

Mineralogie II

Milan Novák

Ústav geologických věd, PřF MU v Brně

Vztah chemického složení a krystalové struktury minerálů

Základem definice minerálu jsou specifická krystalová struktura a specifické chemické složení. Atomy jednotlivých prvků nejsou uspořádány ve struktuře minerálů náhodně a pro jejich vstup do krystalové struktury platí řada pravidel.

Eletroneutralita

Minerál musí být elektroneutrální!!!!

forsterit	Mg_2SiO_4	$2\text{MgO} + \text{SiO}_2$	$2\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} + 4\text{O}^{2-}$
kalcit	CaCO_3	$\text{CaO} + \text{CO}_2$	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}^{4+} + 3\text{O}^{2-}$
albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$2\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2$	$\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{Si}^{4+} + 8\text{O}^{2-}$

Rozdělení prvků

Prvky si můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin:

- *aniony* (relativně velký iontový poloměr, elektronegativní, např. O^{2-} , F^- , Cl^- , S^{2-} , OH^-).
- *kationy* (relativně malý iontový poloměr, elektropozitivní)

kationy můžeme rozdělit do dvou podskupin

- kationy s malým iontovým poloměrem a vysokou valencí (např. S^{6+} , P^{5+} , Si^{4+} , C^{4+} , B^{3+}),
- kationy s velkým iontovým poloměrem a nízkou valencí (např. Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}).

Stavební prvky krystalových struktur

Ve strukturách oxidických minerálů (všechny minerály mimo prvků, sulfidů a halocvů) jsou základními stavebními jednotkami *polyedry* složené z anionů O (OH, F, Cl) a kationů různé velikosti a valence. Prvky tedy vstupují do určitých krystalografických pozicí. Na základě velikosti kationů a jejich valencí existují dva hlavní typy polyedrů:

- polyedry složené z O (OH, F, Cl) a kationů s malým rozměrem a vysokou valencí

(S⁶⁺, P⁵⁺, Si⁴⁺, C⁴⁺, B³⁺),

které tvoří tzv. anionální část (skupinu) u minerálů (např. CO₃²⁻, BO₃³⁻, SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻)

- polyedry složené z O (OH,F) a kationů s relativně velkým rozměrem a nízkou valencí, (např. Na⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺)

Obr. 1 Příklady různých typů zobrazení krystalových struktur.

Obr. 2. Velikosti kationů a jejich valence (Strunz 1981).

V závislosti na velikosti kationů a valenci mají jednotlivé kationy různé koordinace a tvar polyedrů

planární	CO ₃ ²⁻ , BO ₃ ³⁻
tetraedry	SiO ₄ ⁴⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻
oktaedry	AlO ₆
hexaedry	CaO ₈
jiné	NaO ₉₋₁₂

Polyedry jsou téměř vždy deformované, takže většinou nejde o geometricky přesné tvary a název polyedru odpovídá počtu vrcholů a stěn.

Obr. 3. Příklady polyhedrů.

Polymerizace stavebních prvků

Ve strukturách mohou být jednotlivé polyedry izolované, to znamená, že nejsou žádným způsobem propojeny s jinými polyedry (nejčastěji sdílejí společný O nebo OH), většinou ale dochází k více či méně výrazné polymerizace, tedy polyedry jsou více či méně komplikovaně spojeny do různých prostorových typů. Pro klasifikaci minerálů jsou důležité zejména polymerizace tzv anionálních polyedrů, především tetraedrů.

Obr. 4. Polymerizace silikátů.

Substituce prvků v minerálech

Chemické složení minerálů někdy výrazně kolísá, jindy je jejich složení konstantní a blízké nějakému přesně definovanému koncovému členu (např. kyanit Al_2SiO_5). Kolísání složení je umožněno tím, že některé kationy podobné velikosti a stejné nebo blízké valence se mohou vzájemně zastupovat, přičemž struktura minerálu zůstává stabilní, i když se mění poněkud její rozměr a dochází k deformaci jednotlivých polyedrů.

Zastupování jednotlivých prvků ve struktuře se nazývá *substituce* (dále se můžete setkat s termíny izomorfie nebo diadochie, izomorfní řada, pevný roztok)

substituce členíme na

- homovalentní (v tomto případě se substituce účastní jen jedna pozice v krystalové struktuře a zastupované prvky mají stejnou valenci)

anionů OH-F, Cl-F

malých kationů P-As, W-Mo

velkých kationů Na-K, Fe-Mg, Al-Fe³⁺

- heterovalentní (v tomto případě mají zastupované prvky různé valence a substituce se účastní nejméně dvě ale často více pozic ve struktuře, vzorec minerálu ale musí zůstat elektroneutrální)

Příklady substitucí (zobrazené jako vektory)

homovalentní

FeMn₋₁ NaK₋₁

heterovalentní

NaAl Ca₋₁Mg₁ NaSi Ca₋₁Al₁ NaOH Ca₋₁O₋₁

speciální ale poměrně častým případem je úplná nebo částečná vakance v některých krystalografických pozicích

NaMg X₋₁Al₁

Obecně jsou homovalentní substituce méně časté (granáty, olivín) než heterovalentní, především v minerálech s komplikovanějšími strukturami (živce, amfiboly, turmalíny)

jednoznačně převládají heterovalentní substituce, které jsou někdy velmi komplikované.

Obr. 5. Příklady substitucí (Spear 1996)

Znázornění substitucí

v textu existuje několik typů znázornění substitucí

Na - K, Mn → Fe

(CaMg) - (NaAl)

NaAl Ca₋₁Mg₋₁ - vektorové znázornění je dnes nejpoužívanější

^XNa^YAl^XCa₋₁^YMg₋₁ - vektorové i s označením pozice ve struktuře

grafická zobrazení - dnes nejčastěji jako prostorové vektory.

Obr. 6. Grafické znázornění složení vybraných minerálů.

Vzorce minerálů

Složení minerálů vyjadřujeme *krystalochemickými vzorci*.

(Fe, Mg, Mn) – jeden prvek je zastupován dalšími prvky – pořadí určuje klesající množství kationtu

[SiO₄] - aniontová skupina

olivín (Mg,Fe)₂ [SiO₄]

Příklad

pevný roztok plagioklasů (Na-Ca živců):

0% 10 30 50 70 90 100%
albit - oligoklas - andezín - labradorit - bytownit - anortit

NaAlSi₃O₈

CaAl₂Si₂O₈

Význam substitucí

Zjišťování substitucí není samoučelné. Jednotlivé substituce nám dávají

a) geochemickou informaci např. F-OH, Fe-Mn

b) slouží i k odhadu PT podmínek např. MgSiAl₁Al₁ v muskovitu

Důležité termíny

kation

anion

iontový poloměr

krystalografická pozice

strukturní polyedr

polymerizace polyedrů

substituce (homovalentní, heterovalentní)

krystalochemický vzorec