
Struktury minerálů a krystalochemické přepočty

Přednáška ze Strukturní krystalografie

Struktury silikátů

Základní stavební jednotkou struktury silikátů je tetraedr SiO_4 . Jeho tvar je definován vazebnou délkou $\text{Si} - \text{O}$ a vazebným úhlem $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$. Uvedené hodnoty jsou ovlivňovány bezprostředním okolím tetraedru.

Studiem velkého množství silikátových struktur bylo zjištěno, že SiO_4 tetraedr má následující vlastnosti.

- 1) Střední vazebná vzdálenost $\text{Si} - \text{O}$ vazby je 1,62 Å. Kyslíkový anion je rovněž přitahován okolními kationty a proto má vazba $\text{Si} - \text{O}$ tendenci se prodlužovat, se zvyšujícím se koordinačním číslem kyslíkového anionu. Vazebná délka $\text{Si} - \text{O}$ se ale zpravidla udržuje v intervalu 1,6 – 1,64 Å.
- 2) Jsou-li tetraedry SiO_4 ve struktuře propojeny, jsou vazebné délky mezi křemíky a společným (přemostujícím) kyslíkem prodlouženy asi o 0,025 Å vzhledem k ostatním vazbám $\text{Si} - \text{O}$ v tetraedru. Rovněž úhel $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$ je poněkud menší. Je zřejmé, že kationty Si jsou posunuty ze svých centrálních poloh v tetraedru dále od společného kyslíku, což je důsledek repulsních sil mezi Si kationty.

Struktury silikátů

- 3) Jsou-li tetraedry propojeny vrcholem, definuje vazebný úhel Si – O – Si vzájemnou orientaci tetraedrů. Tento vazebný úhel může kolísat v intervalu 120° - 180° a to v závislosti na uspořádání okolní struktury, teplotě a tlaku. Vazebný úhel Si – O – Si za normálního tlaku je kolem 140° . Tetraedr SiO_4 můžeme považovat ze velmi pevnou část struktury a případná expanze nebo kontrakce silikátových struktur bude záviset pouze na ochotě vazebného úhlu Si – O – Si přizpůsobit se změnám chemického složení, teploty nebo tlaku.
- 4) Při substitucích Al v tetraedrech SiO_4 hrají oba kationty velmi podobnou strukturní roli. Tetraedr AlO_4 je o něco větší než tetraedr SiO_4 , jelikož střední vazebná délka Al – O je $1,75 \text{ \AA}$. Jsou-li ve struktuře propojeny tetraedry AlO_4 a SiO_4 musí být jejich rozdílné velikosti kompenzovány změnou v úhlu Al – O – Si. Z výpočtů potenciálních energií pro vazbu Al – O – Al a Al – O – Si vyplývá, že spojení dvou tetraedrů AlO_4 je nevýhodné. Tato skutečnost hraje důležitou roli v uspořádání Al a Si ve strukturách řady silikátů.

Klasifikace silikátů

Silikáty klasifikujeme z hlediska zvyšující se polymerizace tetraedrů SiO_4 .

- 1) Nesosilikáty. Jde o jeden ze dvou krajních případů, kdy tetraedry SiO_4 jsou vzájemně izolované a neexistují v nich propojovací (přemost'ující) kyslíky. Poměr křemíku ke kyslíkům se zachovává 1 : 4.
- 2) Sorosilikáty. Tetraedry jsou spojovány do párů (dimerů) přes společný „přemost'ující“ kyslík. Každý z obou tetraedrů má tak jeden přemost'ující a tři normální kyslíky, přičemž přemost'ující kyslík patří každému tetraedru jen z $\frac{1}{2}$. Výsledná skupina je pak $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$.
- 3) Inosilikáty. V inosilikátech s jednoduchým řetězcem má každý tetraedr dva přemost'ující a dva normální kyslíky, takže výsledný poměr Si : O je 1 : 3. Náboj nekonečného řetězce je $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$.
V inosilikátech s dvojitým řetězcem má polovina tetraedrů dva přemost'ující a dva normální kyslíky a druhá polovina tetraedrů má tři přemost'ující a jeden normální kyslík. Obecný poměr Si : O je potom 2 : 5,5 a obecný náboj pro celou funkční skupinu je $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$.

Klasifikace silikátů

- 4) **Cyklosilikáty.** Tetraedry jsou spojovány do uzavřených kruhů, což lze chápat i jako konečné řetězce, takže zde platí stejné poměry Si : O jako v inosilikátech.
- 5) **Fylosilikáty.** Tetraedry tvoří nekonečné vrstvy, ve kterých každý tetraedr obsahuje tři přemostující a jeden normální (apikální) kyslík. Poměr Si : O je pak 1 : 2,5. Nekonečné vrstvy mají náboj $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$. Případné (OH) skupiny jsou na tetraedrech nezávislé.
- 6) **Tektosilikáty.** Každý tetraedr sdílí všechny své vrcholy s okolními tetraedry a tím se výsledný poměr Si : O snižuje na 2 : 1. Existence jiných tektosilikátů než ze skupiny SiO_2 je umožněna vstupem Al do tetraedrů. Nejen v tektosilikátech se setkáme s tím, že Al vstupuje kromě tetraedrických i do oktaedrických strukturních pozic, přičemž tuto skutečnost musíme zohlednit ve strukturních vzorcích.

Struktury živců

Chemismus živců se zpravidla vyjadřuje obecným vzorcem:



kde $0 < (x+y) < 1$ a x představuje molární zlomek K-živce (Or), y molární zlomek Na-živce (Ab) a $1-(x+y)$ molární zlomek Ca-živce (An).

Ve stejné pozici jako Ca^{+2} se může objevovat i Ba^{+2} směrem ke koncovému členu celsiánu.

Základní rozdělení živců se provádí na dvě skupiny:

- ✓ **alkalické živce** mají poměr $\text{Al} : \text{Si} = 1 : 3$ a mřížkový parametr $c \cong 7 \text{ \AA}$. Sem patří ortoklas (Or), sanidin (Sa), mikroclin (Mi) a albit (Ab).
- ✓ **plagioklasy** jsou zastoupeny řadou albit (Ab) - anortit (An). Živce, které mají $\text{Al} : \text{Si} = 2 : 2$, mají mřížkový parametr blízký $c \cong 14 \text{ \AA}$.

Struktury živců

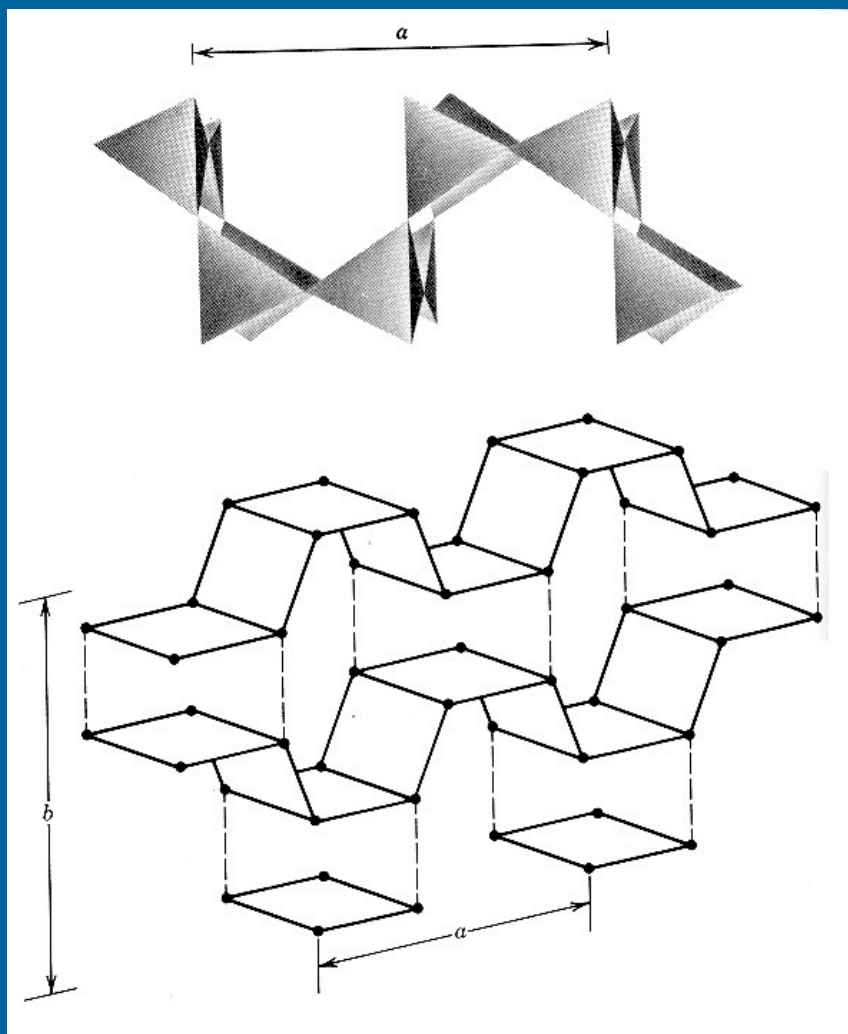
Struktura všech živců vychází z nekonečné sítě prostorově propojených TO_4 tetraedrů. V obecném případě jsou T-pozice obsazeny atomy Si a výsledkem jsou různé strukturální typy modifikací SiO_2 . Pro vstup kationů M (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} nebo Ba^{+2}) je nezbytné, aby část Si^{+4} kationtů byla v pozicích T nahrazena méně valentním kationem, v případě skupiny živců se jedná o kation Al^{+3} . V jedné vzorcové jednotce živce může docházet k substituci jednoho až dvou kationů Al^{+3} za Si^{+4} , tedy poměr Si : Al se pohybuje mezi 3 : 1 až 2 : 2 (viz obecný strukturální vzorec).

Základem živcové struktury je síť propojených TO_4 přibližně pravidelných tetraedrů, centrovaných Si nebo Al. Každý kyslík je sdílen dvěma T kationy. Kostra kyslíkových atomů vytváří v prostotu nepravidelné dutiny, do kterých vstupují M kationty. Celá struktura pak vypadá jako síť dvojitych zvlněných tetraedrických prstenců, které jsou příčně propojeny do 8-četných eliptických cyklů, které mohou vykazovat symetrii $2/m$ nebo nižší.

Struktury živců

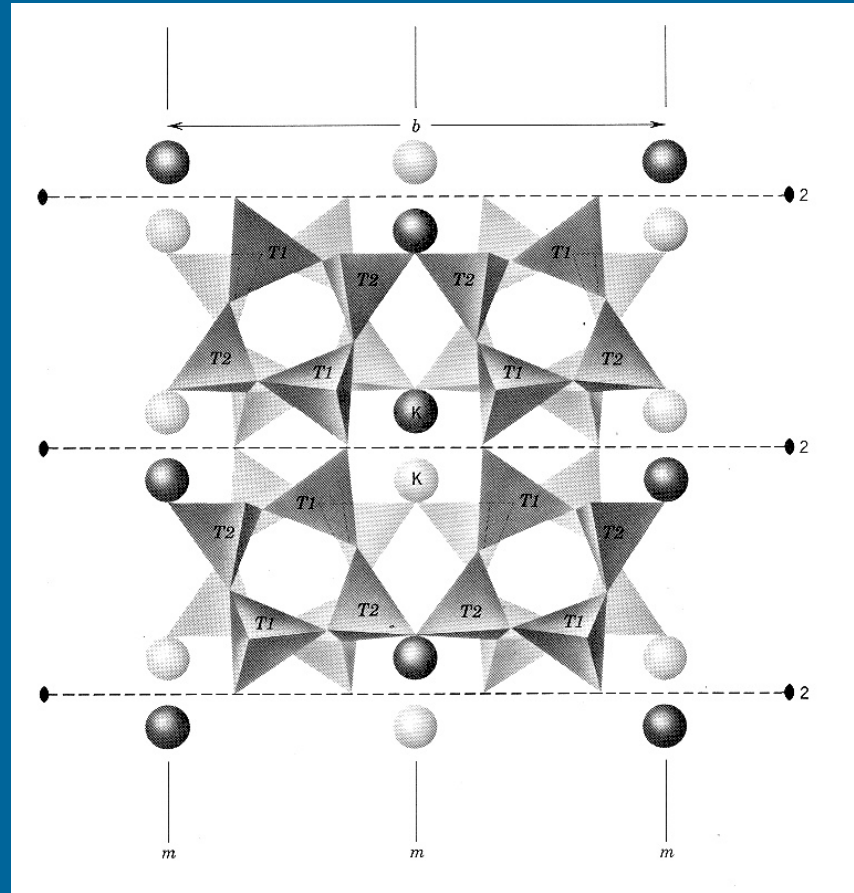
Čtyřčetné kruhy TO_4 tetraedrů spojené do zvlněných řetězců běžících paralelně s osou a .

Celková orientace „řetězců“ ve struktuře živců. Černé tečky jsou polohy T kationů.



Struktury živců

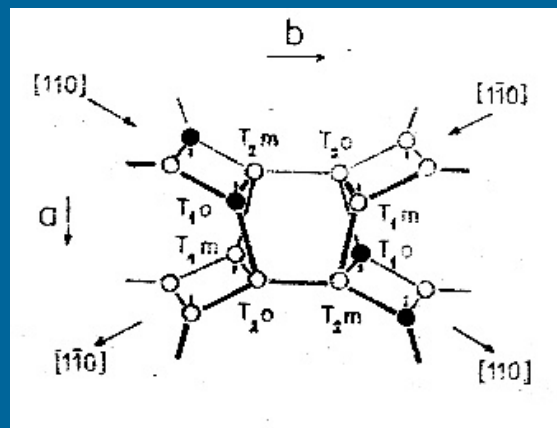
Obecné uspořádání ve struktuře monoklinických živců je vidět na příkladu sanidinu. Jelikož je distribuce Al-Si zcela neuspořádaná (tetraedrické pozice T1 a T2 jsou atomy Si a Al obsazovány náhodně v daném poměru), mohou být ve struktuře přítomny dvojčetné osy a roviny symetrie ($2/m$). Kation K^+ je v devítičetné koordinaci ve velké dutině a má speciální polohu na rovině symetrie.



Struktury živců

V monoklinických živcích ($C2/m$) jsou dvě symetricky neekvivalentní tetraedrické pozice T1 a T2. V základní buňce ($Z = 4$) je celkem 16 T pozic, obsazených 4 Al + 12 Si atomy. Obě uvedené pozice jsou součástí tetraedrického čtyřčtného prstence. Celkový obsah Al v těchto čtyřech pozicích je roven jedné. Obsah Al v pozicích T1 značíme jako t_1 a obsah Al v pozicích T2 jako t_2 . Pro čtveřici tetraedrů platí: $2t_1 + 2t_2 = 1$. Při náhodném uspořádání Al a Si v těchto pozicích mluvíme o *neuspořádané struktuře*.

U vysoce *uspořádaných* živců je třeba rozlišit dvě pozice T1 a dvě pozice T2 a to indexy *o* a *m*. Kationy Al^{+3} vstupují přednostně do pozic T1o a tím se grupa $C2/m$ degeneruje na $C-1$.



Přepočty živců

Přepočet živcových analýz nečiní zpravidla problému. Přepočet se může provádět s přihlédnutím na $Z=4$, tedy 32 kyslíků, ale běžně se provádí na jednu vzorcovou jednotku, tedy 8 kyslíků.

oxid	hm. %	mol.hm.	mol.kvoc.	kv.O	kv.kovu	vzorec
SiO ₂	61,36	60,0848	1,0212	2,0424	1,0212	2,73
Al ₂ O ₃	24,42	101,9612	0,2395	0,7185	0,4790	1,28
FeO	0,25	71,8464	0,0035	0,0035	0,0035	0,01
CaO	5,41	56,0794	0,0965	0,0965	0,0965	0,26
BaO	0,00	153,3394	0,0000	0,0000	0,0000	0,00
Na ₂ O	7,72	61,9790	0,1246	0,1246	0,2491	0,67
K ₂ O	0,78	94,2034	0,0083	0,0083	0,0166	0,04
suma	99,94			2,9937		
			F=	2,6722		

Přepočty živců

Klasifikaci živců provádíme na čtyři koncové členy: albit (Ab), anortit (An), ortoklas (Or) a celsian (Cn). Toto rozdělení má čistě chemickou povahu a s uspořádaností živcové struktury nesouvisí.

Procentuelní zastoupení zvoleného koncového členu vypočteme např.:

$$\text{Ab(\%)} = \text{Na(apfu)} / [\text{Na(apfu)} + \text{Ca(apfu)} + \text{K(apfu)} + \text{Ba(apfu)}]$$

Si+4	2,978	2,970
Al+3	1,024	1,034
K+	0,720	0,720
Na+	0,243	0,239
Ca+2	0,000	0,000
Ba+2	0,026	0,030
suma kat.	4,991	4,993
Or	73%	73%
Ab	25%	24%
An	0%	0%
Cn	3%	3%

Struktura skupiny granátů

Převážná většina minerálů ze skupiny granátu je multikomponentním pevným roztokem, jehož obecné složení je zpravidla shrnuto do obecného vzorce:



Do pozice X vstupují převážně dvojmocné kationy Ca, Mg, Fe a Mn, do pozice Y pak trojmocné kationy Al, Fe nebo Cr. Pozice Z je výhradně obsazovány Si a při vstupu hydroxylových skupin do struktury může být i částečně deficitní.

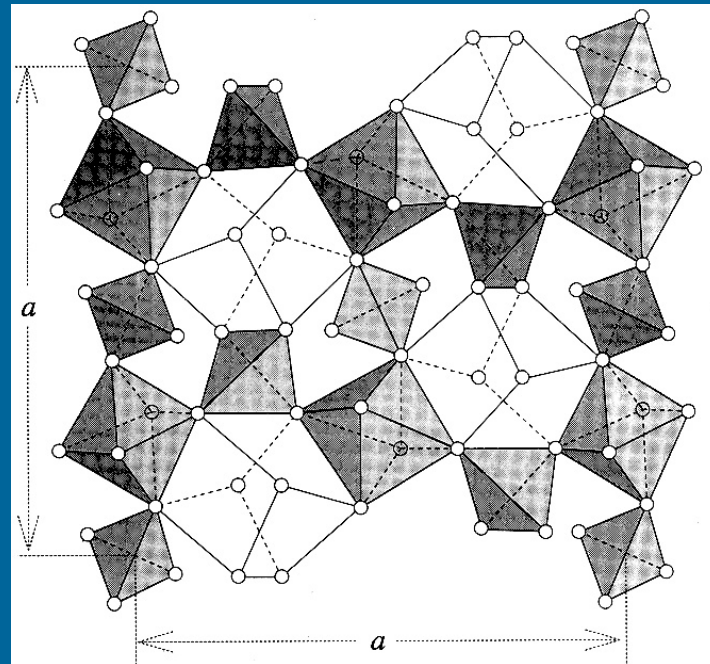
Základní buňka je kubická, tělesově centrovaná a je v ní obsaženo celkem 8 vzorcových jednotek ($Z = 8$). Prostorová grupa je Ia3d.

Uspořádání atomů v základní buňce je poměrně těsné, což se odráží v řadě fyzikálních vlastností jako je hustota, indexy lomu a tvrdost.

Struktura skupiny granátů

Tetraedry SiO_4 se vrcholy sdílejí s oktaedry YO_6 v osních směrech (x, y, z) a vytváří tak souvislou trojrozměrnou kostru. Kationy X vstupují do koordinačních polyedrů XO_8 , které lze přirovnat k deformovanému hexaedru. Tato strukturní pozice má prostorovou polymerizaci, kdy každý polyedr XO_8 sdílí 4 hrany se sousedními polyedry XO_8 , 4 hrany s oktaedry YO_6 a 2 hrany s tetraedry SiO_4 . Pouze dvě hrany jsou nesdílené.

Propojení izolovaných tetraedrů SiO_4 a oktaedrů YO_6 , které vytvářejí kostru pro deformované polyedry XO_8 .



Struktura skupiny granátů

Stupeň deformace tetraedrů SiO_4 ve struktuře granátů závisí na velikosti kationu v deformované kubické pozici XO_8 , která s tetraedry sdílí dvě hrany. Poměrně rigidní tetraedrické pozice regulují velikost dutiny pro X kationy svojí rotací a podobně fungují i YO_6 oktaedry. Za vyšších teplot je regulace velikostí polyedrů řízena stejným mechanismem.

Úhly rotace jsou ve všech případech závislé na relativních velikostech kationů v pozicích X a Y.

Přírodní granáty se obecně dělí na dvě skupiny:

Pyralspity

pyrop $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 11,46 Å

almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 11,53 Å

spessartin $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 11,62 Å

Ugrandity

uvarovit $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 12,02 Å

grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 11,85 Å

andradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 12,05 Å

Struktura skupiny granátů

Je prokázána lineární korelace mezi velikostí iontových poloměrů kationtů X, Y a rozměrem základní buňky. Relativní velikosti kationtů ovlivňují izomorfní mísitelnost jednotlivých koncových členů, obecně jsou granáty mísitelné ve skupinách pyralspitu a ugranditu, mezi skupina je izomorfie omezená.

Zvláštní pozornost zaslouží tzv. hydrogranáty. Ve struktuře může být omezené množství SiO_4 nahrazeno $(\text{OH})_4$ za vzniku např. hydrogrosuláru. Tyto granáty pak ztrácejí řadu svých typických fyzikálních vlastností.

Do granátů mohou vstupovat i některé „netradiční“ prvky a to Ti^{4+} , který obsazuje pozice YO_6 nebo Na^+ , který často nahrazuje Ca v pozicích XO_8 .

Přepočty granátů

Ačkoliv je pro granát $Z = 8$, provádí se přepočet pouze na 12 kyslíků. U běžných granátů se nepočítá s přítomností (OH) skupiny. Důležitým krokem v přepočtu analýz granátů je rozpočet celkového železa (např. analýzy z mikrosondy) na Fe^{2+} a Fe^{3+} . Postup může být následující:

1. Analýzu přepočteme s veškerým železem jako dvojmocným (můžeme i s trojmocným).
2. Z výsledného počtu jednotlivých atomů na vzorcovou jednotku nejprve zjistíme, je-li důvod pro přítomnost Fe^{3+} ve struktuře. Pokud je součet trojmocných atomů na vzorcovou jednotku (12 kyslíků) roven dvěma atomům na pozici Y (\pm drobná odchylka), není důvod pro vstup Fe^{3+} do struktury.
3. Pokud je suma trojmocných atomů v pozici Y menší než 2, je možné předpokládat, že část celkového Fe bude ve formě Fe^{3+} . Množství železa, které bude ve struktuře figurovat jako Fe^{3+} stanovíme:
$$\text{apfu}(\text{Fe}^{3+}) = 2 - \sum \text{apfu}(\text{Y}^{3+})$$
4. Počet atomů Fe^{2+} musíme snížit o počet, který jsme převedli na Fe^{3+} . Pomocí kyslíkových kvocientů a molekulových hmotností spočteme hm. % pro FeO a Fe_2O_3 . S nově získanými hodnotami celou analýzu opět přepočteme.

Přepočty granátů

Po přepočtu analýzy s novými hodnotami pro FeO a Fe₂O₃ zjistíme, že počet atomů pro všechny trojmocné kationy včetně Fe³⁺ je nižší než 2 apfu. Potřebný počet Fe²⁺ apfu převedeme na Fe³⁺ a postup se opakuje. Tímto se přibližujeme hodnotě 2 pro $\sum Y^{+3}$ apfu. Cyklus ukončíme po dosažení určité přesnosti, např. 1,9999 trojmocných kationů na vzorcovou jednotku.

SiO ₂	36,81400
Al ₂ O ₃	20,77100
Fe ₂ O ₃	0,50563
<i>Fe₂O₃ potřebné</i>	<i>0,50565</i>
FeO	21,22303
<i>FeO potřebné</i>	<i>21,22301</i>
MnO	14,05800
MgO	0,75400
CaO	6,96800
suma	101,09366
Si ⁺⁴	2,96161
Al ⁺³	1,96939
<i>Fe⁺³</i>	<i>0,03061</i>
<i>Fe⁺²</i>	<i>1,42785</i>
Mn ⁺²	0,95792
Mg ⁺²	0,09043
Ca ⁺²	0,60060
suma kat. +3	2,00000
suma kat. +2	3,07679

Přepočty granátů

Posledním krokem v přepočtu je provedení klasifikace granátu. Na základě výsledných dat a znalosti koncových členů můžeme stanovit jejich procentuelní podíl v daném granátu např. podle následujícího schématu:

% pyropu odpovídá veškerému Mg^{2+}

% spessartinu odpovídá veškerému Mn^{2+}

% almandinu odpovídá veškerému Fe^{2+}

% andraditu odpovídá podílu Ca^{2+} , který je vypočten jako $1,5 * apfu (Fe^{3+})$

% grosuláru odpovídá zbytku Ca^{2+} po odečtení andraditové složky

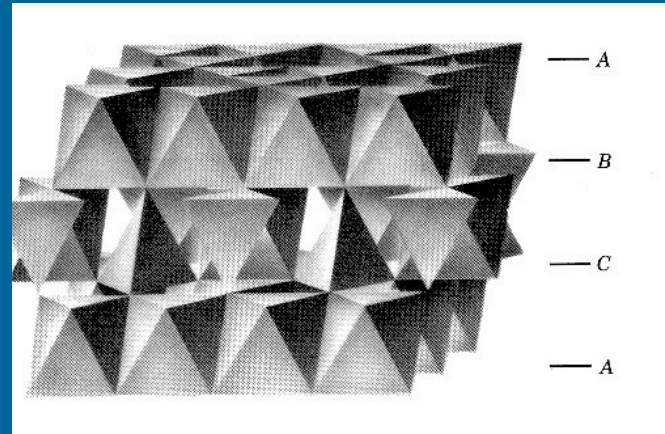
Procentuelní zastoupení pyropové složky můžeme zapsat:

$$\% \text{ py} = \frac{apfu (Mg^{2+})}{(apfu(Mg^{2+}) + apfu (Mn^{2+}) + apfu (Fe^{2+}) + 1,5 * apfu (Fe^{3+}) + (apfu (Ca^{2+}) - 1,5 * apfu (Fe^{3+})))}$$

Struktury spinelidů

Minerály ze skupiny spinelidů jsou zpravidla vícekomponentní pevné roztoky. Uspořádání atomů kyslíku ve struktuře je přibližně nejtěsnější kubické ve vrstvách kolmo na $[111]$. Kationty vstupující do dutin mezi kyslíky mají oktaedrickou a tetraedrickou koordinaci. Základní buňka struktury spinelidů obsahuje celkem 32 oktaedrických a 64 tetraedrických pozic, $Z = 8$.

Z celkového počtu je kationy obsazeno pouze 16 oktaedrických a 8 tetraedrických pozic. Obsazené oktaedry jsou spojeny podél hran do rovin kolmých na $[111]$ a obsazené tetraedry, jejichž spojnice báze s vrcholy má směr $[111]$, propojují oktaedrické vrstvy.



Struktury spinelidů

Základní vzorcová jednotka spinelidů je XY_2O_4 , uvažujeme-li $Z = 8$, pak $X_8Y_{16}O_{32}$. Pozici X obsazují zpravidla dvojmocné kationty jako Fe, Mg, Zn nebo Mn. Pozice Y je pak vyhrazena především trojmocným kationtům jako Fe, Al nebo Cr.

V takzvané normální spinelové struktuře je v základní buňce 8 kationtů X v tetraedrických pozicích a všech 16 kationtů Y je v oktaedrických pozicích, takže platí vzorec $X_8Y_{16}O_{32}$.

V takzvané inverzní spinelové struktuře je polovina kationtů Y v tetraedrických pozicích, zatímco oktaedrické pozice jsou obsazovány 8 kationty Y a 8 kationty X. Strukturální vzorec se pak zapisuje $Y_8(X_8Y_8)O_{32}$.

Značná část přírodních spinelidů má distribuci kationtů mezi normální a inverzní spinelovou strukturou, všechny patří do grupy F d 3 m.

Struktury spinelidů

Mezi spinelidy s normální strukturou patří např.:

- Spinel MgAl_2O_4
- Hercynit FeAl_2O_4
- Gahnit ZnAl_2O_4
- Franklinit $\text{ZnFe}_2^{3+}\text{O}_4$
- Chromit $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$

Ze spinelidů s inverzní strukturou jmenujme:

- Magnetit $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$
- Magnesioferit $\text{Fe}^{3+}(\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$
- Jacobsit $\text{Fe}^{3+}(\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$
- Ulvöspinel $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$

Přepočty spinelidů

Spinelidy jsou bezvodé minerály a tak zásadním problémem při přepočtu a klasifikaci zůstává pouze přítomnost Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Vyjdeme z předpokladu, že jednotlivé strukturní pozice jsou obsazovány společně dvojmocnými a čtyřmocnými (Ti^{4+}) kationty na straně jedné a trojmocnými kationty na straně druhé.

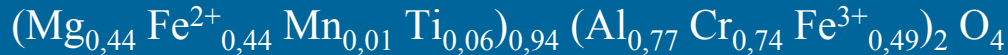
Podobně jako u granátů, můžeme vyjít ze situace, kdy veškeré Fe je stanoveno jako Fe^{2+} . Po přepočtu pak sledujeme, zda je důvod pro přítomnost Fe^{3+} ve struktuře, tedy zda suma trojmocných kationtů je nižší než 2 (při přepočtu na 4 kyslíky).

V případě že je vzorcová jednotka deficitní na trojmocné kationty, převedeme potřebný počet atomů Fe^{2+} na Fe^{3+} a pomocí molekulových kvocientů a molekulových hmotností spočteme výchozí hodnoty hm. % pro FeO a Fe_2O_3 . Postup opět opakujeme v několika cyklech a tím se přibližujeme hodnotě 2 pro počet trojmocných kationtů ve vzorcové jednotce.

Přepočty spinelidů

Ukázka přepočtu spinelidu, kde bylo veškeré Fe stanoveno jako Fe²⁺.

Strukturní vzorec lze zapsat jako:



Z chemického složení ale nelze rozhodnout u typu struktury spinelidu.

	hm %	mol.hm.	mol.kvoc.	kvoc.O	kvoc.kovu	formula
TiO ₂	2,35300	79,89880	0,02945	0,05890	0,02945	0,05591
Al ₂ O ₃	20,77600	101,96120	0,20376	0,61129	0,40753	0,77365
Cr ₂ O ₃	29,60900	151,99020	0,19481	0,58443	0,38962	0,73965
Fe ₂ O ₃	20,46900	159,69220	0,12818	0,38453	0,25636	0,48667
FeO	16,46500	71,84640	0,22917	0,22917	0,22917	0,43506
MnO	0,48800	70,93740	0,00688	0,00688	0,00688	0,01306
MgO	9,34400	40,30440	0,23184	0,23184	0,23184	0,44012
suma	99,50400					
			suma kv.O	2,10703	suma 3+	1,99997
			f =	1,89840	suma 2+ a 4+	0,94414

Přepočty spinelidů

Pro klasifikaci spinelidů nám nepostačuje chemická analýza. Koncových členů je mezi spinelidy značné množství a je proto nemožné provést věrohodnou klasifikaci. Obsahuje-li např. spinelid Ti^{4+} můžeme předpokládat ulvöspinelovou složku a spočítat ekvivalent Fe^{2+} . Zbude-li Fe^{2+} , může teoreticky náležet dalším minimálně třem koncovým členům. Obdobně je to s dalšími kationty, např. Zn se kombinuje v gahnitu s Al, které může být v dalších třech koncových členech a Zn v franklinitu se kombinuje s Fe^{3+} , které může figurovat také v dalších třech koncových členech. Pro přesnou klasifikaci je tedy nezbytná znalost rozdělení jednotlivých kationů do strukturních pozic, tedy musí být provedena strukturní analýza.

Struktura amfibolů

Skupina amfibolů je tvořena minerály, jejichž základem je dvojitý dvojčlánkový řetězec tetraedrů SiO_4 . Z hlediska chemického složení se jedná o minerály s velmi komplexním složením, kdy základní rozdělení se provádí do čtyř skupin. Koncových členů se ale ve skupině amfibolu vyčleňuje několik desítek.

Nejčastěji uváděným obecným vzorcem je zápis:



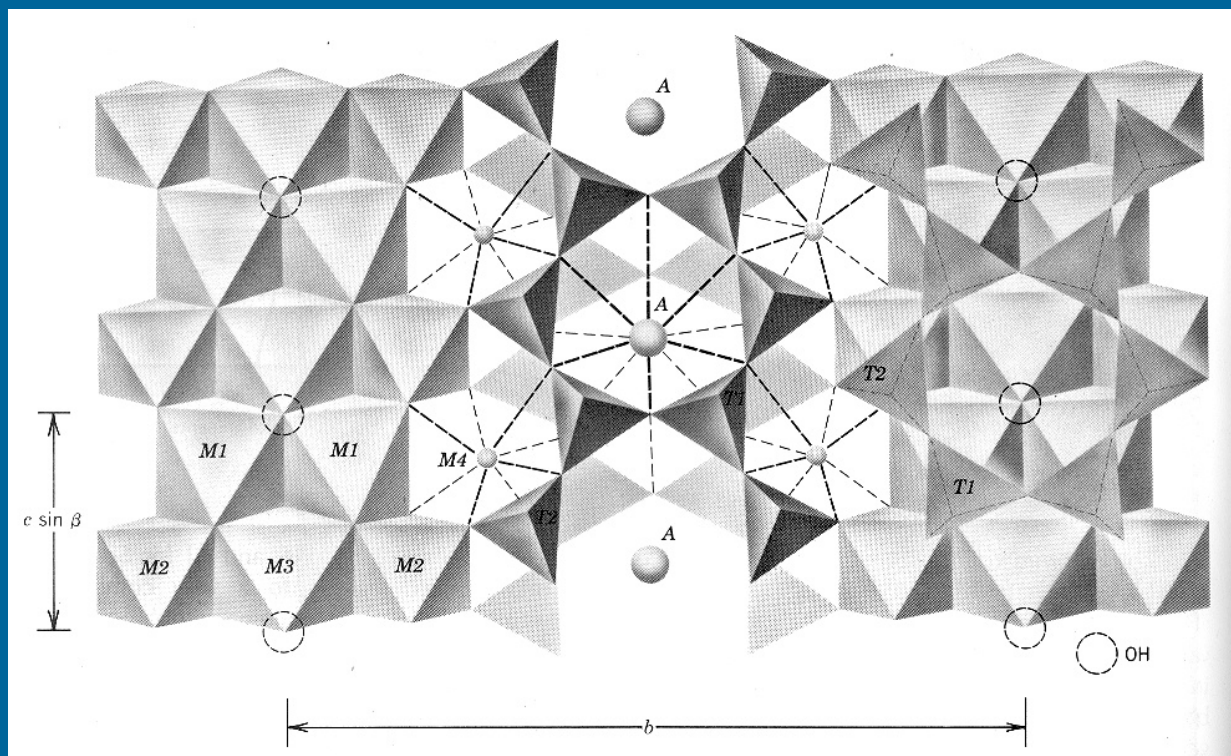
Obecný vzorec rozepsaný na jednotlivé strukturní pozice vypadá asi následovně:



Pozice T1 a T2 tvoří základní kostru tetraedrů spojených přes vrcholy do dvojitých dvojčlánkových řetězců, které mají směr paralelní s osou c . Základní stechiometrie jednoho článku je $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{8-}$. Jednotlivé řetězce jsou sdruženy do párů, kdy vrcholové kyslíky tetraedrů směřují proti sobě.

Následné dvojitě řetězce jsou vzájemně posunuty o $c/3$ ve směru osy c a vrcholové kyslíky tak vytvářejí pseudooktaedrické polyedry, které jsou obsazovány kationy typu C a rozpadají se do strukturních pozic M1, M2 a M3.

Struktura amfibolů



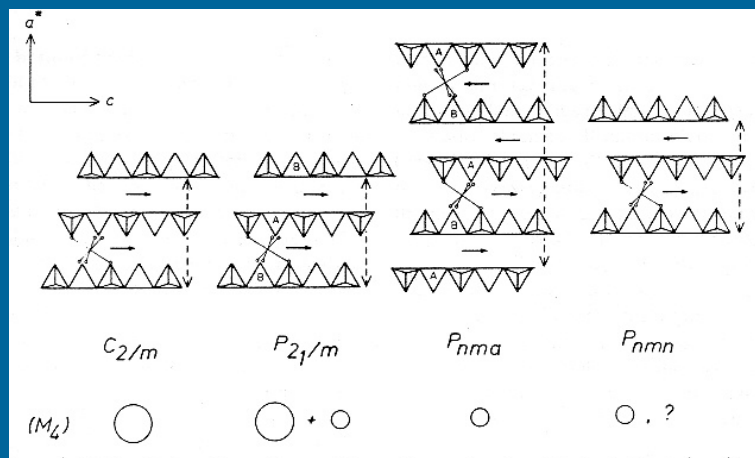
Rozsáhlé dutiny koordinované s dvanácti kyslíky vytvářejí prostor pro vstup A-kationtů. Přesná pozice a skutečná koordinace těchto kationtů může u jednotlivých amfibolů kolísat. Aniony typu $(OH)^-$, Cl^- a F^- obsazují pozice v rovině vrcholových kyslíků vázaných s M1 a M3 kationty.

Struktura amfibolů

Kationty typu B (strukturní pozice M4) hrají významnou roli při chemické klasifikaci a zároveň mají velký význam při vrstvení dvojitých tetraedrických řetězců ve struktuře. Od toho se odvíjí možné prostorové grupy, ve kterých amfiboly krystalují: $C2/m$, $P2_1/m$, $P2/a$, $Pnma$ a $Pnmn$.

M4 strukturní pozice jsou ve stejné rovině jako ostatní M pozice a mají významnou funkci při spojování tetraedrického a oktaedrického modulu. Jsou-li kationty v pozicích M4 relativně velké (Na, Ca) je posun dvojitých řetězců o $c/3$ vždy ve stejném směru. Výsledná struktury pak patří do $C2/m$. Vzácněji spadají do subgroupy $P2/a$, pokud je pozice M4 obsazována kationy různých rozměrů v určitém poměru je výsledná subgroupa $P2_1/m$.

Obsazují-li M4 pozici malé kationy jako Mg nebo Li, je výsledná symetrie $Pnma$. Také posun dvojitých řetězců o $c/3$ se střídá po dvou v opačném směru. U symetrie $Pnmn$ je posun střídavý.



Struktura amfibolů

Při klasifikaci a přepočtu amfibolů existují pravidla v obsazování jednotlivých strukturních pozic.

Strukturní pozice T jsou obsazovány Si a následně Al, Fe³⁺ a Ti⁴⁺ až do počtu 8 apfu. Al při svém vstupu upřednostňuje pozice T1 a zaplňuje je maximálně z ½. Pouze v extrémně hlinitých amfibolech může část vstoupit do T2.

Strukturní pozice M1, M2, M3 (C) jsou obsazovány Al, Ti, Fe, Cr, Mg, Zn, Mn, Ca až do sumy 5 apfu.

Strukturní pozice M4 (B) jsou obsazovány zbylými kationy Mg, Fe, Zn, Mn, Ca, a Na až do sumy 2 apfu.

Strukturní pozice A je obsazována přebytky Ca, Na, Li a K v množství 0 – 1 apfu.

Základní buňka amfibolů obsahuje 2 vzorcové jednotky ($Z = 2$).

Přepočet amfibolů

Amfiboly jsou z hlediska prvkového složení velmi komplexní sloučeniny a je třeba to při přepočtu zohlednit. Následující postup platí pro mikrosondové analýzy.

V prvním kroku přepočteme analýzu na bezvodý základ 23 (O, F, Cl). Zohledníme pouze případnou přítomnost F a Cl. Pokud jsou přítomny v analýze, je nutné odečíst z celkové sumy oxidů analýzy kyslíkový ekvivalent pro F a Cl, protože kyslík se zpravidla nestanovuje ale stechiometricky dopočítává. Tento ekvivalent se spočte:

ekvivalent kyslíku (O=F) = $M(O) \cdot \text{hm.}\%(F) / M(F)$

ekvivalent kyslíku (O=Cl) = $M(O) \cdot \text{hm.}\%(Cl) / M(Cl)$,

kde M značí molekulovou hmotnost.

Ze získaného přepočtu (veškeré Fe jako Fe^{2+}) můžeme odvodit, zda je důvod pro přítomnost Fe^{3+} ve struktuře amfibolu. Jedním z možných kritérií je, že suma kationtů v pozicích T+C+B nepřesáhne 15 apfu. Je-li tomu tak, můžeme v zájmu zachování elektrické neutrality vzorce převést část Fe^{2+} na Fe^{3+} .

Přepočet amfibolů

V následujícím kroku provádíme již přepočet na 24 (O, OH, F, Cl). Z Fe^{2+} převádíme tolik atomů na vzorcovou jednotku, aby platilo $T+C+B = 15$ apfu. Přes molekulové kvocienty a molekulové hmotnosti dojdeme k hm. % FeO a Fe_2O_3 . Novým přepočtením analýzy se suma $T+C+B$ opět blíží k 15 a tak celý postup opakuje v několika krocích. Zároveň můžeme provádět dopočet H_2O , aby platilo $(\text{OH}+\text{F}+\text{Cl}) = 2$ apfu.

	amf 1	amf2			amf 1	amf2
SiO2	39,409	39,336		Si+4	5,753467	6,272638
TiO2	4,456	0,348		Ti+4	0,489219	0,041731
Al2O3	14,266	12,724		Al+3	2,454687	2,391351
Fe2O3	2,769	1,168		Fe+3	0,304172	0,140181
FeO	6,157	23,268		Fe+2	0,751696	3,102957
MgO	14,920	4,422		Mg+2	3,247246	1,051214
CaO	11,829	11,288		Ca+2	1,850306	1,928583
Na2O	2,342	1,761		Na+	0,662935	0,544464
K2O	2,101	2,153		K+	0,391281	0,437958
Cl	0,000	1,205		Cl	0	0,325656
O=Cl	0,000	0,272		H+	1,99997	1,67434
H2O	2,054	1,574		suma kat.	15,90501	15,91108
suma	100,302	98,975		Al v T	2,246533	1,727362
				Al v C	0,208153	0,66399
				T+C	13,00049	13,00007
				T+C+B	15,00049	15,00007

Struktura minerálů skupiny epidotu

Minerály skupiny epidotu jsou nejčastěji zastoupeny monoklinickými členy klinozoisitem – epidotem. Jejich složení je ale zpravidla komplexní, takže se rozlišují další členy jako allanit (REE- epidot), dissakisit (REE a Mg epidot), mukhinite (V-epidot) a řada dalších s nejrůznějšími substituenty ve strukturních pozicích epidotu.

Struktura epidotu je složena ze dvou hranově sdílených oktaedrických řetězců paralelních s osou y . Propojení oktaedrů M2 je přímé, M1 oktaedry jsou propojeny do „zig-zag“ řetězce se střídavě připojenými M3 polyedry. Jednotlivé řetězce jsou propojeny skupinami SiO_4 a Si_2O_7 tak, že vzniknou poměrně velké dutiny pro polyedry A.

Strukturní pozice A1 a A2 mají zpravidla 7- nebo 8-četnou koordinaci a jsou obsazovány především Ca. Při vstupu REE do struktury (allanit) jsou přednostně obsazovány A2 pozice. Celková geometrie A1 polyedr je citlivá na typu obsazení vedlejších pozic.

Struktura minerálů skupiny epidotu

Pozice M1 leží ve středu symetrie a tvoří poměrně pravidelný oktaedr. Pozice M1 je obsazována Al s možnou substitucí Fe^{3+} , které je-li přítomno ve větším množství ovlivňuje velikost pozice M3. Distribuce Fe mezi pozice M1 a M3 je také funkcí teploty.

M2 pozice jsou obklopeny 4 kyslíky a 2 OH skupinami, jsou nejmenší ale také nejsymetričtější oktaedrické skupiny ve struktuře. Jsou obsazovány výhradně Al s minimální možnou substitucí Fe^{3+} .

Pozice M3 jsou silně deformované oktaedry, do kterých vstupují především Fe a Mn.

Tetraedrické pozice jsou téměř výhradně obsazeny Si, i když jsou známy případy vstupu Be a P. Úhel Si – O – Si se pohybuje mezi 145° - 160° v závislosti na konfiguraci obsazení oktaedrických pozic.

Výsledný strukturní vzorec se zpravidla uvádí jako:



Přepočet epidotu

V přepočtu minerálů skupiny epidotu je třeba zohlednit několik aspektů. V první řadě je potřeba dopočítat OH skupinu s přihlédnutím k možnosti přítomnosti F a Cl (zvláště u allanitu).

Dalším krokem je případný rozpočet $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Jeden z možných postupů je založen na sumě všech kationtů (veškeré Fe jako Fe^{2+}), která pokud přesáhne 8 apfu, dává důvod k přepočtu části Fe^{2+} na Fe^{3+} . Množství atomů Fe, které převádíme na Fe^{3+} , je dáno vztahem: $\text{apfu}(\text{Fe}^{3+}) = \sum \text{kationů} - 8$.

Následně je proveden výpočet hmotnostních % pro FeO a Fe_2O_3 a analýza přepočtena s novými hodnotami. V jednotlivých cyklech se přibližujeme k hodnotě sumy kationů rovné 8.