



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-18-0065

Lahké litofilné prvky (Li, Be, B) vo vybraných mineráloch: od kryštálovej štruktúry ku geologickým procesom

Zodpovedný riešiteľ **doc. Mgr. Peter Bačík, PhD.**

Príjemca

Univerzita Komenského v Bratislave - Prírodovedecká fakulta

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Universität Wien, Viedeň, Rakúsko

University of British Columbia, Vancouver, Kanada

Sapienza University of Rome, Rím, Taliansko

Masarykova univerzita, Brno, Česká republika

Hornicko-geologická fakulta, VŠB – Technická univerzita Ostrava

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

-

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

Bačík P., Fridrichová J., 2019: The Site Occupancy Assessment in Beryl Based on Bond-Length Constraints. *Minerals*, 9(10), 641

Bačík P., Fridrichová J., 2021: Cation partitioning among crystallographic sites based on bond-length constraints in tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist*, 106, 851–861

Bačík P., Fridrichová J., Uher P., Vaculovič T., Bizovská V., Škoda R., Dekan J., Miglierini M., Malíčková I., 2021: Beryl crystal chemistry and trace elements: Indicators of pegmatite development and fractionation (Damara Belt, Namibia). *Lithos*, 404-405:6441

Ondrejka M., Molnárová A., Putiš M., Bačík P., Uher P., Mikuš T., Voleková B., Milovská S., Pukančík L., 2022: Hellandite-(Y)–hingganite-(Y)–fluorapatite retrograde coronae: a novel type of fluid-induced dissolution-precipitation breakdown of xenotime-(Y) in the metagranites of Fabova Hoľa (Western Carpathians, Slovakia). *Mineralogical Magazine*, 86, 586–605

Ondrejka M., Uher P., Ferenc Š., Milovská S., Mikuš T., Molnárová A., Škoda R., Kopáček R., Bačík P., 2023: Gadolinium-dominant monazite and xenotime: Selective hydrothermal enrichment of middle REE during low-temperature alteration of uraninite, brannerite, and fluorapatite (the Zimná Voda REE-U-Au quartz vein, Western Carpathians, Slovakia). *American Mineralogist*, 108, 754-768

Uplatnenie výsledkov projektu

Projekt priniesol výsledky od teoretického, cez základný mineralogický, kryštalochemický a geneticko-mineralogický až po aplikovaný a experimentálny výskum. Výsledky projektu v rámci teoretického výskumu umožňujú lepšie chápanie kryštalochemických procesov na štruktúrnej atomárnej úrovni. Aplikácia teórie mocenstva väzieb a štruktúrnej topológie umožnila predikovať správanie štruktúry na jej lokálnej úrovni, možnosti obsadzovania štruktúrnych pozícií, takže sa stala plnohodnotným teoretickým nástrojom pri riešení kryštalochemických problémov nielen v rámci študovaných minerálov. Výsledky mineralogického, kryštalochemického a geneticko-mineralogického výskumu obohacujú znalosti o mineráloch Li, B a Be v celosvetovom kontexte. Výsledky aplikovaného a experimentálneho výskumu nájdú uplatnenie nielen v rámci vedeckých poznatkov, ale napríklad aj v gemologickej praxi, keďže odhaľujú kryštalochemické príčiny optických a fyzikálnych vlastností drahých kameňov, ale aj ich zmien v experimentálnych podmienkach pri možných úpravách drahých kameňov.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Výsledky projektu sa dajú rozdeliť do niekoľkých skupín, ktoré zhruba zodpovedajú cieľom projektu – kryštalochemicko-genetický, experimentálno-mineralogický, gemologický a teoretický mineralogický výskum.

Pri kryštalochemicko-genetickom výskume boli v prvom rade študované minerály B, Be a Li, ktoré obsahujú menované prvky vo vzorci. Boli opísané viaceré vzácne turmalíny ako 10 rôznych členov turmalínovej superskupiny vrátane zloženia nového minerálu magnezio-dutrowitu v turmalinitoch zo Zlatej Idky, alebo turmalíny z kriedových sedimentov zo Západných Karpát s výnimočným zložením v trende oxy-dravit–bosiit, prípadne dravit z Piedmontu, ktorý vykazuje redukciu symetrie. Zaujímavé výsledky priniesol výskum minerálov Be, napríklad berylu z pegmatitov Namíbie, rozpadu berylu a štúdium zloženia fenakitu a bertranditu v pegmatitoch Západných Karpát, ale aj minerálov Be v pegmatitoch Jeseníkov (ČR). Publikované boli výsledky spektroskopického výskumu chryzoberylu z rôznych svetových lokalít a špecificky aj z Tanzánie. Študované boli aj minerály hellanditovej a gadolinitovej superskupiny v alteračných produktoch fosfátov v metagranitoch Fabovej hole a z REE-U-Au kremennej žilnej mineralizácie v Zimnej Vode. Študované boli aj minerály Li petalit a spodumen v meta-pegmatitových dajkách na Ukrajine. Študované však boli minerály, ktoré viažu B, Be a Li iba v stopových obsahoch ako hydroxylapatit z Muránskej Dlhej Lúky alebo minerály vesuvianitovej superskupiny, ktorý obsahuje v stopových množstvách Li, ale napríklad v sfalerite z Banskej Štiavnice alebo zoisite – tanzanite z Tanzánie ľahké prvky neboli ani v stopových množstvách. V rámci experimentálno-mineralogického a gemologického výskumu boli uskutočnené tepelné experimenty na mineráloch turmalínovej superskupiny – Mg bohatých turmalínoch (dravit, fluór-uvit), turmalínoch s obsahom Cr a V a elbaite s obsahom Mn. Zahrievané boli pri teplotách od 700 do 1000 °C pri atmosférickom tlaku v oxidačných podmienkach. Pri teplotách do 900 °C nedošlo k rozpadu vzoriek, v prípade Fe-bohatého dravitu však bola pozorovaná oxidácia Fe, po zahrievaní elbaitu s Mn boli pozorované farebné zmeny v dôsledku oxidácie Mn. Po zahriatí vzoriek na teplotu 1000 °C došlo k rozpadu vzoriek. Uvit sa rozpadol na cordierit, dravit na zmes borosilikátov vrátane mullitu a werdingitu. Experimentálny vysokoteplotný výskum brazílskych topásov so stopovými obsahmi Li a B viedol k farebným zmenám, svetlomodrý topás z Carai stratil farbu, medovožlté vzorky z Ouro Preto pri teplotách nad 700 °C sa zmenili na ružové.

V rámci teoretického kryštalochemického výskumu boli s použitím výpočtov v rámci teórie mocenstva väzieb predikované možnosti obsadzovania kationových pozícií hlavnými aj stopovými prvkami na základe teoretickej dĺžky väzieb. Takýmto spôsobom boli študované berylly, turmalíny a zoisit – tanzanit. Podobne boli skúmané substitučné vzťahy Bi a Pb v turmalínoch s obsahom Cu a na základe mocenstva väzieb boli identifikované štruktúrne motívy umožňujúce vstup týchto prvkov do štruktúry. Pomocou teoretického kryštalochemického výskumu s využitím teórie mocenstva väzieb a topológie chemických väzieb boli študované substitučné vzťahy a vplyv na štruktúru turmalínov pri substitúcii v tetraédri a v pozíciách X a W.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The results of the project can be divided into several groups that roughly correspond to the goals of the project – crystal-chemical-genetic, experimental-mineralogical, gemmological, and theoretical mineralogical research.

During the crystal-chemical-genetic research, the minerals B, Be and Li, which contain these elements in the formula, were studied primarily. Several rare tourmalines have been described, i.e., 10 different members of the tourmaline supergroup, including the composition of the new mineral magnesio-dutroviite in tourmalinites from Zlatá Idka, tourmaline from Cretaceous sediments from the Western Carpathians with an exceptional composition in the oxy-dravite-bossiite trend, or dravite from Piedmont, which shows symmetry reduction. Research into Be minerals, for example, beryl from the pegmatites of Namibia, beryl decay, and the study of the composition of phenakite and bertrandite in the pegmatites of the Western Carpathians, as well as Be minerals in the pegmatites of Jeseníky (Czech Republic) brought interesting results. The results of spectroscopic research on chrysoberyl from various locations around the world and specifically from Tanzania were published. Minerals of the hellandite and gadolinite supergroups were also studied in the alteration products of phosphates in the metagranites of Fabova Hoľa and from the REE-U-Au quartz vein mineralization in Žimná Voda. The Li minerals petalite and spodumene were also studied in meta-pegmatite deposits in Ukraine. Moreover, minerals that bind B, Be and Li only in trace amounts were also studied, such as hydroxylapatite from Muránská Dlhá Lúka or minerals of the vesuvianite supergroup, which contains trace amounts of Li. However, in sphalerite from Banská Štiavnica or zoisite-tanzanite from Tanzania, light elements were not present even in trace amounts.

As part of experimental mineralogical research, thermal experiments were carried out on minerals of the tourmaline supergroup – Mg-rich tourmalines (dravite, fluor-uvite), tourmalines with increased Cr and V content, and elbaite with Mn. They were heated at temperatures from 700 to 1000°C at atmospheric pressure under oxidizing conditions. At temperatures up to 900°C, the samples did not disintegrate, however, in the case of Fe-rich dravite, oxidation of Fe was observed, and after heating elbaite with Mn, colour changes due to oxidation of Mn were observed. After heating the samples to a temperature of 1000°C, the samples disintegrated. Uvite decomposed into cordierite, and dravite into a mixture of borosilicates including mullite and werdingite. Experimental high-temperature research on Brazilian topazes with trace amounts of Li and B led to colour changes, the light blue topaz from Carai lost its colour, and the honey-yellow samples from Ouro Preto turned pink at temperatures above 700°C.

Within the framework of theoretical crystal chemical research, the possible occupancies of cationic positions by major and trace elements were predicted using calculations of theoretical bond lengths within the bond valence theory. Beryls, tourmalines and zoisite-tanzanite were studied in this way. Similarly, the substitution relations of Bi and Pb in Cu-containing tourmalines were investigated, and structural motifs enabling the entry of these elements into the structure were identified based on the bond valence. With the help of theoretical crystal chemical research using the theory of bond valence and bond topology, substitutions in tetrahedra and at the X and W sites and their effect on the structure of tourmalines were studied.