M_2 = Ca, Na, Li, Mg, Fe$

# 4. Polyedry ve struktuře

General formula of tourmaline

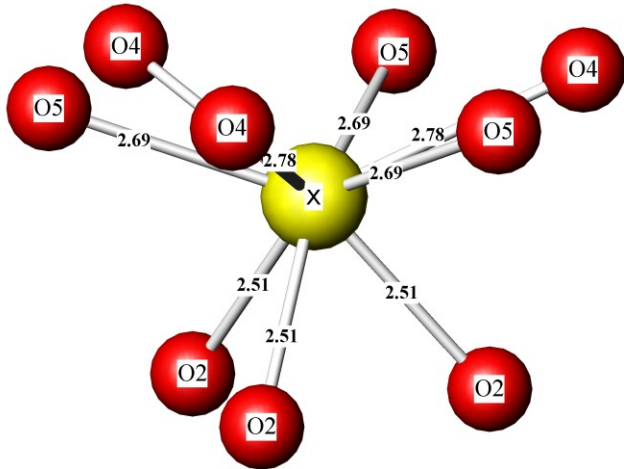


$X =$	Na, □	$X-O = 2.51-2.78 \text{ \AA}$
$Y =$	Mg, $Fe^{2+}$ , Li, Al, $Fe^{3+}$	$Y-O = 1.95-2.11 \text{ \AA}$
$Z =$	Al, Mg, $Fe^{3+}$	$Z-O = 1.90-2.00 \text{ \AA}$
$T =$	Si	$T-O = 1.60-1.64 \text{ \AA}$
$B =$	B	$B-O = 1.37 \text{ \AA}$
$V =$	OH, O	
$W =$	OH, F, O	

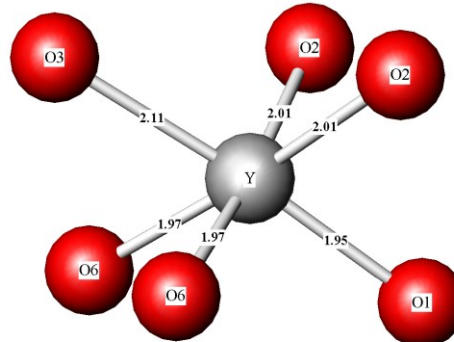




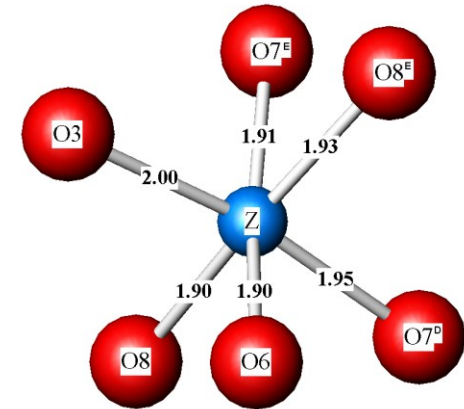
# 4. Polyedry ve struktuře



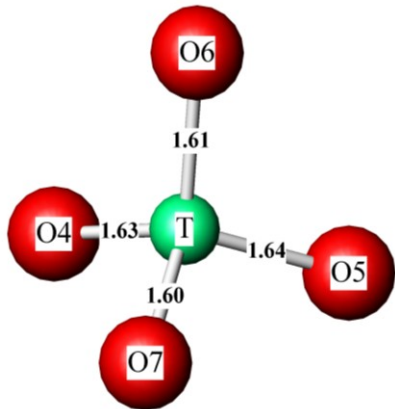
Pozice X



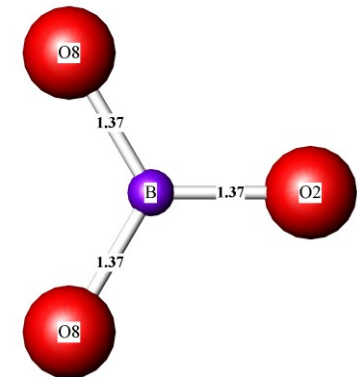
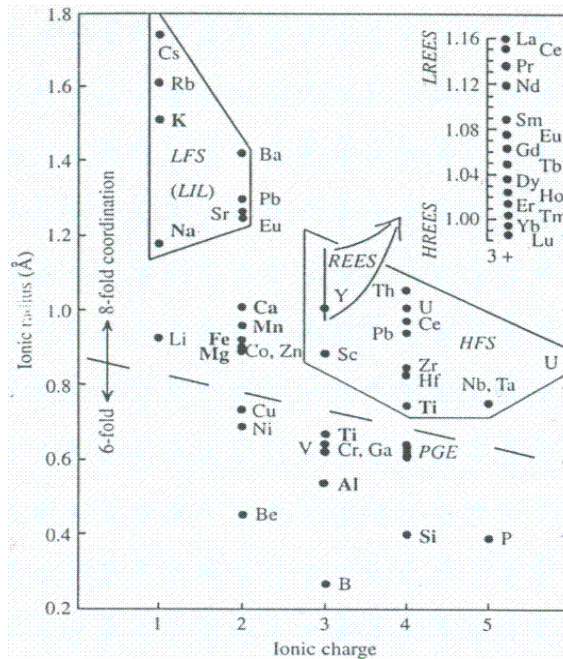
Pozice Y



Pozice Z

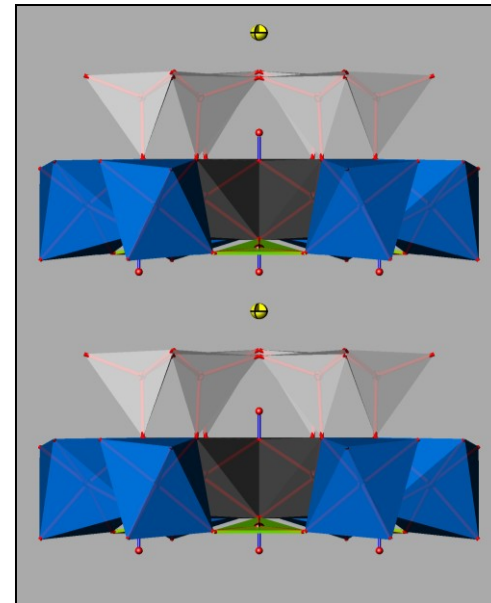
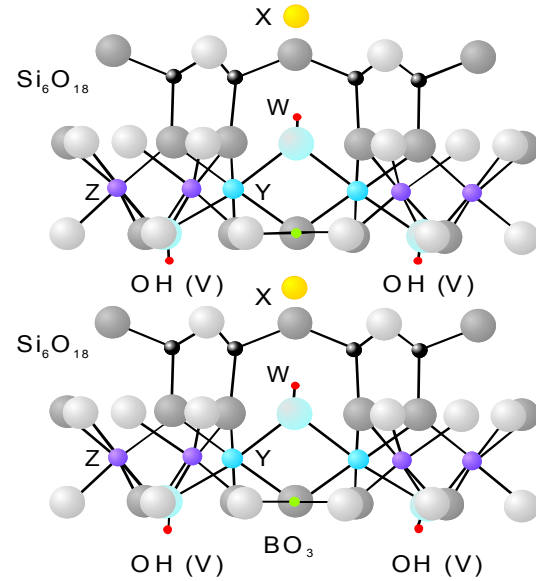
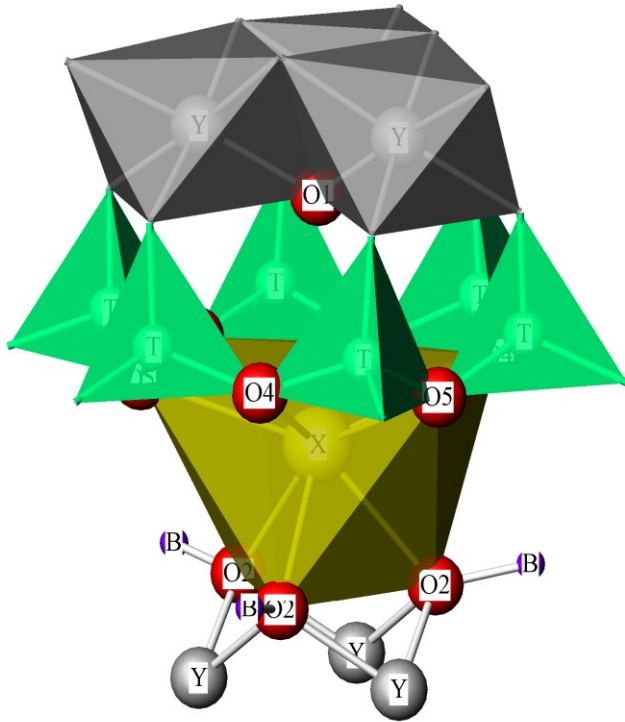


Pozice T



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

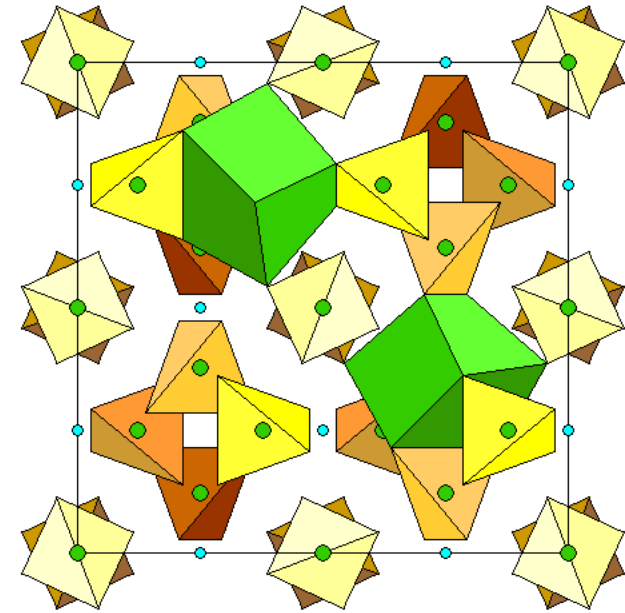
Obecný vzorec  $A_3B_2(TO_4)_3$

A = hexaedry = VIII = Fe<sup>2+</sup>, Mn, Ca, Mg

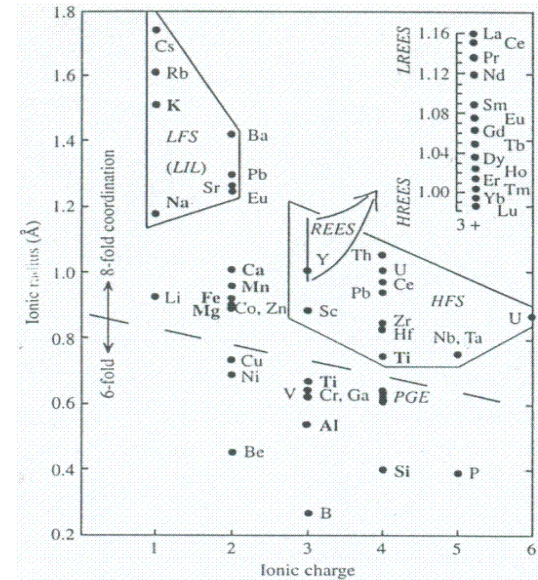
B = oktaedry = VI = Al, Fe<sup>3+</sup>

T = tetraedry = IV = Si

		$a_0$ (Å)
Pyrop	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11,46
Almandin	Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11,53
Spessartin	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11,62
Grossular	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	11,85
Andradit	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	12,06



Izolované tetraedry SiO<sub>4</sub> sdílejí apikální kyslíky s deformovanými oktaedry (Al a Fe<sup>3+</sup>) a s deformovanými hexaedry (Mg, Fe<sup>2+</sup>, Mn, Ca).



# 4. Polyedry ve struktuře

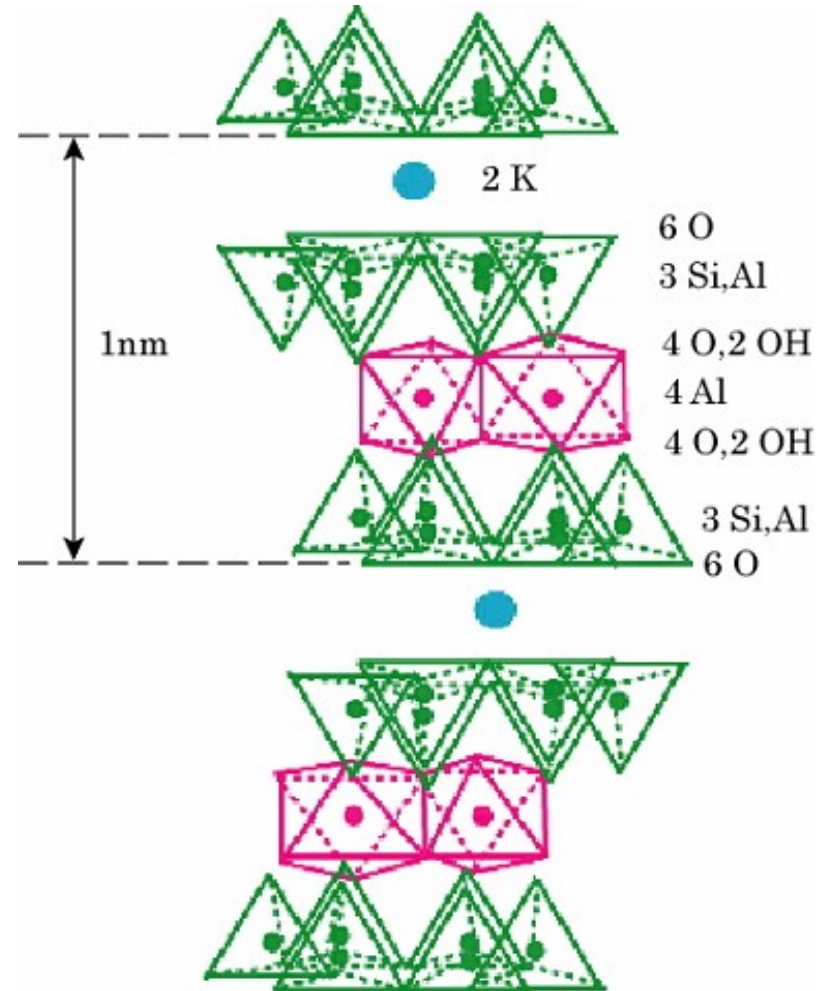
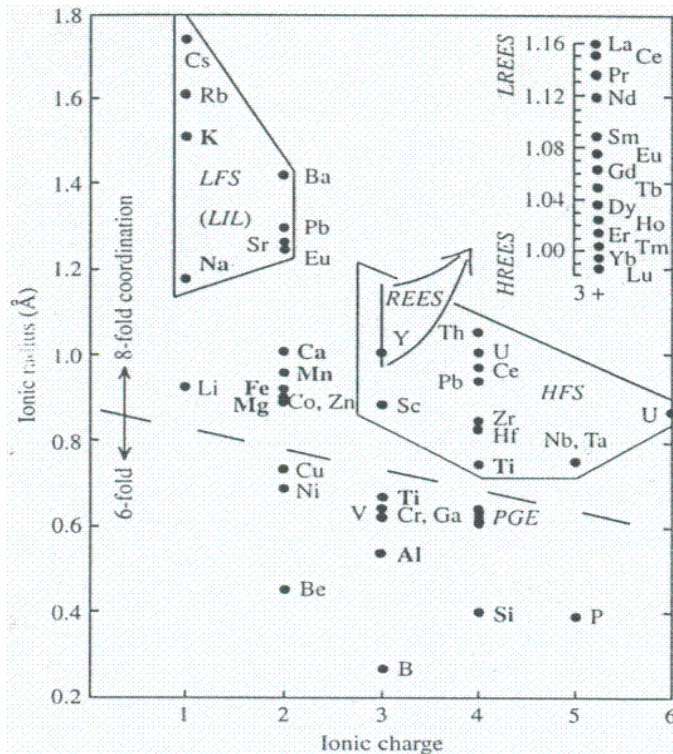
Slídy

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

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

**M** = oktaedry = VI = Fe<sup>2+</sup>, Mg, Al, Fe<sup>3+</sup>, 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  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

fayalit  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$

**substitute** **Fe - Mg**

Karbonáty s obecným vzorcem  $\text{M}^{2+}\text{CO}_3$

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

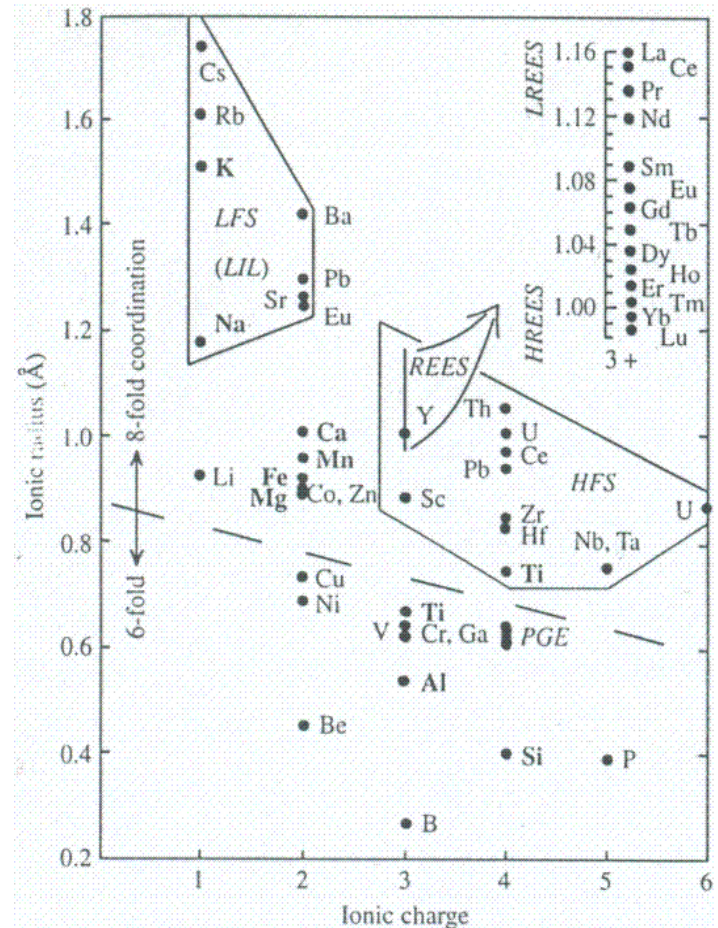
**substitute** **Ca - Sr - Pb - Ba**

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 - Fe<sup>3+</sup>**



# 5. Substitute

Složité - heterovalentní substitute:

Příklady:

Plagioklasy (Na,Ca) Al (Si,Al)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

albit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

anortit CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

substitute NaSi – CaAl 1+4 = 2+3

Pyroxeny M<sub>2</sub>M<sub>1</sub>T<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

diopsid CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

jadeit NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

substitute NaAl – CaMg 1+3 = 2+2

Amfiboly

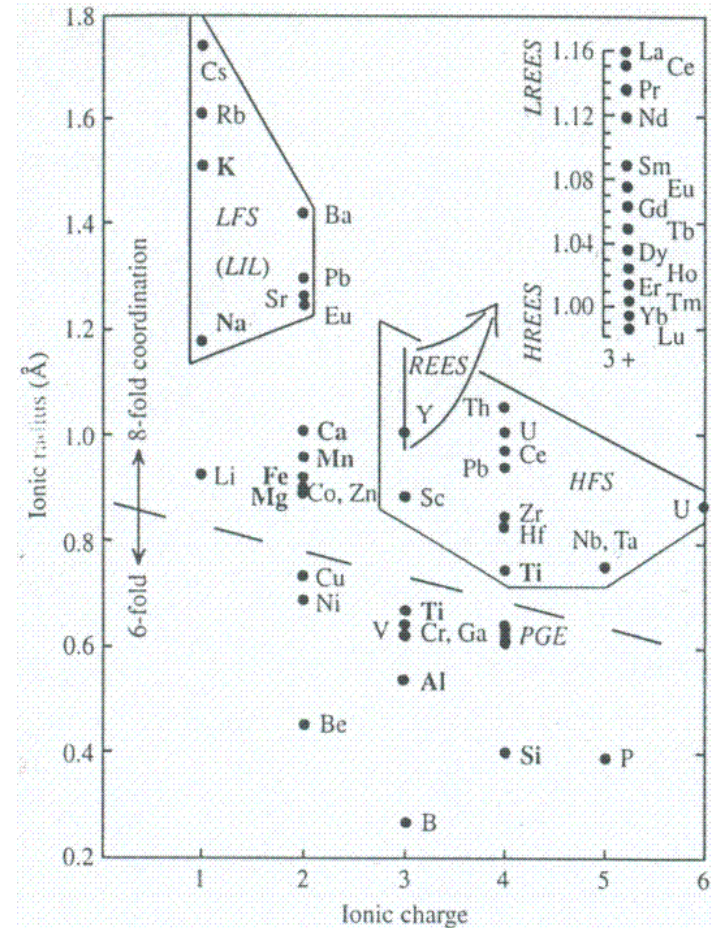
tremolit □ Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub> (OH)<sub>2</sub>

edenit NaCa<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Si<sub>7</sub>AlO<sub>22</sub> (OH)<sub>2</sub>

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

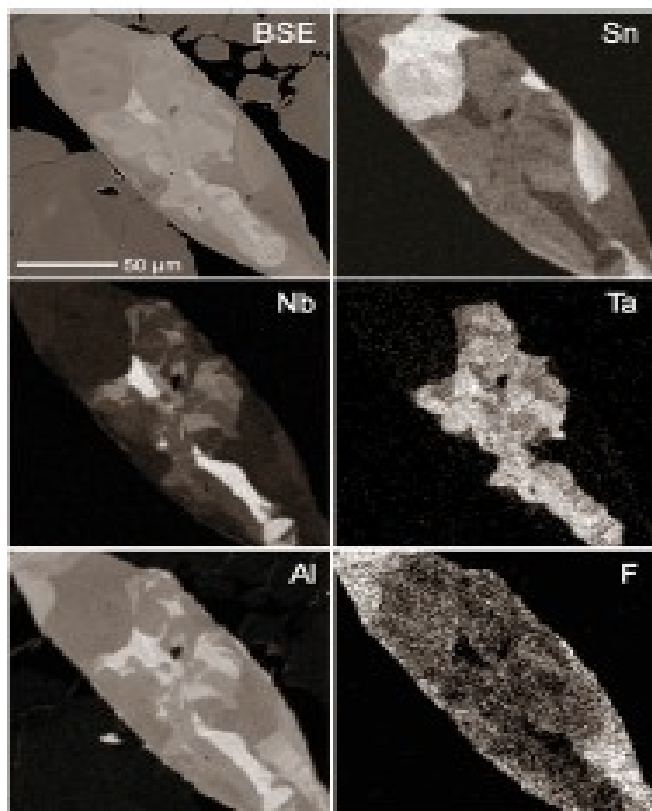


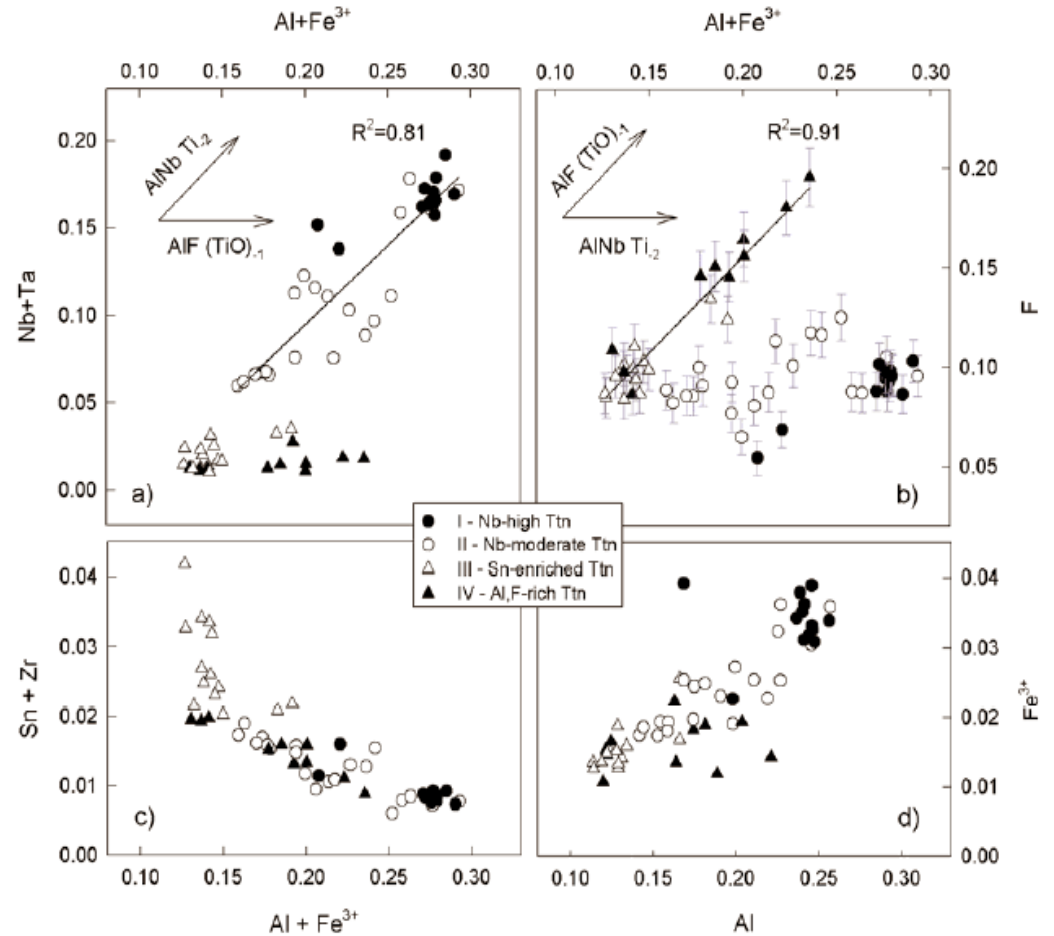
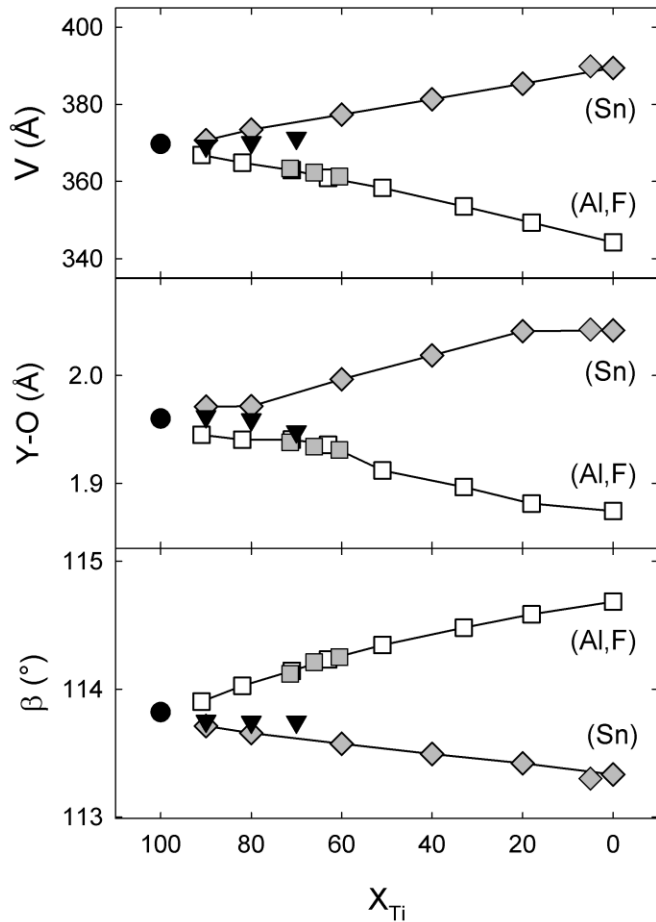
Table 1: Representative chemical analyses of niobian titanite.

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 <sub>2</sub> O	0.05	0.04	0.05	0.08	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	19.94	24.11	19.93	20.90	22.33	31.35	33.35	29.87	30.13
WO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.36	3.60	3.41	4.07	2.05	0.47	0.16	0.22	0.17
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10.56	7.87	9.53	9.37	9.44	1.85	0.90	1.14	1.17
SnO <sub>2</sub>	0.64	0.82	0.57	0.55	0.50	2.10	3.05	0.58	0.71
ZrO <sub>2</sub>	0.04	0.03	0.02	0.07	0.08	0.32	0.17	0.11	0.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54	1.55	1.45	1.44	1.31	0.63	0.52	0.61	0.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sup>2+</sup>	0.994	0.995	0.992	0.990	0.992	0.998	0.999	0.999	1.000
Mg <sup>2+</sup>	0.003	0.001	0.004	0.005	0.005	0.000	0.001	0.001	0.000
Na <sup>+</sup>	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 <sup>4+</sup>	0.506	0.605	0.491	0.524	0.553	0.760	0.807	0.704	0.723
W <sup>6+</sup>	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta <sup>5+</sup>	0.031	0.033	0.030	0.037	0.018	0.004	0.001	0.002	0.001
Nb <sup>5+</sup>	0.161	0.119	0.141	0.141	0.140	0.027	0.013	0.016	0.017
Sn <sup>4+</sup>	0.009	0.011	0.007	0.007	0.007	0.027	0.039	0.007	0.009
Zr <sup>4+</sup>	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.005	0.003	0.002	0.002
Fe <sup>3+</sup>	0.039	0.039	0.036	0.036	0.032	0.015	0.013	0.014	0.019
Al <sup>3+</sup>	0.246	0.168	0.257	0.227	0.225	0.128	0.114	0.221	0.204
Mn <sup>2+</sup>	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 <sup>4+</sup>	0.975	0.974	0.976	0.971	0.967	0.970	0.974	0.964	0.974
O <sup>2-</sup>	4.780	4.754	4.644	4.697	4.684	4.634	4.743	4.512	4.594
F <sup>-</sup>	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

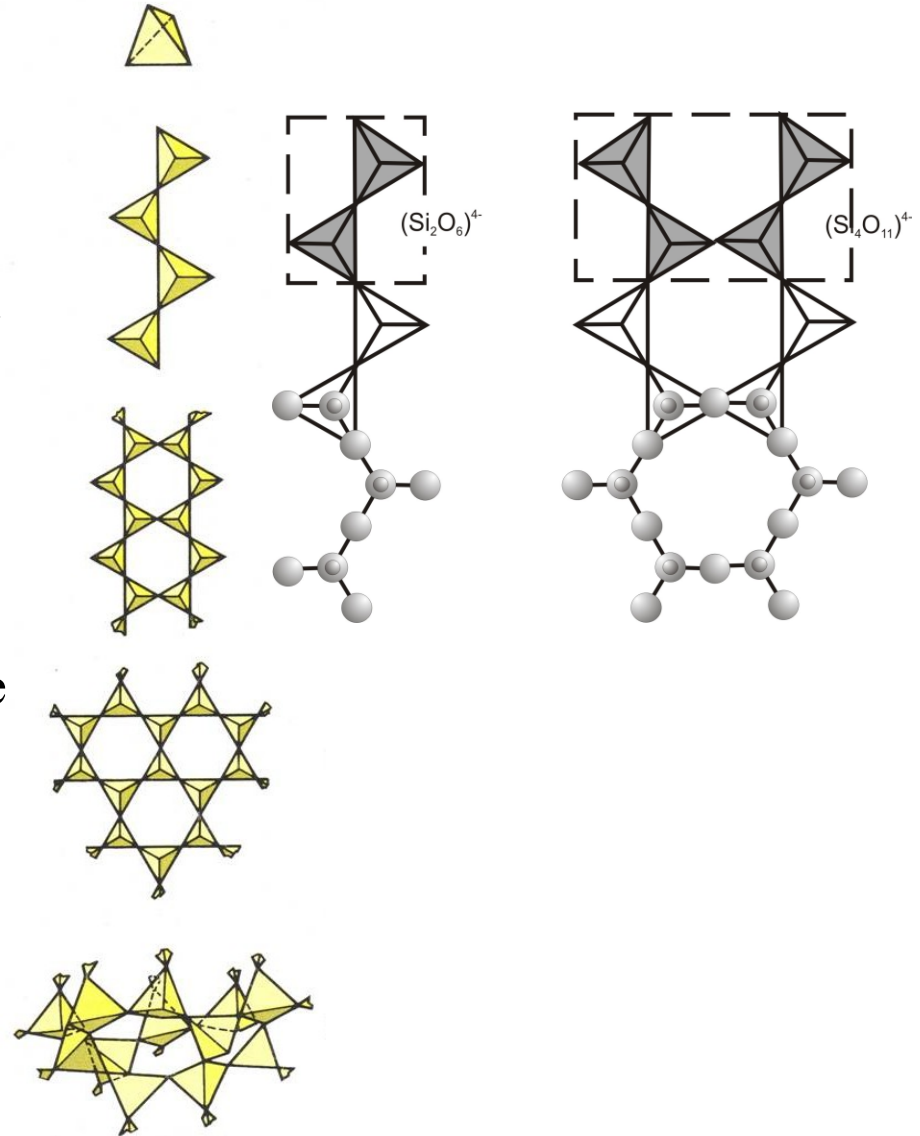
**Fylosilikáty** - tetraedry propojené v ploše

– 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.**