

Apatite

a

Olivine structure-type phosphates

Apatit

- Jeden z nejběžnějších akcesorických minerálů většiny typů magmatických i metamorfovaných hornin, běžný i v koncentrátech ATM z klastických sedimentů
- Vedle živců je hlavním nositelem P v hornině

Struktura přednášky

Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ - hexagonální až monoklinický

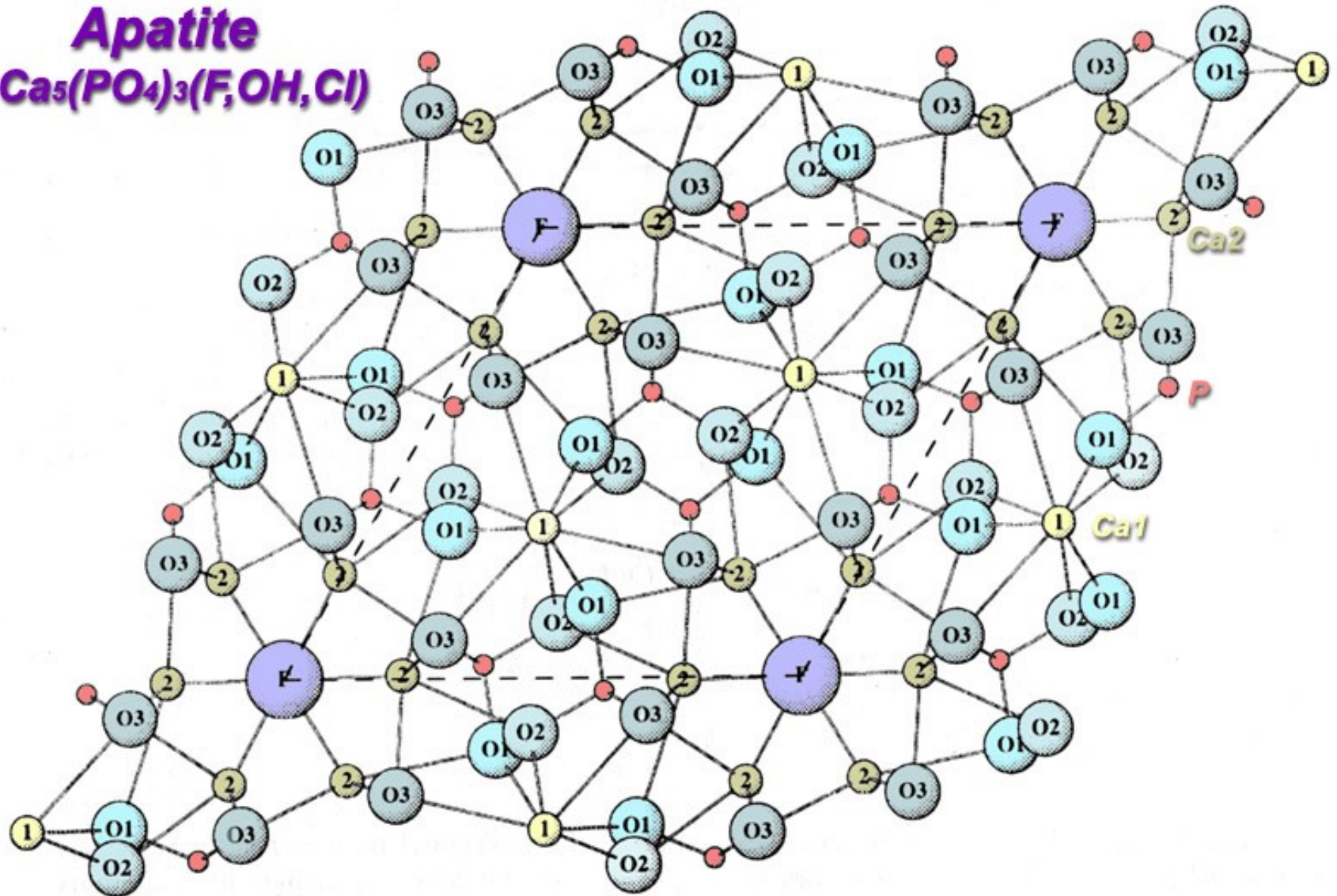
- Krystalochemie apatitu
- Analýza, přepočet apatitu a grafické znázornění
- Apatit v magmatických horninách
- Apatit v metamorfovaných horninách
- Apatit v sedimentárním prostředí
- Ostatní minerály ze skupiny apatitu

Krystalová struktura apatitu

- Apatit - hexagonálně dipyramidální
- $\text{CaI}_2\text{CaII}_3(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$
- Základem struktury jsou tetraedry $[\text{PO}_4]^{3-}$, které obklopují iony Ca ve dvou různých strukturních pozicích Ca I a Ca II.
- Iony Ca I jsou v 9-četné koordinaci - CaO_9
- Iony Ca II jsou v koordinačních polyedrech vázány na 6 O + 1F,Cl,OH, jedná se tedy o polyedry $\text{CaO}_6(\text{F},\text{OH},\text{Cl})_1$ - 7-četná koordinace
- Polyedry Ca II jsou uloženy v relativně širokých válcových dutinách, protažených ve směru [0001], které jsou tvořeny spojenými koordinačními polyedry Ca I a $[\text{PO}_4]$.

Krystalová struktura apatitu

Apatite
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$

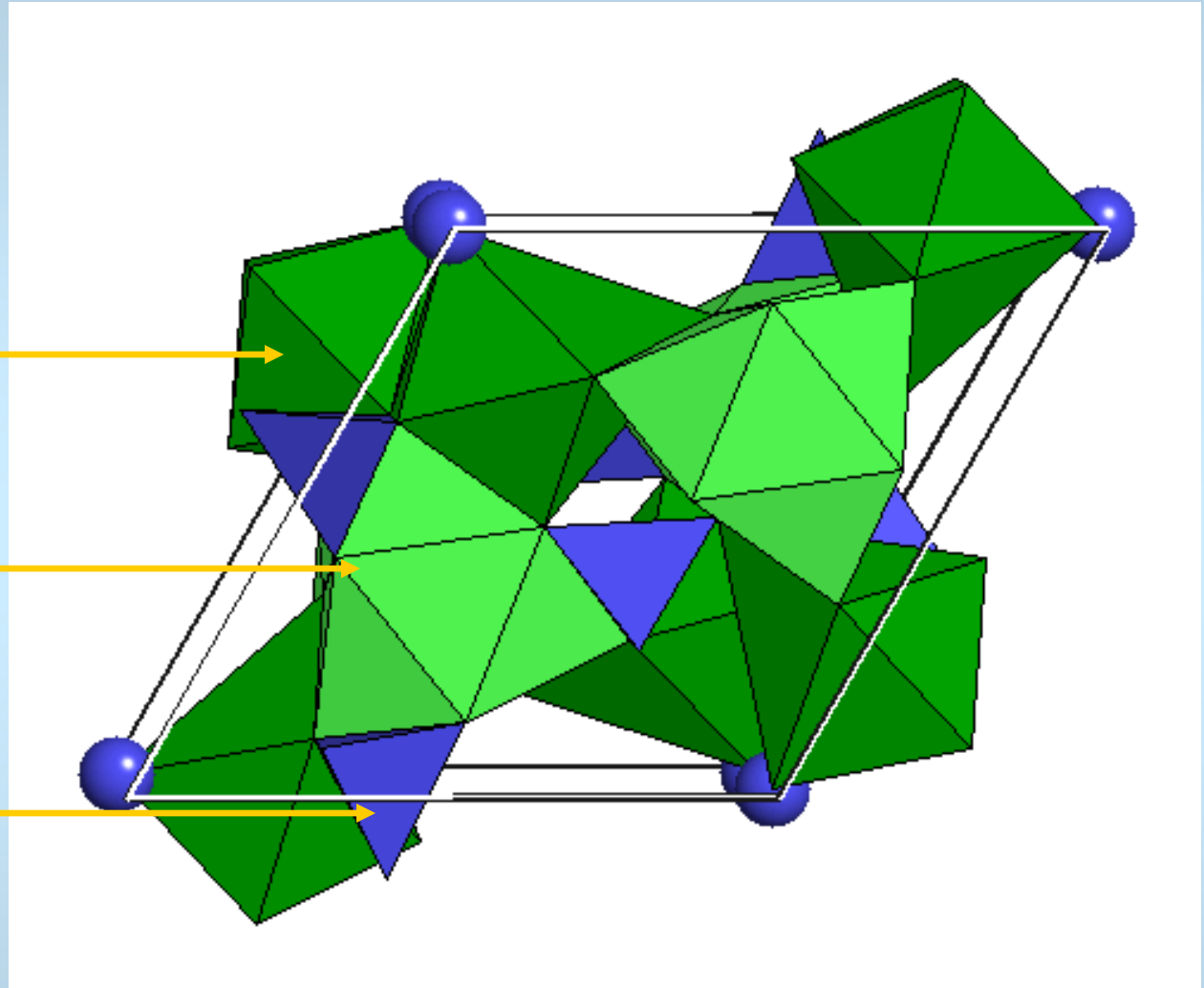


Krystalová struktura apatitu

➤ Polyedry CaO_6F

➤ Polyedry CaO_9

➤ Tetraedry PO_4



Minerály ze skupiny apatitu

- Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ nejběžnější
- Chlorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
- Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
- *Karbonáthydroxylapatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$
- *Karbonátfluorapatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$
- Stronciumapatit $(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
- „Mn-chlorapatit“ $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
 - nově nalezen, ale zatím neprošel schválením IMA
- Belovit $(\text{Ce})\text{Sr}_3\text{Na}(\text{Ce}, \text{La})(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
- Britholit-(Ce) $(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
- Britholit-(Y) $(\text{Y}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
- Chlorellestadit $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4, \text{SO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})$

Minerals of the apatite supergroup

➤ Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	P 63/m 6/m
➤ Chlorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	P 63/m 6/m
➤ <i>Carbonate-hydroxylapatite</i>	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$	P 63/m 6/m
➤ <i>Carbonate-fluorapatite</i>	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$	P 63/m 6/m
➤ Svabite	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$	P 63/m 6/m
➤ Turneureite	$\text{Ca}_5[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Johnbaumite	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$	P 63/m, P 63
➤ Fermorite	$(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH})$	P 63/m 6/m
➤ Fluorcaphite!	$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Na})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	P 63 6
➤ Strontium-apatite	$(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$	P 63/m 6/m
➤ Belovite-(Ce)	$(\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	P 3 3 trigonální
➤ Belovite-(La)!	$(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$	P 3 3 trigonální
➤ Kuannersuite-(Ce)!	$\text{Ba}_6\text{Na}_2\text{REE}_2(\text{PO}_4)_6\text{FCl}$	P 3 3 trigonální
➤ Alforsite	$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Morelandite	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m, P 63 Hex
➤ Hedyphane	$\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Pyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Mimetite	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m
➤ Clinomimetite	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	P 21/b 2/m
➤ Vanadinite	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	P 63/m 6/m

Fyzikální vlastnosti apatitu

- Barva: bílá, žlutá, zelená, červená, modrá, šedá, hnědá
- Štěpnost: nevýrazná podle [0001] a [1010]
- Hustota: 3,16-3,22 g/cm³, hexagonální až monoklinický
- metamiktní je pouze ojediněle

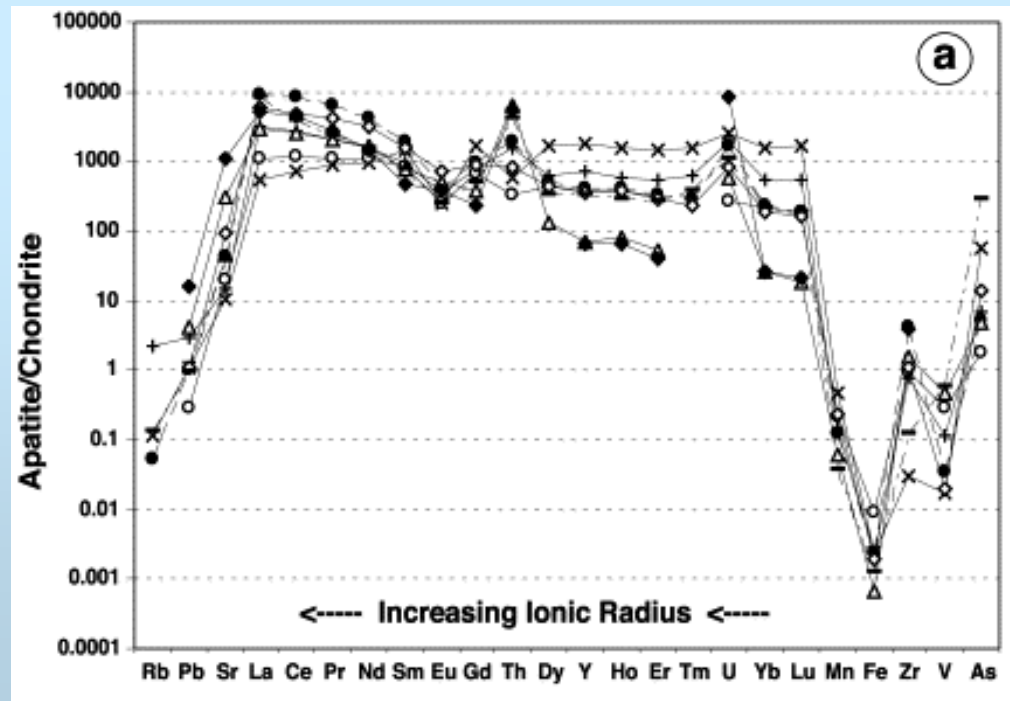


Apatit

Vstup dalších prvků do struktury apatitu

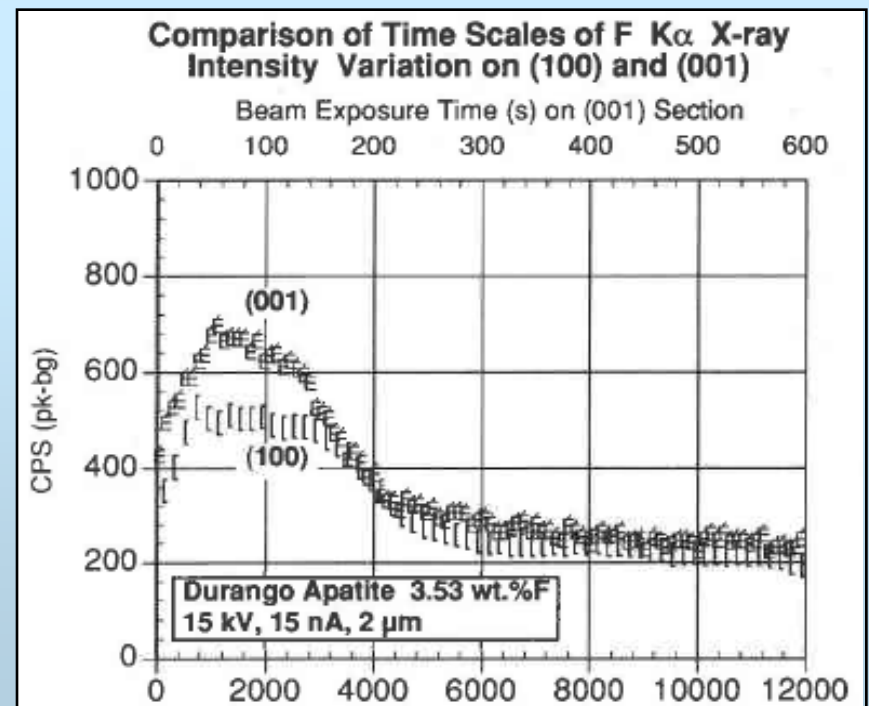
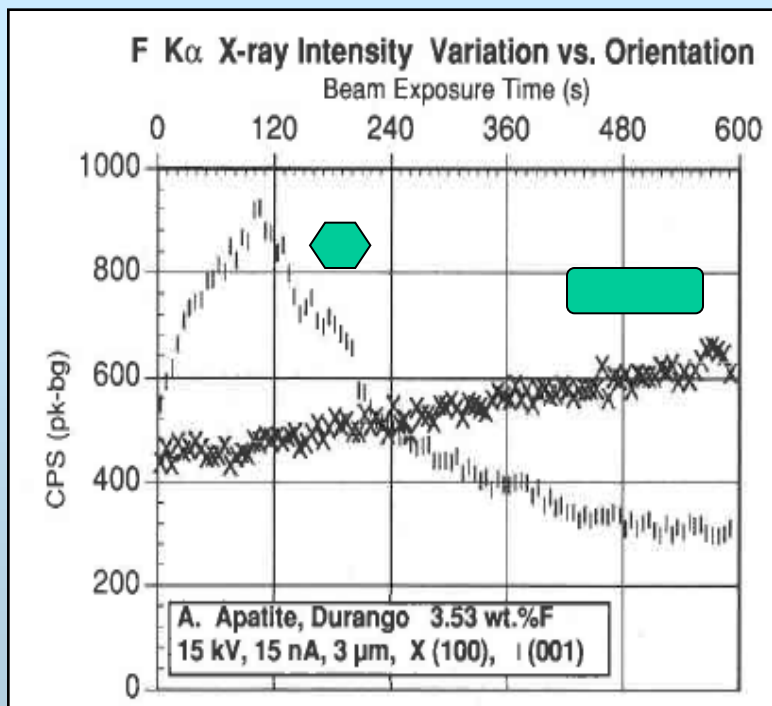
- Mimo Ca a P může do apatitu vstupovat prostřednictvím jednoduchých homovalentních i složitějších heterovalentních substitucí řada dalších ionů:
 - Za Ca vstupuje Fe, Mn, Mg, Na, REE+Y, Sr, U, Th, K,
 - Za P vstupuje Si, C, As, S, V

Vstup prvků do struktury apatitu z různých typů hornin podle Belousova et al. (2002)



Halogenidy a OH v apatitu

- V přírodě vstupuje do apatitu F, Cl, OH
- synteticky byly připraveny i Br a I apatity
- EMPA apatitu – nestandardní chování F během analýzy v závislosti na orientaci krystalu
→ nereálně vysoké obsahy F (až 9 hm.% F)



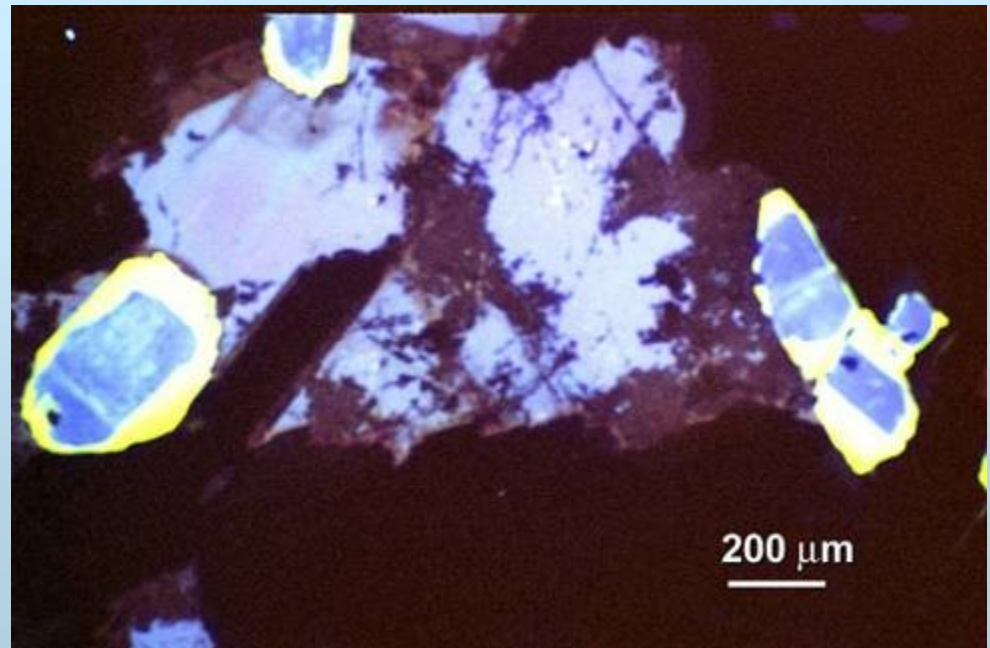
přepočet apatitu

➤ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$

- na 13 anionů, pokud neuvažujeme vstup O od „F“-pozice
- na 3 P+Si – pozor na karbonátovou skupinu
- nejjistější na 5 Ca+Mn+REE.....
 - dopočíst CO_2 na základě deficitu v tetraedrické pozici
 - dopočíst OH na základě deficitu v „F,Cl,OH“ pozici

Katodová luminiscence apatitu

- Apatit obvykle vykazuje výraznou CL
- Není jednoduchý vztah mezi obsahem jednotlivých REE či Mn a barvou, intenzitou a „životností“ CL
- **Významné aktivátory:**
- Nd^{3+} (IR 870-900 nm)
- Jasně žlutá [nejběžnější] - obvykle Mn^{2+} (576 nm) nebo Dy^{3+} (480 a 580 nm); Intenzita luminiscence způsobená Mn^{2+} obvykle klesá s dobou expozice
- Červeno-oranžová - Sm^{3+} (3 linie - 560, 600 a 645 nm)
- Modrá Eu^{2+} (410-450 nm)
- Fialová - patrně Ce^{3+} (365 nm)



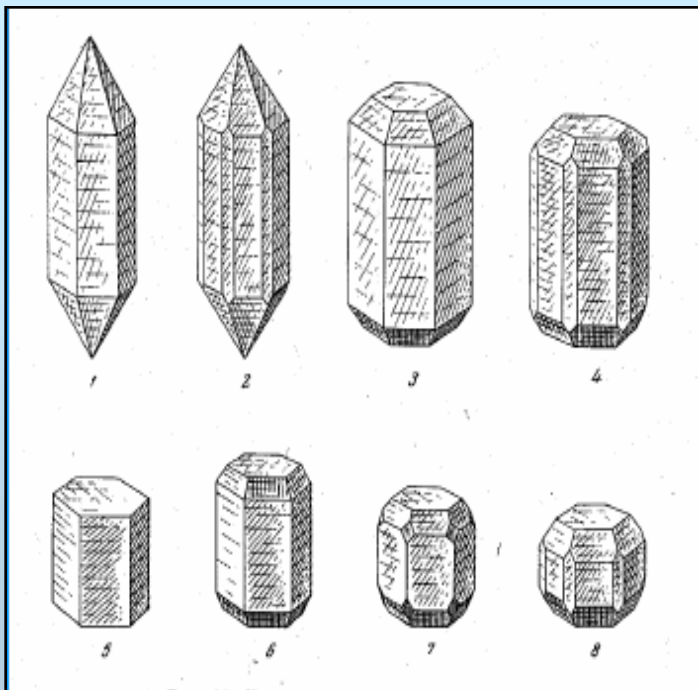
Katodová luminiscence apatitu

Další vlivy na CL apatitu

- Zhášecí účinek Fe^{2+}
- Samo-zhášení (krátce žijící luminiscence) Mn^{2+}
- negativní vliv radioaktivního rozpadu U a Th
- Krystalografická orientace apatitu

Apatit v magmatických horninách

- Běžný akcesorický minerál celé škály magmatických hornin
- krystalizuje z taveniny jako jeden z prvních minerálů a/nebo jako pozdní minerál (ve fluidech bohatých horninách).
- často více generací apatitu
- vzniká i během postmagmatických reakcí z P-bohatých živců



ranný apatit – dlouze prizmatické až jehlicovité XX
pozdě magmatický apatit – kratší prizma,
často korodované
postmagmatický apatit – krátce sloupcovitý,
tabulkovitý,
nepravidelný tvar
hydrotermální apatit – tabulkovité XX
krátké soudečky

Apatit v magmatických horninách

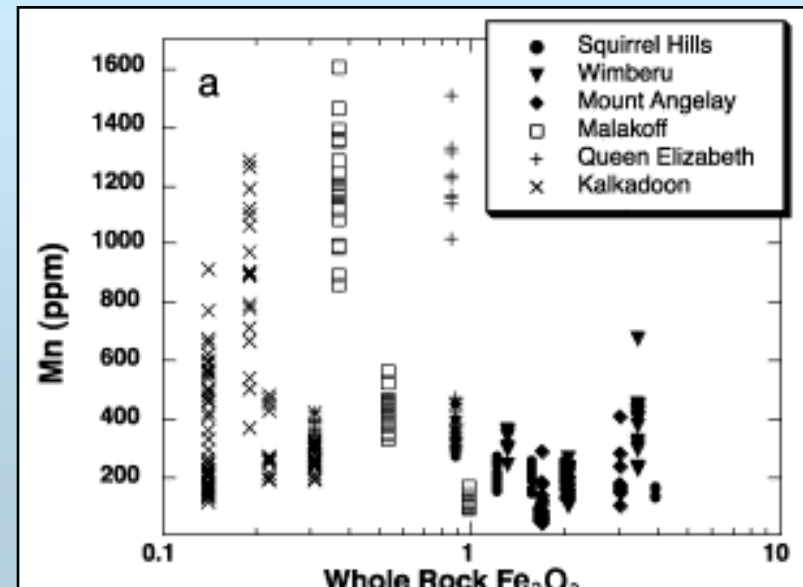
- Nejhojnější je v Ca-bohatých magmatitech - křemenných dioritech, granodioritech
- Apatitem jsou nabohaceny greizenizované a dvojslídne granity
- Vysoký obsah apatitu je charakteristický pro karbonatity
- Apatit je ale běžný akcesorický minerál i v ultrabazických a bazických magmatitech
- Typický i pro granitické pegmatity a aplity
- Vyskytuje se hojně také ve vulkanitech a lampofyrech

Apatit v magmatických horninách

Mn v apatitu

- Vstup Mn do struktury apatitu jednoduchou homovalentní substitucí
 $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{2+}_{-1}$
- Obsah Mn značně kolísá a závisí především na:
 - stupni frakcionace - roste s rostoucí frakcionací
 - oxidačně-redukčních podmínkách - klesá s rostoucím poměrem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ v hornině (Mn^{3+} , Mn^{4+} do struktury apatitu nevstupují)
- Nejnižší obsah Mn v horninách plášťového původu (karbonatity) - obvykle 100-300 ppm
- Nejvyšší obsah v granitických pegmatitech a vysoce frakcionovaných granitech - obvykle 0,1-X hm.%
- Mn apatit - 31 hm.% MnO Szklary, Polsko

Vztah mezi obsahem Mn v apatitu a obsahem Fe_2O_3 v hornině z různých typů granitoidních hornin (Belousova et al. 2002)



Apatit v magmatických horninách

➤ Fe v apatitu

- <X00-X000 ppm
- nejméně v karbonátech

➤ Sr v apatitu

- <50 ppm-X % (stronciumapatit)
- Nejvíce v mafických horninách – lherzolity, těšínity
- Nejméně ve frakcionovaných granitech a pegmatitech
- Souvisí s frakcionací hornin.

➤ Th v apatitu

- X-X00 ppm
- Nejvíce v plášťových horninách (lherzolity a karbonatity)

➤ U v apatitu

- X-X00 ppm
- Nejvíce v lherzolitech

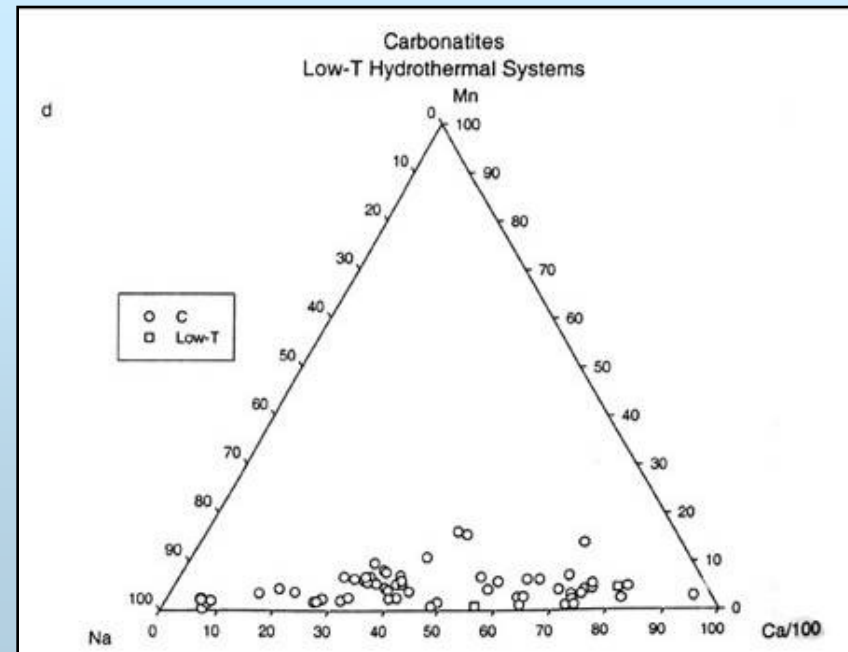
Apatit v magmatických horninách

- **Na v apatitu**
- Obvykle 0.01-0.2 hm.% Na₂O
- Nejvíce v karbonatitech, alkalických syenitech a lherzolitech

- **Si v apatitu**
- Obvykle 0.03-0.6 hm.% SiO₂
- Nejvíce v karbonatitech, alkalických syenitech a lherzolitech
- Vstup britholitovou substitucí REESiCa₁P₋₁

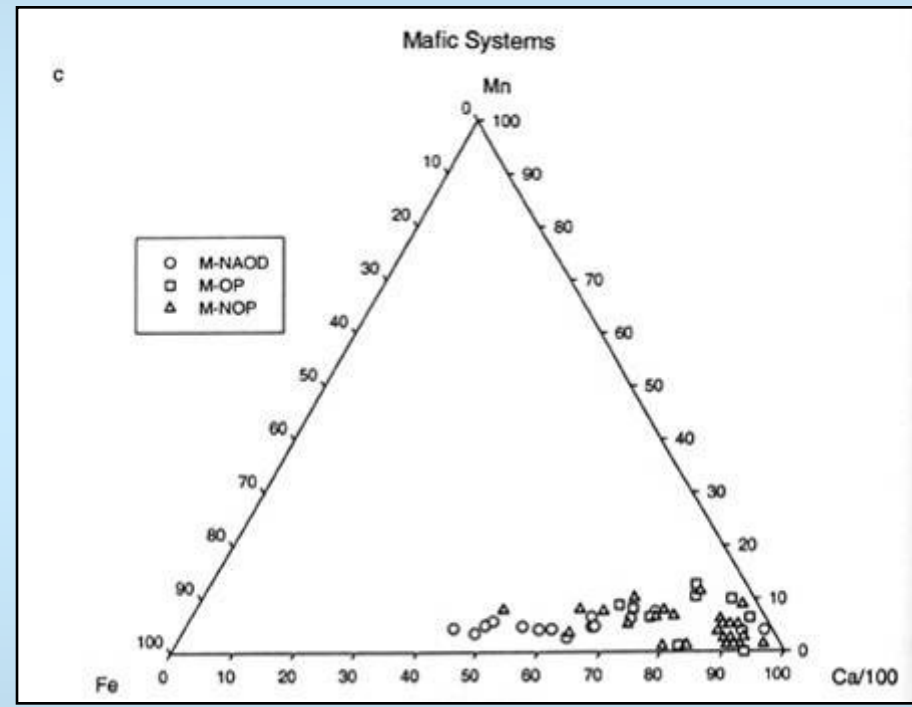
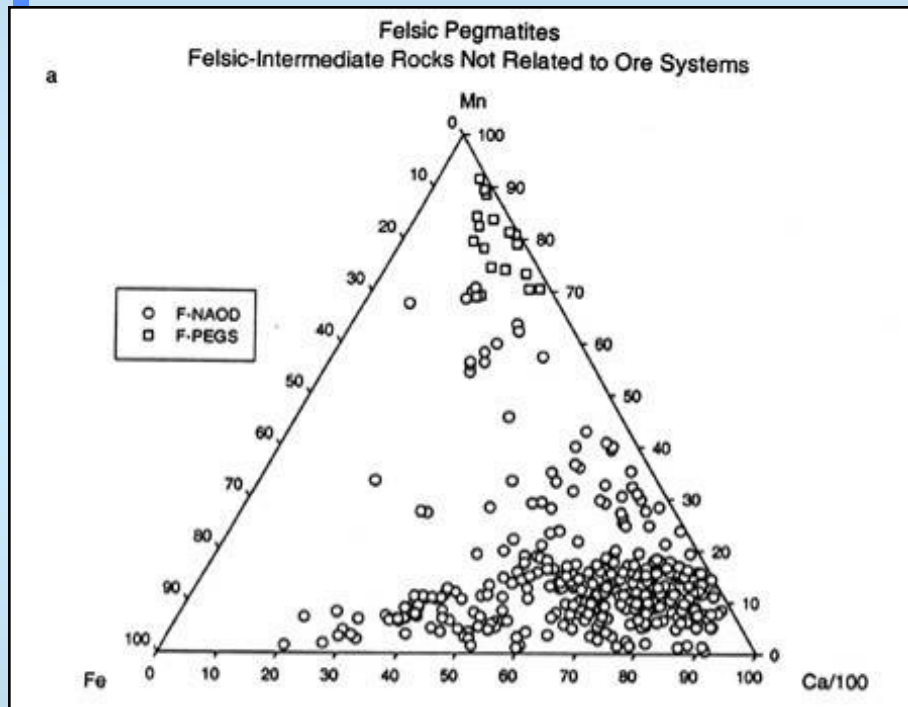
- V karbonatitech:
- $\text{Na}^+ + \text{S}^{6+} = \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$

Piccoli and Candela, 2002



Apatit v magmatických horninách

Piccoli and Candela, 2002



Apatit v magmatických horninách

Vstup Y a REE do apatitu

- Vstupují do obou strukturních pozic Ca - v sedmičetné i devítičetné koordinaci
 - Obsah Y obvykle kolísá v rozmezí X00 ppm - 1 (X) hm.%
 - Obsah REE kolísá obvykle v rozmezí 0,1-1,7 hm.%
 - Nejvyšší obsah Y je v granitických pegmatitech, nejnižší v plášťových horninách - karbonatitech, lherzolitech
 - Nejvyšší obsah REE je v karbonatitech, nejnižší v granitických pegmatitech
-
- Vstup Y a REE do struktury apatitu popsán podle těchto heterovalentních substitucí:
$$\text{REE}^{3+} + \text{Na}^+ = 2\text{Ca}^{2+}$$
$$\text{REE}^{3+} + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$$

Apatit v magmatických horninách

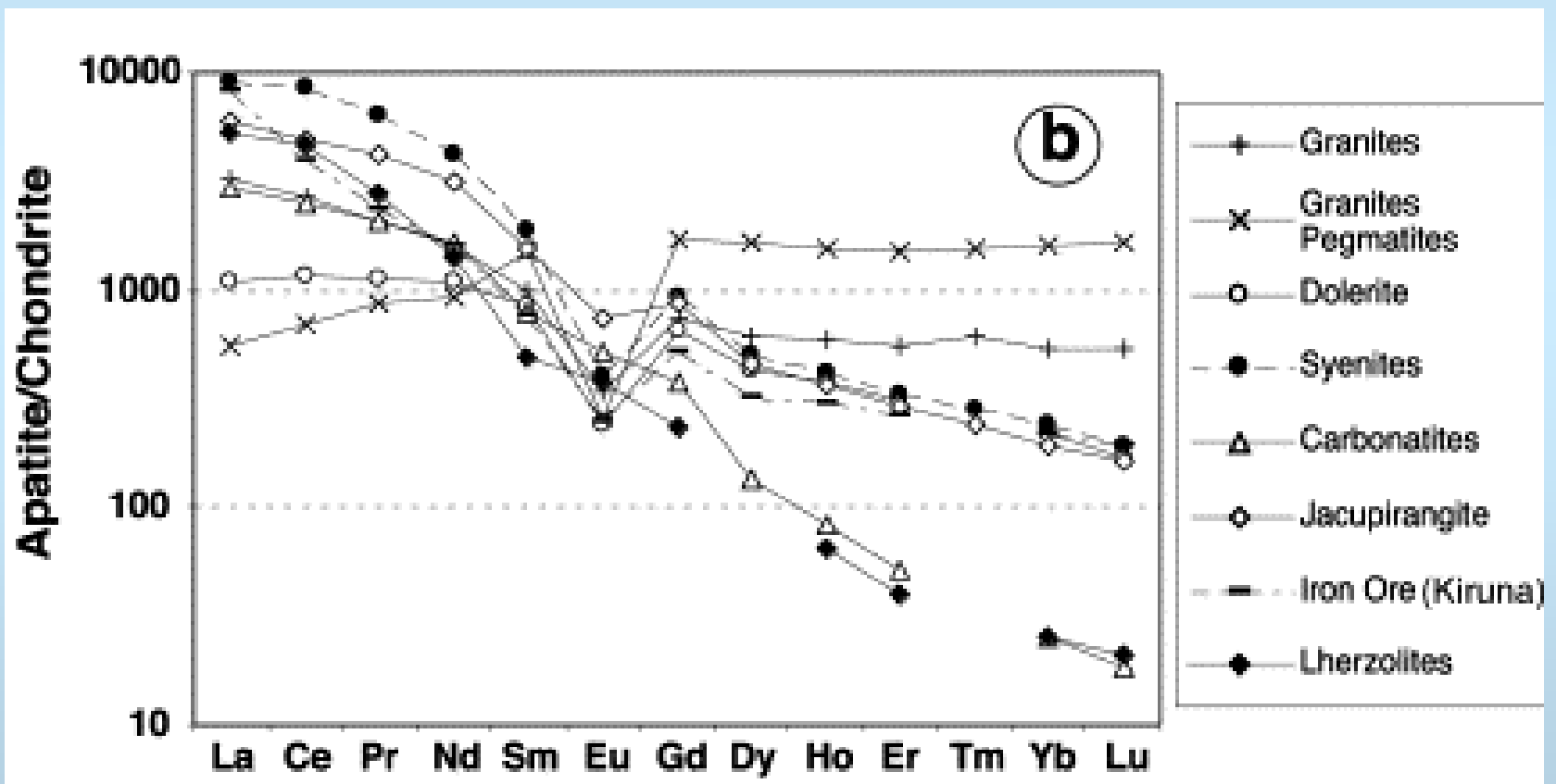
➤ Tvar REE křivky apatitu

- Poměr Ce/Yb kolísá ve značném rozmezí obvykle 300-0,2
- Nejčastěji negativní sklon (vysoký Ce/Yb) indikující obohacení LREE
- Nejstrmější REE křivka pro apatit z plášťových magmatických hornin - lherzolity, karbonatity
- S rostoucí frakcionací se tento poměr snižuje, nejnižší je v některých typech granitů a granitických pegmatitů
- Eu anomálie:
 - Z plášťových hornin může mít i pozitivní Eu anomálii, v karbonatitech obvykle velmi slabá negativní Eu anomálie
 - S rostoucí frakcionací hornin se zvyšuje negativní Eu anomálie, nejvýraznější je v granitických pegmatitech

- množství REE tvar REE křivky také záleží na tom, kdy apatit krystaluje
- pokud krystaluje před monazitem a/nebo allanitem, je nabořen o REE
- pokud krystaluje po allanitu a/nebo monazitu je ochuzen o LREE
- vše závisí na obsahu Ca a alumině systému
 - hodně Ca způsobí ranou saturaci apatitu a jeho krystalizaci
 - nedostatek Ca vede ke krystalizaci monazitu před apatitem

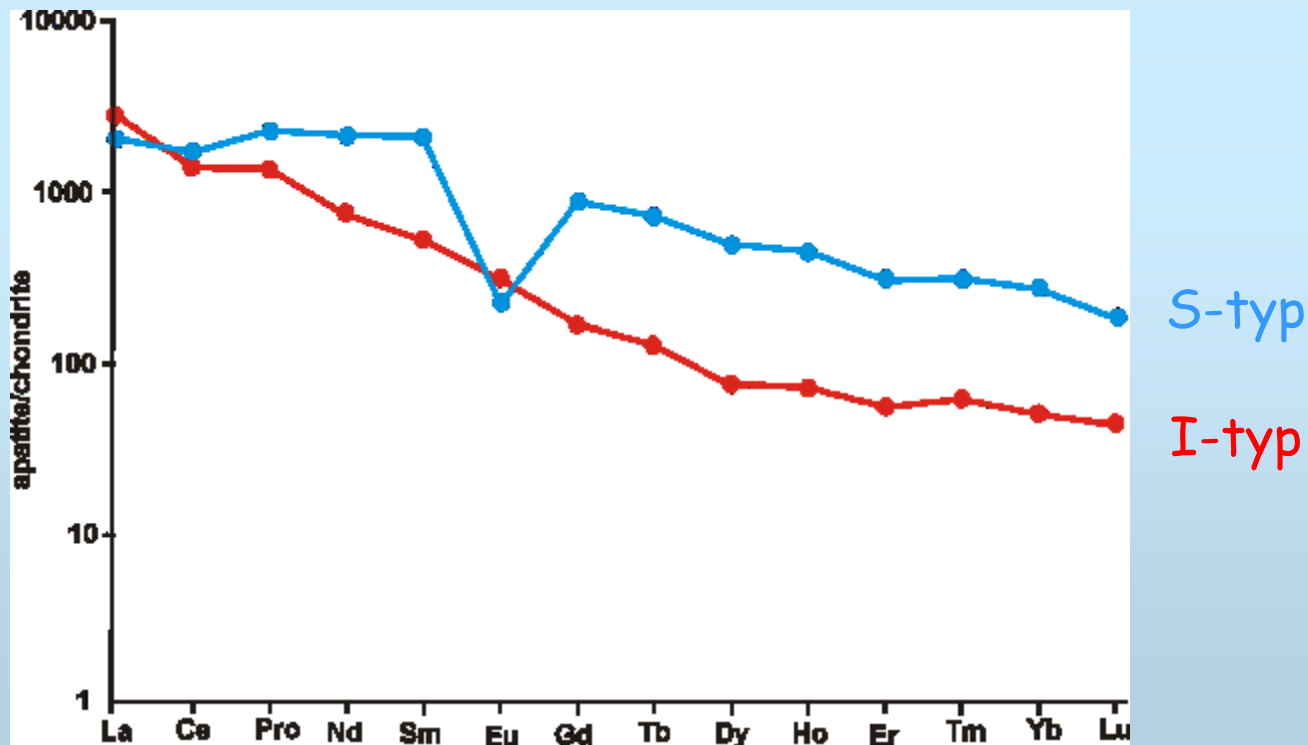
Apatit v magmatických horninách

- Tvar REE křivek v různých typech magmatických hornin (podle Belousova et al. 2002)

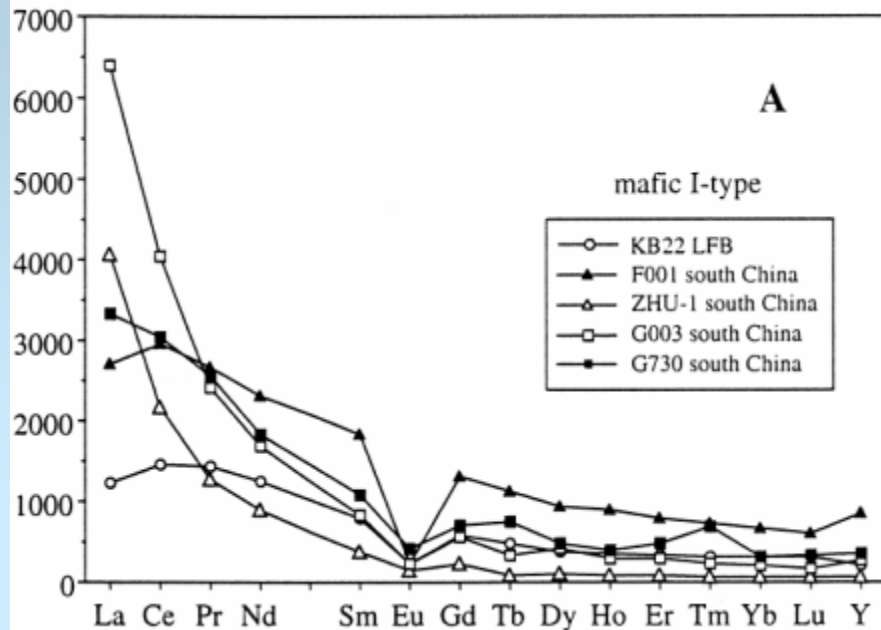


Apatit v magmatických horninách

- Tvar REE křivek v granitoidech Západních Karpat podle Brosky et al.
- Poměr Ce/Y největší u I-typů, menší u S-typů a nejmenší u A-typu granitoidů

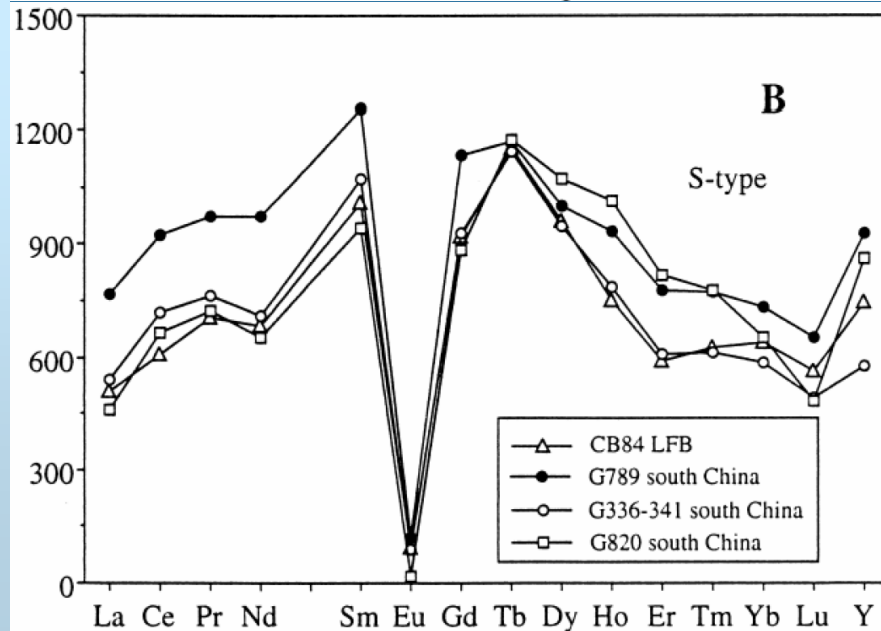


Apatit v magmatických horninách



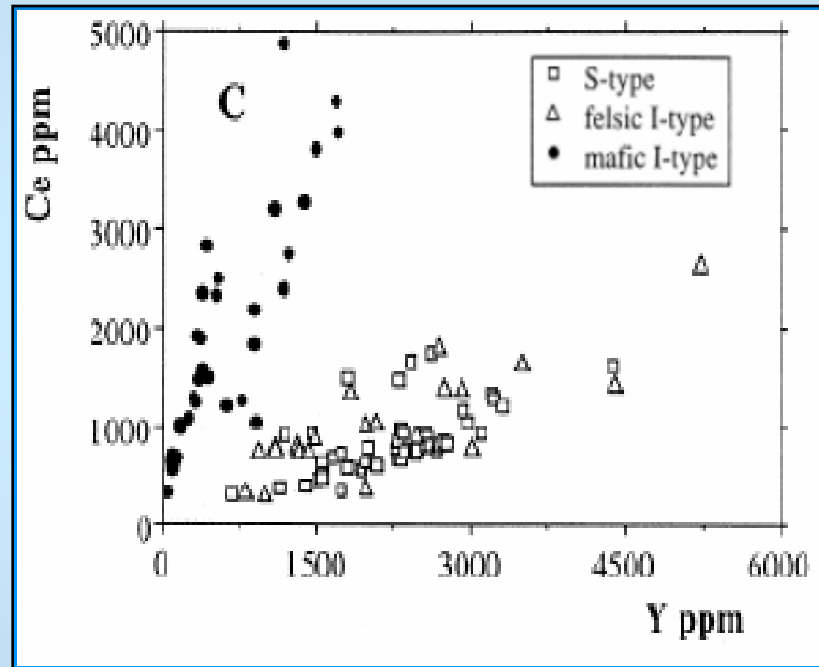
➤ Tvar REE křivek v granitoidech podle Sha a Chappela (1999)

➤ I-typové granity



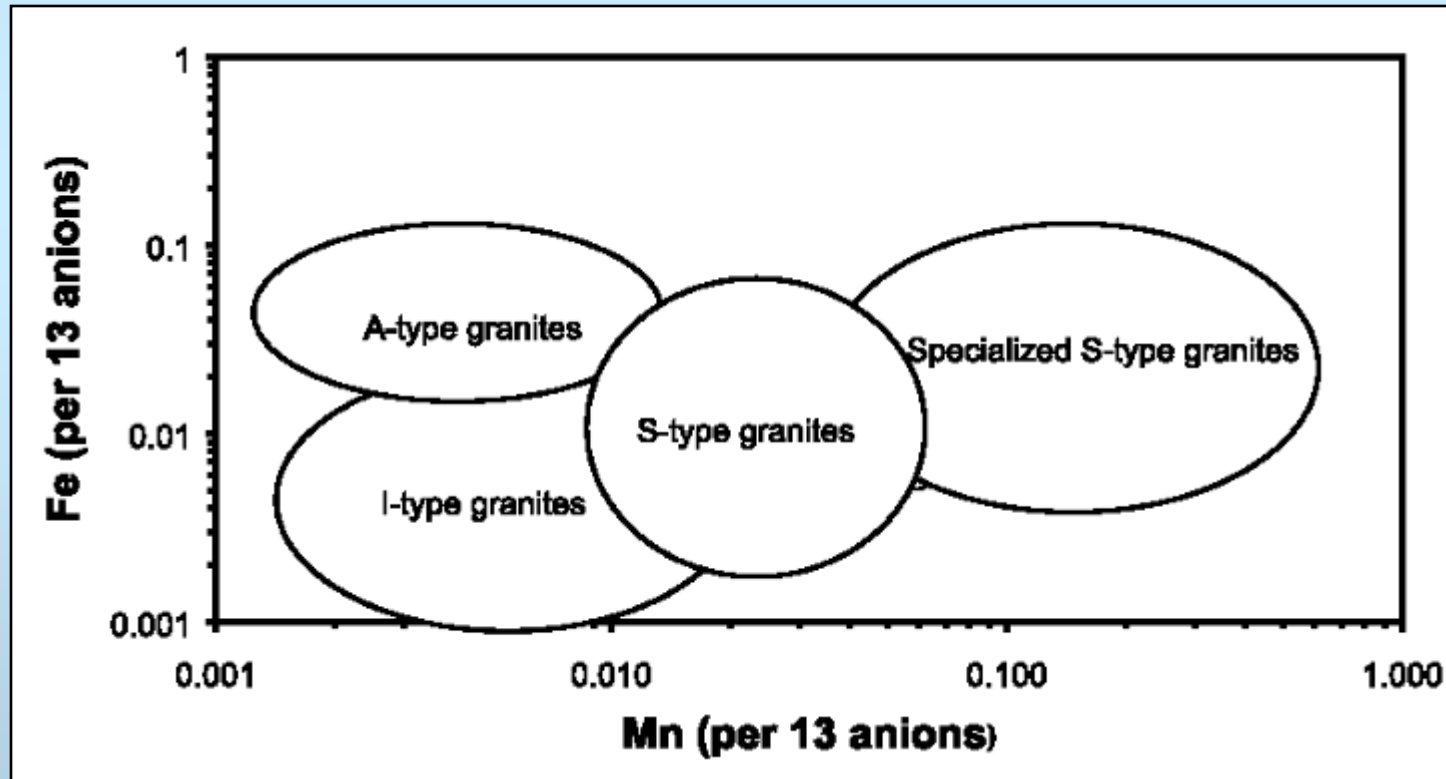
➤ S-typové granity

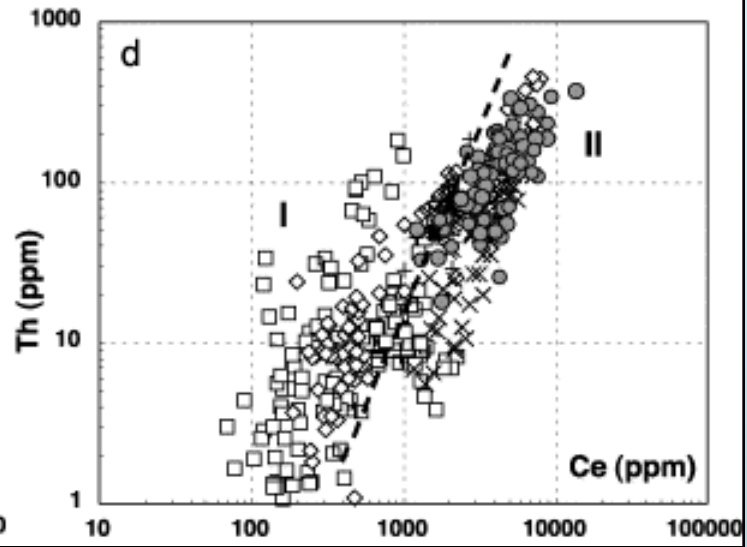
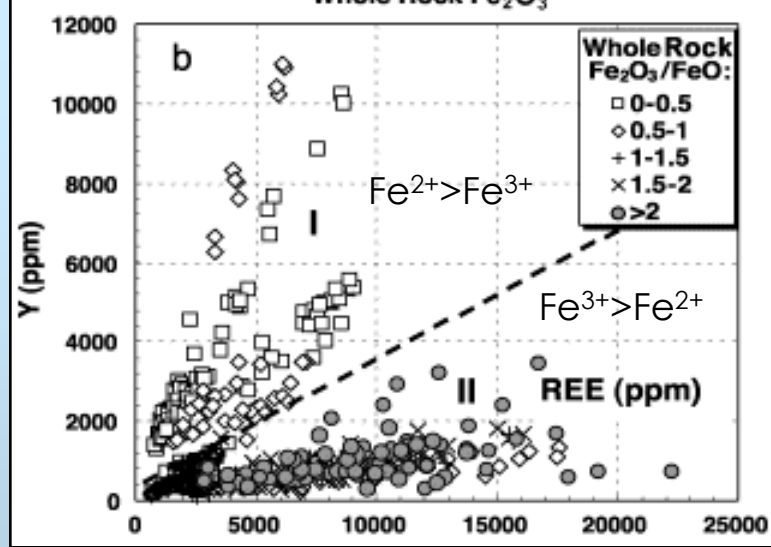
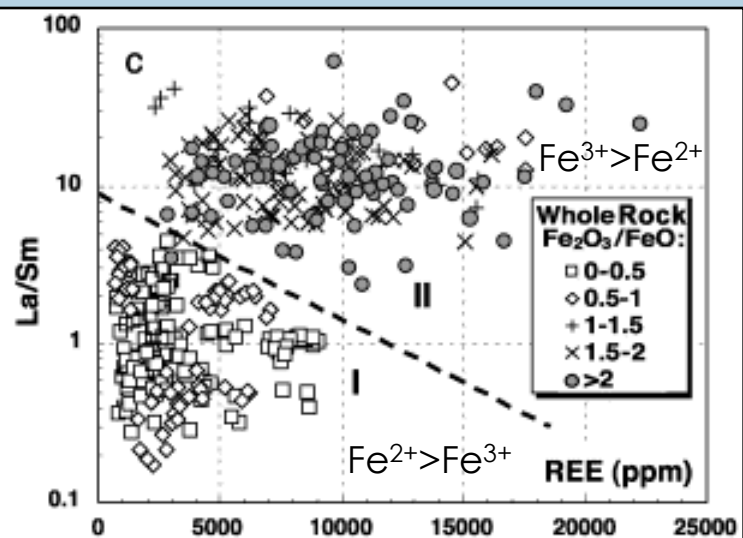
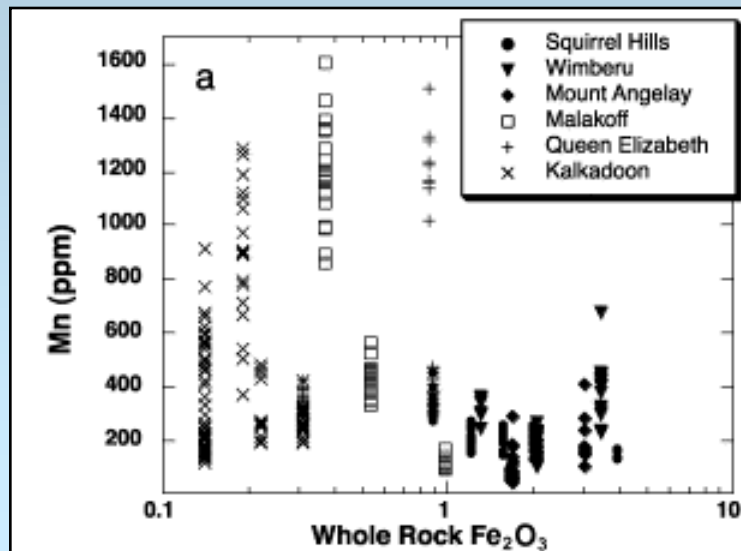
diskriminace apatitu v I typových granitech



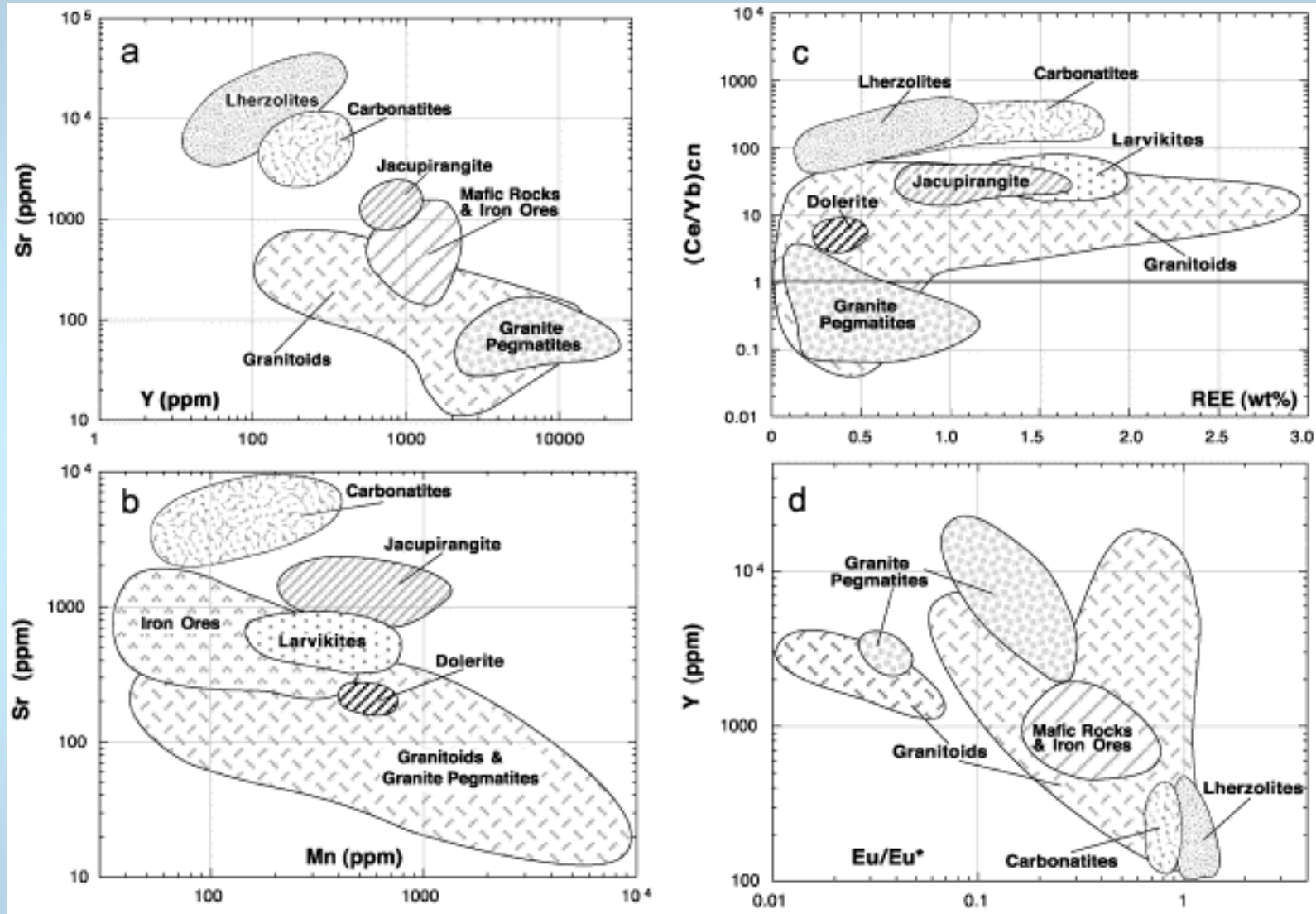
Apatit v magmatických horninách

- Obsah Mn a Fe v I-tykových, S-tykových a A-tykových granitech





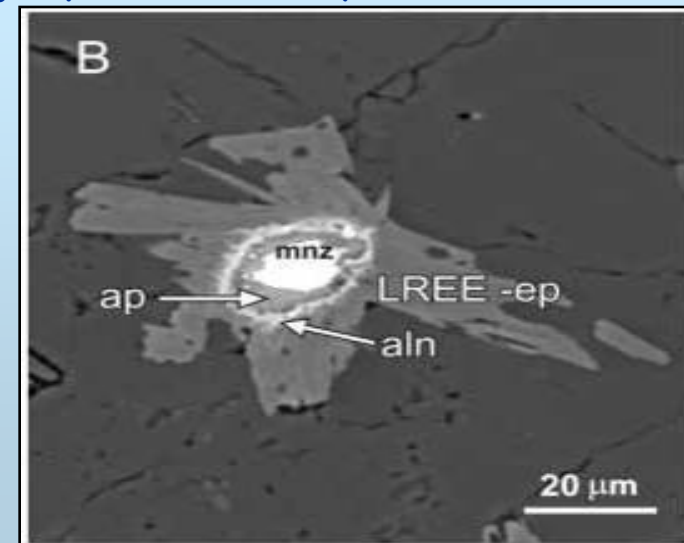
Apatit v magmatických horninách



Diskriminační diagramy pro složení apatitu z různých typů hornin (Belousova et al. 2002)

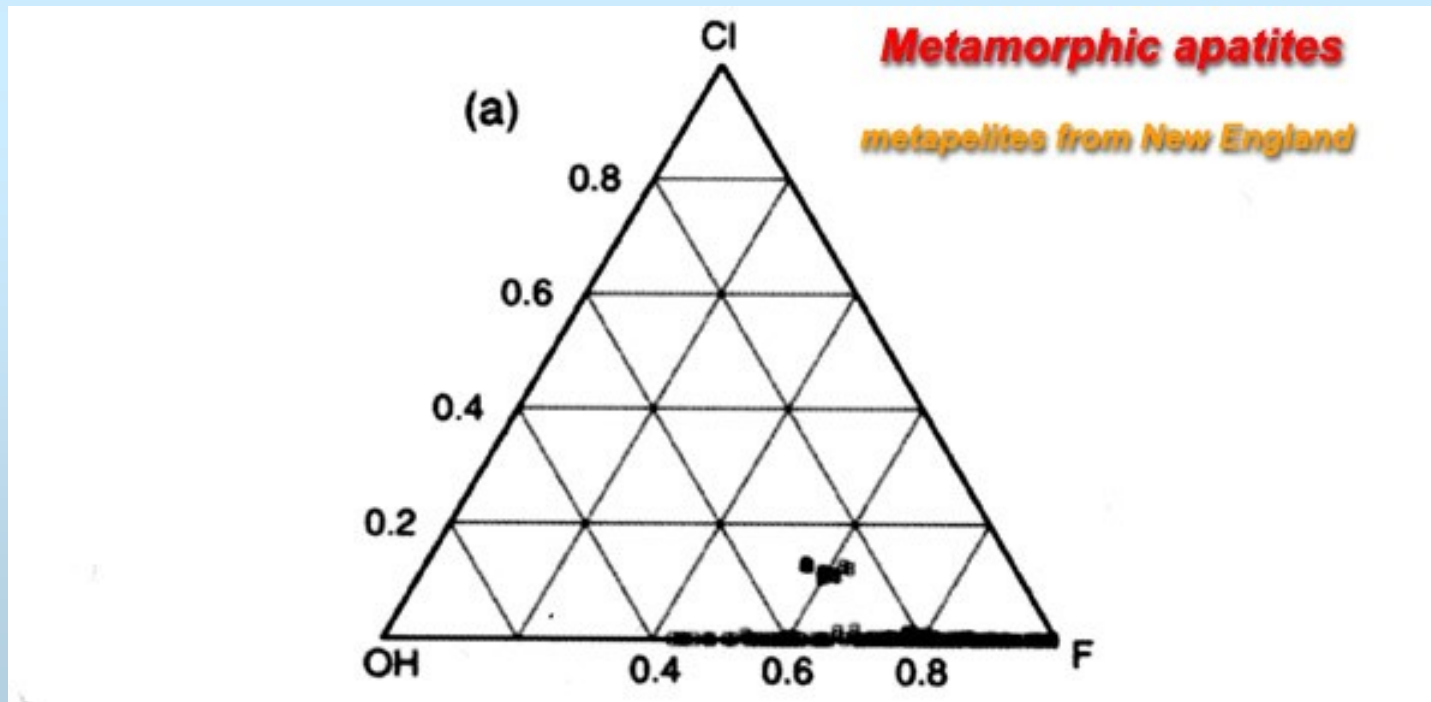
Apatit v metamorfovaných horninách

- Běžný v různých typech metamorfovaných hornin
- Typický pro metapelity různých stupňů metamorfózy, amfibolity i granulity
- V ortorulách jako velká zrna, ale i drobné četné uzavřeniny v živcích (uvolnění P při rekrystalizaci původních magmatických živců)
 - dobře patrné při CL
- Běžný v metamorfovaných vápencích i vápenatosilikátových horninách (skarnech)
- při rozpadu monazitu a xenotimu často vznikají apatitové lemy



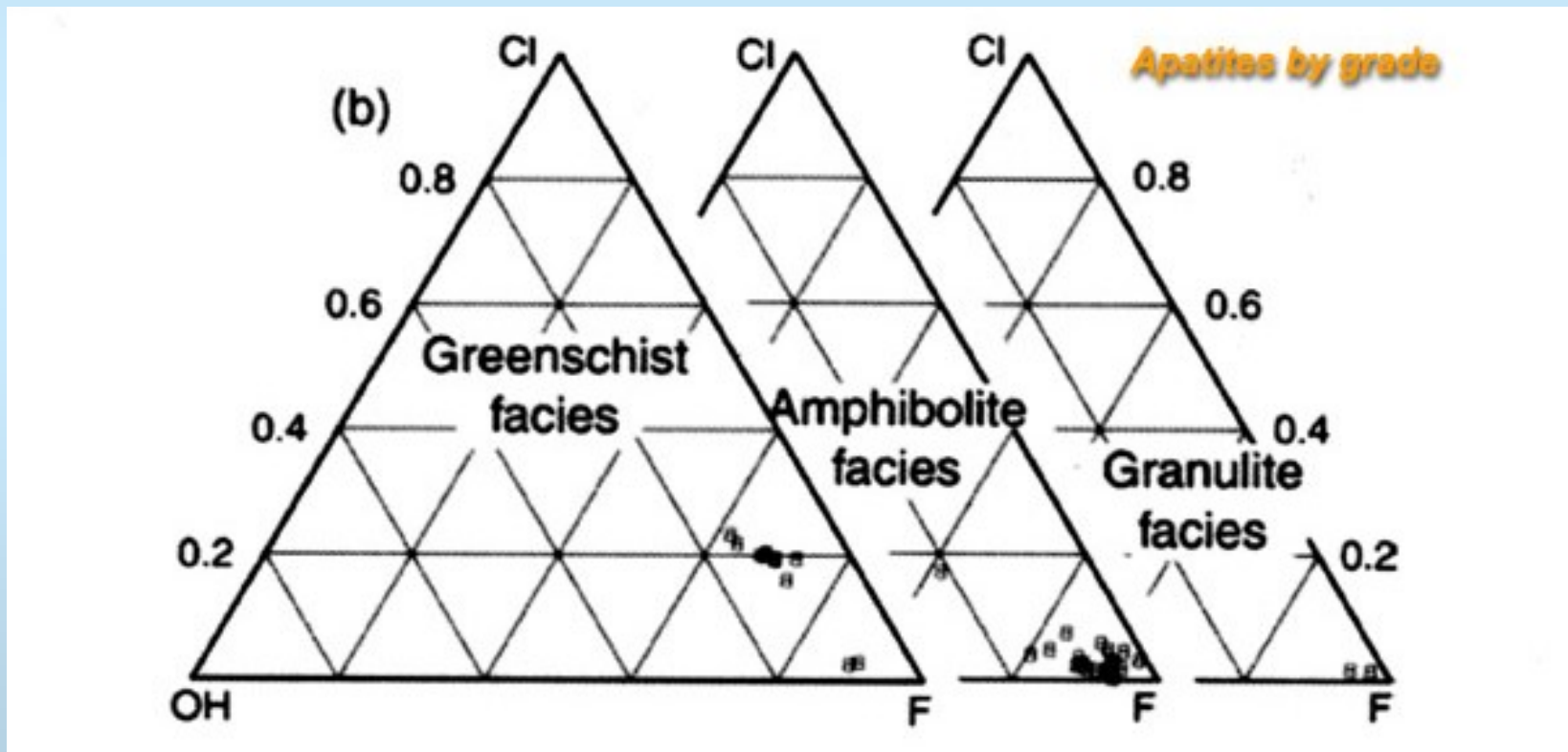
Apatit v metamorfovaných horninách

- Obvykle < 0,1 apfu Fe, Mn, Mg, Y a LREE
- Složení je odrazem koexistujících minerálů a celohorninového chemismu
- Obvykle nevýrazná zonálnost nebo bez zonálnosti
- Jedná se obvykle o fluorapatity



Apatit v metamorfovaných horninách

- S rostoucí metamorfózou roste obsah F v apatitu a klesá obsah Cl a OH (Spear and Pyle, 2002)



Apatit v metamorfovaných horninách

- S rostoucí metamorfózou metapelitů se mění tvar REE křivky apatitu - klesá obsah HREE a MREE (Bea a Montero, 1999)

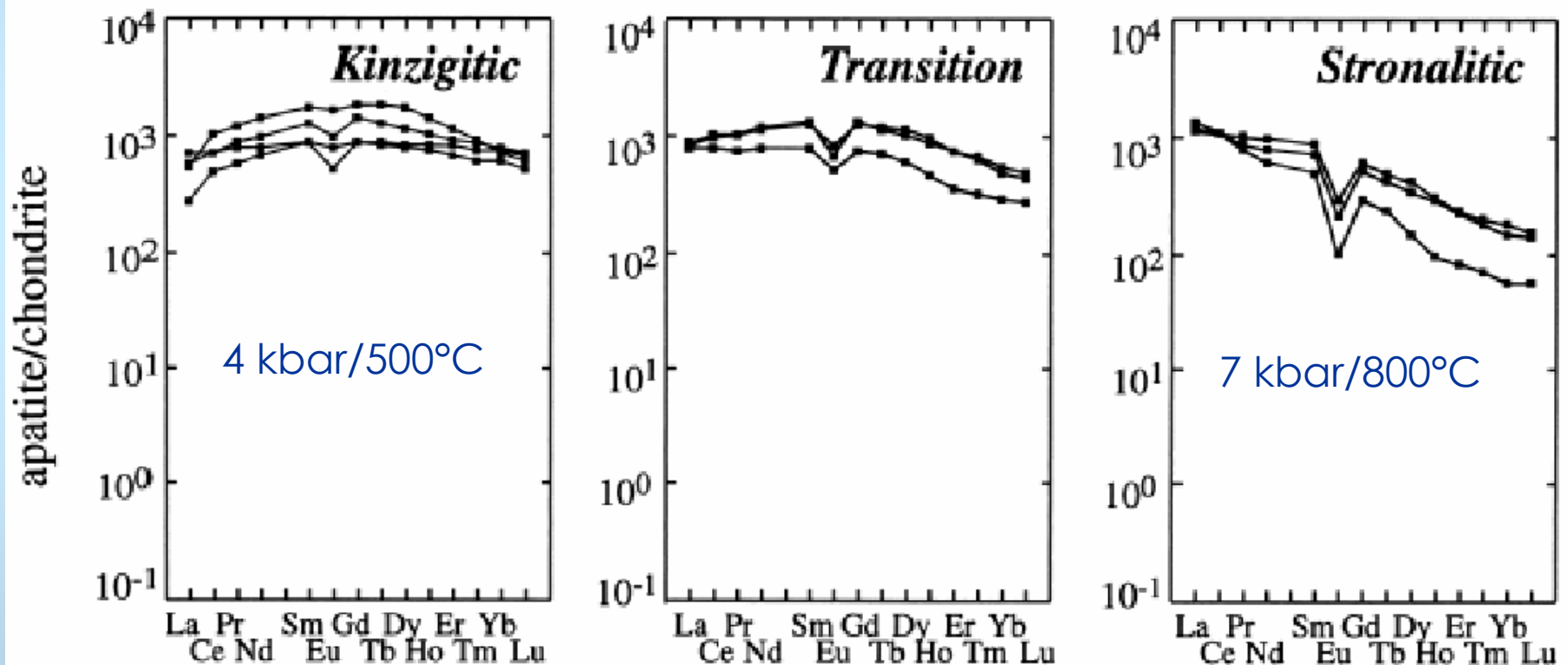
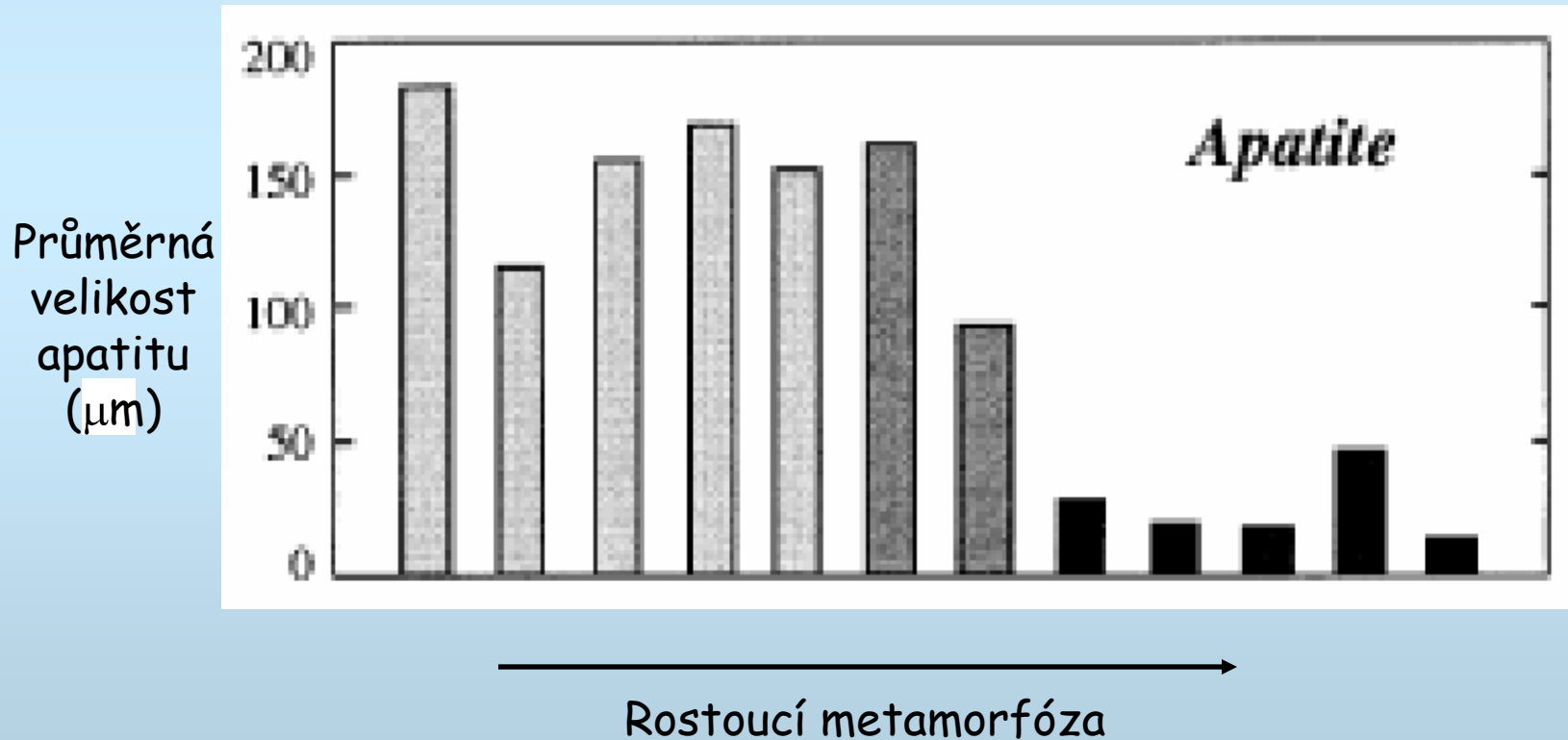


Fig. 8. Chondrite-normalized REE patterns of apatites. As in the case of monazite, MREE and HREE decrease with increasing metamorphism due to incorporation into garnet.

Apatit v metamorfovaných horninách

- S rostoucí metamorfózou metapelitů se zmenšuje průměrná velikost zrna apatitu (Bea a Montero, 1999)



Apatit v sedimentárních horninách

- Relativně stabilní v procesu transportu a zvětrávání během diagenese (s výjimkou prostředí s nízkým pH)

US Gulf Coast (Milliken 1988)	North Sea (Morton, Hallsworth 1999)
apatit, chloritoid, monazit, spinel	apatit, monazit, spinel, TiO ₂ minerály, turmalín, zirkon
TiO ₂ minerály, turmalín, zirkon	chloritoid
granát	granát
	staurolit
	kyanit
titanit	titanit
epidot	epidot
kyanit	
Ca amfibol	Ca amfibol
	andalusit, sillimanit
pyroxen	pyroxen
	olivín

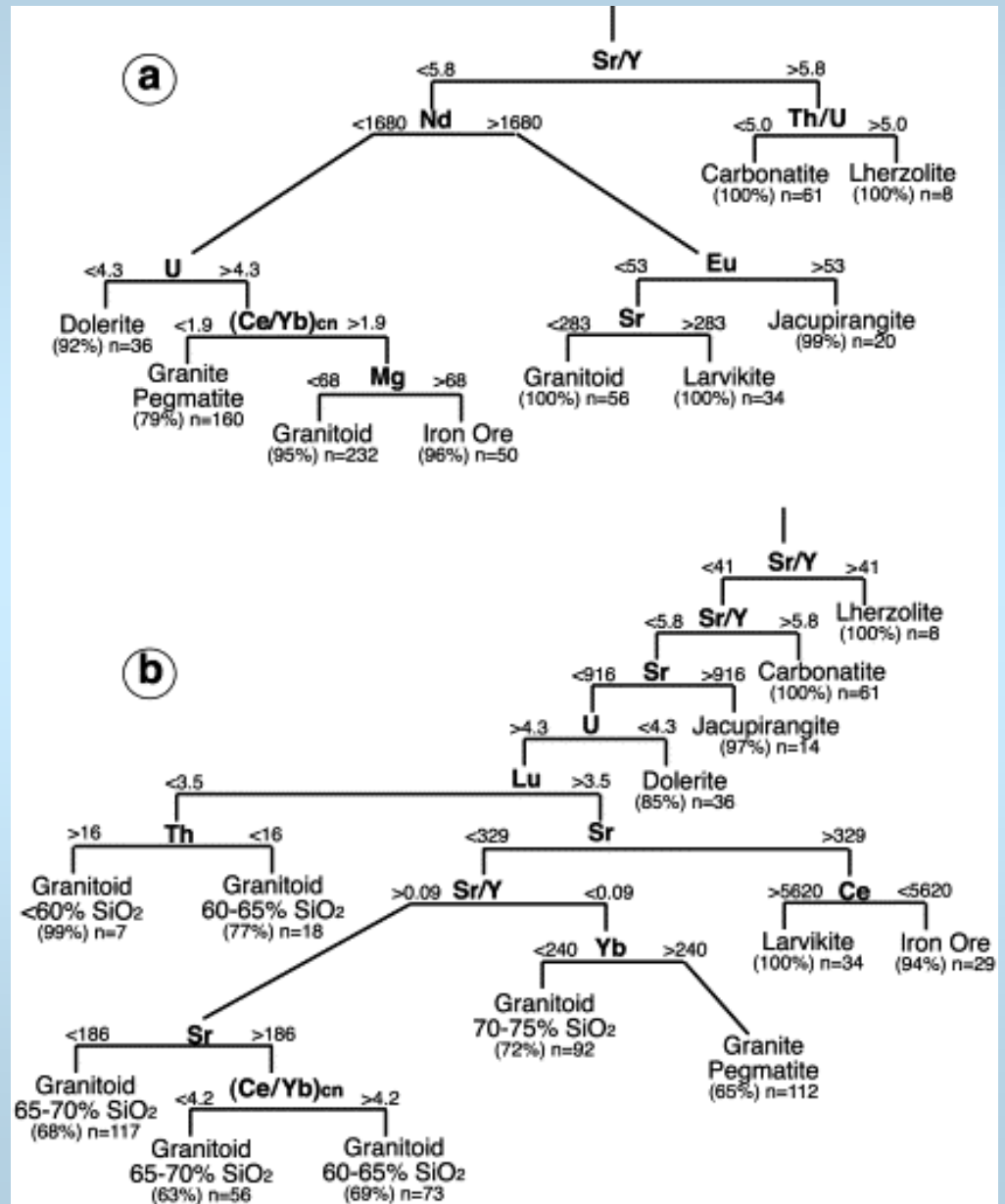
Stabilita apatitu v sedimentárním prostředí s neutrálním pH

pH 3,6	pH 5,6
zirkon, rutil	zirkon, rutil
Ca amfibol	
kyanit	kyanit
staurolit	turmalín, staurolit
turmalín	
epidot	epidot
	Ca amfibol
granát	granát
apatit	apatit

Stabilita apatitu v kyselém sedimentárním prostředí

Apatit v sedimentárních horninách

- Klasifikační diagram pro apatit z různých zdrojových magmatických hornin
- Založen na obsahu stopových prvků v apatitu podle Belousova et al. (2002)
- Vyžaduje stanovení stopových prvků pomocí LA-ICP-MS



Olivine structure-type phosphates

- $M_1M_2M_3(PO_4)_2$
- M1-8 to 6 (5) fold coordination polyhedra (Ca>Mn>Fe, vacancy)
- M2-5 fold coordination polyhedra (Fe, Li)
- M3-5 to 6 fold coordination polyhedra (Mn, Fe)

➤ graftonite-beusite-faringtonite

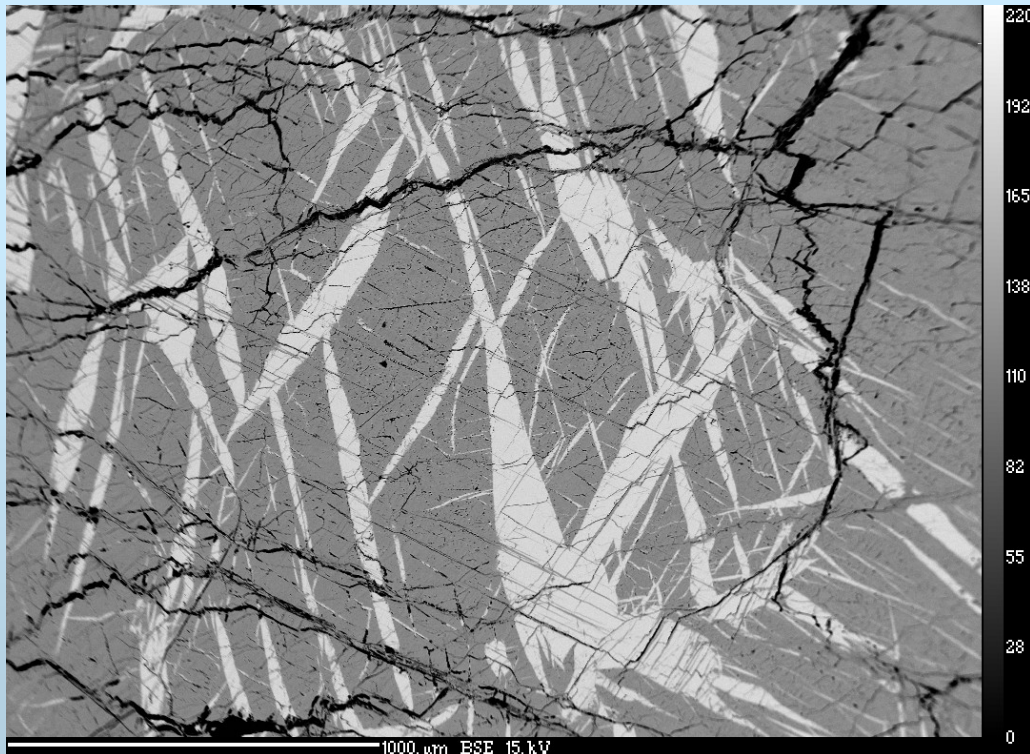
- $(\text{Fe, Mn, Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ - $(\text{Mn, Fe, Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ - $(\text{Mg, Fe, Ca})_3(\text{PO}_4)_2$
- monoclinic, $2/m$
- granitic pegmatites, meteorites
- $a = 8.87\text{\AA}$, $b = 11.57\text{\AA}$, $c = 6.17\text{\AA}$ $\beta = 99.2^\circ$

➤ sarcopside-zavaliaite-chopinite

- $(\text{Fe, Mn})_3(\text{PO}_4)_2$ - $(\text{Mn, Fe})_3(\text{PO}_4)_2$ - $(\text{Mg, Fe})_3(\text{PO}_4)_2$
- monoclinic, $2/m$
- $a = 10.44\text{\AA}$, $b = 4.78\text{\AA}$, $c = 6.02\text{\AA}$ $\beta = 90.98^\circ$
- exsolution lamellas in graftonite-beusite or lithiophyllite

➤ triphyllite-lithiophillite

- $\text{LiFePO}_4\text{-LiMnPO}_4$
- orthorhombic
- granitic pegmatites, fractionated granites
- occurs solely or as intergrowths with graffonite and sarcopside



**sarcopside lamellas in
triphyllite, Přebyslavice**

graftonite-sarcopside-litiophyllite integrowths, Příbyslavice

