

Akcesorické minerály

**Prof. RNDr. Milan Novák, CSc.
R. Čopjaková, R. Škoda)**

Skupina turmalínu

Osnova přednášky:

- 1. Krystalová struktura a chemické složení**
- 2. Klasifikace turmalínů**
- 3. Turmalín z různých geologických prostředí**

1. Krystalová struktura a chemické složení

- Minerály skupiny turmalínu (především dravit a skoryl) jsou nejhojnějšími minerály s podstatným obsahem B v horninách zemské kůry. Tato skutečnost je způsobena širokým polem stability těchto minerálů v PT projekcích a jejich značnou odolností vůči chemickým i mechanickým přeměnám – **velmi pomalá difuze**.
- Refraktorní vlastnosti minerálů skupiny turmalínu, jejich přítomnost v horninách s velmi rozdílným chemickým složením a velmi rozdílným způsobem vzniku, krystalová struktura turmalínů, ale i vysoký obsah B vedly k tomu, že patří mezi jedny z nejstudovanějších minerálů v posledním desetiletí.

1. Krystalová struktura a chemické složení

- Turmalíny jsou řazeny mezi cyklosilikáty, jsou trigonální, prostorová grupa $R3m$. Mají acentrickou strukturu, která vede k polárnímu vývoji krystalů a výrazným pyroelektrickým i piezoelektrickým vlastnostem.

Obecný vzorec:



$X =$ Na*, Ca, \square , K

$Y =$ Mg, Fe²⁺, Li, Al, Fe³⁺, Mn, Zn, Cr³⁺, V³⁺, Ti⁴⁺, (\square)

$Z =$ Al, Mg, Fe³⁺, Cr³⁺, V³⁺

$T =$ Si, Al, B

$B =$ B

$V =$ OH, O

$W =$ OH, F, O

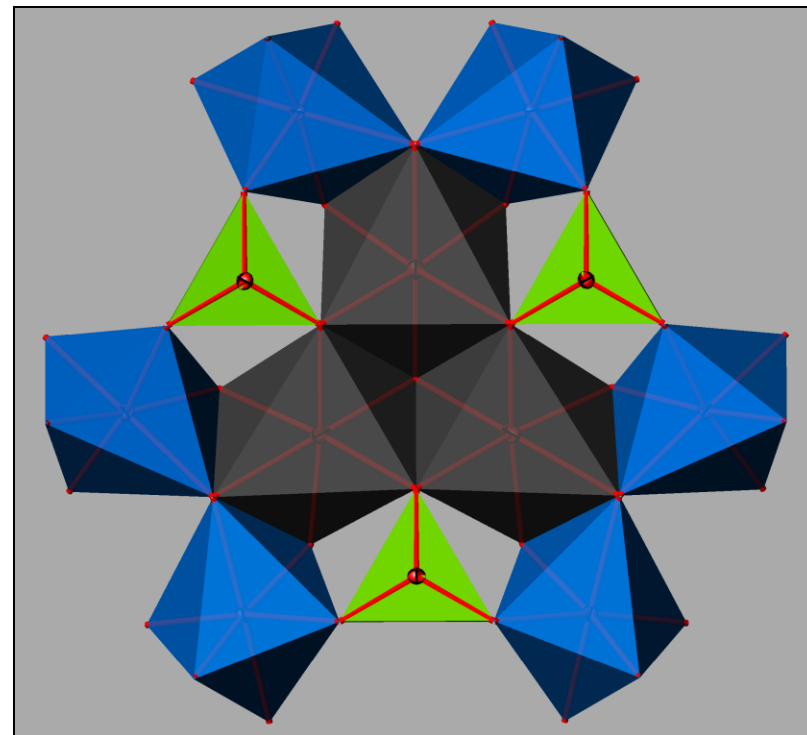
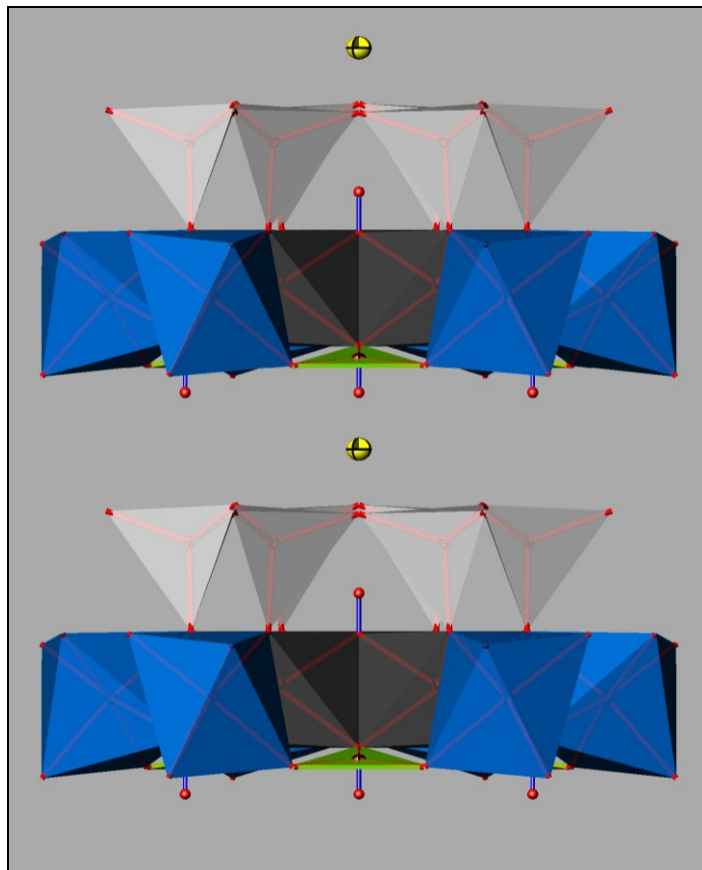
Další minoritní prvky: Cu, Pb, Ni, Sr, Ba, Bi, Cl.

- * podtržené prvky jsou obsaženy v koncových členech skupiny turmalínu známých v přírodě

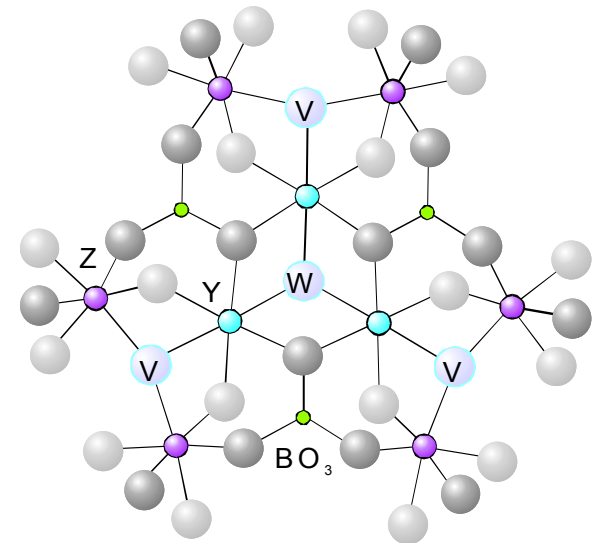
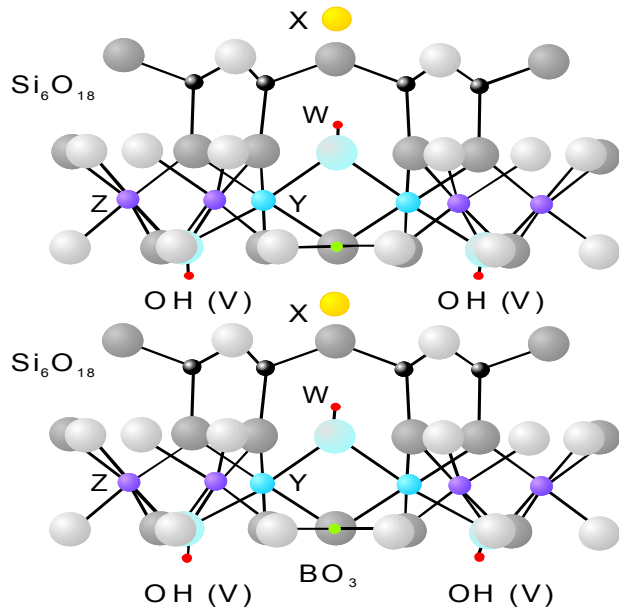
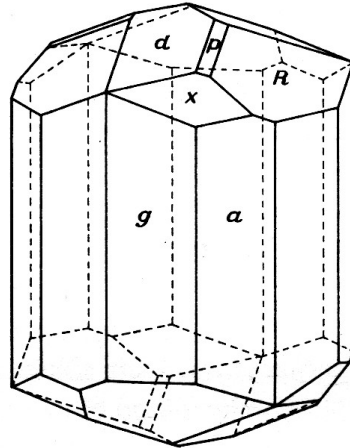
1. Krystalová struktura a chemické složení

- **Substituce:**
- **Jednoduché (vzácné):**
$${}^Y\text{Mg} = {}^Y\text{Fe}^{2+}$$
$${}^W\text{OH} = {}^W\text{F}$$
$${}^Z\text{Al} = {}^Z\text{Fe}^{3+}$$
$${}^X\text{Na} = {}^X\text{K}$$
- **Složité (hojné):**
$$2{}^Y\text{Fe}^{2+} = {}^Y\text{Li} + {}^Y\text{Al}$$
$${}^X\text{Na} + {}^Y\text{Al} = {}^X\text{Ca} + {}^Y\text{Mg}$$
$${}^X\text{Na} + {}^Y\text{Mg} = {}^X\Box + {}^Y\text{Al}$$
$${}^Y\text{Mg} + {}^V\text{OH} = {}^Y\text{Al} + {}^V\text{O}$$
$${}^X\Box + {}^Y\text{Al} + {}^W\text{OH} = {}^X\text{Ca} + {}^Y\text{Mg} + {}^W\text{O}$$
$$2{}^Y\text{Mg} + {}^Z\text{Al} + {}^W\text{OH} = 2{}^Y\text{Al} + {}^Z\text{Mg} + {}^W\text{O}$$
- **V turmalínech výrazně převládají komplikované substituce. Poslední uvedená substituce je významná v tom, že vede ke změně stupně uspořádanosti (order) u turmalínu (pozice *Y* a *Z*), viz. následující diskuse.**

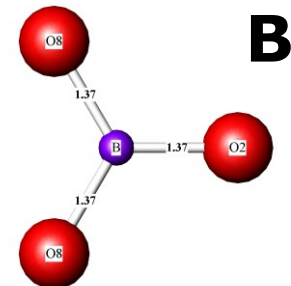
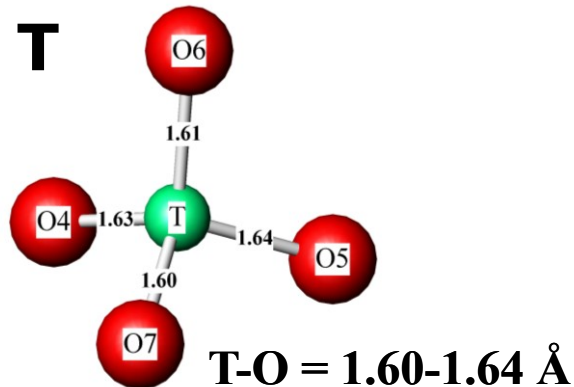
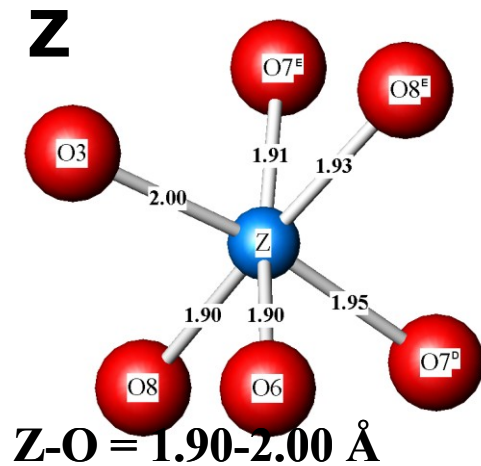
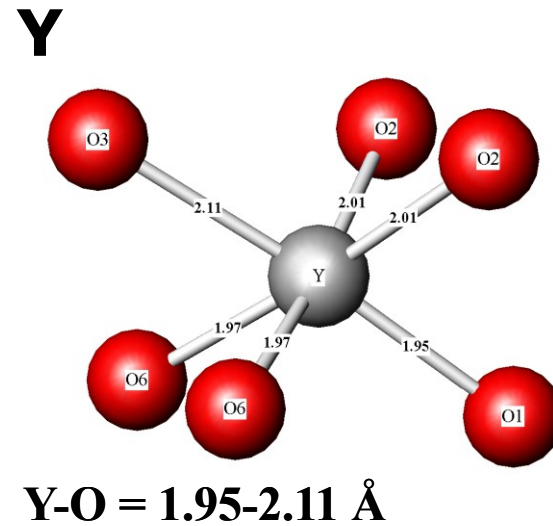
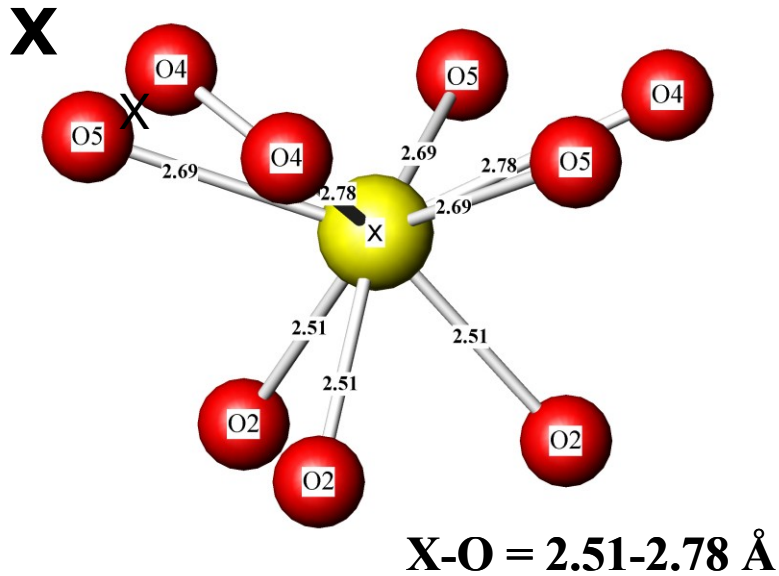
1. Krystalová struktura a chemické složení



1. Krystalová struktura a chemické složení



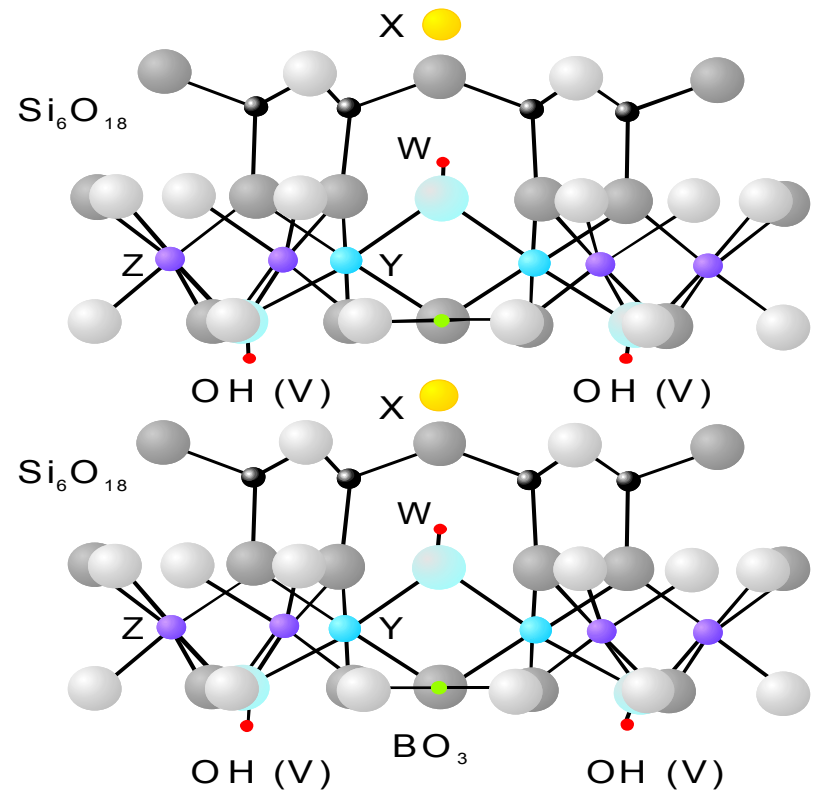
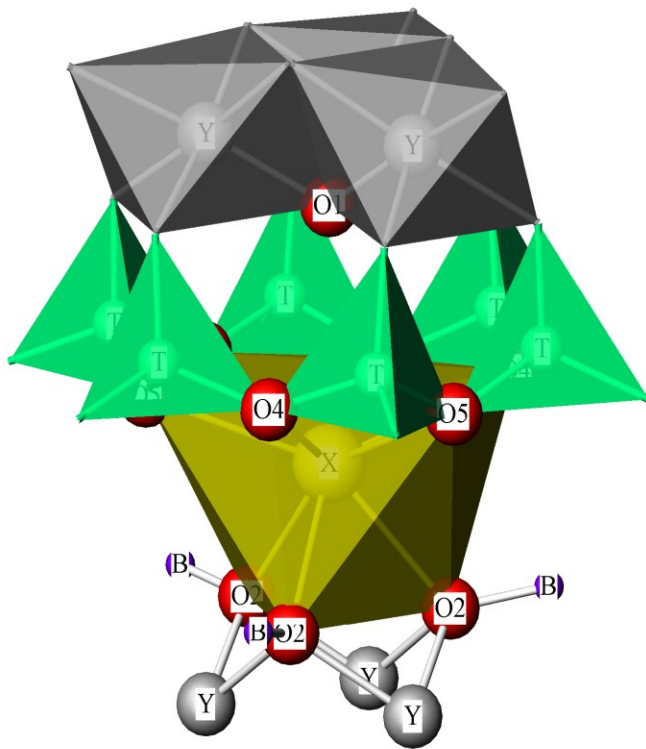
1. Krystalová struktura a chemické složení



1. Krystalová struktura a chemické složení

- Vedle chemického složení mateřského media (např. tavenina, hydrotermální fluidum - zatlačovaná hornina), složení asociujících minerálů a P-T-X podmínek vzniku, mají na chemické složení turmalínů také značný vliv vlastnosti krystalové struktury (uspořádanost - např. short-range order). Typickým příkladem je obsazení pozice *W* monovalentním nebo divalentním prvkem.
 - a) Je-li tato pozice obsazena monovalentními prvky F nebo OH (to je i případ na obr. 2 a 3), je nejvhodnější konfigurace v pozici *Y* - 3Mg nebo Al + 2Mg. Je-li tato pozice obsazena dvouvalentním prvkem O, je nejvhodnější konfigurace v pozici *Y* - 3Al nebo 2Al + Mg.
 - b) Je-li tato pozice obsazena monovalentním F (a ne OH), v pozici *X* se zvyšuje množství Na. V případě, že je v pozici přítomno zvýšené množství Ca ($> \sim 0,2$ apfu), tato závislost již neplatí.

1. Krystalová struktura a chemické složení



1. Krystalová struktura a chemické složení

- Analogicky, obsazení pozice *V* (OH nebo O) pak výrazně ovlivňuje konfiguraci kationtů v pozici *Z*.
- V přírodě je většinou pozice *W* alespoň zčásti obsazena O, pozice *V* někdy alespoň zčásti O a v pozici *X* jsou více či méně velké vakance. Důvodem této konfigurace není nízká aktivita H₂O nebo Na, ale strukturní důvody. V přírodě jsou velmi vzácné téměř všechny koncové členy skupiny turmalínu a typická složení jsou blízka např. vzorcům:
 - dravit-skoryl
 $\text{Na}_{0,5}\square_{0,5} (\text{Mg,Fe}^{2+})_2 \text{Al}_6 (\text{BO}_3)_3 \text{Si}_6\text{O}_{18} (\text{OH})_3 (\text{OH})_{0,5} \text{O}_{0,5}$
 - elbait
 $\text{Na}_{0,5}\square_{0,5} \text{Li} \text{Al}_2 \text{Al}_6 (\text{BO}_3)_3 \text{Si}_6\text{O}_{18} (\text{OH})_3 (\text{OH})_{0,5} \text{O}_{0,5}$

2. Klasifikace turmalínů

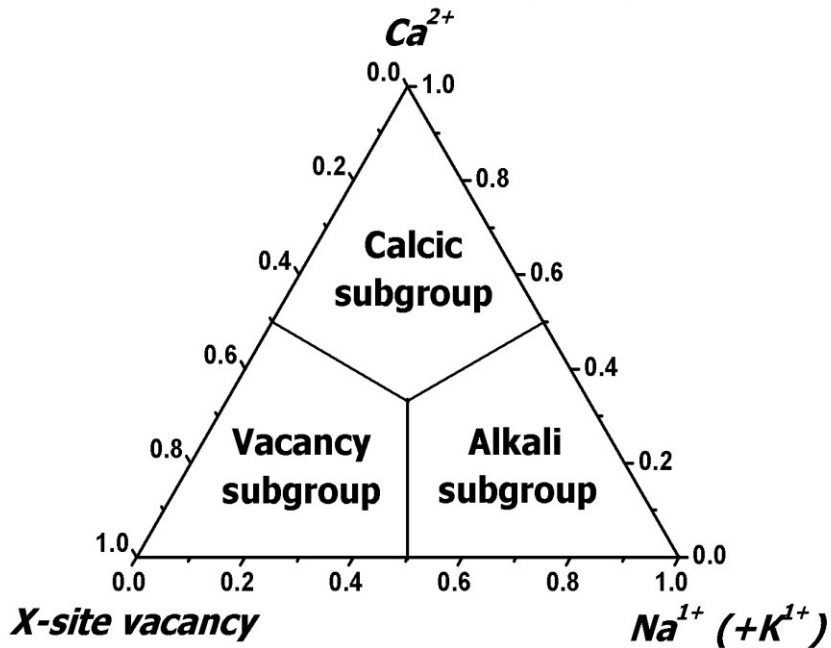
- **Nová klasifikace minerálů skupiny turmalínu byla publikována v roce 1999 (Hawthorne a Henry), tato klasifikace ale nebyla schválena komisemi IMA. Její využití je komplikované tím, že většinou nemáme k dispozici kompletní chemickou analýzu turmalínu, tedy včetně B, H, Li, F, Fe²⁺ a Fe³⁺. Běžné analýzy na elektronové mikrosondě dovolují jen její částečné využití.**
- **Nová klasifikace byla schválena v roce 2010 a publikována (Henry et al. 2011).**
- **Podle obsazení pozice X: Na – Ca – □ (podobně jako u amfibolů)**
- **Podle obsazení pozice W: OH – F – O (u nekompletních analýz většinou nelze)**
- **Podle obsazení v pozici V: OH – O (u nekompletních analýz většinou nelze, většina běžných turmalínů ale obsahuje v této pozici pouze OH)**
- **Podle obsazení v pozici Y: Mg – Fe²⁺ – (Li+Al) – Al**
- **Podle obsazení v pozici Z: Al – Fe³⁺ – Cr – V**
- **V souvislosti s klasifikací skupiny turmalínu je nutno se zmínit i o makroskopické barvě turmalínů. Jednotlivé minerály nelze v žádném případě odlišovat na základě jejich zbarvení. Obecně mají černé turmalíny vysoký obsah Fe, ale ve skutečnosti může jít o skoryl, foitit, buergerit, povondrait, feruvit, uvit, dravit ale i elbait. Podobně červené, růžové, zelené, modré a bezbarvé turmalíny většinou považované za elbait mohou být také liddicoatit, rossmanit, olenit, dravit a uvit. Příčiny zbarvení turmalínu jsou detailně diskutovány v literatuře (např. Rossman 1997).**

2. Klasifikace turmalínů

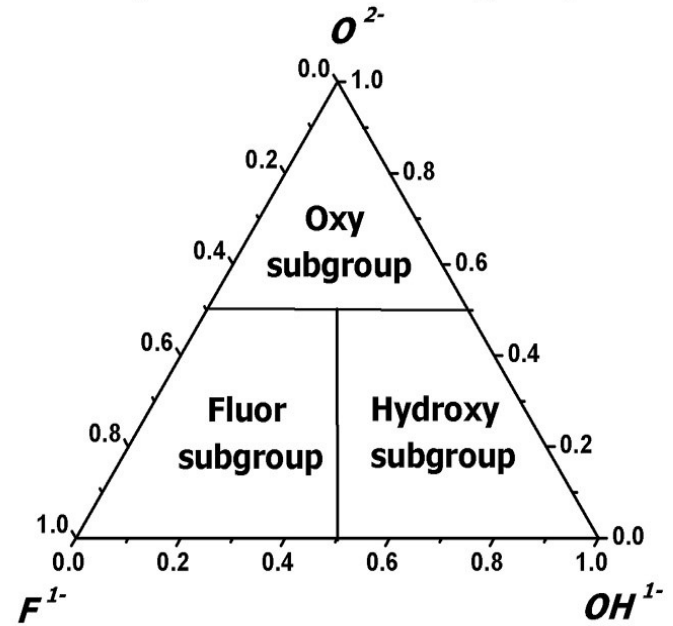
End member / Site	X	Y	Z	T	B	V	W
Schorl	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	OH
Fluor-schorl	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Oxy-schorl	Na	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Dravite	Na	Mg ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	OH
Fluor-dravite	Na	Mg ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Oxy-dravite	Na	Mg ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Tsilaisite	Na	Mn ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	OH
Fluor-tsilaisite	Na	Mn ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Elbaite	Na	Li _{1.5} Al _{1.5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	OH
Fluor-elbaite	Na	Li _{1.5} Al _{1.5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Darrelhenryite	Na	LiAl ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Olenite	Na	Al ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(O) ₃	OH
Fluor-buergerite	Na	Fe ³⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(O) ₃	F
Povondraite	Na	Fe ³⁺ ₃	Fe ³⁺ ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	OH
Chromium-dravite	Na	Mg ₃	Cr ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	OH
Oxy-chromium-dravite	Na	Cr ₃	Cr ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Vanadio-oxy-chromium-dravite	Na	V ₃	Cr ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Vanadio-oxy-dravite	Na	V ₃	Al ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Oxy-vanadium-dravite	Na	V ₃	V ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Uvite	Ca	Mg ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	OH
Fluor-uvite	Ca	Mg ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Feruvite	Ca	Fe ²⁺ ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	OH
Fluor-liddicoatite	Ca	Li ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Foitite	□	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Magnesio-foitite	□	Mg ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Rossmannite	□	LiAl ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)

2. Klasifikace turmalínů

Principal Tourmaline Subgroups - X site



Secondary Tourmaline Subgroups - W site



Alkali tourmaline group

General formula:	(X)	(Y ₃)	(Z ₆)	T ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	V ₃	W
<i>Alkali-subgroup 1</i>	<i>xR¹⁺</i>	<i>R²⁺₃</i>	<i>R³⁺₆</i>	<i>Si⁴⁺₆O₁₈</i>	<i>(BO₃)₃</i>	<i>(OH¹⁻)₃</i>	<i>(OH¹⁻, F¹⁻)</i>
Dravite	Na	Mg ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Schorl	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Chromium-dravite	Na	Mg ₃	Cr ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Vanadium-dravite	Na	Mg ₃	V ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Fluor-dravite	Na	Mg ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Fluor-schorl	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
“Potassium-dravite”	K	Mg ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
<i>Alkali-subgroup 2</i>	<i>xR¹⁺</i>	<i>Li¹⁺_{1.5}Al³⁺_{1.5}</i>	<i>Al³⁺₆</i>	<i>Si⁴⁺₆O₁₈</i>	<i>(BO₃)₃</i>	<i>(OH¹⁻)₃</i>	<i>(OH¹⁻, F¹⁻)</i>
Elbaite	Na	Li ¹⁺ _{1.5} Al ³⁺ _{1.5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
“Fluor-elbaite”	Na	Li ¹⁺ _{1.5} Al ³⁺ _{1.5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
<i>Alkali-subgroup 3</i>	<i>xR¹⁺</i>	<i>R²⁺₂R³⁺</i>	<i>R³⁺₆</i>	<i>Si⁴⁺₆O₁₈</i>	<i>(BO₃)₃</i>	<i>(OH¹⁻)₃</i>	<i>O²⁻</i>
Povondraite*	Na	Mg ₂ Fe ³⁺	Fe ³⁺ ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
“Oxy-dravite”**	Na	Mg ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Oxy-schorl	Na	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
“Na-Cr-O root name”	Na	Mg ₂ Cr	Cr ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
“Potassium-povondraite”	K	Mg ₂ Fe ³⁺	Fe ³⁺ ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O

<i>Alkali-subgroup 4</i>	$^xR^{1+}$	$Li^{1+}_1 Al^{3+}_2$	R^{3+}_6	$Si^{4+}_6 O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(OH^{1-})_3$	O^{2-}
“Na-Li-O root name”	Na	Li ₁ Al ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
<i>Alkali-subgroup 5</i>	$^xR^{1+}$	R^{3+}_3	R^{3+}_6	$Si^{4+}_6 O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(O^{2-})_3$	(OH^{1-}, F^{1-})
Fluor-buergerite	Na	Fe ³⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(O) ₃	F
Olenite	Na	Al ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(O) ₃	(OH)
“Buergerite”	Na	Fe ³⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(O) ₃	(OH)
“Fluor-olenite”	Na	Al ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(O) ₃	F
<i>Alkali-subgroup 6</i>	$^xR^{1+}$	R^{3+}_3	R^{3+}_6	$R^{3+}_3 Si^{4+}_3 O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(O^{2-})_3$	(OH^{1-}, F^{1-})
“Na-Al-Al- ^T Al root name”	Na	Al ₃	Al ₆	Al ₃ Si ₃ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
“Na-Al-Al- ^T B root name”	Na	Al ₃	Al ₆	B ₃ Si ₃ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
“Fluor- Na-Al-Al- ^T Al root name”	Na	Al ₃	Al ₆	Al ₃ Si ₃ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
“Fluor-Na-Al-Al- ^T B root name”	Na	Al ₃	Al ₆	B ₃ Si ₃ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
<i>Alkali-subgroup 7</i>	$^xR^{1+}$	$Ti^{4+}_{1.5} R^{2+}_{1.5}$	R^{3+}_6	$Si^{4+}_6 O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(O^{2-})_3$	(OH^{1-}, F^{1-})
“Na-Ti-Mg-O root name”	Na	Ti _{1.5} Mg _{1.5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(O) ₃	(OH)

Calcic tourmaline group

General formula:	(X)	(Y ₃)	(Z ₆)	T ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	V ₃	W
<i>Calcic-subgroup 1</i>	Ca^{2+}	R^{2+}_3	$R^{2+}R^{3+}_5$	$Si^{4+}_6O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(OH^{1-})_3$	(OH^{1-}, F^{1-})
Fluor-uvite	Ca	Mg ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Feruvite	Ca	Fe ²⁺ ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
“Uvite”	Ca	Mg ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
“Fluor-feruvite”	Ca	Fe ²⁺ ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
<i>Calcic-subgroup 2</i>	Ca^{2+}	$Li^{1+}_2Al^{3+}_1$	Al^{3+}_6	$Si^{4+}_6O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(OH^{1-})_3$	(OH^{1-}, F^{1-})
Fluor-liddicoatite	Ca	Li ¹⁺ ₂ Al ³⁺	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
“Liddicoatite”	Ca	Li ¹⁺ ₂ Al ³⁺	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
<i>Calcic-subgroup 3</i>	Ca^{2+}	R^{2+}_3	R^{3+}_6	$Si^{4+}_6O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(OH^{1-})_3$	O^{2-}
“Ca-Mg-O root name”	Ca	Mg ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
“Ca-Fe-O root name”	Ca	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
<i>Calcic-subgroup 4</i>	Ca^{2+}	$Li^{1+}_{1.5}Al^{3+}_{1.5}$	R^{3+}_6	$Si^{4+}_6O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(OH^{1-})_3$	O^{2-}
“Ca-Li-O root name”	Ca	Li _{1.5} Al _{1.5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O

X-site vacant tourmaline group

General formula:	(X)	(Y ₃)	(Z ₆)	T ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	V ₃	W
<i>Vacancy-subgroup 1</i>	<input type="checkbox"/>	$R^{2+}_2 R^{3+}$	R^{3+}_6	$Si^{4+}_6 O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(OH^{1-})_3$	(OH^{1-}, F^{1-})
Foitite	<input type="checkbox"/>	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Magnesio-foitite	<input type="checkbox"/>	Mg ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
“Fluor-foitite”	<input type="checkbox"/>	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
“Fluor-magnesio-foitite”	<input type="checkbox"/>	Mg ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
<i>Vacancy-subgroup 2</i>	<input type="checkbox"/>	$Li^{1+}_1 Al^{3+}_2$	Al^{3+}_6	$Si^{4+}_6 O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(OH^{1-})_3$	(OH^{1-}, F^{1-})
Rossmanite	<input type="checkbox"/>	Li ¹⁺ Al ³⁺ ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
“Fluor-rossmanite”	<input type="checkbox"/>	Li ¹⁺ Al ³⁺ ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
<i>Vacancy-subgroup 3</i>	<input type="checkbox"/>	$R^{2+}_1 R^{3+}_2$	R^{3+}_6	$Si^{4+}_6 O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(OH^{1-})_3$	O^{2-}
“ <input type="checkbox"/> -Mg-O root name”	<input type="checkbox"/>	MgAl ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
“ <input type="checkbox"/> -Fe-O root name”	<input type="checkbox"/>	Fe ²⁺ Al ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
“ <input type="checkbox"/> -Al-O root name”	<input type="checkbox"/>	Al ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₂ O	O
<i>Vacancy-subgroup 4</i>	<input type="checkbox"/>	$Li^{1+}_{0.5} Al^{3+}_{2.5}$	R^{3+}_6	$Si^{4+}_6 O_{18}$	$(BO_3)_3$	$(OH^{1-})_3$	O^{2-}
“ <input type="checkbox"/> -Li-O root name ”	<input type="checkbox"/>	Li _{0.5} Al _{2.5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O

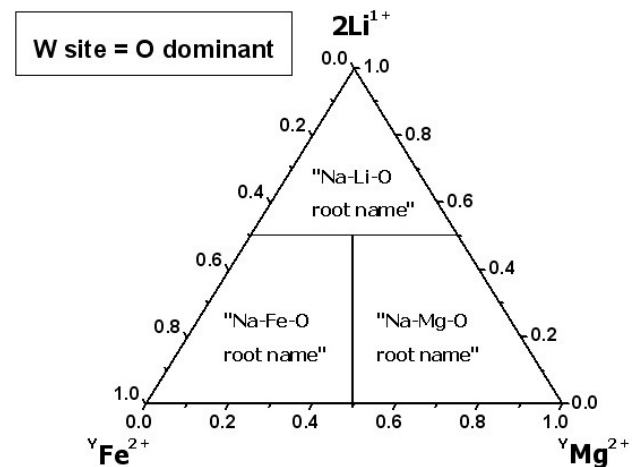
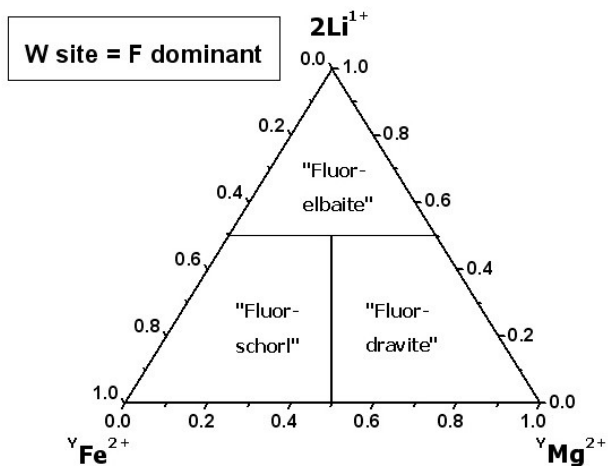
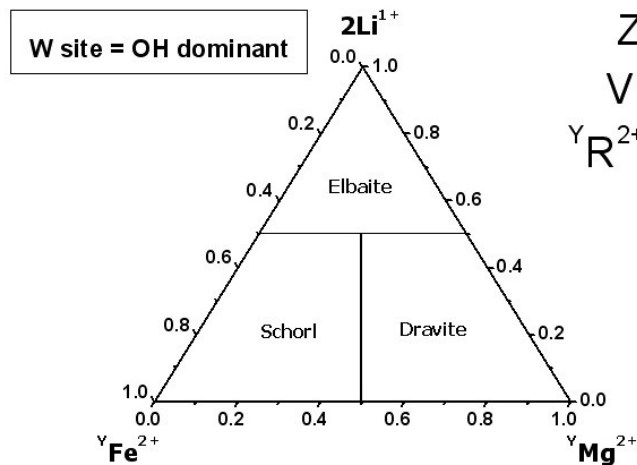
2. Klasifikace turmalínů

Alkali subgroup

Z site = Al dominant

V site = OH dominant

$Y R^{2+} = Fe^{2+}$ or Mg dominant



Výpočet krystalochemického vzorce turmalínu

- **Způsob výpočtu krystalochemického vzorce vychází z obecného vzorce, ale je závislý především na úplnosti chemické analýzy, tj. na stanovení jednotlivých oxidů a prvků. Podle tohoto stanovení může nastat několik případů, ale my se zaměříme jen na dva.**
- **kompletní chemická analýza včetně stanovení B, H, Li, F a poměru $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Tento případ je spíše výjimečný a krystalochemický vzorec vypočteme na 31 aniontů (O,OH,F). Pak je možné přesně definovat o jaký turmalín se jedná podle dnes uznávané (ne platné podle IMA) klasifikace (Hawthorne a Henry 1999).**
- **běžná analýza na elektronové mikrosondě je nejčastější případ (většinou jsou stanoveny – Si, Ti, Al, Fetot, Mg, Mn, Ca, Na, K, popř. F, někdy také Cr, V, Zn). Zde existuje několik přístupů, které jsou detailně diskutovány (např. Henry a Dutrow 1996, Dutrow a Henry 2000).**

Výpočet krystalochemického vzorce turmalínu

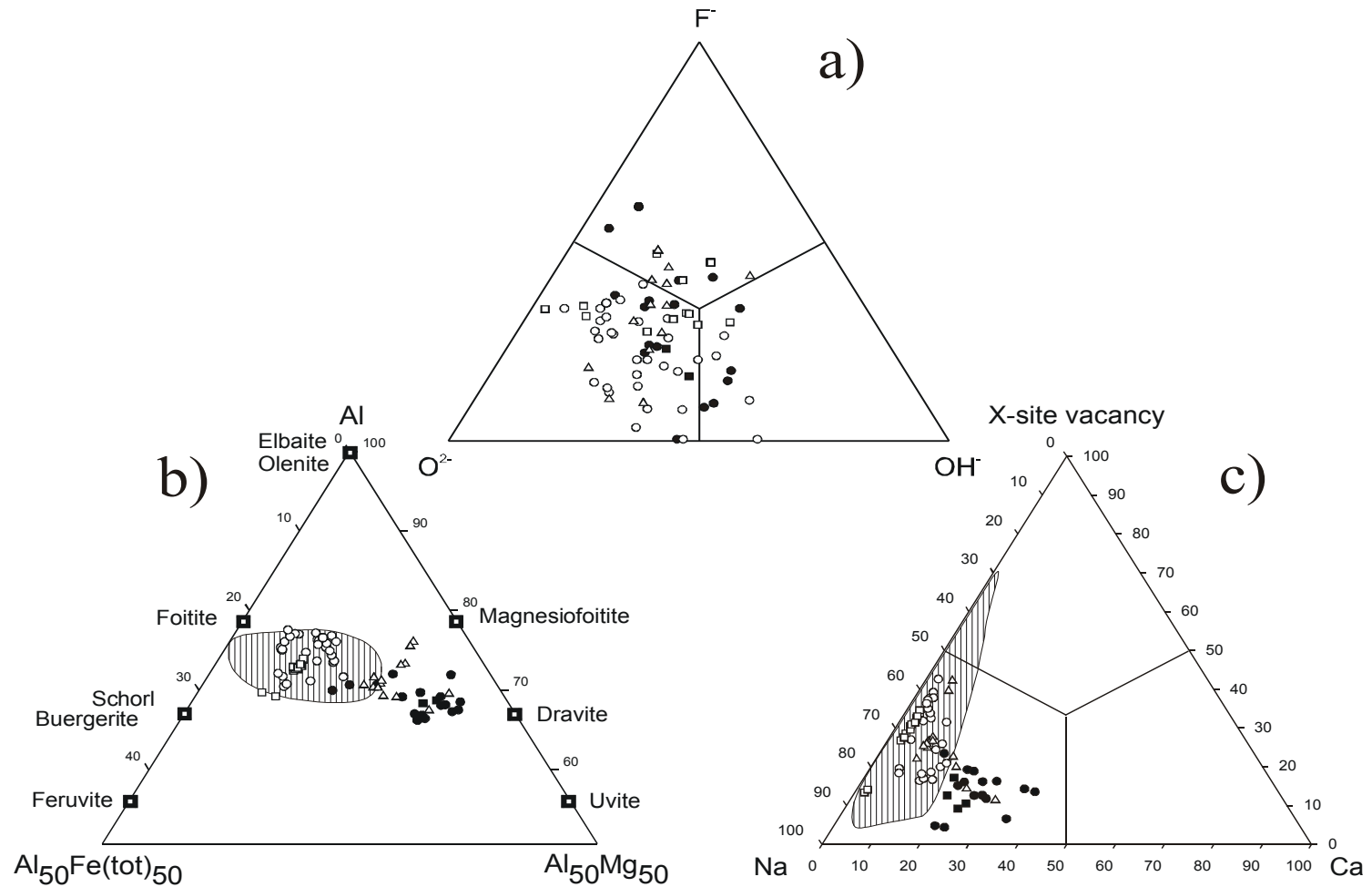
- Za nejjednodušší a nejméně zkreslující považují normalizaci na 6 Si *apfu*. Ta sice vede k určitému zjednodušení, protože v pozici *T* bývá vedle Si přítomno i menší množství Al (jen výjimečně více než 0,5 *apfu*, většinou méně než 0,3 *apfu*, což je 5% pozice *T*). Pro geochemické diskuse je ale tento přístup zcela dostačující.
- V případě turmalínů s předpokládaným zvýšeným obsahem Li a kdy je z nějakého důvodu nutné vypočítat množství Li, se používá normalizace na $Li = 3 - Y$ (kde $Y = Y_{Al} + Fe + Mg + Mn + Zn$). Ta předpokládá, že v pozici *Y* nejsou žádné vakance a zároveň uvažuje $Fetot = FeO$. Tyto předpoklady ale nemusí být správné a u některých výpočtů se zdá být množství Li vypočtené takovým způsobem poněkud nadhodnocené.

V obou případech můžeme jednoduše vypočítat ze stechiometrie $B = 3$ množství B_2O_3 .

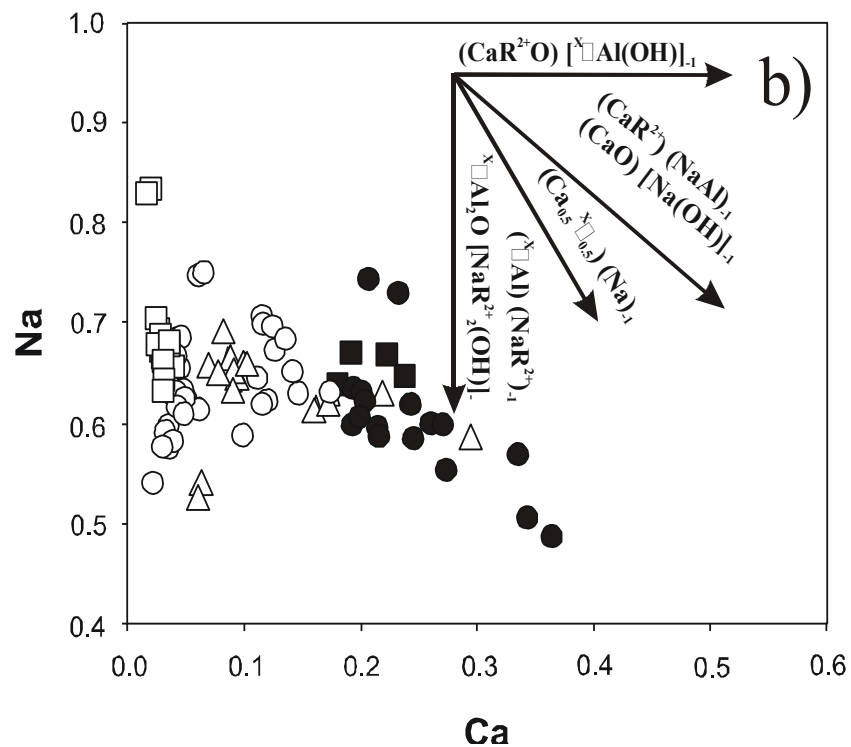
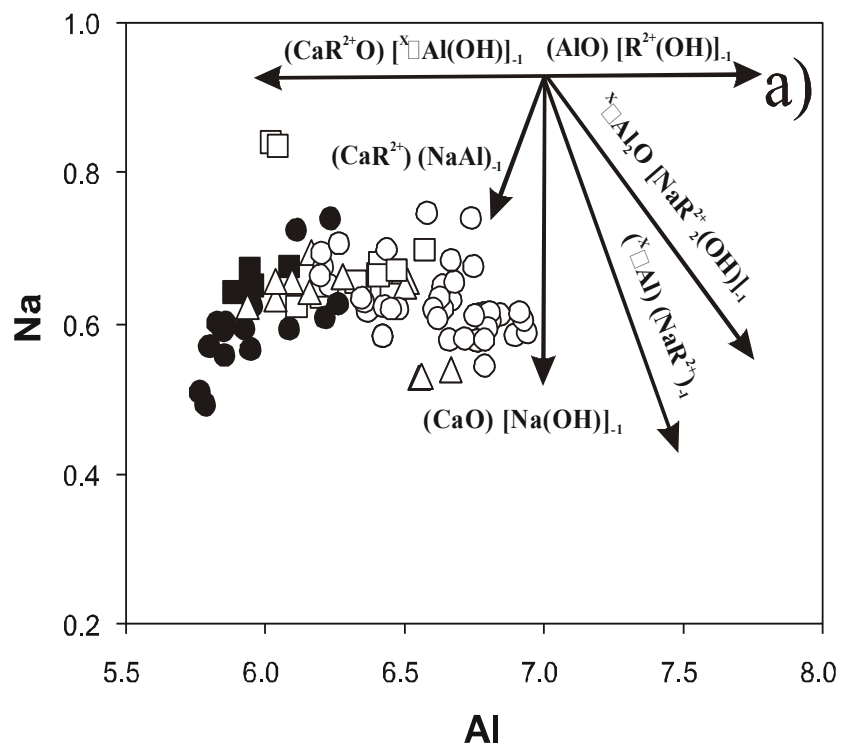
Grafická zobrazení chemického složení turmalínů

- **Nejdříve je nutné stanovit pro jaký účel má grafické zobrazení sloužit, zda pro krystalochemické účely (pak je nutné mít dostatečně kvalitní analýzy, jinak je naše snaha zbytečná), nebo pro geochemické účely (k tomu je možno využít i mikrosondových analýz, které jsou k dispozici v našich zemích).**
- **V obou případech lze využít řady diagramů. Použití vektorového zobrazení (Burt 1989) je možné a vhodné, je ale nutno si uvědomit, že vektory mohou ale nemusí být zcela konzistentní se skutečným chováním jednotlivých prvků v krystalové struktuře.**

Grafická zobrazení chemického složení turmalínů



Grafická zobrazení chemického složení turmalínů



Grafická zobrazení chemického složení turmalínů

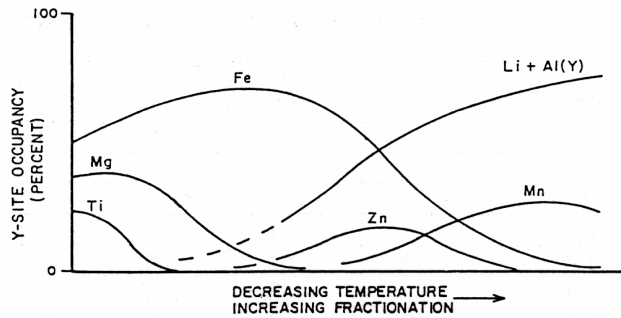


Fig. 6. Schematic illustration of ideal covariation of Y-site cations of tourmaline in response to decreasing temperature and increasing fractionation of melt (Jolliff *et al.* 1986).

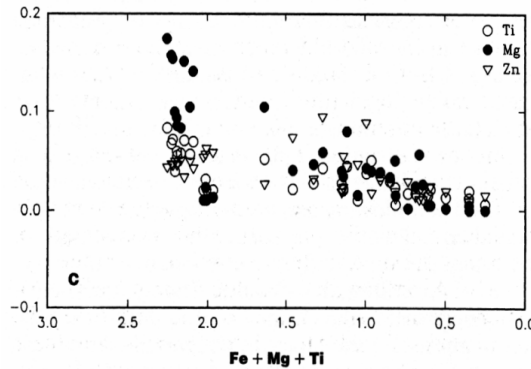
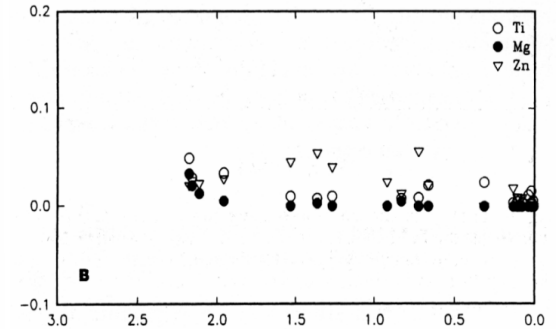
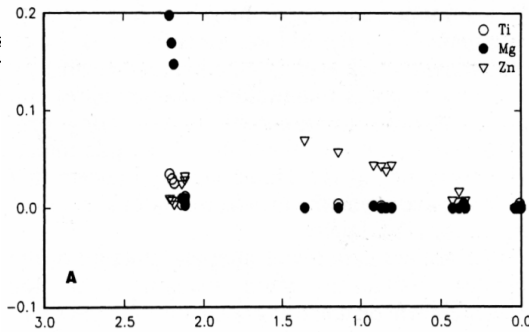


Fig. 2. Variation in concentrations of Ti, Mg and Zn per formula unit versus the FMT index. A - Lastovičky, B - Pikárec, C - Kravice.

3. Turmalín z různých geologických prostředí

Skupina turmalínu zahrnuje 26 samostatných minerálů, které se od sebe někdy výrazně liší svým chemickým složením, proto i pole jejich stability v P-T-X projekcích mohou být velmi odlišná. Experimentální práce byly dosud zaměřeny především na nejběžnější turmalíny, v nichž $X = \text{Na}$ a \square , $Y = \text{Mg}$ a $Z = \text{Al}$ a Mg , tedy složení blízká dravitu. Mnohem méně je známo o turmalínech s Li a z důvodu komplikovaného stanovení $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ také o skorylu. Také podmínky jednotlivých experimentů se od sebe velmi liší, takže lze očekávat poněkud odlišné výsledky (např. London et al. 1996, Werding a Schreyer 1996, Dingwell et al. 1996). Z minerálních asociací a texturních vztahů v přírodě je ale zřejmé, že např. pole stability Li turmalínů je zřetelně menší než u dravitu.

3. Turmalín z různých geologických prostředí

- **Turmalín v granitoidech**

Turmalín je typickým minerálem peraluminických většinou silně leukokratických granitů. Jeho přítomnost v hornině je limitována následujícími faktory:

obsah B v tavenině

obsah Al v tavenině (ASI index)

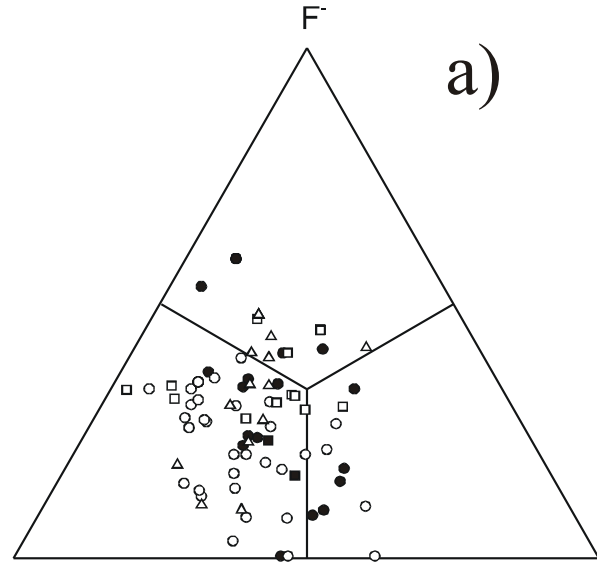
aktivita Mg, Fe

Důležité jsou také aktivita H₂O a fO_2 (London 1999, Dingwell et al. 1996).

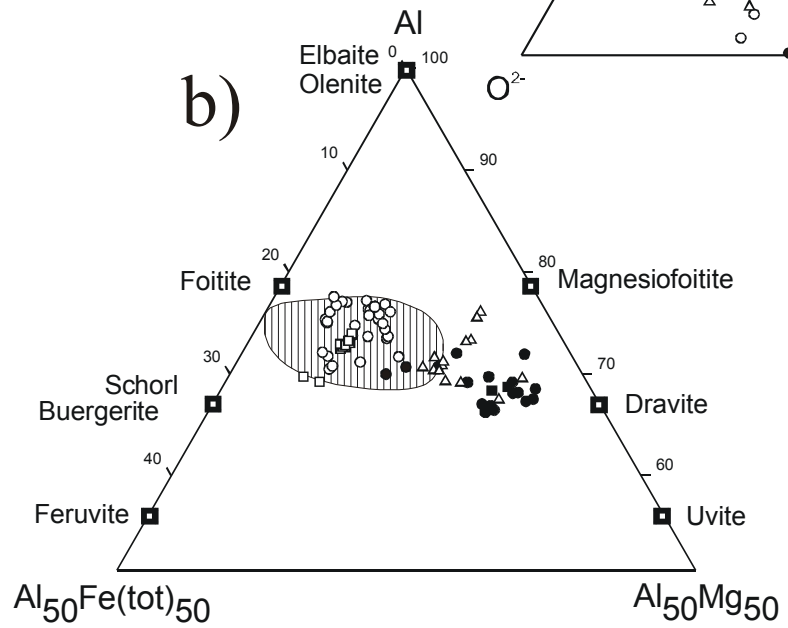
- **Pro vznik turmalínu z granitické peraluminické taveniny je nutný obsah minimálně 2 váh.% B₂O₃ a kyselé prostředí. Většina B ale uniká z granitické taveniny a reaguje s okolními horninami.**
- **Chemické složení turmalínů z granitických hornin je ovlivňováno především poměrem Mg/Fe, popř. aktivitou Ca a F. Převládající je složení skoryl > dravit, foitit, olenit a turmalín je většinou poměrně homogenní. Zonálnost zjištěná opticky ve výbrusech není většinou při studiu na mikrosondě potvrzena a je asi způsobena malými změnami poměru Fe²⁺/Fe³⁺, které ale většinou nejsou na elektronové mikrosondě zachytitelné.**

3. Turmalín z různých geologických prostředí

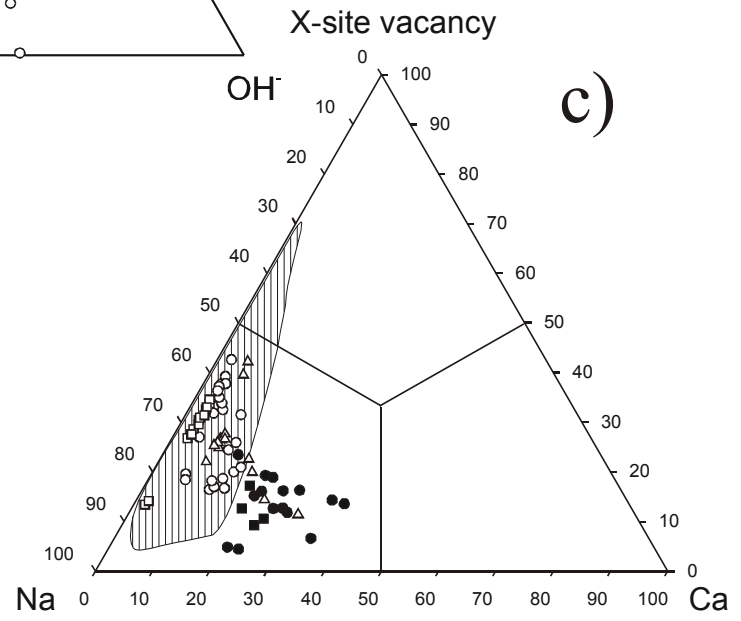
Lavičky



a)



b)



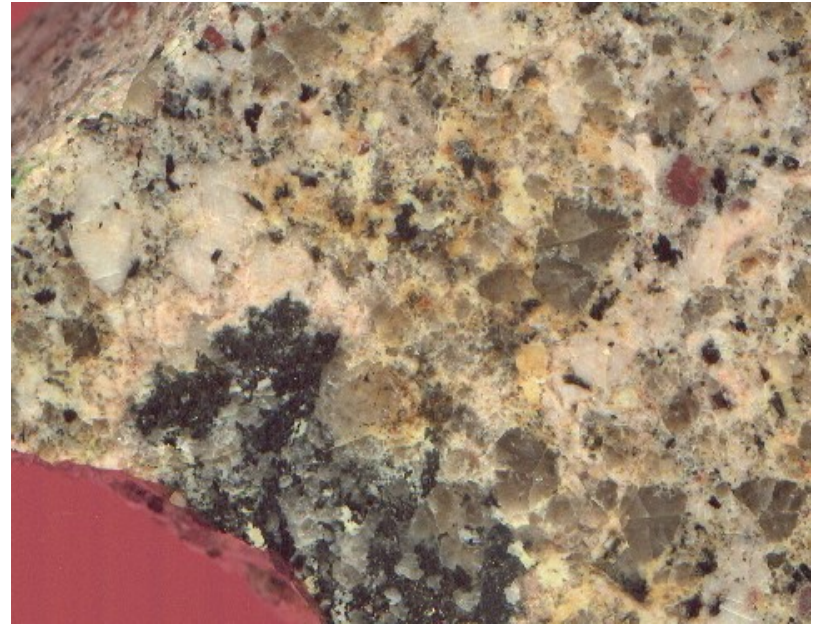
c)

3. Turmalín z různých geologických prostředí

a)

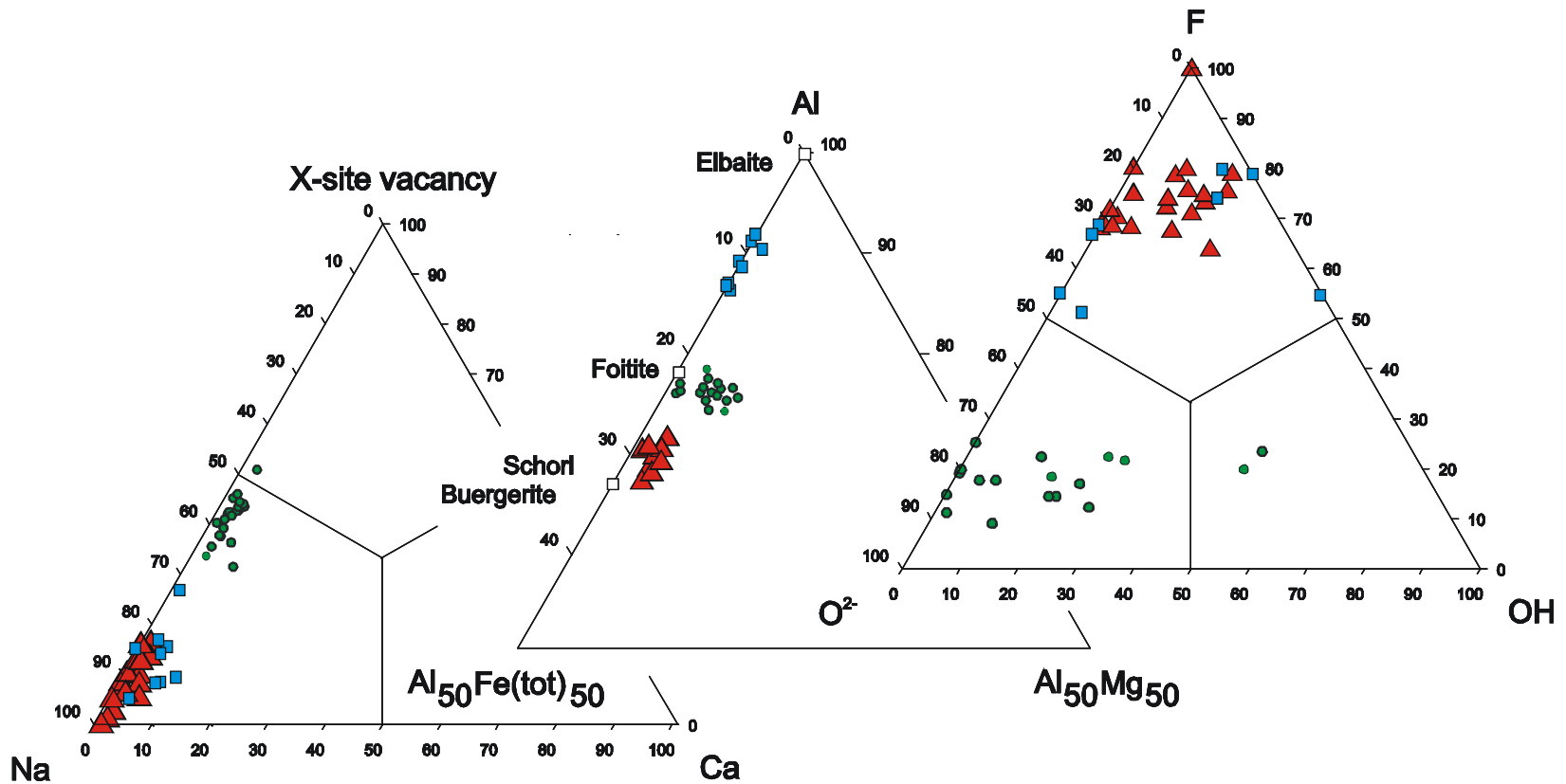


b)



Příklady 2 výskytů turmalínu, a) typický akcesorický minerál, b) partie s nahlučeným turmalínem, kdy je jeho množství výrazně vyšší než 2%.

3. Turmalín z různých geologických prostředí



Chemické složení turmalínu z různých granitických hornin

3. Turmalín z různých geologických prostředí

- **Turmalín v granitických pegmatitech**
- **Vznik turmalínu v jednoduchých granitických pegmatitech a v okrajových zónách komplexních (Li) pegmatitů je limitován stejnými faktory jako v granitech. V jednoduchých pegmatitech má turmalín složení blízké jako v granitech.**
- **Přítomnost Li v turmalínech z více frakcionovaných vede ke vzniku elbaitu (popř. rossmanitu a liddicoatitu), o stabilitě těchto turmalínů ale víme jen málo (400-750 °C, 1-4 kbar pro elbait, Vorbach 1989). Navíc do struktury turmalínu vstupují v podstatné míře další prvky, např. Mn, F. V komplexních (Li) pegmatitech byly zjištěny tři poněkud odlišné vývoje chemického složení turmalínů v pegmatitech lepidolitového, elbaitového a „masutomilitového“ subtypu.**
- **Tyto rozdíly jsou ovlivněny několika faktory. Substitute v pozici Y jsou ovlivněny především stupněm geochemické frakcionace, asociujícími minerály (především slídy) a zřejmě také krystalovou strukturou. V pozici X jsou substitute ovlivněny především krystalovou strukturou, stupněm geochemické frakcionace a také složením okolních hornin.**
- **Během přechodu magmatické a hydrotermální fáze krystalizace dochází k výrazné změně ve složení turmalínů, objevuje se často výrazná oscilační zonálnost a v závislosti na otevřenosti systému vznikají např. foitit a Li-obsahující turmalíny (elbait-skoryl) se zvýšeným obsahem Mg, Ca a Fe.**

3. Turmalín z různých geologických prostředí

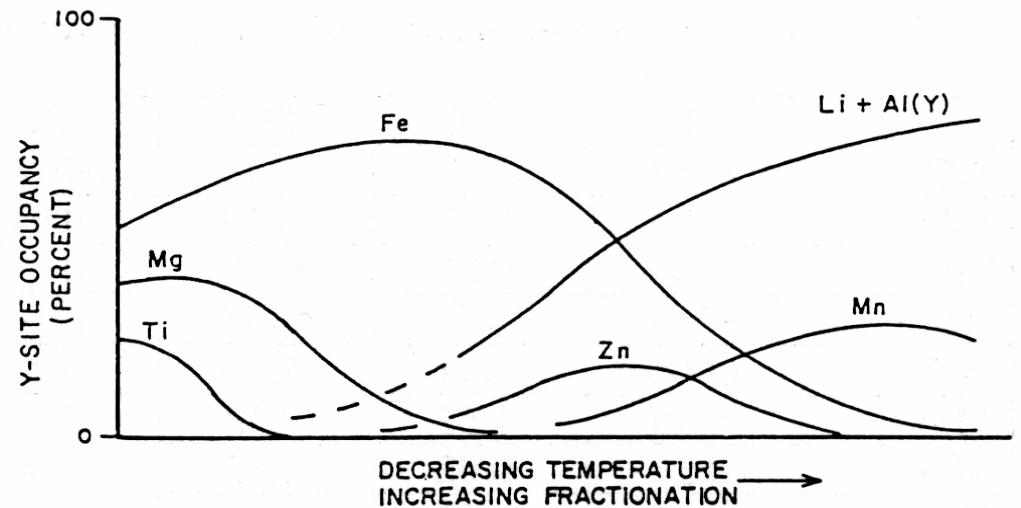
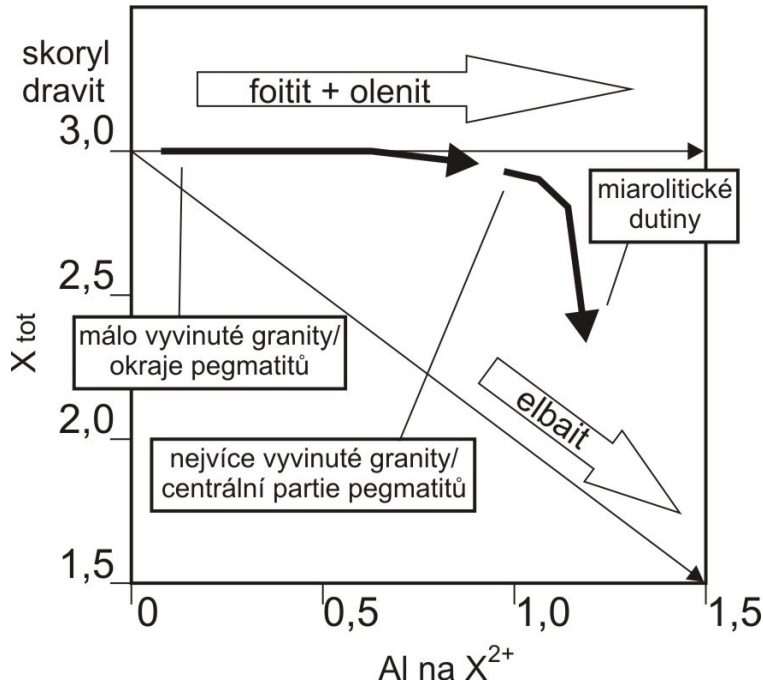


Fig. 6. Schematic illustration of ideal covariation of Y-site cations of tourmaline in response to decreasing temperature and increasing fractionation of melt (Jolliff *et al.* 1986).

3. Turmalín z různých geologických prostředí

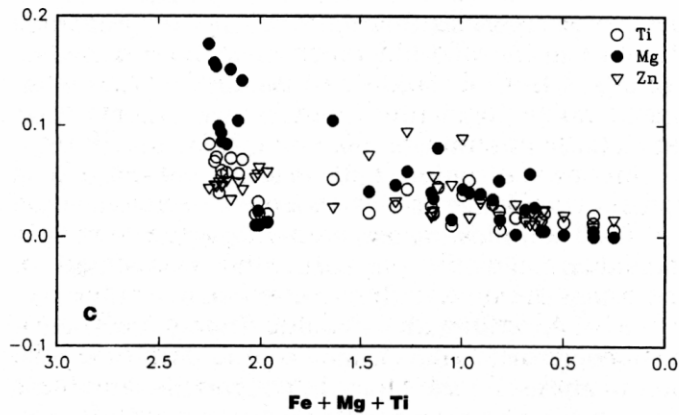
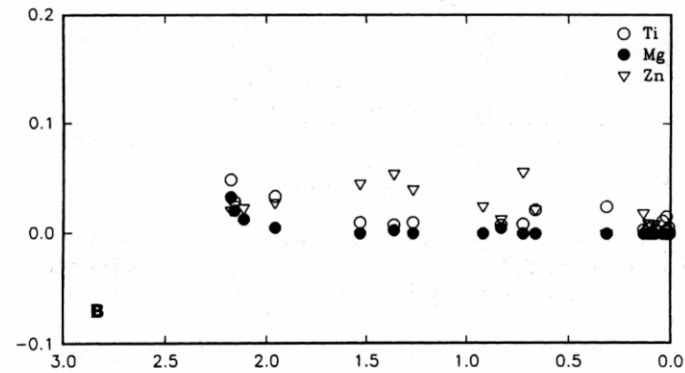
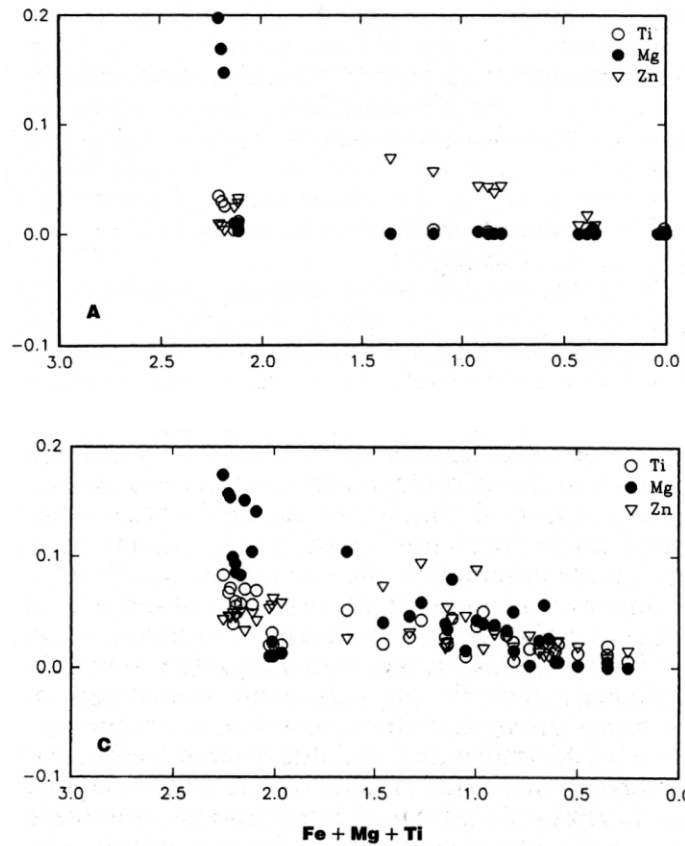


Fig. 2. Variation in concentrations of Ti, Mg and Zn per formula unit versus the FMT index. A - Lastovičky, B - Pikárec, C - Kravcove.

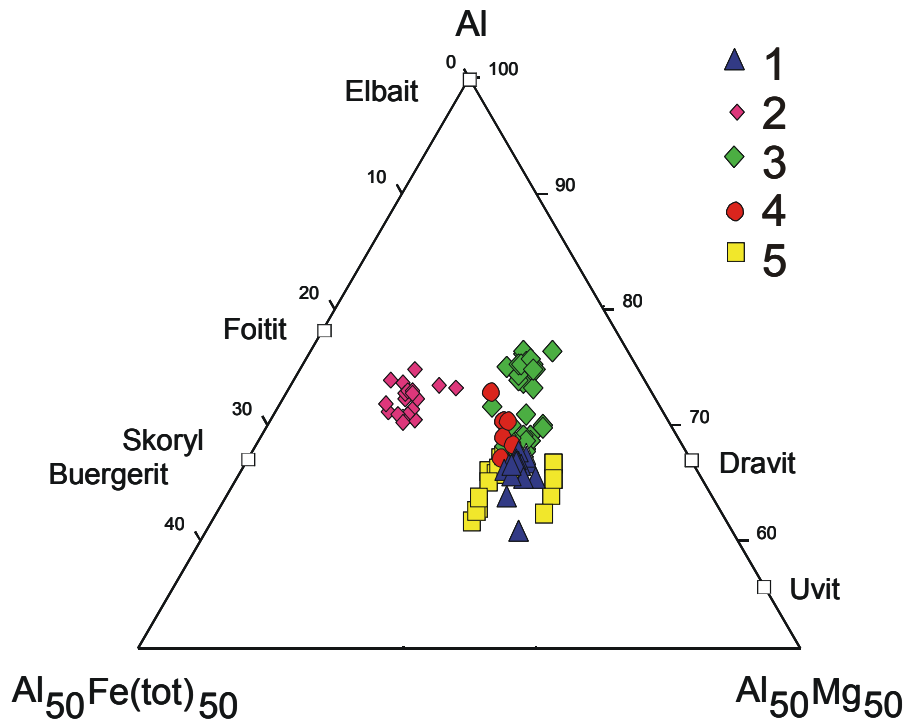
3. Turmalín z různých geologických prostředí

- **Turmalíny v hydrotermálních systémech**
- **S turmalíny se můžeme setkat v mnoha velmi rozdílných minerálních asociacích a i zdroj B ale může být různý, např. granitoidní plutony. Na stratiformních ložiscích nebo turmalinitech jsou ale zdrojem B velmi pravděpodobně klastické horniny kontinentálního původu popř. vulkanické exhaláty nebo evapority. Protože je koncentrace B nutná pro saturaci turmalínu ve fluidech podstatně nižší než v tavenině (Obr. 16), můžeme se s turmalínem setkat v mnoha horninách. Typickým znakem velké části turmalínů vzniklých z hydrotermálních fluid je oscilační zonálnost, která téměř chybí v magmatickém turmalínu.**

3. Turmalín z různých geologických prostředí

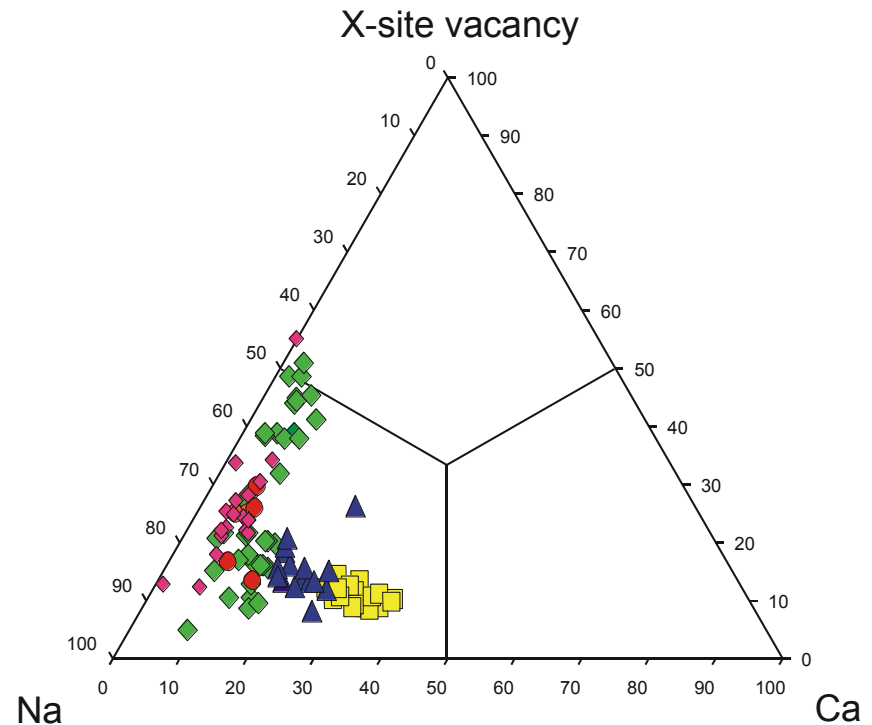
- **Turmalíny z okolí granitoidních plutonů**
- **Bór je jediný prvek relativně běžně přítomný v granitických horninách, který se koncentruje ve zbytkové fluidní fázi a ne v tavenině. Fluidní fáze uniká v závěru magmatické krystalizace, kdy dochází k nasycení taveniny fluidy, do okolních hornin a zde reaguje s minerály obsahujícími Fe, Mg a Al (hlavně biotit, amfibol). Žíly a brekcie složené především z turmalínu se vyskytují běžně v kontaktních aureolách granitoidních plutonů, a to i těch, které žádný turmalín neobsahují.**
- **Turmalíny z kontaktních aureol mají složení skoryl-dravit s výrazným podílem uvitové popř. ferouvitové složky.**
- **Podobně se objevují turmalíny na kontaktech komplexních pegmatitů nebo v enklávách okolních hornin. V řadě případů obsahují také zvýšená množství Li.**

3. Turmalín z různých geologických prostředí



1 – turmalín v trondhjemitech, 2 – turmalín v ryolitech, 3 – turmalín v hydrotermálních žilách prorážejících diority, 4 - turmalín v hydrotermálních žilách prorážejících granity, 5 – turmalín na puklinách amfibolitů a dioritů.

Brněnský pluton



3. Turmalín z různých geologických prostředí

- **Turmalíny ze stratiformních ložisek a turmalinitů**
- **Turmalín se poměrně často objevuje na stratiformních ložiskách rud, a to v mnoha texturních typech, s nárůstem stupně metamorfózy se obvykle zvětšuje i jeho zrnitost. Zdrojem B jsou velmi pravděpodobně klastické horniny kontinentálního původu, z nichž byl B vyloužen hydrotermálními roztoky uvolněnými z podložních bazaltových hornin, popř. z vulkanických exhalátů nebo evaporitů. Turmalín ale většinou vzniká až při diagenézi popř. metamorfóze nízkého stupně zhruba za teplot kolem 200 °C, kdy se B uvolňuje ze zatlačovaných fylosilikátů.**
- **Turmalinity (horniny s 10-20 obj.% turmalínu) jsou svým vznikem podobné stratiformním ložiskům, s nimiž se někdy vyskytují, mají více turmalínu a často žádné zrudnění. Jemnozrnné turmalinity mohou být v terénu lehce zaměněny např. za amfibolity.**
- **Turmalíny z těchto genetických typů odpovídají sérii skoryl-dravit, často se zvýšeným podílem uvitové popř. buergeritové nebo olenitové složky (Slack 1996).**

3. Turmalín z různých geologických prostředí

- **Turmalíny z metamorfovaných hornin**
- **Turmalíny z metamorfovaných hornin se do značné míry podobají turmalínům předešlé slupiny, a to jak svým vznikem, tak složením. To ale vzhledem k větší chemické variabilitě metamorfovaných hornin ještě více kolísá. Zdrojem B jsou především fylosilikáty, které se vzrůstajícím stupněm metamorfózy uvolňují B ze své struktury a vzniká turmalín. Za nízkých teplot jsou to především jílové minerály, za vyšších teplot především muskovit. V jeho struktuře se může vázat značné množství B, ale pouze za vysokých až velmi vysokých tlaků (boromuskovit je stabilní za vyššího tlaku než muskovit, při poklesu tlaku opouští B strukturu muskovitu).**
- **Dobře vyvinutá zonálnost u metamorfních turmalínů ukazuje na jeho vznik během kontinuálních reakcí, kdy je B postupně uvolňován ze struktury jiných minerálů (hlavně fylosilikátů). Homogenní turmalín pak dokumentuje vznik při diskontinuální reakci.**
- **Složení turmalínů v metamorfovaných horninách silně kolísá a pocházejí z nich vedle dravitu, uvitu a skorylu i některé vzácné turmalíny, např. chromdravit. Chemické složení turmalínů závisí i na stupni metamorfózy (Obr. 21).**

3. Turmalín z různých geologických prostředí

Metamorfované horniny

Typickým znakem krystalové struktury turmalínu je, že jsou do ní přednostně vázány některé prvky. Níže uvedené příklady pocházejí z různých metamorfovaných hornin.

- pozice Y:

Mg: pokles ^XMg

- metapelity středního stupně

turmalín > cordierit > chlorit > biotit > staurolit > granát

turmalín > cordierit > chlorit > biotit > staurolit > granát > ilmenit

- metapelity vysokého stupně

turmalín, cordierit > biotit > safírín

Li: pokles ^XLi

- metapelity středního stupně

staurolit > cordierit > biotit > muskovit > granat, turmalín, chloritoid

- metapelity vysokého stupně

kornerupin >> safírín > biotit > cordierit > muskovit > turmalín, plagioklas, granát, ortopyroxen

3. Turmalín z různých geologických prostředí

- pozice *X*:
Na: pokles XNa
- metapelity středního stupně
turmalín > plagioklas
- metapelity vysokého stupně
turmalín, pargasit, skapolit > serendibit > plagioklas, klinopyroxen

- pozice *W*:
F: pokles XF
- metapelity vysokého stupně
turmalín > biotit > kornepupin
- vápenatosilikátové horniny vysokého stupně
turmalín, klinohumit > tremolit/pargasit > flogopit > mastek

Z těchto údajů vyplývá, že turmalín je obecně bohatší Mg, Na a F ve srovnání s většinou asociujících minerálů, naopak je ochuzený Ca a Li. Především u Li je toto zjištění velmi překvapující, protože jsou známy 3 samostatné minerály ze skupiny turmalínu, zatímco vysoké obsahy Li zjištěné v sekaninaitu z Dolních Borů nebo ve staurolitu jsou spíše vyjímečné. Tyto závislosti nemusí platit zcela obecně za všech P-T podmínek a ve všech relevantních chemických systémech.

3. Turmalín z různých geologických prostředí

Chýnov-mramor

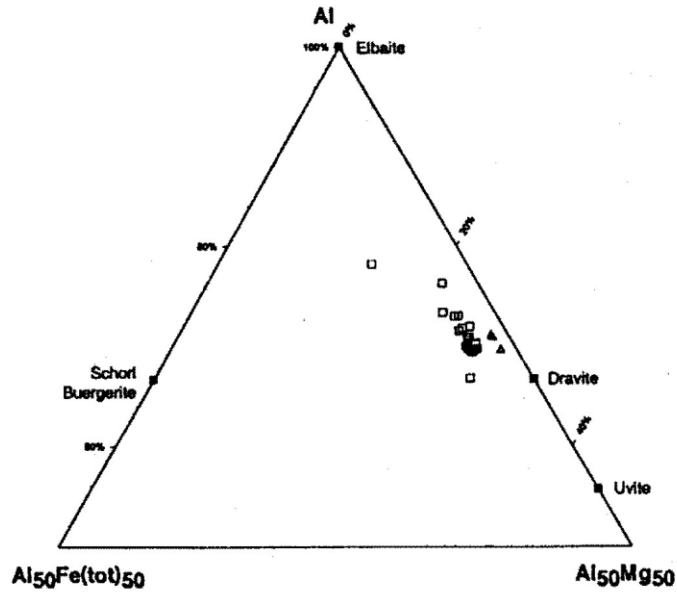


Fig. 2. Al - Fe(tot) - Mg diagram for tourmaline from Chýnov: ■ end members, □ mica-rich rock, △ veinlets.

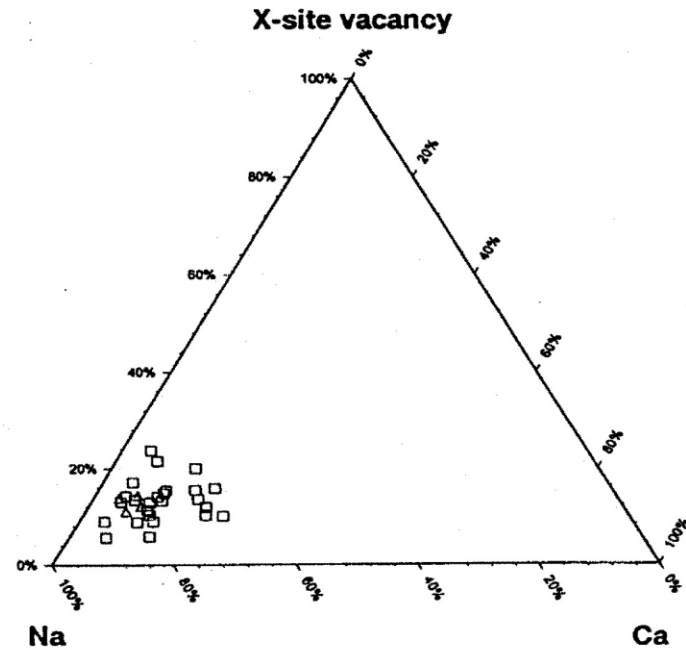


Fig. 3. Na - Ca - X-site vacancy diagram for tourmaline from Chýnov: □ mica-rich rock, △ veinlets.

3. Turmalín z různých geologických prostředí

- **Využití detritického turmalínu pro provenienci klastických hornin**
- **Mechanická a chemická odolnost turmalínů spojená s poměrně velmi kolísavým chemickým složením a přítomnost turmalínů v různých typech hornin vede k tomu, že jsou velmi vhodným objektem pro studium proveniencie klastických hornin, a to i metamorfovaných v nízkém až středním stupni. Využívání barvy turmalínu se ale ukazuje jako málo vhodné, protože jiná barva turmalínů ještě neznamenaá jiný zdroj a naopak, a navíc nedává ani spolehlivou informaci o chemickém složení. Studium jednotlivých zrn na elektronové mikroskopě je nezbytné. Při studiu detritických turmalínů je nutné věnovat pozornost mladším authigenním nárůstům, jejich složení se může výrazně lišit od detritického jádra.**

3. Turmalín z různých geologických prostředí

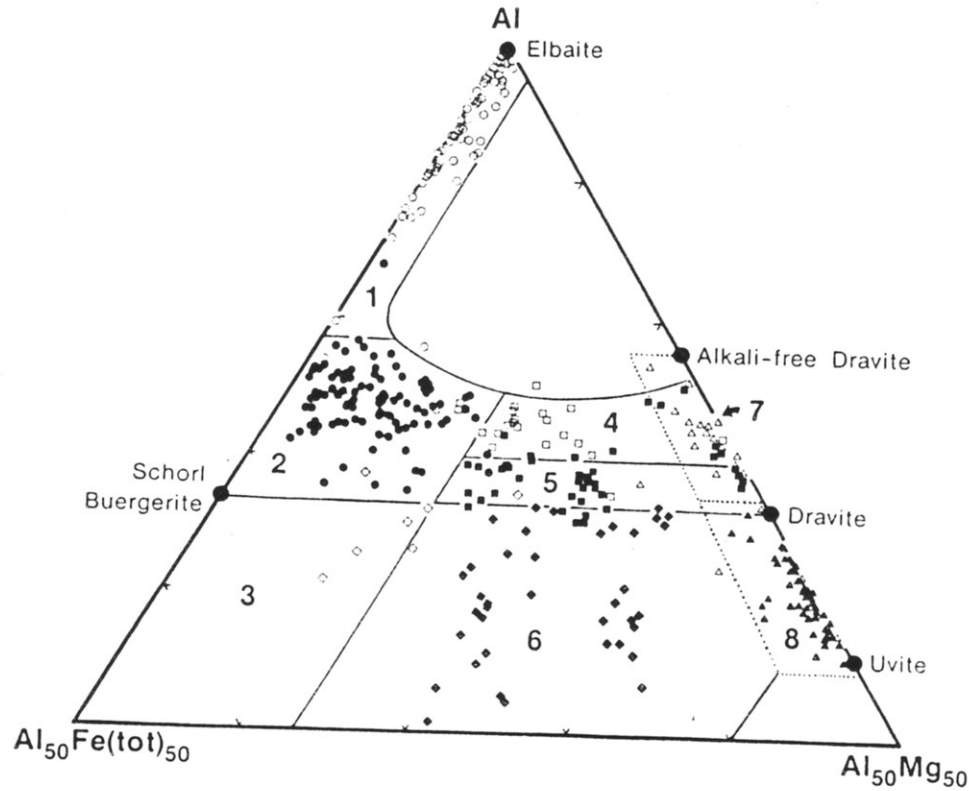


Fig. 1. Al-Fe(tot)-Mg diagram (in molecular proportions) for tourmalines from various rock types. Fe(tot) represents the total Fe in the tourmaline. Several end members are plotted for reference. This diagram is divided into regions that define the compositional range of tourmalines from different rock types. The rock types represented are (the values in brackets being the number of data points used to define the field): (1) Li-rich granitoid pegmatites and aplites [106] (○), (2) Li-poor granitoids and their associated pegmatites and aplites [98] (●), (3) Fe³⁺-rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites) [7] (◊), (4) Metapelites and metapsammites coexisting with an Al-saturating phase [21] (□), (5) Metapelites and metapsammites not coexisting with an Al-saturating phase [45] (■), (6) Fe³⁺-rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks, and metapelites [38] (◆), (7) Low-Ca metaultramafics and Cr,V-rich metasediments [23] (△), and (8) Metacarbonates and meta-pyroxenites [55] (▲). Note the overlap of fields 4 and 5 with field 7.

3. Turmalín z různých geologických prostředí

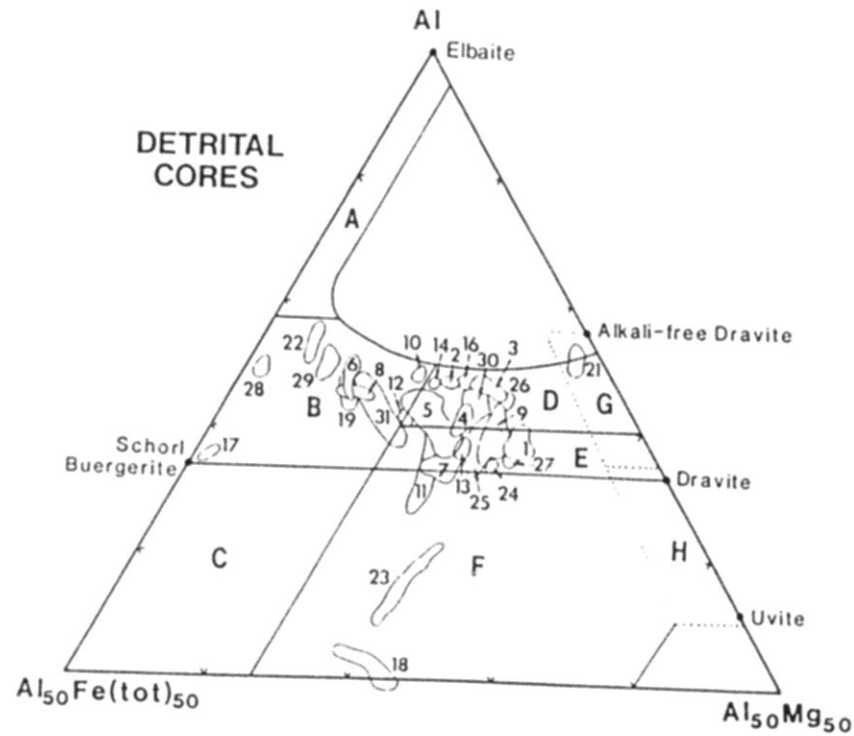
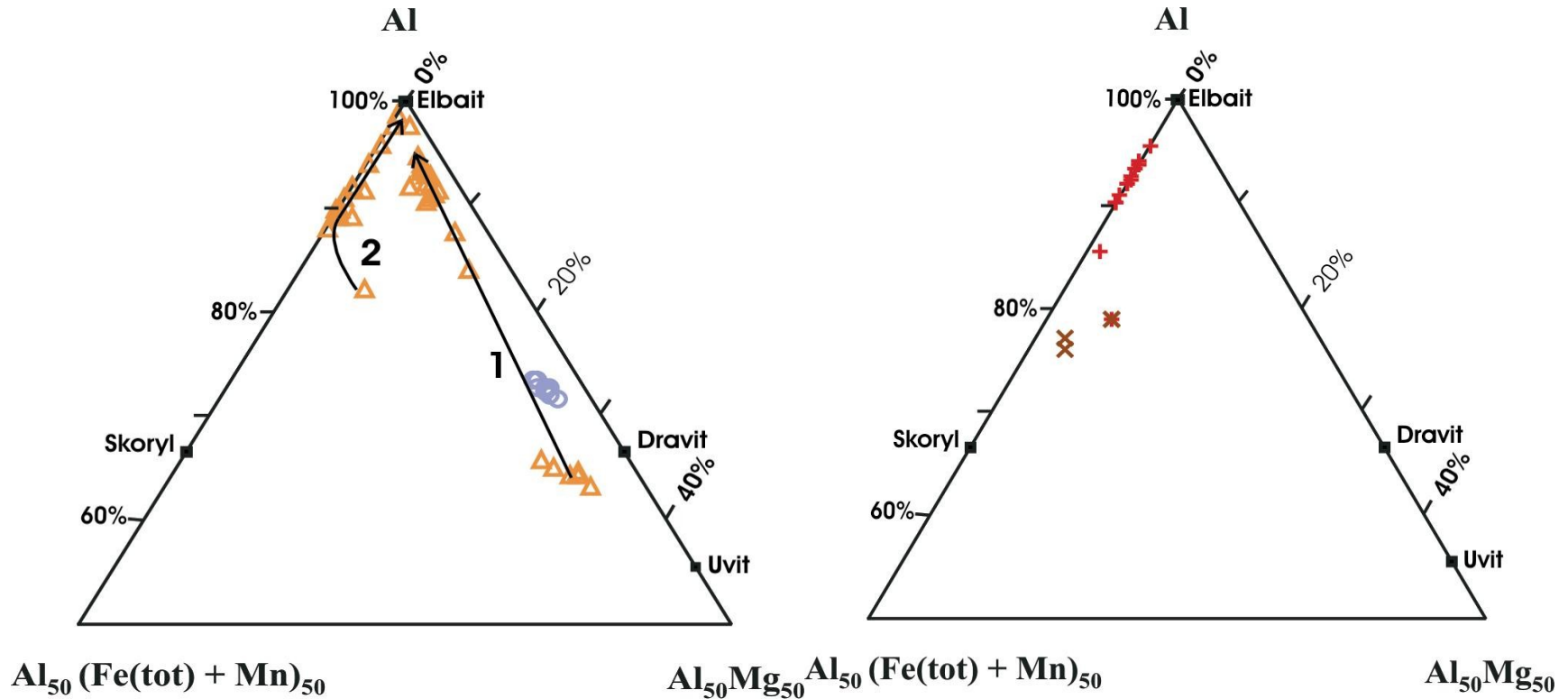


Figure 14. Al-Fe-Mg ternary diagram for 31 detrital tourmalines from a chlorite zone sample from western Maine (Henry and Dutrow, 1992). The numbers indicate individual tourmaline grains and the enclosed areas represent the compositional ranges of individual grains. Fields (defined by Henry and Guidotti, 1985) represent compositions of tourmaline for the following rock types: A Li-rich granitoids, pegmatites and aplites, B Li-poor granitoids, pegmatites and aplites, C Hydrothermally altered granitic rocks, D metapelites and metapsammites (aluminous), E metapelites and metapsammites (Al-poor), F Fe^{3+} -rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicates and metapelites, G Low Ca ultramafics, and H metacarbonates and metapyroxenites.

3. Turmalín z různých geologických prostředí

Bližná



4. Závěr

Minerály skupiny turmalínu jsou velmi zajímavé a využitelné pro řešení problémů vzniku různých typů hornin.

