

# Proč jsou granáty tak důležité

Granát je běžný minerál v magmatických, metamorfových i sedimentárních horninách.

S rozvojem elektronové mikroanalýzy v průběhu šedesátých let minulého století se stal objektem zájmu řady petrologů, mineralogů a geochemiků.

Granát představuje pevný roztok několika koncových členů, obvykle dominuje složka almandinová  $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , spessartinová  $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , pyropová  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  a grosulárová  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Ale v menší míře do jeho struktury vstupuje celá řada jiných prvků, které mnohdy nesou cenné informace pro interpretaci geneze granátu a horniny.

Jeho velká variabilita v chemickém složení a charakter zonálnosti, a to jak hlavních, tak i stopových prvků, hraje významnou roli při geotermobarometrických výpočtech, sestavování PT drah metamorfovaných hornin, studiu metamorfních reakcí a interpretace geneze a vývoje magmatických hornin.

V případě sedimentárních hornin jsou granáty v asociaci těžkých minerálů široce používány při studiu jejich provenience, pro litostratigrafii sedimentárních komplexů a vzájemnou korelaci sedimentárních hornin.

# Struktura přednášky

- Krystalochemie granátu
- Charakteristika hlavních granátů
- Přepočítání chemických analýz granátu na vzorec a koncové členy a grafické znázornění chemického složení granátu
- Zonálnost granátu
- Granát v metamorfovaných horninách
- Granát v magmatických horninách

Nová nomenklatura skupiny granátu vyšla v roce 2013

Grew et al. (2013) Nomenclature of the garnet supergroup.  
American Mineralogist 98, 785-811.

# Krystalochemie skupiny granátu

Silikáty s izolovanými tetraedry  $\text{SiO}_4$

Obecný vzorec granátu je  $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{TO}_4)_3$

Do jednotlivých pozic vstupují zejména následující kationy

$\text{X} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Y}, \text{REE}$

$\text{Y} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Sc}, \text{Zr}^{4+}$

$\text{T} = \text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{P}^{5+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$

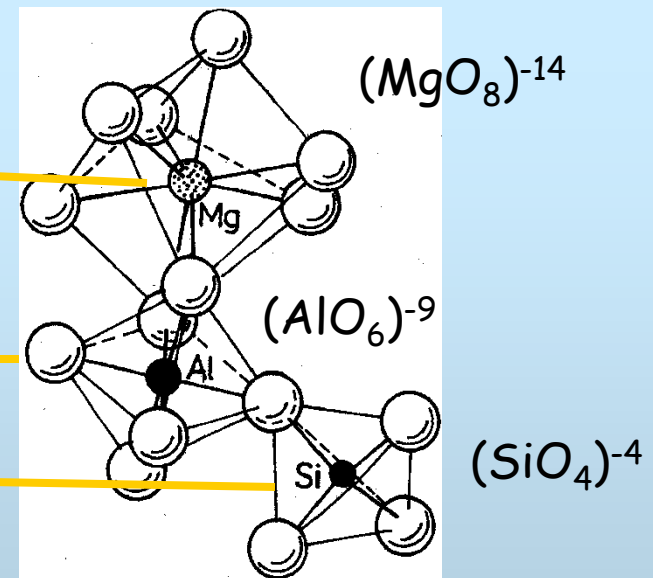
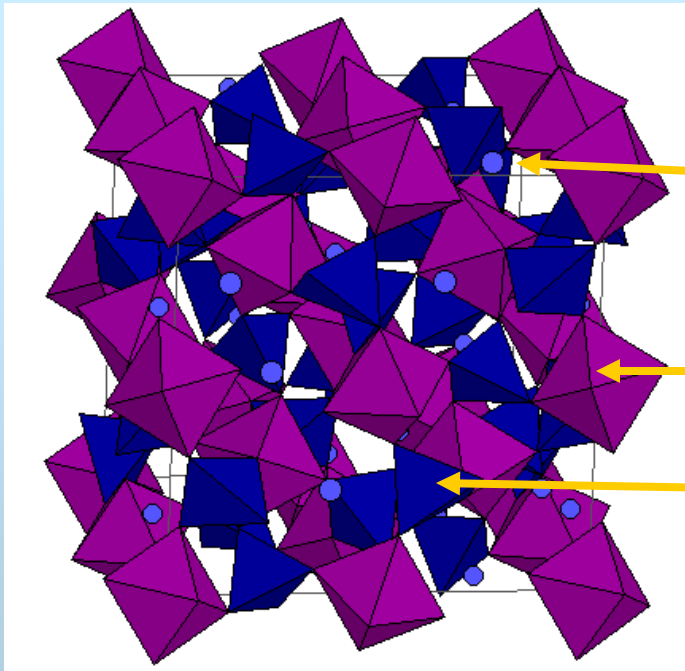
V granátu funguje celá řada homovalentních i heterovalentních substitucí.

# Krystalová struktura granátu

- Granáty patří mezi *nesosilikáty*, čili v jejich struktuře se vyskytují izolované tetraedry  $\text{SiO}_4$
- Granáty krystalují v *kubické soustavě*
- patří do *prostorové grupy  $Ia3d$*
- jedná se prostorově centrovanou kubickou mřížku.
- Krystalová struktura byla poprvé popsána Menzerem (1926, 1928) pomocí metod práškové difrakce. Nověji se jí zabýval např. Novak a Gibbs (1971).

# Krystalová struktura granátu

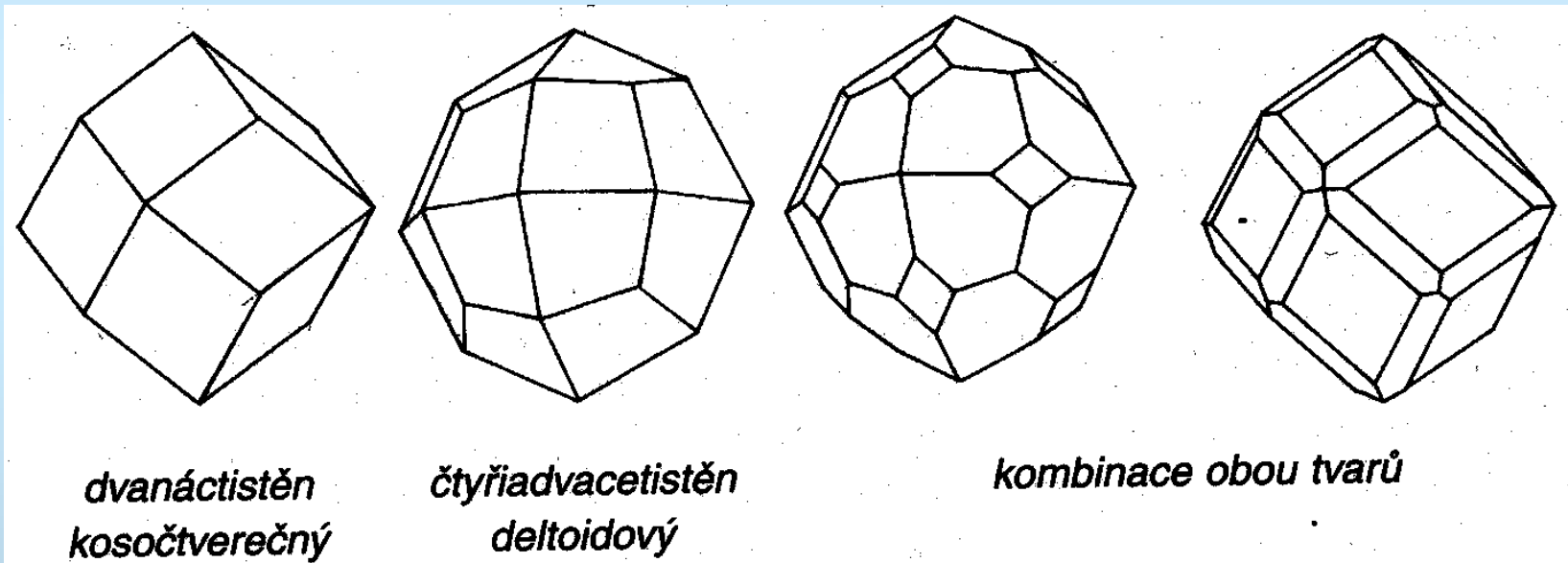
- Základem struktury granátu jsou střídající se  $TO_4$  tetraedry a  $YO_6$  oktaedry
- V osmičetné koordinaci s kyslíkem (připomínající stočenou krychli) jsou X iony
- Koordinační polyedry dvojhvalentních kationů nejsou pravidelné (délka všech vazeb a úhly nejsou stejné), tvarem připomínají deformovanou krychli, u níž jsou čtyři kratší a čtyři delší X-O vzdálenosti
- Dvě hrany každého tetraedru a šest hran každého oktaedru jsou sdílené s polyedrem  $XO_8$  a čtyři další hrany polyedru  $XO_8$  jsou sdílené s hranami jiných polyedrů  $XO_8$
- Vysoké procento sdílených hran vede k těsnému uspořádání, s čímž souvisí i vysoká hustota, tvrdost a vysoký index lomu.



Krystalová struktura granátu podle Novaka a Gibbse (1971)

# Morfologie granátu

- Nejčastěji tvoří granáty izometrická zrna a nedokonale vyvinuté krystaly. Avšak i dokonale vyvinuté krystaly jsou poměrně časté.
- Nejběžnější krystalové tvary jsou *dvanáctistěn kosočtverečný* a *čtyřiadvacetistěn deltoidový* nebo jejich kombinace





# Dvanáctistěn kosočtverečný



almandin



grosulár

# Čtyřicetistěn deltoidový



almandin



spessartin



## Kombinace dvanáctistěnu a čtyřadvacetistěnu



almandin

# Fyzikální vlastnosti granátu

- Tvrdost granátu (Mohs) = 7 - 7,5
- Hustota granátu:
  - pyrop = 3,56
  - almandin = 4,32
  - spessartin = 4,19
  - grosulár = 3,59
  - andradit = 3,86

# Granáty

Obecný vzorec granátu  $X_3Y_2(TO_4)_3$

Winchell (1933) rozlišil dvě hlavní řady granátu:

řadu **pyralspitu** (**pyrop**, **almandin**, **spessartin**)

řadu **ugranditu** (**uvarovit**, **grosulár**, **andradit**)

V rámci jednotlivých členů těchto řad existuje téměř úplná mísitelnost, avšak vzájemná mísitelnost mezi granáty pyralspitové a ugranditové řady je již výrazně omezenější.

Mimo těchto šesti nejběžněji se v přírodě vyskytujících koncových členů granátu existuje celá řada dalších

**řada pyralspitu:**

pyrop  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$

almandin  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$

spessartin  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$

**řada ugranditu:**

uvarovit  $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$

grosulár  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$

andradit  $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$

# Pyrop $Mg_3Al_2[Si_3O_{12}]$

Červený, někdy až černý, purpurový

Pyropový granát je typický minerál ultrabazik

Peridotity, kimberlity, eklogity

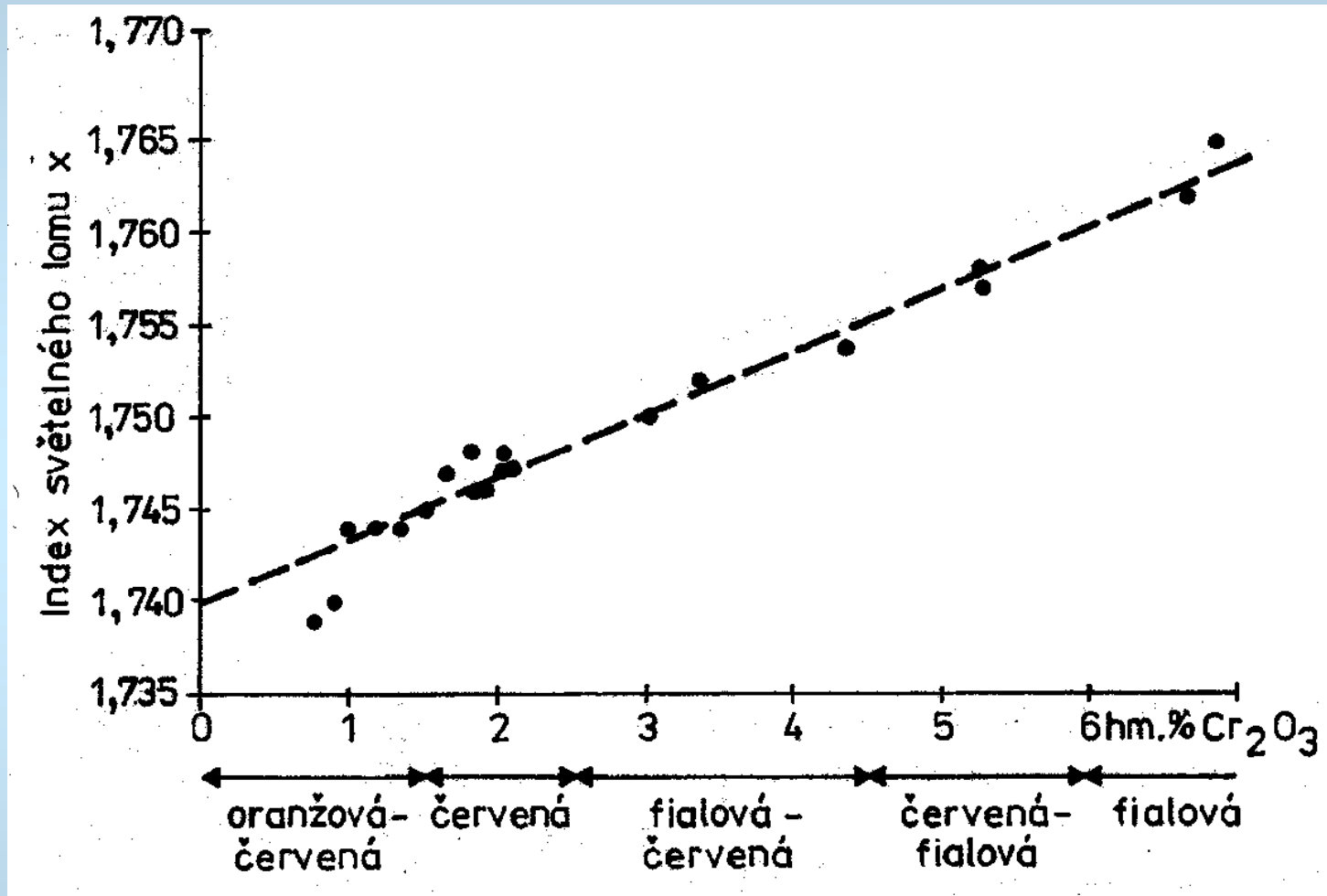
Možný vznik magmatický i metamorfní (UHP)

Neexistuje čistý konc. člen (většinou příměs ALM, méně GRS; max. obsah 75% PRP.

Často obsahuje příměs Cr - (až 8 hm.%  $Cr_2O_3$ )

Jistá příměs Na (do 0,06%): substituce  $Ca^{2+}Al^{3+} \leftrightarrow Na^+Si^{4+}$

# Pyrop $Mg_3Al_2[Si_3O_{12}]$



Vztah mezi barvou pyropu a obsahem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



# Pyrop $Mg_3Al_2[Si_3O_{12}]$

hornina	Alm	Spes	Pyr	Grs	Andr	Uar		
kinbedity	14-18	-	51-73	3-31	-	-	Nixon(1978)	Jižní Afrika
kinbedity	11	-	74	2	6	6	Carsvel, Dawson(1970)	Jižní afrika
Ilherzodity	16	-	71	7	-	5	Ernst(1978)	západí Alpy
peridotity	26-31	1	60-55	13	-	-	Carswell(1968)	jižní Norsko
peridotity	11	-	74	2	5	6	Carsvel, Dawson(1970)	Jižní afrika
eklogity	27-51	-	39-59	5	7	-	Lappin,Smith(1978)	západí Norsko
eklogity	36-50	0-2	23-43	13-25	0-2	-	Byhri(1969)	západí Norsko

Složení granátů bohatých pyropovou komponentou vybraných typů hornin.

# Almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$

- Oranžovo-červený až červený
- Nejhojnější typ granátu
- Existují sice téměř čisté almandiny, nejčastěji ale ve směsi s pyropovou, spessartinovu, grosulárovou či andraditovou složkou,
- Regionálně metamorfované horniny (metapelity, granulity, amfibolity)
  - Metapelity: i téměř čisté almandiny, za relativně LP/LT je dále významná spessartinová komponenta, s rostoucím stupněm metamorfózy nabývá na významu pyropová komponenta
  - Amfibolity: dále grosulárová a pyropová komponenta
  - Granulity: dále pyropová, často i grosulárová komponenta
  - Ale i např. v některých skarnech a vápenatosilikátových horninách mohou být granáty dominantní almandinovou komponentou (plus grosulárová či andraditová komponenta)
- Magmatické horniny - granity, méně ryolity, dacity, andezity (alamandin-spessartin)

# Almandin $Fe_3Al_2[Si_3O_{12}]$

hornina	Alm	Spes	Pyr	Gos	Andr	Uar		
granulit	80	1	15	4	-	-	-	Berg(1977) Labrador
granulit	59	24	36	1	1	-	-	Davidson, Mathison(1974) západní Austrálie
pyroxenický granulit	69	5	5	18	2	-	-	Howie(1957) Vaberg Švédsko
migmatit	80	4	12	4	-	-	-	Ashworth, Chinner(1978) Grampieny
paraula	77	3	12	6	2	-	-	Chinner(1960) Grampieny
svc	75	5	11	7	2	-	-	Cauba(1975) Francie
svc	80	5	13	-	1	-	-	Hetani(1969) Idaho
svc	66	3	2	29	-	-	-	Frey(1969) Alpy, Švýcarsko
granitický aplit	61	36	3	-	-	-	-	Néva(1975) severní Portugalsko
granitický aplit	59	29	2	8	2	-	-	Callegari(1966) masív Adanello
modrá břidlice	40-60	9-40	-	0-30	4-12	-	-	Lee(1963) Kalifornie
andezity a rydity	64	4	14	8	10	-	-	Brous(1972) Slovensko
clarity, granclarity	65-70	13-29	2-11	1-6	-	-	-	Venum, Meyer(1979) bádřit Věrnar

Složení granátů bohatých almandinovou komponentou vybraných typů hornin

# Spessartin $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$

- Žlutý, oranžový až červený
- Původ názvu - Spessart (Bavorsko, Německo)
- Existují sice téměř čisté spessartiny, nejčastěji ale ve směsi s almandinovou složkou,
- Někdy i zvýšené obsahy grosulárové komponenty 22 - 33% (metamorfovaná Mn ložiska - Chvaletice, skarny)
- Vzácně zvýšené obsahy andraditové komponenty - magmatické horniny s vyšší  $f\text{O}_2$  (např. A-typová magmatity s magnetitem)
- Pyropová komponenta obvykle nízká (X %)
- Stopové prvky - Y  
Sc, Zn
- Typický granát granitických pegmatitů, aplitů, vzácněji ryolitů
- Dále některé skarny, metamorfovaná Mn ložiska, manganonosné regionálně metamorfované fylity (New Zealand, California), kvarcity (Kojetín)

# Spessartin $Mn_3Al_2[Si_3O_{12}]$

hornina	Alm	Spes	Pyr	Grs	Andr	Uar		
vápenato-silikát. hr.	6	50	5	33	3		- Kuty, Iyer (1977)	Kolar
granitický pegmatit	40	53	4	1	3		- Zabinski (1963)	Swadlaca
granitický aplit	32	64	2	2	-		- Callegri (1966)	na sív Adanello
skan	3	71	13	7	5		- Howe (1965)	Devonshire

Složení granátů bohatých spessartinovou komponentou vybraných typů hornin



# Grosulár $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$

- žlutý až červeno-hnědý, zelený
- Název odvozen od - angrešt (grossularia)
- Nejčistší známý - 98% Grs
- Nejčastěji tvoří isomorfní směs s andraditem ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a almandinem ( $\text{Fe}^{2+}$ )
- Za určitých podmínek i dobrá mísitelnost se spessartinem
- regionálně a kontaktně metamorfované vápenato-silikátové horniny (skarnech aj.), rhodingity,
- Méně běžný pro regionálně metam. horniny - mramory, některé ruly, diopsidické granulity - a serpentinity
- Vzácny v pegmatitech - Ruda nad Moravou (u serpentinitu)
- Varieta grosuláru - hesonit (Fe bohatý grosulár) - kontaktně metamorfované vápenato-silikátové horniny (okolí Šumperka)

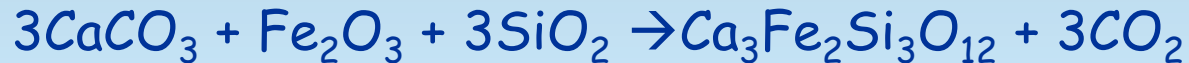
# Grosulár $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$

hornina	Alm	Sps	Pyr	Gros	Andr	Uar		
nula	42	10	2	46	-	-	Akemann(1972)	Vyské Taury
nula	31	2	11	35	20	-	Der (nepublikováno)	Baffin ostrovy
metabazická hornina	-	1	2	49	48	-	Combs(1977)	Nový zéland
skan	14	1	2	67	15	-	Gittings(1961)	Otario
vápno-silikát. hr.	23	1	3	64	6	-	Bhramam(1975)	Limpopo
Kimberlit	1	1	25	33	9	31	Clake, Carvell(1977)	Kimberley

Složení granátů bohatých grosulárovou komponentou vybraných typů hornin

# Andradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$

- Typickým prostředím pro andradit jsou metamorfované vápenato-silikátové horniny, zejména skarny:



- Andradit je též znám z pyroxenických granulitů (spolu s almandinem)
- V alkalických vyvřelinách jsou andradity tmavě hnědé až černé, zonální a obsahují hodně Ti
- Mnohé andradity mají složení blízké koncovému členu
- Časté jsou i pevné roztoky s grosulárem, almandinem a spessartinu
- Mnohé skarnové andradity jsou opticky a chemicky zonální
- Známé i cínonosné andradity (ze skarnů) - až 1,5%  $\text{SnO}_2$



# Titanonosné granáty

- je-li  $Fe^{3+} < Ti$  - schorlomit  $Ca_3(Ti, Fe^{3+})_2(Si, Fe^{3+})_3O_{12}$

substituce:  $Ti^{4+}(Y) + Fe^{3+}(T) \leftrightarrow Si^{4+}(T) + M^{3+}(Y)$ ;  $M = Al, Fe$

Ale známa i substituce  $Fe^{2+}(Y) + Ti^{4+}(T) + (OH)^- \leftrightarrow Fe^{3+}(Y) + Si^{4+}(Z) + O^{2-}$

- U andraditů (schorlomitů) s vysokým obsahem Ti (max. známý obsah  $TiO_2$  - 27,4%) je možný i vstup Ti do T pozice  $Si^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$   
a do X pozice  $R^{2+} + Ti^{4+} \leftrightarrow 2R^{3+}$
- Titanonosné granáty se vyznačují zvýšeným obsahem dalších prvků - Zr, REE, Cr, Zn, Sn, V a P

U nás se vyskytují granáty s Ti a Zr (schorlomity) v Českém středohoří

# Uvarovit $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$

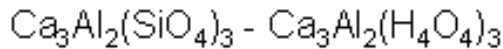
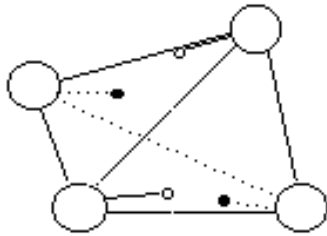
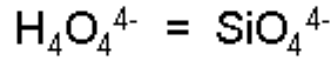


- Nejčastěji v řadě uvarovit - grosulár, méně často uvarovit - andradit
- Znány i granáty s 91% uvarovitové složky
- Nejvzácnější ze šesti hlavních konc. členů
- Čisté uvarovity známy jen ze serpentinitů svázaných s ložisky Cr - mladší na trhlinách, skarnů a mramorů; Lokality: Karélie, Outokumpu
- minoritní komponenta, ale typická v peridotitech a kimberlitech



# Hydrogranáty

## The Hydrogrossular Substitution



grossular - hydrogrossular - katoite

- Jiná jména - hibschit, plazolit
- Patrně běžnější, než se myslí; nejběžnější hydrogrossulár - katoit  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\square)_3(\text{OH})_{12}$
- nejčastěji v kontaktně metamorfovaných horninách, zejména rodingitech (Ca metasomatóza v ultrabazikách)
- U nás znám z též z metamorfovaných slínů (Pabst 1942)
- Dále je známý:
  - hydroandradit- z alterovaného serpentinitu, skarny
  - Mn-hydrogranát - henritermiérit  $\text{Ca}_3\text{Mn}^{3+}_2\text{Al}_{0,5}(\text{Si}_2)(\square)\text{O}_8(\text{OH})_4$
- Vstup F do struktury hydrogranátu (v moldanubických skarnech až 3 hm %.

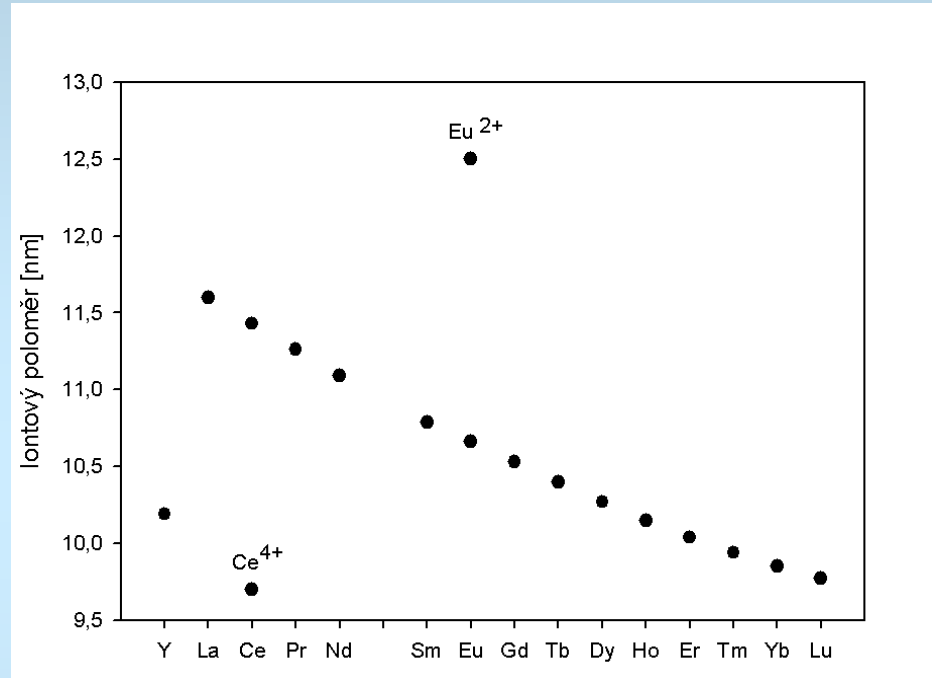
# Granáty s V a Zr

- **Goldmanit**  $\text{Ca}_3\text{V}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (Muto, Meyerowirz 1964) - Rusko, Čína. Pevný roztok goldmanit - grosulár. Zelený, žlutozelený; v metamorfovaných vanadem bohatých sedimentech.
- **Kimzeyit**  $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Al}_2\text{Si})\text{O}_{12}$  (Milton et al. 1961); Zr bývá zastupováno Ti a Al nahrazováno  $\text{Fe}^{3+}$ . Znám z karbonatitů, šošonitického čediče, lamprofyrů.
  - Ito a Frondel (1967) zjistili téměř úplnou mísivost v řadě  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  -  $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_{12}$  -  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{12}$  **andradit - kimzeyit - schorlomit**

# Y a HREE v granátech

- V přírodních granátech se může ve vyšším než stopovém množství vyskytovat Y a HREE.

Rozdělení vzácných zemin mezi jednotlivé minerály je funkcí zejména iontového poloměru - závisí na shodě velikosti prvku s velikostí koordinačního polyedru ve struktuře minerálu. Granáty bývají nabohacené HREE a Y ve srovnání s LREE. V důsledku vyšších obsahů Y než MREE a HREE v korových horninách je Y u granátu, obvykle převažující prvek vzácných zemin (Gramaccioli et al. 1999).



- Čistý ytriový granát tzv. ytrogranát  $Y_3Al_2Al_3O_{12}$  (Yoder a Keith 1951) známý pod zkratkou YAG je vyráběn synteticky.
- Mezi další granáty vyráběné synteticky patří ytrium železitý granát (YIG), který je silně magnetický
- Gadolinium galiový granát  $Gd_3Ga_2Ga_3O_{12}$  (GGG)

# Y a HREE v granátech

- V granátech granitů a pegmatitů může obsah  $Y_2O_3$  dosahovat až 3 hm.% (Wang et al. 2003);
  - ~13 hm. % Y v granátech z metamorfovaných hornin - felsických granulitů (Grew et al. 2010; Marsh et al. 2012)
- ojediněle i některé HREE (Yb, Er) mohou být nad mezí detekce EMP
  
- Možný vstup Y do struktury granátu:
  - (i) YAG substituce -  $[X(Y,REE)^{3+}_1(T(Al^{3+},Fe^{3+})_1(X(R^{2+})_{-1}T)Si_{-1})]$ , běžná ve spessartin-almandinových granátech z pegmatitů (e.g., Jaffe 1951) i z metamorfovaných hornin (Røhr et al. 2007);
  - (ii) Provázený vstupem Na do X-pozice  $[Na^+_1(Y,REE)^{3+}_1(R^{2+})_{-2}]$  (Enami et al. (1995) z granátu v metamorfovaných ortorulách;
  - (iii) menzeritová-(Y) substituce  $X(Y,REE)^{3+}_1YR^{2+}_1XR^{2+}_{-1}Y(Al,Fe)^{3+}_{-1}$  popsána z felsických granulitů (Grew et al. 2010; Marsh et al. 2012) a magmatických spessartinových granátů (Honig et al. 2014)

# Y a HREE v granátech

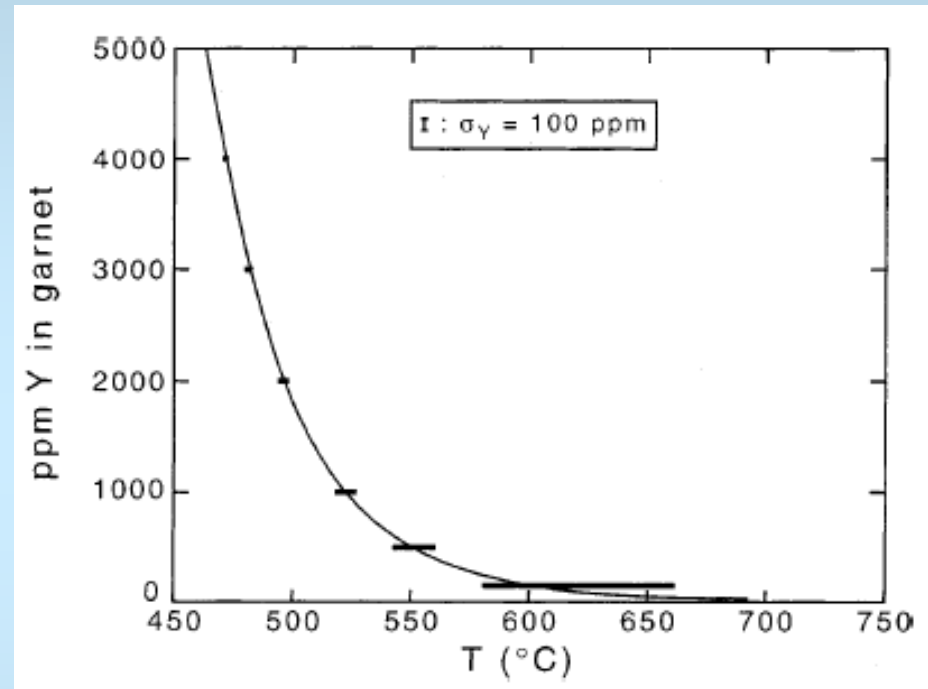
U metapelitů obsahujících xenotim a granát existuje silná teplotní závislost obsahu Y v granátu

S rostoucí T obsah Y v granátu klesá

Na základě tohoto funkčního vztahu byl zpracován i granát (YAG) - xenotimový termometr

K nejsilnějšímu poklesu  $[Y]_{\text{Grt}}$  dochází během granátové a staurolitové zóny, s čímž souvisí největší přesnost při použití tohoto termometru pro pelity metamorfované za nižších teplot

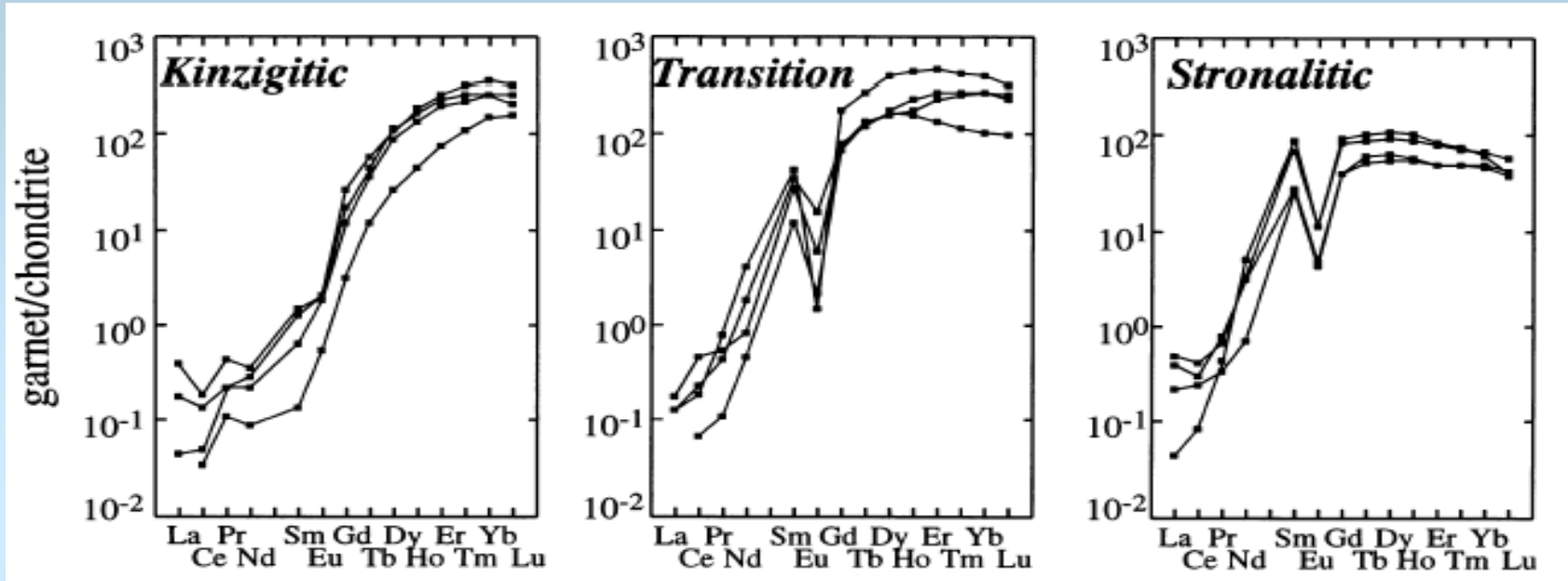
Ve spodní granátové zóně se obsahy Y v granátu pohybují kolem 4000 ppm, ve svrchní granátové zóně kolem 1000 ppm a v sillimanitové zóně dosahují přibližně jen 150 ppm



Závislost obsahu Y v granátu na T. Vodorovné úsečky představují rozsah teplot při stanovení koncentrací Y s přesností 100 ppm (Pyle a Spear 2000)



# REE v granátech s rostoucí metamorfózou



Chondritem normalizovaný REE obsah v granátech. Přejchod zleva doprava vyjadřuje změnu obsahu REE s rostoucí metamorfózou (Bea, Montero 1999)

## S rostoucí metamorfózou

- se zvýrazňuje negativní Eu anomálie
- granáty jsou bohatší Sm, Gd, Tb, Dy a Ho
- vykazují plochý až klesající chondritem normalizovaný model MREE a HREE

# Přepočet chemických analýz granátu na vzorec

Obecný vzorec granátu je  $X_3Y_2(TO_4)_3$

X = Mg, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca, Na, Y, REE, Sc

Y = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>

T = Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, P<sup>5+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>

Přepočet na 12 kyslíků

Přepočet na 8 kationů a rozpočet Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>

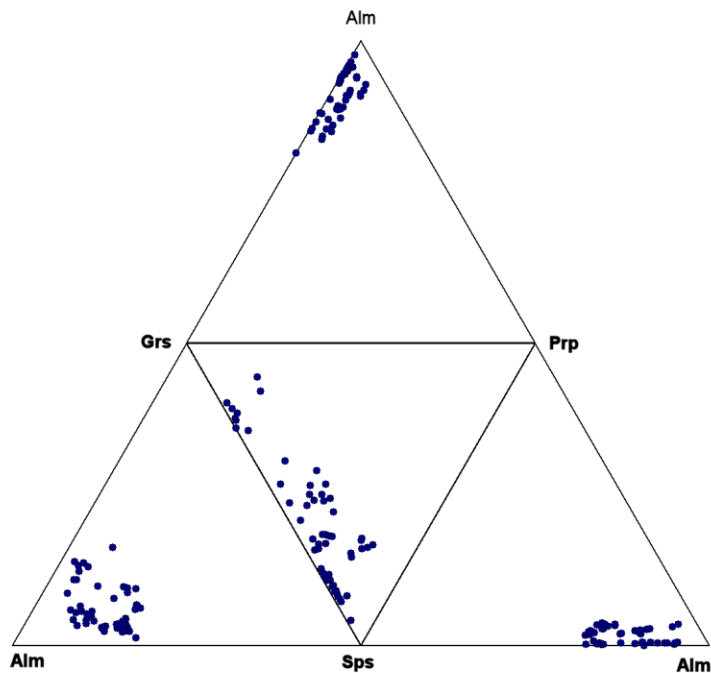
Nejprve vyšetření předpokládaných substitucí

Např. Y - pozice: Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup> a do plné pozice (2) doplním Fe<sup>3+</sup>

T-pozice: Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, a dále Al<sup>3+</sup> YAG, Al<sup>3+</sup> Brl, Al<sup>3+</sup> def do 3 kationů

X-pozice: zbytek Fe, které jsme nedali do pozice Y, a ostatní kationy

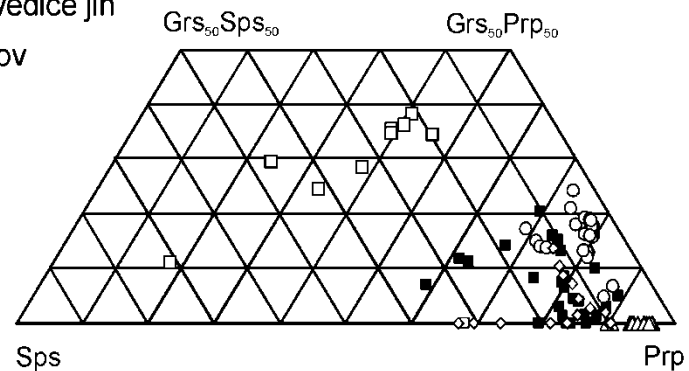
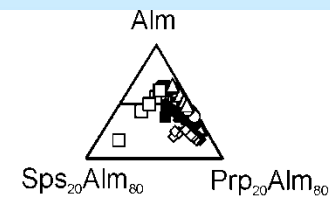
# Grafické znázornění chemismu granátu



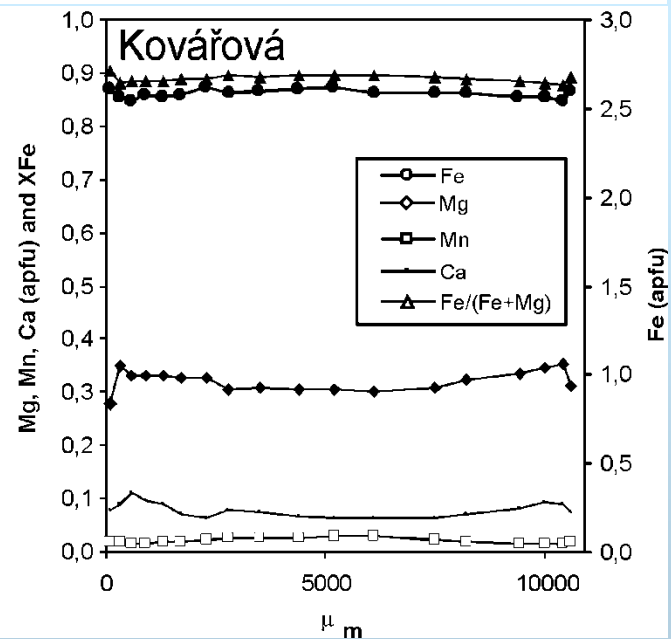
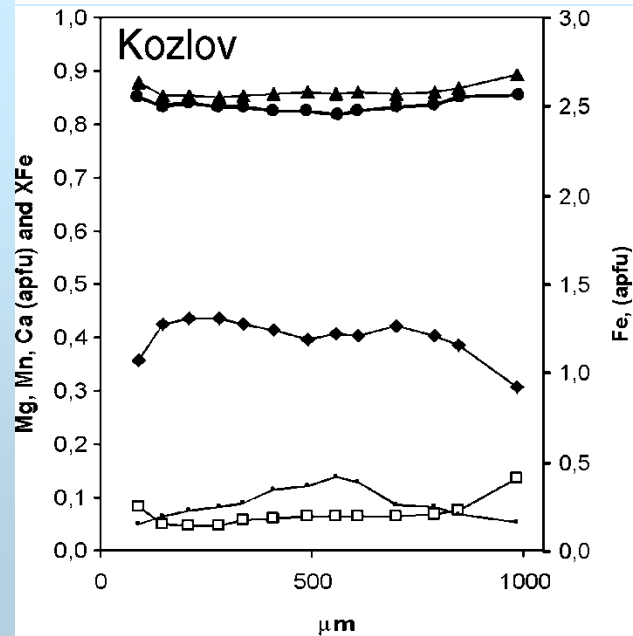
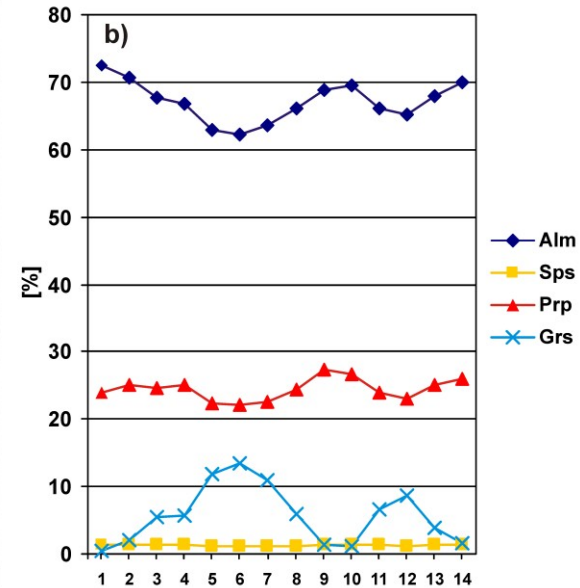
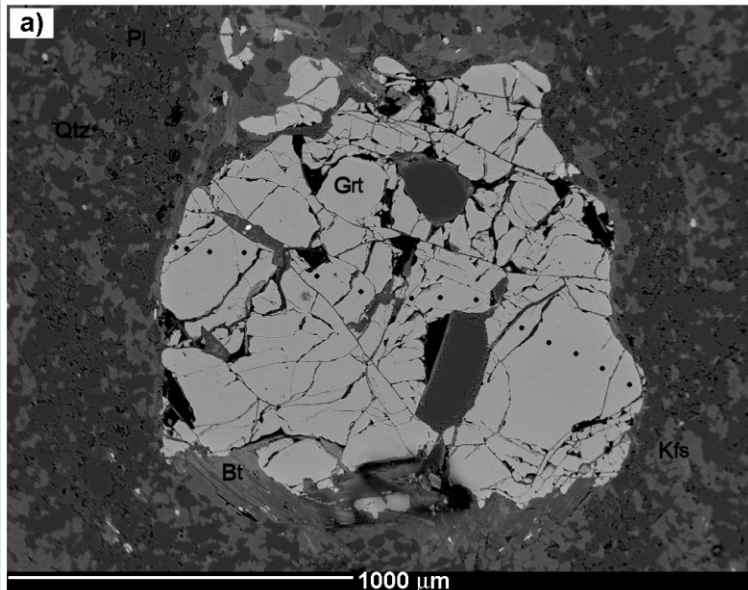
## Rozložený tetraedr

## Trojúhelníkový graf

- Jimramov
- Pernštejn
- Nedvědice sever
- Kovářová
- △ Nedvědice jih
- ◇ Kozlov

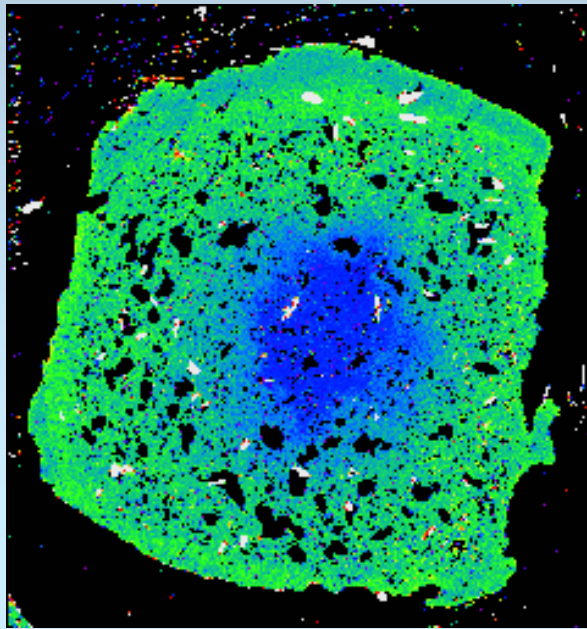


# Grafické znázornění zonálnosti granátu

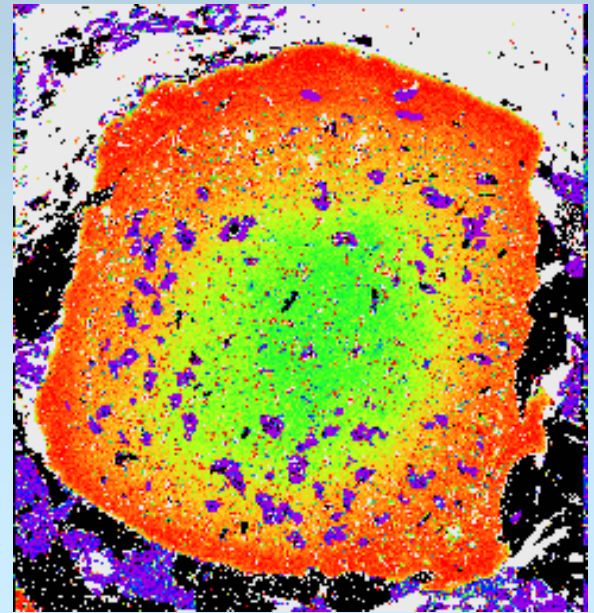




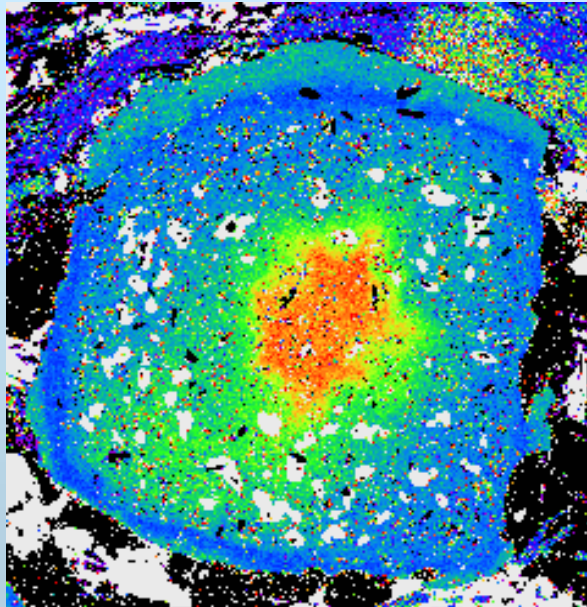
# Zonálnost granátu



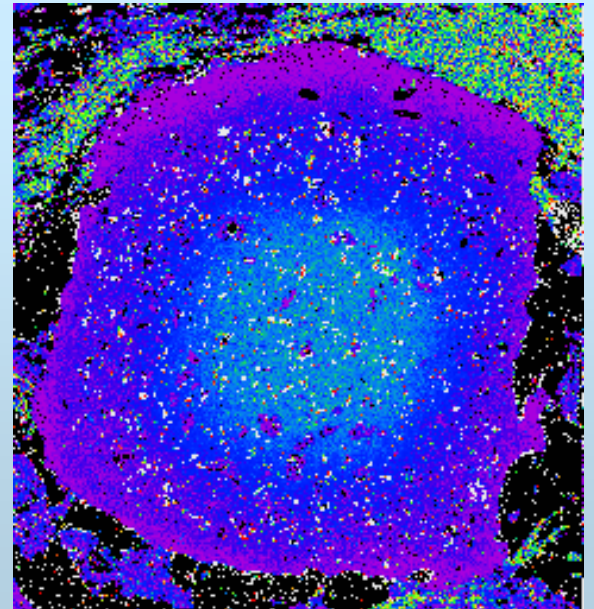
Alm



Prp



Grs



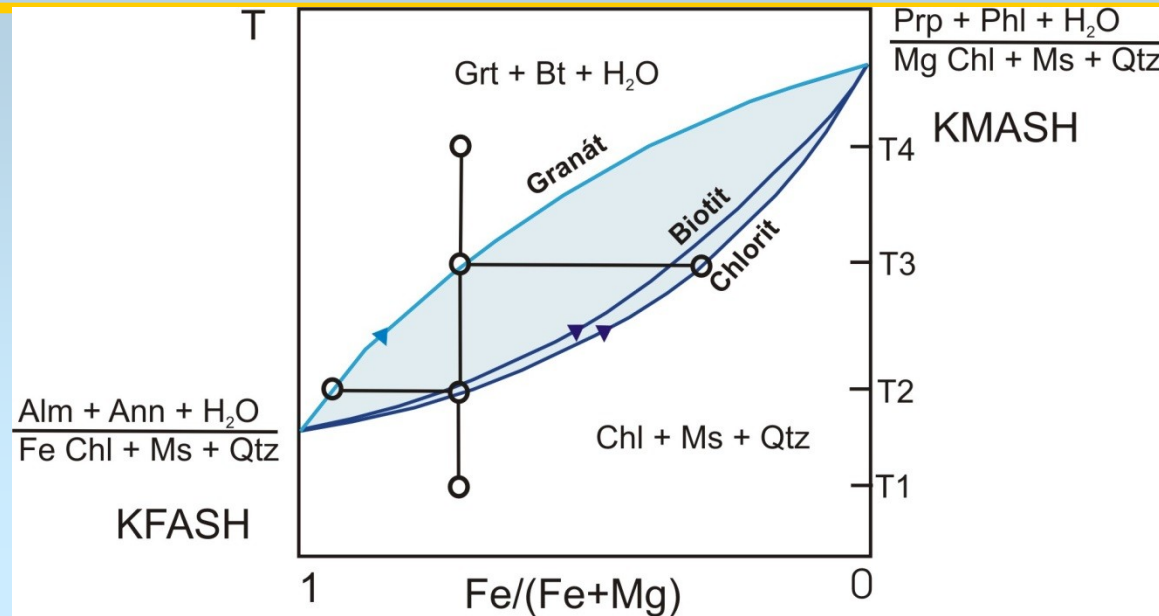
Sps

# ZONÁLNOST GRANÁTU

- Dva základní typy zonálnosti:
  - zonálnost růstová
  - zonálnost difúzní
- **Zonálnost růstová** je řízena kontinuálními anebo diskontinuálními změnami ve složení okolní hmoty, která dodává materiál rostoucímu krystalu. Základní podmínkou pro vznik růstové zonálnosti je nízká objemová difúze.
- **Zonálnost difúzní** - při ní dochází ke vzniku nové zonálnosti u původně homogenního nebo zonálního krystalu, v důsledku difúze. Při difúzi dochází k výměně materiálu mezi krystalem granátu a okolními minerálními zrny nejčastěji pomocí defektů v krystalové mřížce v důsledku gradientu v chemickém potenciálu. Uplatňuje se zejména při zvyšování teploty nebo chladnutí horniny a je tedy důležitým zdrojem informací o retrográdních procesech.



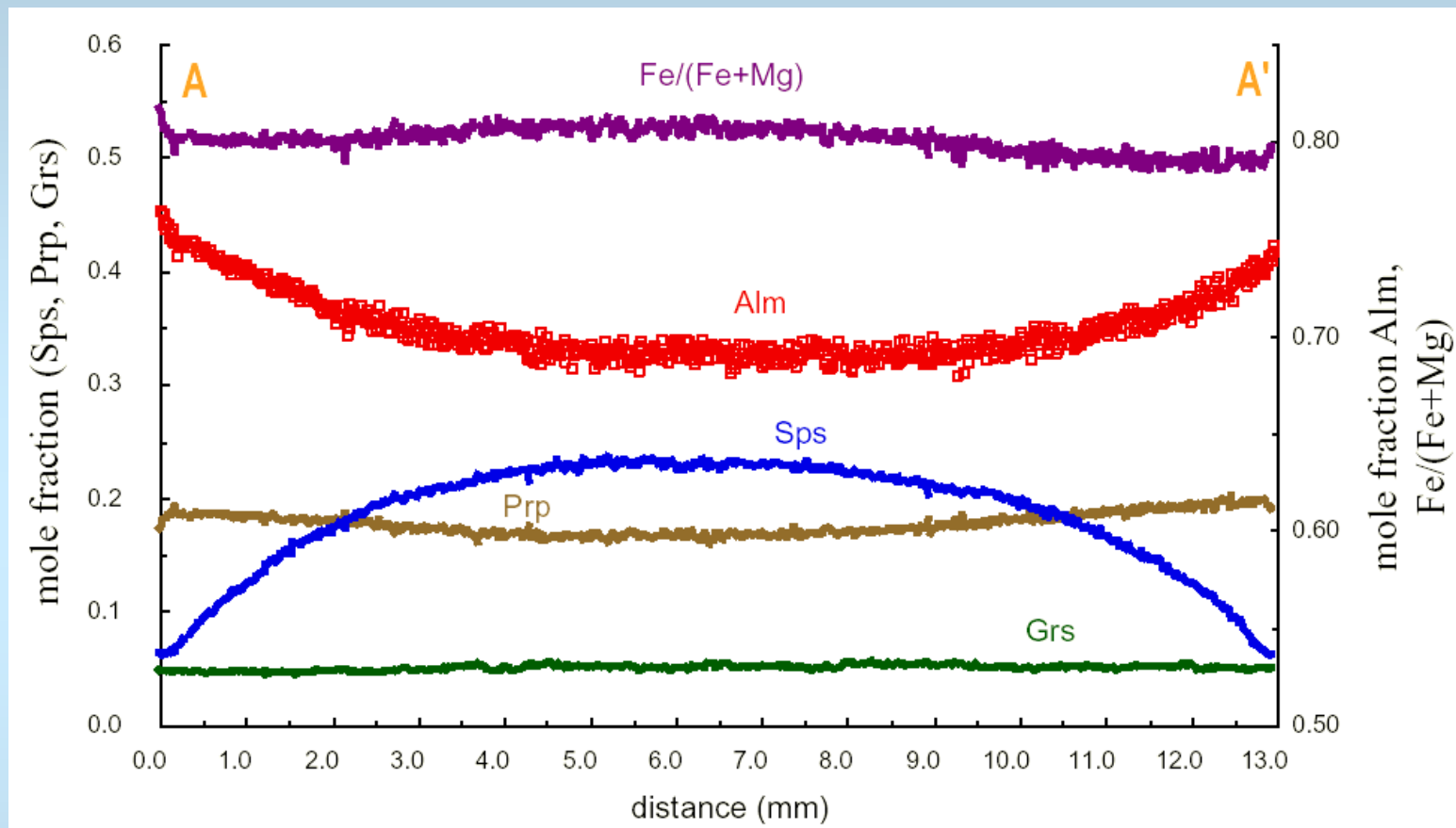
# Růstová zonálnost - význam frakční krystalizace



Princip frakční krystalizace lze snadno popsat na reakci  
 chlorit + muskovit + křemen = granát + biotit +  $H_2O$ .

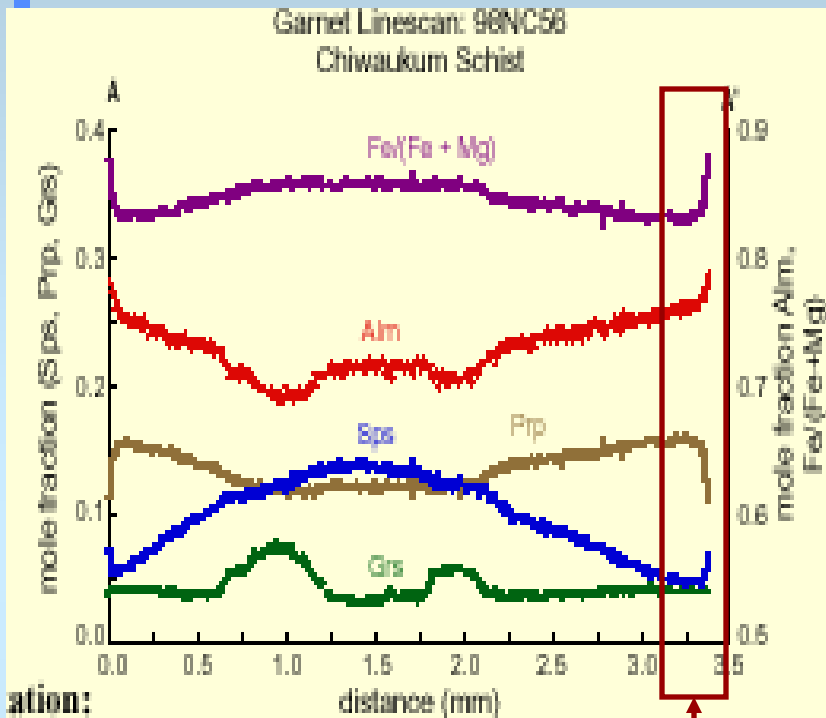
Minerální asociace s chloritem, křemenem a muskovitem začne reagovat při teplotě  $T_2$  a začne růst granát a biotit v rovnováze s chloritem. Jejich složení odpovídá průsečíku  $T_2$  a příslušných křivek. S rostoucí teplotou bude chloritu ubývat a všechny fáze se budou obohacovat hořčíkem, jejich složení se bude posouvat ve směru šipek. V případě, že by docházelo ke kompletní homogenizaci všech fází, systém by měl neustále stejné celkové složení, jednalo by se o rovnovážnou krystalizaci. V tomto případě by byl všechen chlorit zkonsumován při teplotě  $T_3$  a reakce by přestala probíhat. Výsledný granát by byl homogenní a jeho složení by odpovídalo primárnímu chemickému složení systému. Pokud materiál opouští systém např. izolací materiálu v jádrech minerálů, kde již nemůže dále reagovat, jedná se o frakční krystalizaci.

# Prográdní zonálnost granátu



Typický profil prográdní růstové zonálnosti granátu v důsledku frakcionace (Podle Stowella a Tinkhama)

# Prográdní a retrográdní zonálnost



prográdní zonálnost

retrográdní zonálnost

- Typický profil prográdní růstové zonálnosti granátu v důsledku frakcionace (pokles Mn a  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  od jádra, a nárůst Mg a Fe)
- Granáty metapelitů často vykazují Mn obohacené okraje (obvykle zóna do  $10\ \mu\text{m}$ ) doprovázené úbytkem Mg a  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$
- Tato zonálnost granátů je typická ve vzorcích, které vykazují znaky retrográdních pochodů: zatlačování granátu chloritem
- Během chloritizace granátu je Mn reinkorporován do granátu z důvodu velice nízkého poměru  $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe})$  v chloritu a nízkých distribučních koeficientech Mn v jiných okolních silikátech.
- Chlorit preferuje Mg a tedy vyšší poměr  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$ , v důsledku čehož je granát ochuzovaný o Mg

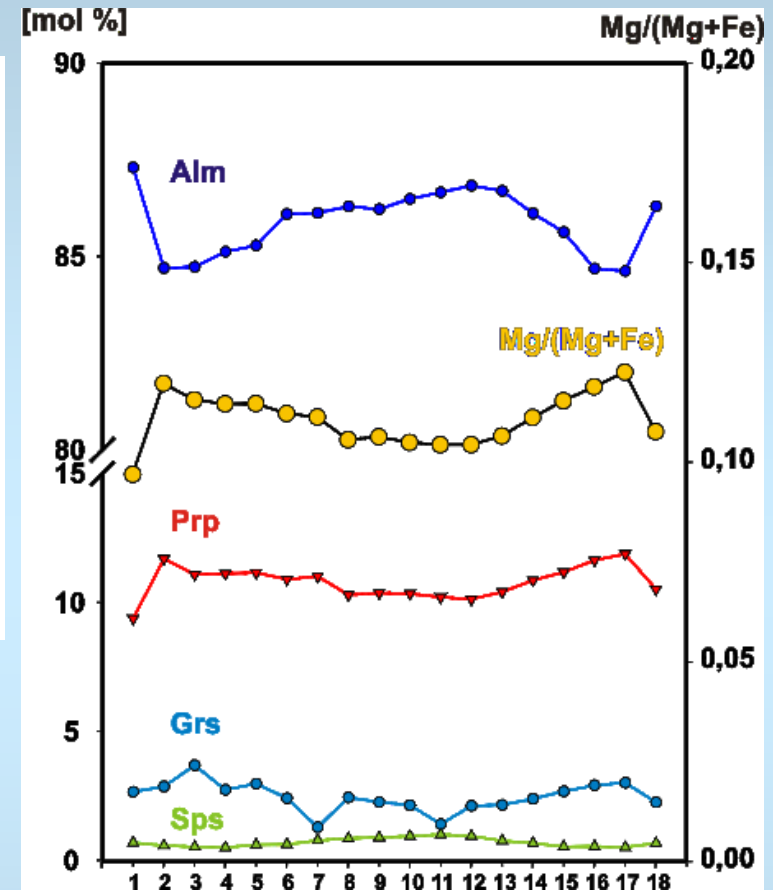
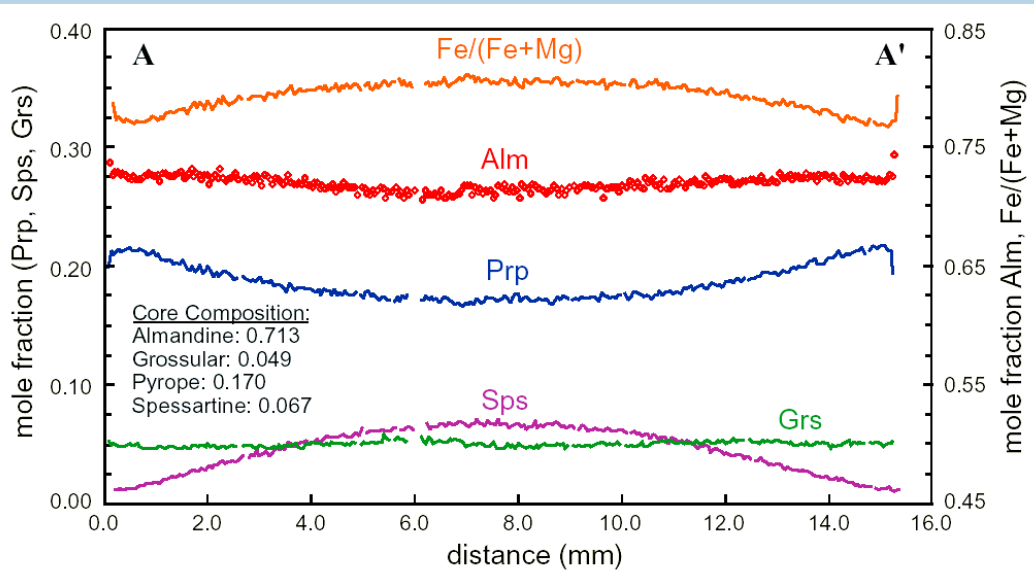
# Difúzní zonálnost

- Difúze představuje transport materiálu v důsledku gradientu chemického potenciálu, který může být dán buďto gradientem v chemickém složení systému nebo teplotním gradientem
- Lze rozlišit **difúzi objemovou a intergranulární** (Brady 1975)
- Při **objemové difúzi** je materiál transportován prostřednictvím bodových defektů v krystalové struktuře
- V případě **intergranulární difúze** dochází k transportu materiálu podél rozhraní zrn nebo podél dislokací v krystalech
  
- Význam každé z nich je silně závislý na teplotě
- **Difúze objemová** je charakteristická pro granáty ve výše metamorfovaných horninách (nad sillimanitovou izográdu, přibližně nad 650 C) (Yardley 1977) a v magmatických horninách obvykle nad 700 C
- V granátech výše metamorfovaných hornin nebo vysokoteplotních granátů magmatických hornin dochází v důsledku post-růstové objemové difúze, obvykle ve fázi chladnutí horniny, k homogenizaci granátů, případně ke změně pre-existující zonálnosti
- **Difúze intergranulární** probíhá za nižších teplot (Freer 1981)

# Difúzní zonálnost

- Objemová difúze Ca v granátu je pomalejší ve srovnání s objemovou difúzí Mg, Fe a Mn z důvodu většího iontového poloměru Ca (Chakraborty a Ganguly 1991). Rovněž stopové prvky, např. Y a HREE mají nižší rychlost difúze.
- Čas potřebný k homogenizaci granátů je závislý nejen na teplotě, ale také na  $fO_2$  a složení granátu.
- V některých horninách tak můžeme najít kompletně homogenizované menší krystaly granátů, avšak větší zrna mohou mít ve svém jádru relikty dřívější chemické zonálnosti.

# Prográdní zonálnost granátu a difúzní zonálnost při okraji zrna



Prográdní metamorfní zonálnost granátu projevující se poklesem Mn, Fe/(Fe+Mg) a nárůstem Mg směrem od jádra k okraji zrna

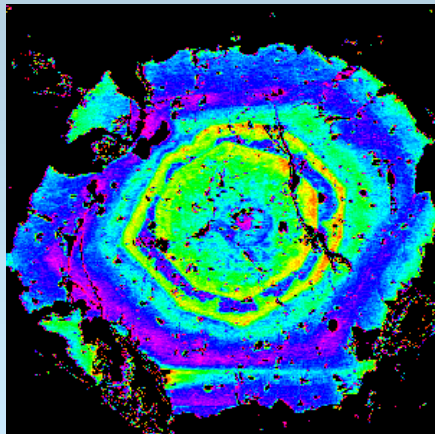
Zonálnost při okraji porfyroblastu granátu způsobená difúzní výměnou mezi granátem a s ním sousedícím jiným Fe-Mg silikátem, např. biotitem



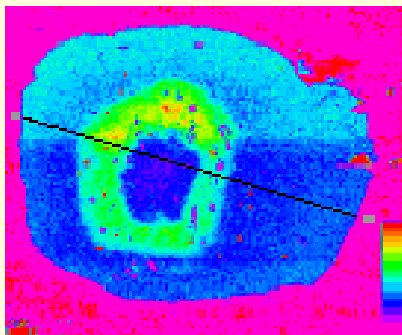
# Jiné typy zonálnosti

## Oscilační zonálnost

- Epizodický přísun některého prvku např. v magmatických horninách či při opakované metasomatozóze skarnů
- Kolísání PT podmínek



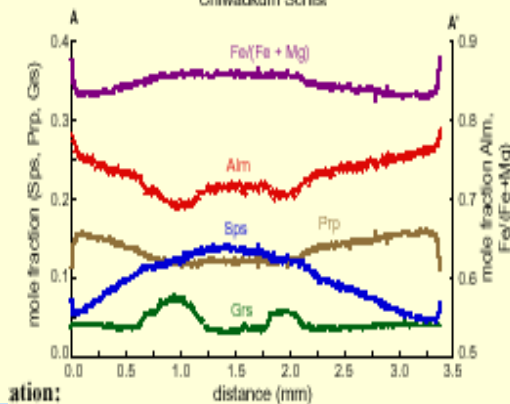
98NC56 Ca X-ray Map



1 mm

M.F.  
Grs  
7  
3

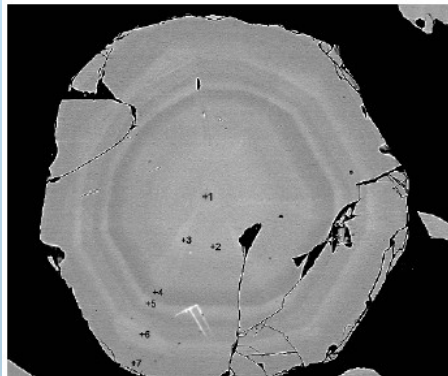
Garnet Linescan: 98NC56  
Chiwaukee Schist



ation:

## Ca bohaté mezikruží

- kompatibilní s konzumací nějaké vápníkem bohaté fáze během růstu granátu

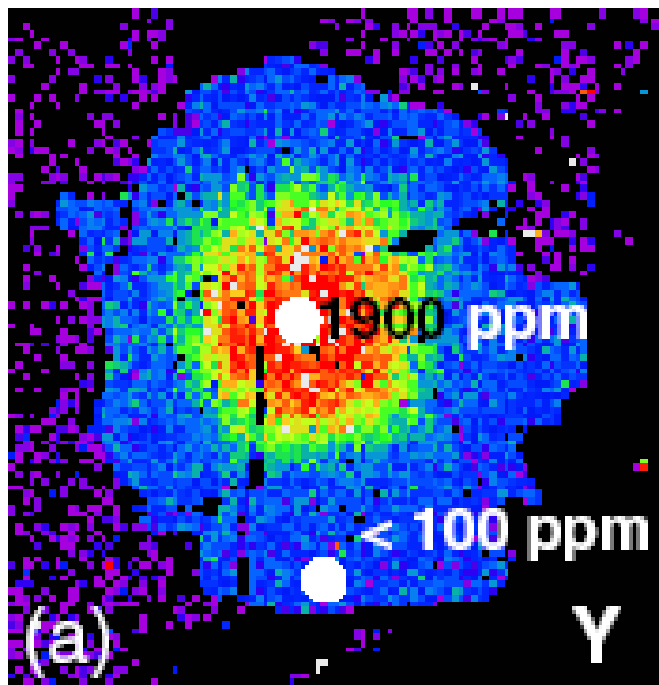


Kombinace  
oscilační a  
sektorové  
zonálnosti

## Sektorová zonálnost

- Přednostní zabudování některého prvku v určitých krystalografických směrech

# Zonálnost Y a HREE v granátech



Zonálnost obsahu Y a HREE zůstává uchována i u silně metamorfovaných granátů, na rozdíl od zonálnosti hlavních kationů, které bývají kompletně homogenizovány, v důsledku jejich vyšších difúzních rychlostí.

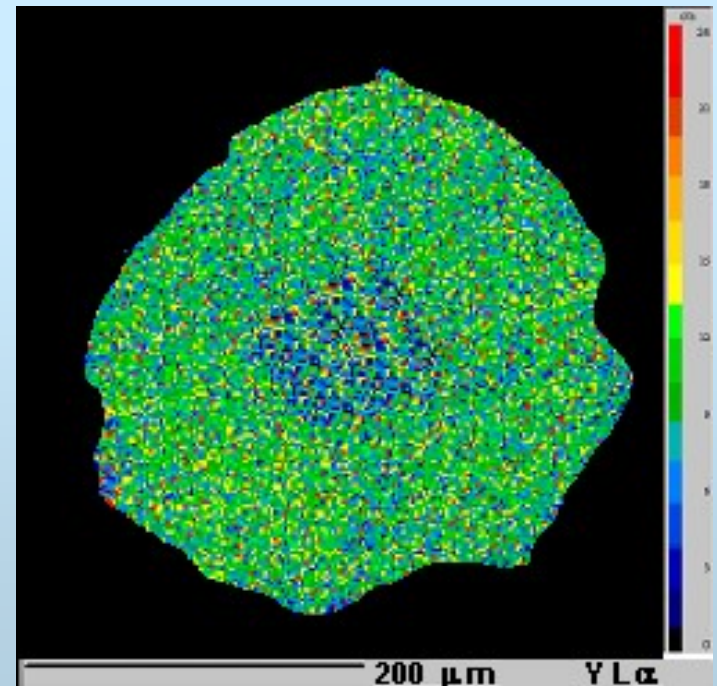
Distribuce Y v granátu z metapelitů granát-cordieritové zóny New Hampshire (vrchol metamorfózy 700-730 C, 0.2-0.4 GPa).

Obsah hlavních prvků byl homogenizován difúzí.

Silná zonálnost Y odráží růst granátu s rostoucí T (550 -700 C) (Pyle a Spear 1999)

# Zonálnost Y a HREE v granátech

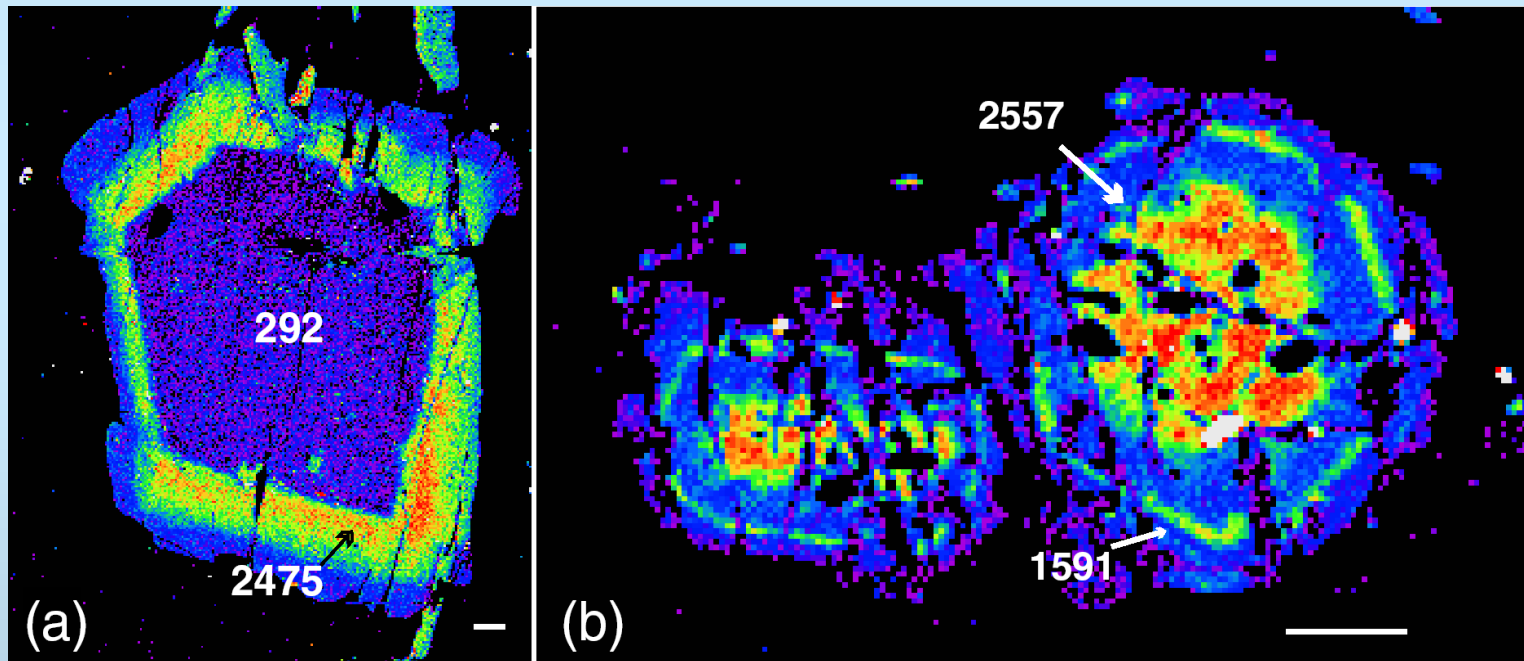
- Zonálnost Y a HREE v granátu je ovlivněna výrazně některými akcesorickými minerály jako např. apatit, xenotim, monazit a zirkon.
- V horninách metamorfovaných v granulitové facii je charakteristický úbytek množství apatitu, xenotimu. Xenotim je konzumován během reakcí při nichž vzniká granát. Během rostoucí metamorfózy v granulitové facii jsou uvolněné Y a HREE zabudovávány do struktury granátu (Bea a Montero 1999), což může vést k nabožení Y v okrajové zóně granátu



# Zonálnost Y a HREE v granátech

U některých granátů staurolitové zóny se vyskytují prstence se zvýšenými obsahy Y

Tyto prstence indikují staurolitovou izográdu, při níž dochází ke konzumaci granátu během růstu staurolitu v Al-chudých metapelitech a následný růst granátu po zkonzumování chloritu, v důsledku čehož již reakce vzniku staurolitu neprobíhá. Granát zakoncentrovává prvky vzácných zemin z resorbovaného granátu, které potom vytváří prstenec nabohacený těmito prvky



Distribuce Y v granátech z metapelitů staurolitové zóny, koncentrace uvedeny v ppm (Pyle a Spear 1999).

# Granát v metamorfovaných horninách

## Granát v metapelitech

- Granát patří společně s chloritem, biotitem, staurolitem, kyanitem, sillimanitem a cordieritem mezi důležité indexové minerály v metapelitech.
- Granát je charakteristický minerál zejména pro tzv. barrovienský typ metamorfózy (střední poměr P/T).
- Vznik granátu při metamorfóze typu Buchan (nízký poměr P/T) je silně ovlivněn chemickým složením horniny. Při nízkých tlacích za nichž metamorfóza typu Buchan probíhá, nemusí proběhnout reakce vzniku granátu, neboť nezasáhne pole složení horniny, ke vzniku granátu dojde jen v Fe-bohatých horninách nebo je-li v hornině CaO a MnO (Konopásek et al. 1998).
- Při vysokotlaké (alpinské, vysoký poměr P/T) metamorfóze vzniká granát bohatý pyropovou komponentou.

# Granát v metapelitech (převážně Konopásek et al. 1998)

## Granátová a staurolitová zóna

- První reakcí, kterou se v KFLASH systému objevuje granát je reakce  
$$\text{Fe-chloritoid} + \text{annit} = \text{almandin} + \text{muskovit} + \text{H}_2\text{O}$$

Ve většině pelitů však tato reakce neproběhne, je omezena na složení hornin s velmi vysokým obsahem Fe.
- Ve většině Al-chudých metapelitech (systém KFMASH) vzniká granát reakcí (Konopásek et al. 1998)  
$$\text{chloritoid} + \text{biotit} + \text{H}_2\text{O} = \text{granát} + \text{chlorit}$$
- V idealizovaném KFMASH systému bude dále probíhat kontinuální reakce  
$$\text{chlorit} + \text{muskovit} + \text{křemen} = \text{granát} + \text{biotit} + \text{H}_2\text{O}$$

za vzniku granátu (Mezger et al. 2001). V reálném horninovém systému však tato reakce může probíhat i za nižších teplot až okolo 440 C.
- V případě, že je v hornině přítomen epidot, může granát růst i na úkor epidotu reakcí (Mezger et al. 2001)  
$$\text{chlorit} + \text{muskovit} + \text{epidot} + \text{křemen} = \text{granát} + \text{biotit} + \text{plagioklas} + \text{H}_2\text{O}$$
- Vznik prvního granátu v hornině je silně závislý na celkovém chemickém složení horniny, zejména na obsahu MnO a CaO. Proto v terénu je granátová izograda často nepravidelná.



# Granát v metapelitech (převážně Konopásek et al. 1998)

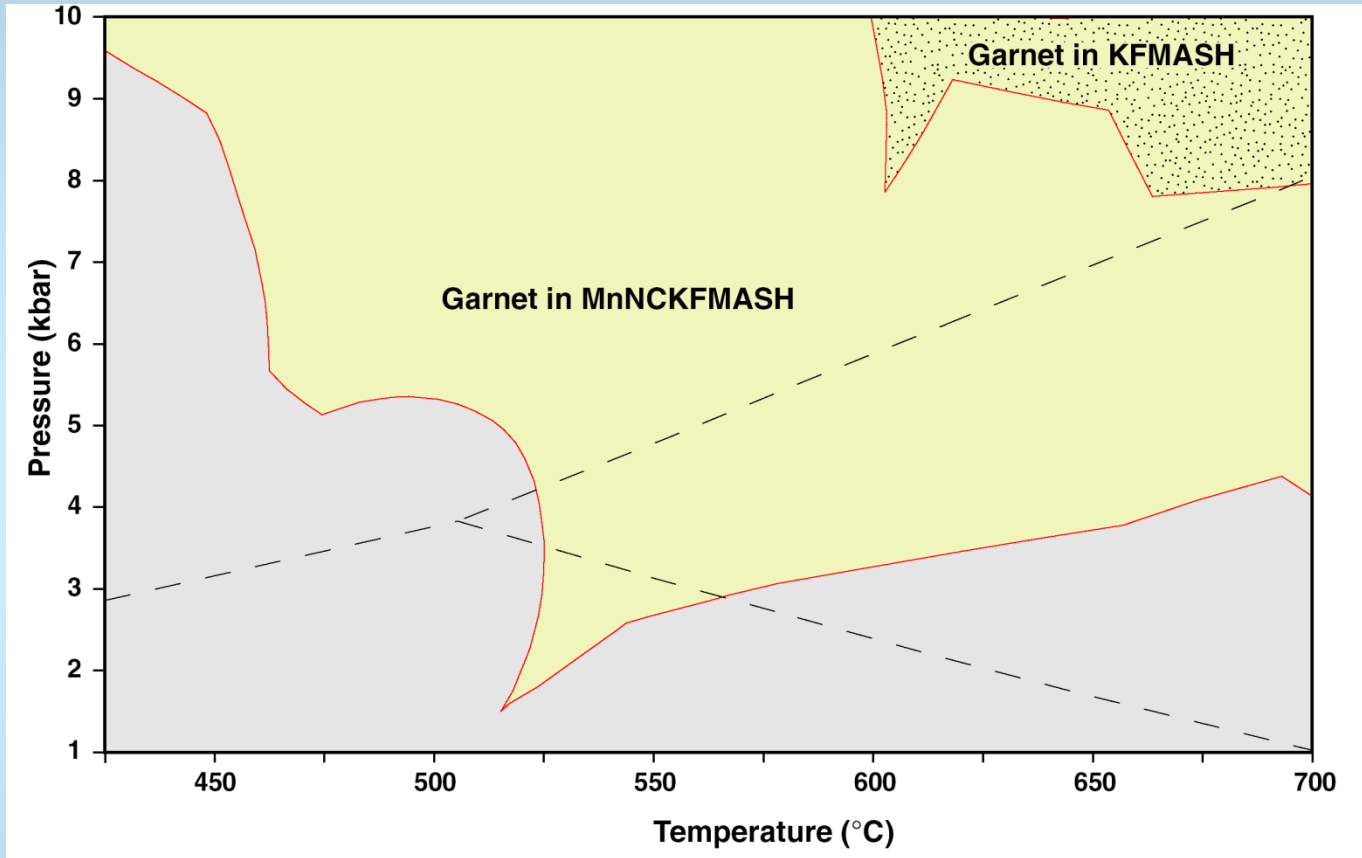
## Granátová a staurolitová zóna

- Asociace granát + chlorit (+ muskovit + křemen) je v metamorfovaných pelitech středního stupně velmi rozšířená. Pole stability této asociace v systému KFMASH je však značně omezené. Granát v tomto systému vzniká při teplotě kolem 520 C (Spear a Cheney 1989), ale již při zvýšení teploty zhruba o 20 C se granát a chlorit v Al-chudých metapelitech rozpadá za vzniku staurolitu a biotitu.



Těmito reakcemi se objevuje první staurolit v Al-chudých metapelitech - **staurolitová izograda**

- Velké rozšíření zmiňované asociace s granátem je především ovlivněno vysokou frakcionací Mn granátem. Pokud je v systému přítomen MnO, vstupuje do granátu a snižuje teplotu reakce při níž granát vzniká až na 440 C a reakci, která granát a chlorit konzumuje za vzniku staurolitu posouvá do vyšších teplot. Obě reakce tedy zvětšují pole stability granátu se zvyšujícím se obsahem spessartinové molekuly v granátu.
- Podobný účinek na stabilitu granátu jako MnO má i vstup CaO do granátu, zde je však situace komplikovanější z důvodu vstupu CaO i do jiných minerálních fází.

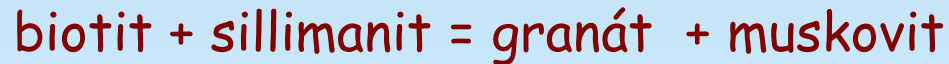


Srovnání stability granátu v systému KFMASH a MnNCKFMASH, šrafovaně je znázorněna stabilita fází  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , podle Tinkhama et al. (2001).

# Granát v metapelitech (převážně Konopásek et al. 1998)

## Sillimanitová a cordieritová zóna

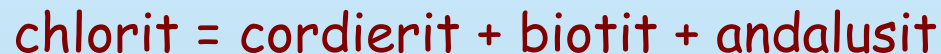
- Růst granátu v sillimanitové zóně je často řízen reakcí (Pyle a Spear 1999)



- Cordierit se v horninách v systému KFMASH při barrovienské metamorfóze obvykle objeví po proběhnutí reakce



- V případě nízkotlaké metamorfózy vzniká cordierit dříve než sillimanit terminální reakcí



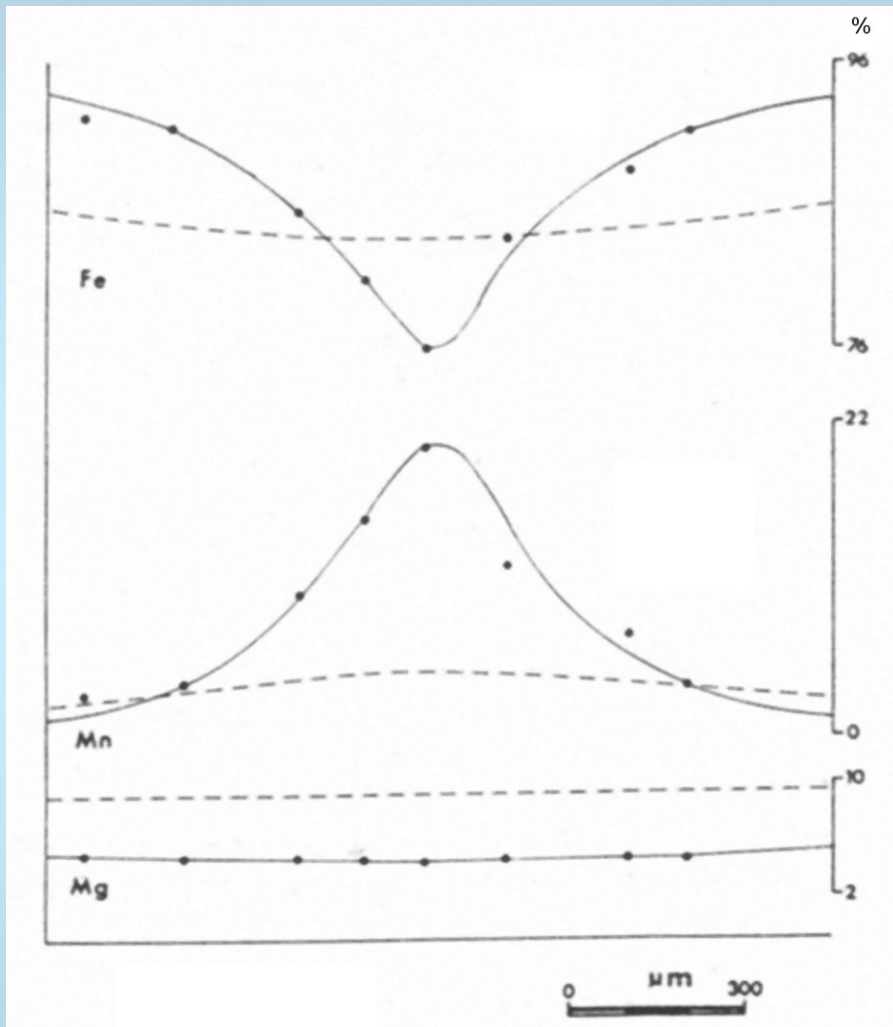
- V obou těchto metamorfních zónách je granát běžně v horninách přítomen.

# Granát v metapelitech (převážně Konopásek et al. 1998)

## Sillimanitová a cordieritová zóna

- Zonálnost granátů sillimanitové a cordieritové zóny: zvonovitý Mn profil není přítomný.
- Zejména malé granáty jsou nezonální, větší granáty v některých případech vykazují slabší či silnější zonálnost projevující se poklesem Mn od jádra k okraji zrna, doprovázeném nárůstem Fe a poměru Fe/Mg (Wodsworth 1977, Anderson a Olimpio 1977, Tracy 1982).
- Tato změna v chemickém složení na profilu granátu s rostoucím stupněm metamorfózy je často doprovázená úbytkem množství inkluzí
- Vznik nezonálních granátů lze vysvětlit:
  - 1) růstem nezonálních granátů - růst za dostatečně vysokých teplot nutných pro re-ekvilibraci granátů difúzí
  - 2) homogenizací původně zonálních granátů difúzí - růst granátů za teplot, při nichž difúze není účinná, ale posléze dojde k nárůstu teplot, který umožní homogenizaci původně zonálních granátů difúzí

# Granát v metapelitech



Homogenizaci granátu na základě složení ilmenitových inkluzí v cordieritové zóně prokázal Wodsworth (1977).

Předpokládal, že inkluze ilmenitu vznikaly v rovnováze se složením okolního hostitelského granátu.

Na základě předpokladu rovnovážného složení granátu a ilmenitových inkluzí spočítal z poměru  $Mn/(Mn + Fe)$  v ilmenitech původní složení zonálního granátu před homogenizací.

Obsah jednotlivých kationů na profilu granátem před a po homogenizaci (Wodsworth 1977).

# Granát v horninách metamorfovaných v granulitové facii

- Granulity vznikají z různých protolitů:
  - metamorfózou granitoidů či pelitů v granulitové facii vznikají světlé felsické granulity
  - metamorfózou mafických hornin tmavé mafické granulity
- Granát je charakteristický jak pro felsické granulity, tak pro vysokotlaké mafické granulity
- Složením granáty granulitů odpovídají pyrop-almandinům s obsahem pyropové komponenty v některých případech až 50 mol %. Dále často obsahují zvýšené obsahy grosulárové komponenty (až 25 mol % *Grs*).
- Granáty granulitů jsou obvykle homogenní, bez zonálnosti. Homogenizace granátu je způsobena objemovou difúzí hlavních kationů ve vysokých teplotách, kterými tyto horniny prošly. Ke kompletní homogenizaci granátů postačuje přibližně čas kolem 1 Ma strávený ve vysokoteplotní granulitové facii (O'Brien 1999).

# Granát v horninách metamorfovaných v granulitové facii

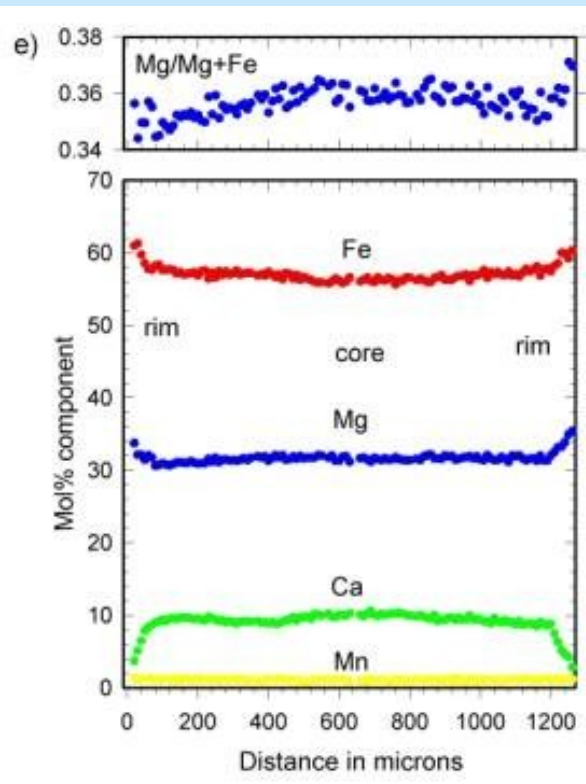
- Během fáze isothermální dekomprese granulitů dochází v některých případech k vývoji zonálnosti projevující se poklesem Ca kompenzované nárůstem Fe a Mg u okraje zrna
- Vznik této zonálnosti vysvětluje O'Brien (1999) několika možnými reakcemi:

$\text{Alm-Grs (z granátu) + rutil = anortit (v živci) + ilmenit + křemen}$

$\text{Grs (z granátu) + kyanit + křemen = anortit (v živci)}$

$\text{Grs (z granátu) + kyanit = anortit (v živci) + korund}$

tyto reakce je společný vznik anortitové molekuly na úkor grosulárové komponenty z granátu

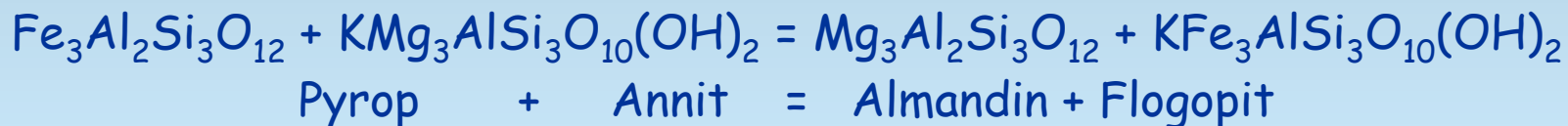


Typická dekompresní zonálnost granátu z granulitu (O'Brien 1999)



# Granát v termometrii

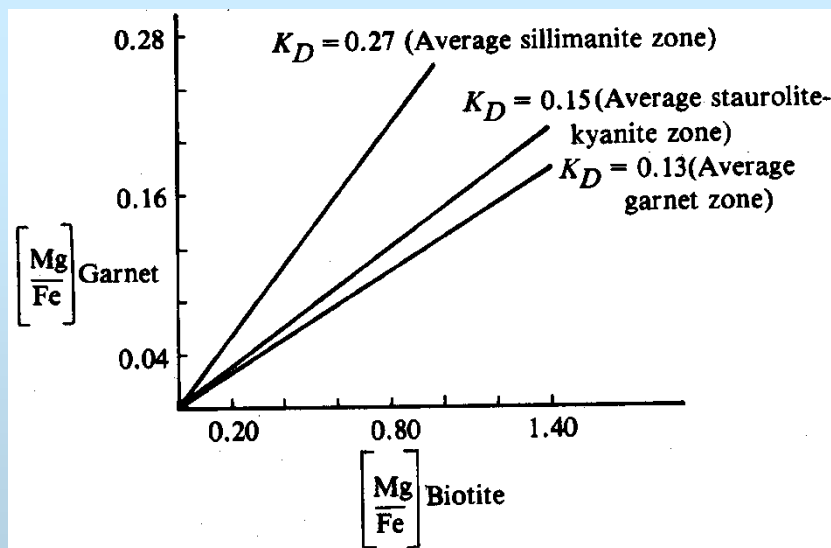
Termometry založené na kationtové výměně (Grt-Bt, Grt-St, Grt-Cdr...):  
např. pro granát-biotit



Prvně byl kalibrován Thompsonem (1976):

$$T \text{ } ^\circ\text{C} = (2740 + 23.4P) / (\ln K_D + 1.56) - 273$$

kde  $K_D = (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Grt}} / (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Bt}}$  a  $P$  je tlak v kilobarech



# Granát v termometrii

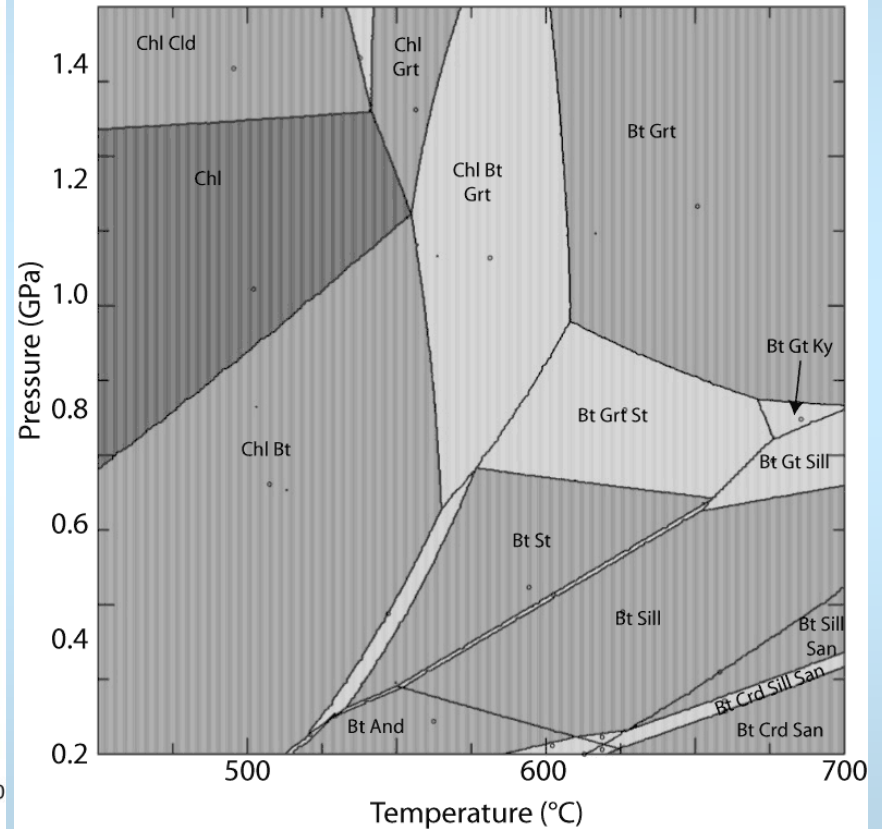
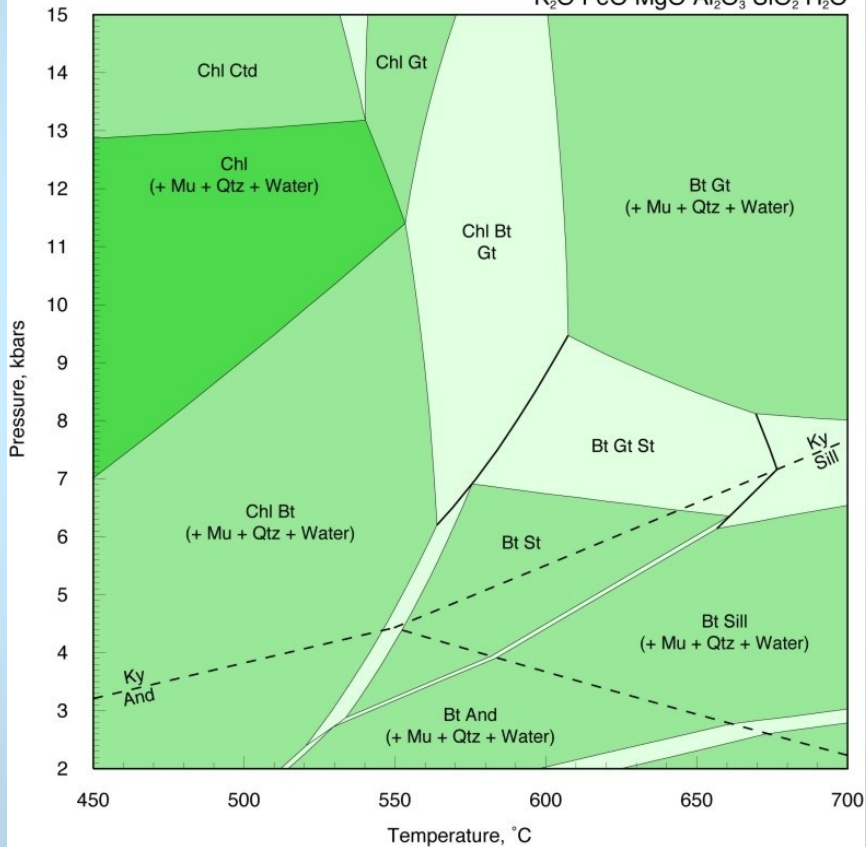
## Nově konstrukce tzv. pseudosekcí - Thermocalc a Perplex

Considering: Chlorite, Biotite, Garnet, Staurolite,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , Chloritoid  
Cordierite

Not considering: Pyroxene, Plagioclase, Melt...

In excess: Water, Quartz, Muscovite

$\text{K}_2\text{O}$   $\text{FeO}$   $\text{MgO}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{SiO}_2$   $\text{H}_2\text{O}$



Pseudosection created by THERMOCALC for comparison with Perplex results

# Granát v magmatických horninách

- Granát představuje běžnou akcesorii v magmatických horninách.
- Vznik granátu v magmatických horninách:
  - Magmatický minerál
    - krystalizující v pozdních stádiích vývoje magmatu v granitických aplitech a pegmatitech
    - v některých peraluminických granitech (typicky s  $ASI > 1,1$ ), vzácně i v magmatických horninách s nižším obsahem Al (kde  $ASI \sim 1$ )
  - na úkor jiného magmatického minerálu, např. biotitu s rostoucím ASI zbytkové taveniny
  - náhodné xenokrysty v důsledku kontaminace magmatu okolními horninami např. rulami
  - peritektické granáty - parciální tavení restitu (dehydratační tavení biotitu provázené vznikem granátu)
- Granát magmatických hornin je nejčastěji z řady almandin-spessartin
- Častěji jsou granáty popisované z hornin plutonických a žilných, ale nejsou žádnou výjimkou výskytu granátů i ve vulkanitech.

# Granitické pegmatity a aplity

- V rámci pegmatitového tělesa však jeho distribuce značně kolísá, ale může být vyvinut ve všech texturních pegmatitových zónách a v různých minerálních asociacích.
- Chemické složení granátů z pegmatitů studovala řada autorů např. Clarke (1981), Manning (1983), Baldwin a Knorring (1983), Novák (1988).
- Až 95% všech granátů z pegmatitů a granitů je z řady almandin-spessartin (Baldwin, Knorring 1983). Obsah ostatních granátových komponent je obvykle velice nízký a to zejména u granátů s vysokým obsahem spessartinové molekuly.
- Vysoké obsahy grosulárové komponenty (až 31,2%) v granátech pegmatitů popisuje Novák (1988), považuje je za primitivní pegmatoidní horniny vzniklé při metamorfní diferenciaci, na což poukazuje jejich geologická pozice, jednoduchá minerální asociace srovnatelná s okolními metamorfovanými horninami a podobné složení granátů v pegmatitech a okolních metamorfovaných horninách příkrovů Vysoké hole.

# Granitické pegmatity a aplity

- Obsah spessartinové komponenty vzrůstá se stupněm diferenciacce pegmatitu, obvykle tedy je nejnižší v okrajových zónách pegmatitu a směrem do jádra jeho obsah stoupá
- Nevyšší obsah spessartinové komponenty je v extrémně diferencovaných pegmatitech s Li, Cs, Ta-mineralizací (Baldwin, Knorring 1983). Například v albitové zóně litného pegmatitu West Suk v Keni obsah spessartinové komponenty dosahuje až 96,2%
- V okrajových zónách pegmatitů může být jen několik procent spessartinové molekuly.
- Tento vývoj chemického složení granátu v granitoidních horninách souvisí se zakoncentrováním  $Mn^{2+}$  v tavenině v důsledku jeho většího iontového poloměru ve srovnání s  $Fe^{2+}$ , magmatický vývoj je tedy charakterizován zvyšujícím se poměrem  $Mn^{2+}/Fe^{2+}$ .
- Almandin-spessartiny z pegmatitů a aplitů jsou často zonální. Nejčastěji se zonálnost projevuje nárůstem spessartinové komponenty ve směru od jádra k okraji zrna kompenzované zejména poklesem almandinové komponenty.

# Granity, granodiority, diority

- Nejčastěji v leukokrátních peraluminických granitech ( $ASI > 1,1$ ), vzácněji i v granodioritech a křemenných dioritech
- Magmatické granáty - složením se jedná obvykle rovněž o granáty z řady almandin-spessartin, ve srovnání s granáty pegmatitů však bývá obsah spessartinové komponenty obvykle nižší
- V magmatických horninách s nižším  $ASI \sim 1$  u magmatických granátů jsou zvýšené obsahy andraditové komponenty i grosulárové. Nebo vznik později na úkor biotitu s rostoucím  $ASI$  zbytkové taveniny.
- V granitech, granodioritech a dioritech se často jedná o peritektické granáty či xenokrysty
- Zonálnost
  - nárůst spessartinové komponenty (pokles almandinové) ve směru od jádra k okraji zrna - rostoucí frakcionace taveniny
  - pokles spessartinové komponenty (nárůst almandinové) - vliv klesající teploty taveniny
  - homogenní granáty - často vlivem objemové difuze a homogenizace chemického složení granátu u granátů vznikajících z tavenin, které mají  $> 700\text{ C}$ .



# Vulkanity

- V andezitech, dacitech, ryolitech
- Jedná se často o almandiny se zvýšeným obsahem spessartinové komponenty (2-10 mol.% spessartinu)
- Ve srovnání s granáty aplitů a pegmatitů jsou však spessartinem chudší.
- V některých případech tyto granáty pochází z kontaminace okolní horninou, jako např. v dacitech Cerro Hoyazo (Španělsko), kde granáty v dacitech ( $\text{Alm}_{78}\text{Prp}_{11}\text{Sps}_5\text{And}_6$ ) mají stejné složení jako granáty z xenolitů biotit-sillimanitických rul (Zeck 1968 in Deer et al. 1997)