

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
- Přepočet chemických analýz granátu na vzorec a koncové členy a grafické znázornění chemického složení granátu
- Zonálnost granátu
- Y+REE v granátu
- Granát v metamorfovaných horninách
- Granát v magmatických horninách

Krystalochemie skupiny granátu

Silikáty s izolovanými tetraedry SiO_4

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

Do jednotlivých pozic vstupují zejména následující kationy

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

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

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

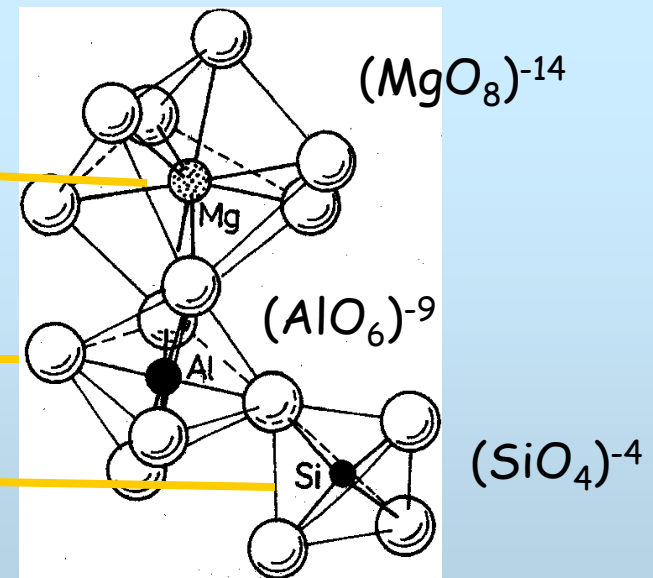
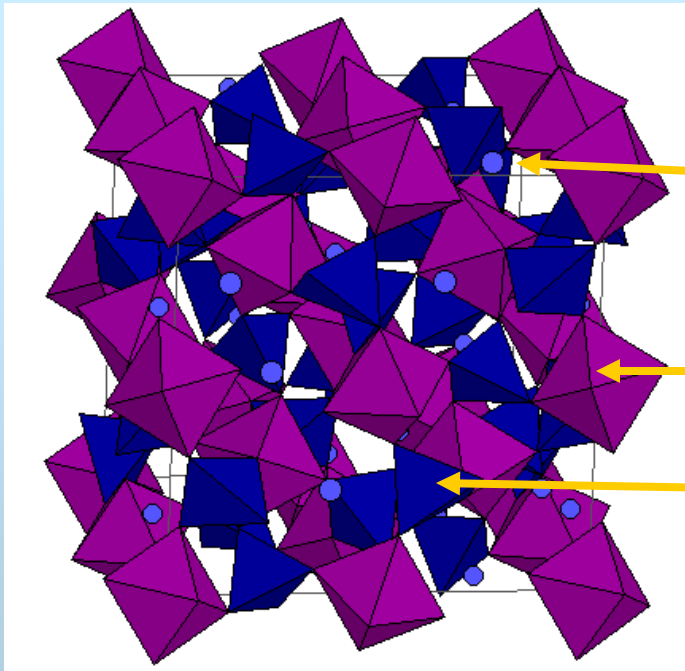
V granátu funguje celá řada homovalentních i heterovalentních substitucí.

Krystalová struktura granátu

- Granáty patří mezi *nesosilikáty*, čili v jejich struktuře se vyskytují izolované tetraedry 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

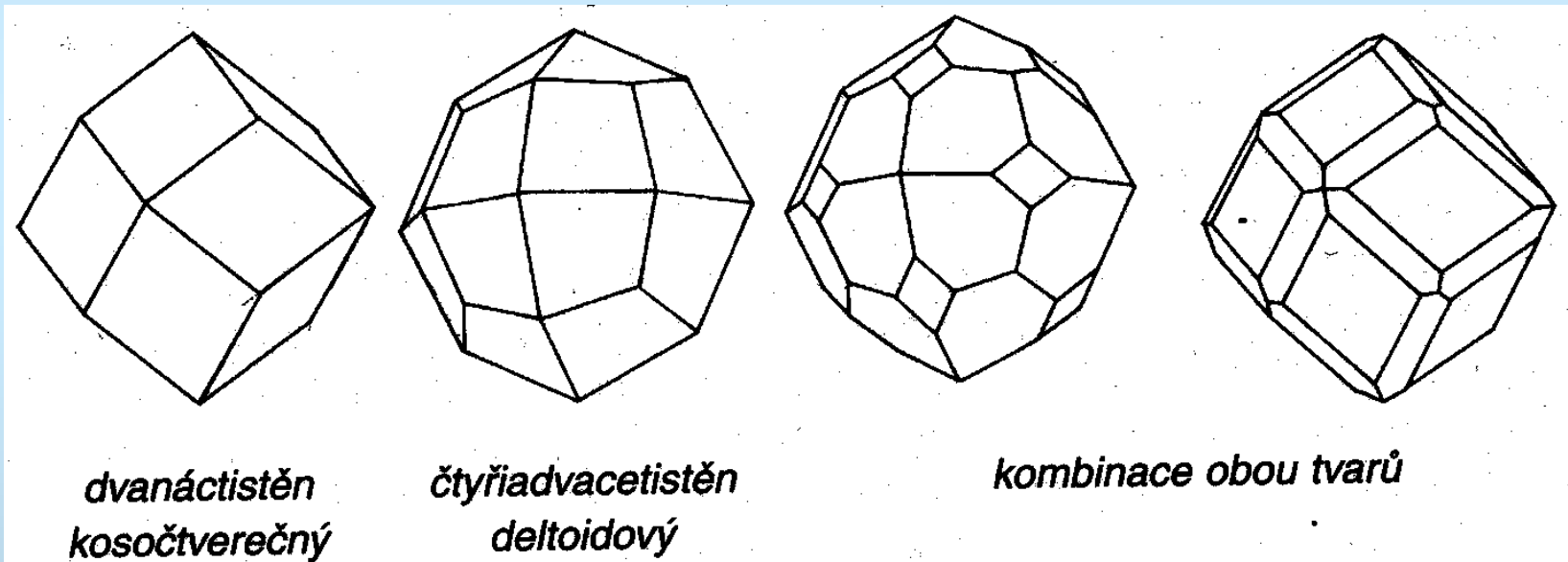
- Základem struktury granátu jsou střídající se TO_4 tetraedry a YO_6 oktaedry
- V osmičetné koordinaci s kyslíkem (připomínající stočenou krychli) jsou X iony
- Koordinační polyedry dvojhvalentních kationů nejsou pravidelné (délka všech vazeb a úhly nejsou stejné), tvarem připomínají deformovanou krychli, 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 *čtyřicetistěn deltoidev* nebo jejich kombinace

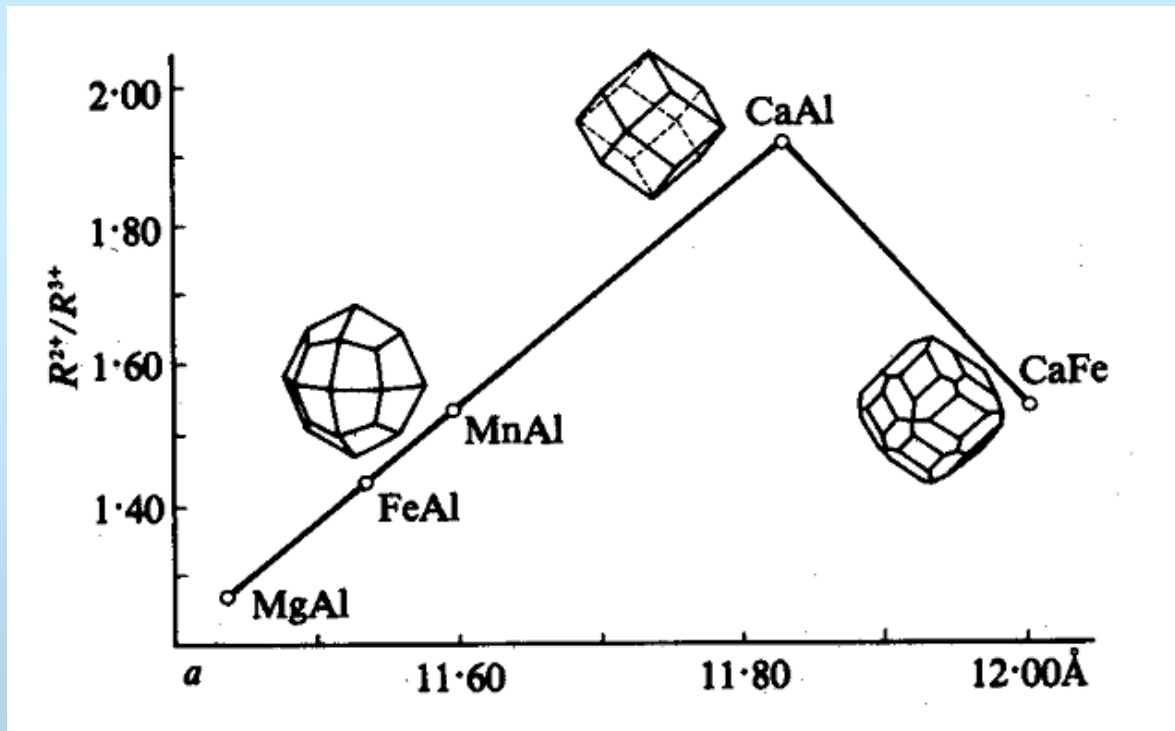


Morfologie granátu

V literatuře popisovaná závislost mezi krystalovým tvarem a chemismem granátu (mřížkovým parametrem a).

Čtyřicetistěn deltoidev je typický spíše pro granáty obsahující kationy Mg^{II+} , Fe^{II+} , Mn^{II+} , dvanáctistěn kosočtverečný pro vápenato-hlinité granáty a kombinace obou tvarů pro vápenato-železité granáty.

Ale toto není obecně platné pravidlo!!!



Vztah krystalového tvaru granátu na mřížkovém parametru a poměru kationů (podle Kostova 1968).

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 $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$

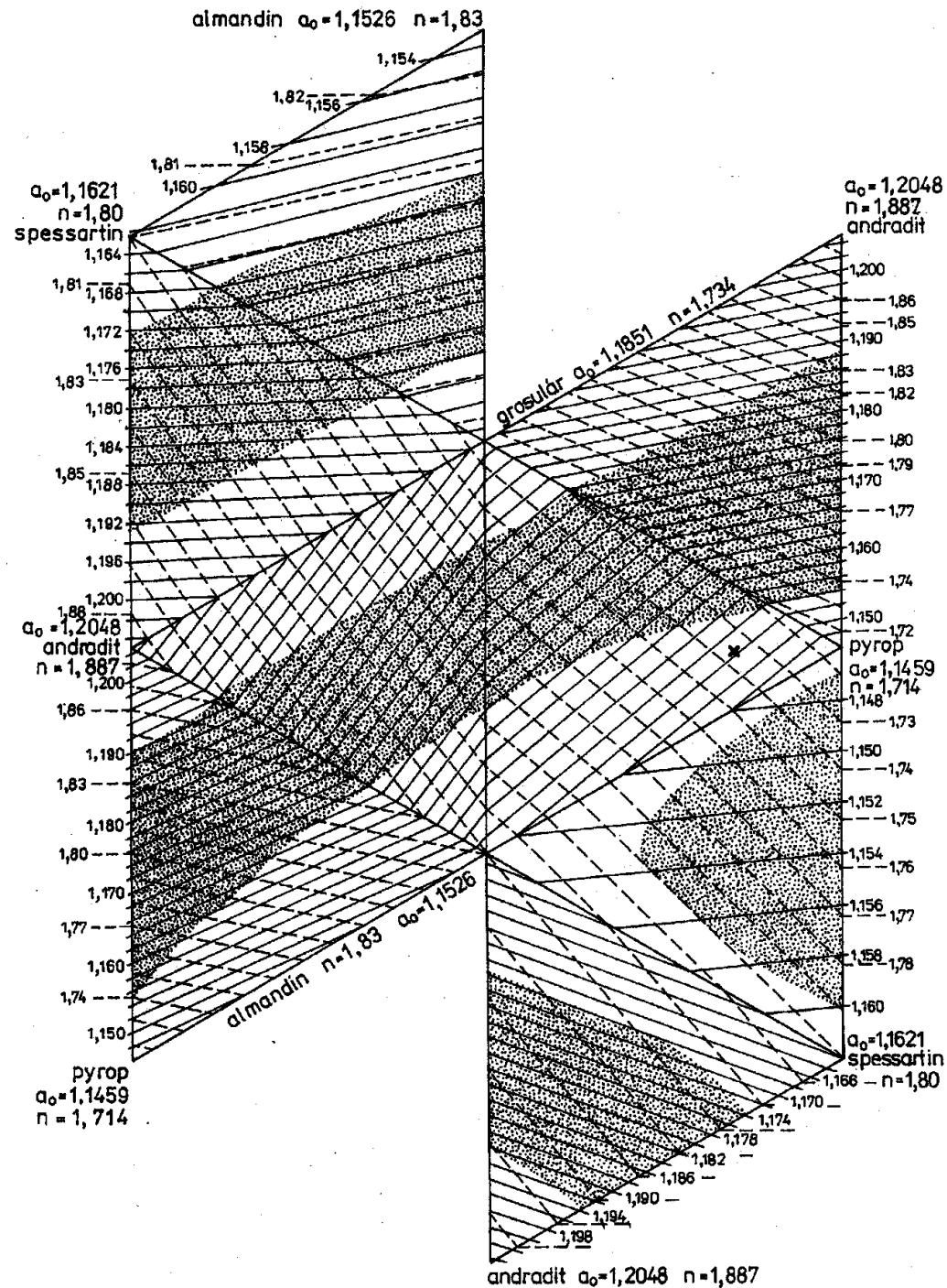
spessartin $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$

řada ugranditu:

uvarovit $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$

grosulár $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$

andradit $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$



Omezená mísitelnost pyralspitové a ugranditové řady

Bouška (1962) zakreslil na základě několika stovek chemických analýz granátů pole izomorfní mísivosti jednotlivých složek.

V posledních letech s rostoucím počtem analýz se ukazuje, že tato pole nemísitelnosti až tak úplně neplatí, dochází k jejich postupnému zmenšování.

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.

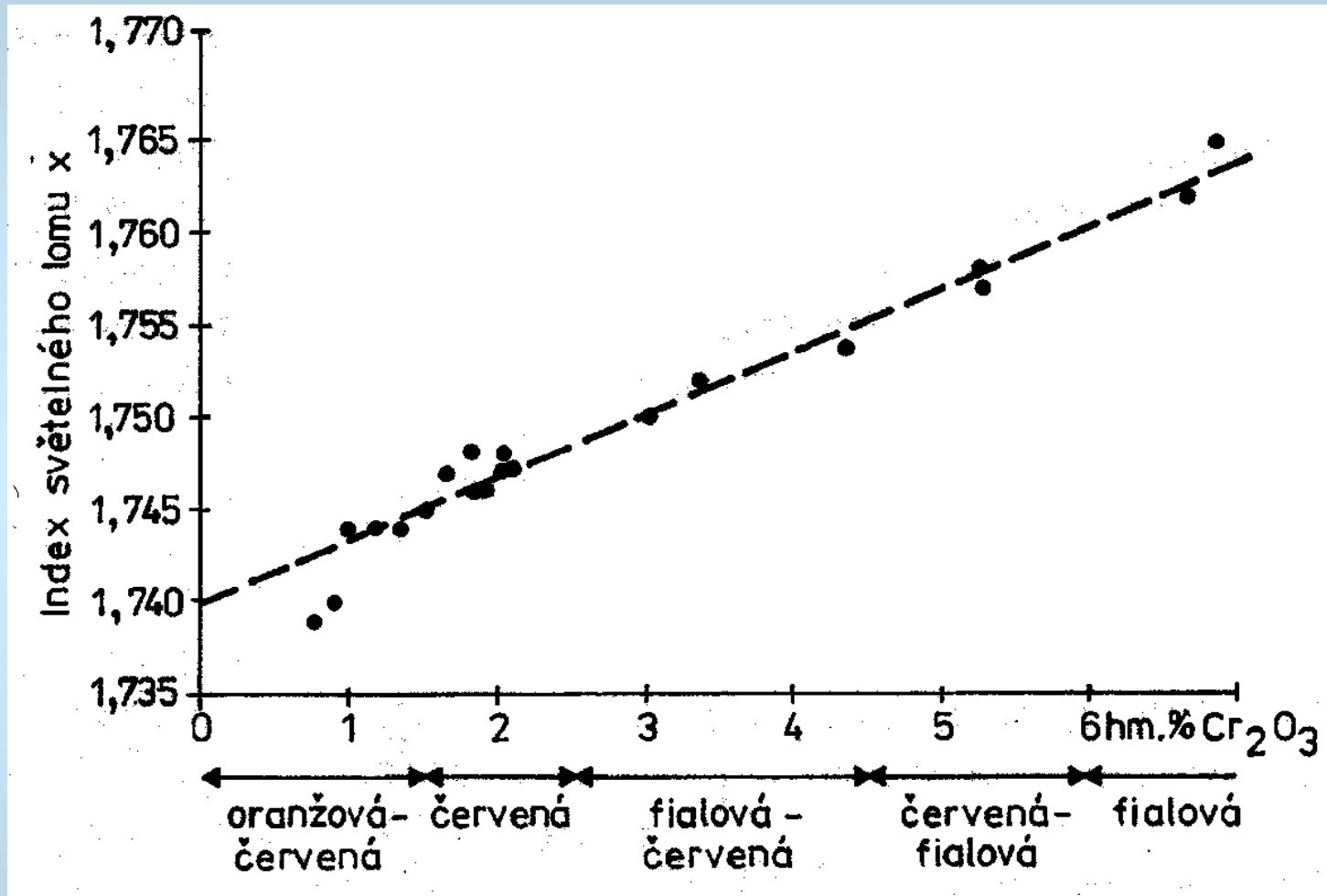
Často obsahuje příměs Cr - (až 8 hm.% Cr_2O_3)

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

hornina	Alm	Spes	Pyr	Gros	Andr	Uvar		
kimberlity	14-18	-	51-73	3-31	-	-	Nixon (1978)	Jižní Afrika
kimberlity	11	-	74	2	6	6	Carswel, Dawson (1970)	Jižní afrika
lherzolity	16	-	71	7	-	5	Ernst (1978)	západní Alpy
peridotity	26-31	1	60-55	13	-	-	Carswell (1968)	jižní Norsko
peridotity	11	-	74	2	5	6	Carswel, Dawson (1970)	Jižní afrika
eklogity	27-51	-	39-59	5	7	-	Lappin, Smith (1978)	západní Norsko
eklogity	36-50	0-2	23-43	13-25	0-2	-	Bryhni (1969)	západní Norsko

Složení granátů bohatých pyropovou komponentou vybraných typů hornin.

Pyrop $Mg_3Al_2[Si_3O_{12}]$



Vztah mezi barvou pyropu a obsahem Cr₂O₃

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)

hornina	Alm	Spes	Pyr	Gros	Andr	Uvar		
granulit	80	1	15	4	-	-	- Berg (1977)	Labrador
granulit	59	2,4	36	1	1	-	- Davidson,, Mathison (1974)	západní Austrálie
pyroxenický granulit	69	5	5	18	2	-	- Howie (1957)	Varberg, Švédsko
migmatit	80	4	12	4	-	-	- Ashworth, Chinner (1978)	Grampieny
pararula	77	3	12	6	2	-	- Chinner (1960)	Grampieny
svor	75	5	11	7	2	-	- Caruba (1975)	Francie
svor	80	5	13	-	1	-	- Hietanen (1969)	Idaho
svor	66	3	2	29	-	-	- Frey (1969)	Alpy, Švýcarsko
granitický aplit	61	36	3	-	-	-	- Neiva (1975)	severní Portugalsko
granitický aplit	59	29	2	8	2	-	- Callegari (1966)	masív Adamello
modrá břidlice	40-60	9-40	-	0-30	4-12	-	- Lee (1963)	Kalifornie
andezity a ryolity	64	4	14	8	10	-	- Brouss (1972)	Slovensko
diority,granodiority	65-70	13-29	2-11	1-6	-	-	- Vennum, Mayer (1979)	batolit Werner

Složení granátů bohatých almandinovou komponentou vybraných typů hornin

Spessartin $Mn_3Al_2[Si_3O_{12}]$

- 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)
- Pyropvá komponenta obvykle nízká (X %)
- Stopové prvky - Y
V, Sc, Zn
- Typický granát granitických pegmatitů, aplitů, vzácněji ryolitů
- Dále některé skarny, metamorfovaná Mn ložiska, manganonosné regionálně metamorfované fylity (New Zealand, California), kvarcity (Kojetín)

hornina	Alm	Spes	Pyr	Gros	Andr	Uvar		
vápenato-silikát. hor.	6	50	5	33	3	-	Kutty, Iyer (1977)	Kolar
granitický pegmatit	40	53	4	1	3	-	Zabinski (1963)	Swiadnica
granitický aplit	32	64	2	2	-	-	Callegari (1966)	masív Adamello
skarn	3	71	13	7	5	-	Howie (1965)	Dewonshire

Složení granátů bohatých spessartinovou komponentou vybraných typů hornin

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

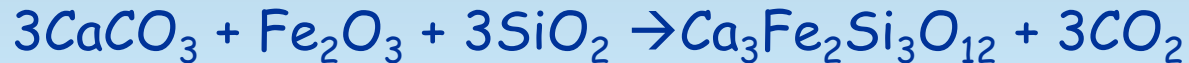
- žlutý až červeno-hnědý, zelený
- Název odvozen od - angrešt (grossularia)
- Nejčistší známý - 98% Grs
- Nejčastěji tvoří isomorfní směs s andraditem (Fe^{3+}) a almandinem (Fe^{2+})
- Za určitých podmínek i dobrá mísitelnost se spessartinem
- regionálně a kontaktně metamorfované vápenato-silikátové horniny (skarnech aj.), rhodingity,
- Méně běžný pro regionálně metam. horniny - mramory, některé ruly, diopsidické granulity - a serpentinity
- Varieta grosuláru - hesonit (Fe bohatý grosulár) - kontaktně metamorfované vápenato-silikátové horniny
- Odrůda tsavorit (světle zelený, drahokamový) - Grs obohacený Cr^{3+} a V^{3+}

hornina	Alm	Spes	Pyr	Gros	Andr	Uvar		
rula	42	10	2	46	-	-	Ackermann (1972)	Vysoké Taury
rula	31	2	11	35	20	-	Deer (nepublikováno)	Baffin. ostrovy
metabazická hornina	-	1	2	49	48	-	Coombs (1977)	Nový zéland
skarn	14	1	2	67	15	-	Gittings (1961)	Ontario
vápenato-silikát. hor.	23	1	3	64	6	-	Bahnemann (1975)	Limpopo
Kimberlit	1	1	25	33	9	31	Clarke, Carwell (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:

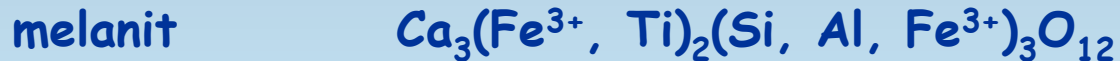


- Andradit je též znám z pyroxenických granulitů (spolu s almandinem)
- V alkalických vyvřelinách jsou andradity tmavě hnědé až černé, zonální a obsahují hodně Ti
- Mnohé andradity mají složení blízké koncovému členu
- Časté jsou i pevné roztoky s grosulárem, almandinem a spessartinu
- Mnohé skarnové andradity jsou opticky a chemicky zonální
- Známé i cínonosné andradity (ze skarnů) - až 1,5% SnO_2



Titanonosné granáty

- Je-li $Fe^{3+} > Ti$ (O) - melanit; je-li $Fe^{3+} < Ti$ - schorlomit



Hlavní substituce:

1. $Ti^{4+}(Y) + Fe^{3+}(Z) \leftrightarrow Si^{4+}(Z) + M^{3+}(Y)$; $M = Al, Fe, Ti$
2. $Fe^{2+}(Y) + Ti^{4+}(Z) + (OH)^- \leftrightarrow Fe^{3+}(Y) + Si^{4+}(Z) + O^{2-}$

- U andraditů 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

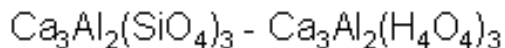
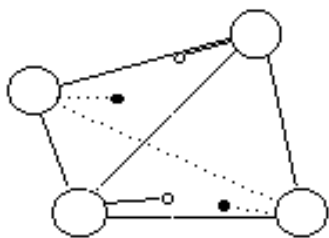
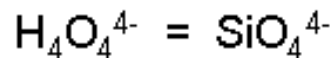
Uvarovit $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$



- Nejčastěji v řadě uvarovit - grosulár, méně často uvarovit - andradit
- Známy i granáty s 91% uvarovitové složky
- Nejvzácnější ze šesti hlavních konc. členů
- Čisté uvarovity známy jen ze serpentinitů svázaných s ložisky Cr, skarnů a mramorů; Lokality: Karélie, Outokumpu

Hydrogranáty

The Hydrogrossular Substitution



grossular - hydrogrossular - katoite

- Jiná jména - hibschit, plazolit
- Patrně běžnější, než se myslí; nejběžnější **hydrogrossulár**
- 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
 - Mn-hydrogranát** - henritermiérit
 $\text{Ca}_3\text{Mn}_{1,5}\text{Al}_{0,5}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$
- Vstup F do struktury hydrogranátu (v některých moldanubických skarnech až 3 hm %).

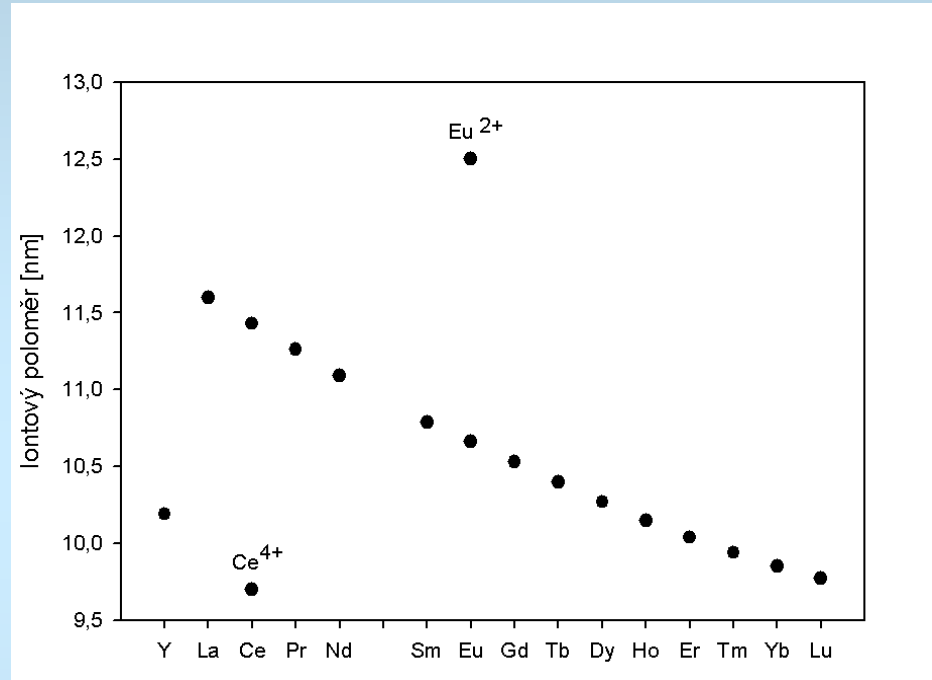
Granáty s V a Zr

- **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 Fe^{3+} . Znám z karbonatitů, šošonického čediče, lamprofyrů.
- Ito a Frondel (1967) zjistili téměř úplnou mísivost v řadě $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{12}$ - $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{12}$ a navrhli pro ni názvy konc. členů **andradit - kimzeyit - schorlomit**;
- Ringwood navrhoval ponechat název kimzeyit pro $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Al}_2\text{Si})\text{O}_{12}$ a $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{12}$ nazvat ferrikimzeyit

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

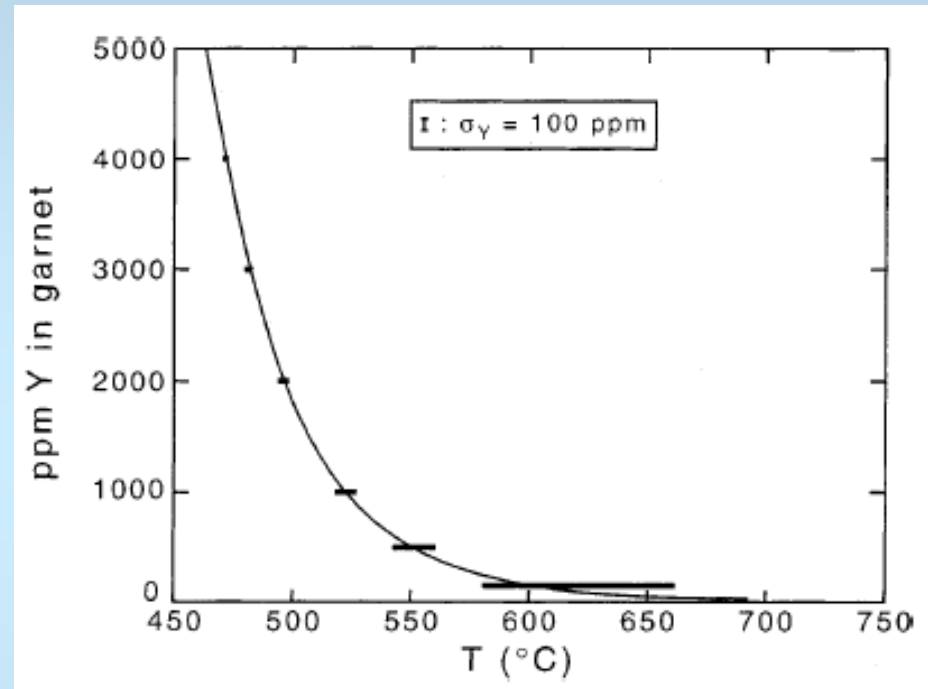
U metapelitů obsahujících xenotim a granát existuje silná teplotní závislost obsahu Y v granátu

S rostoucí T obsah Y v granátu klesá

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

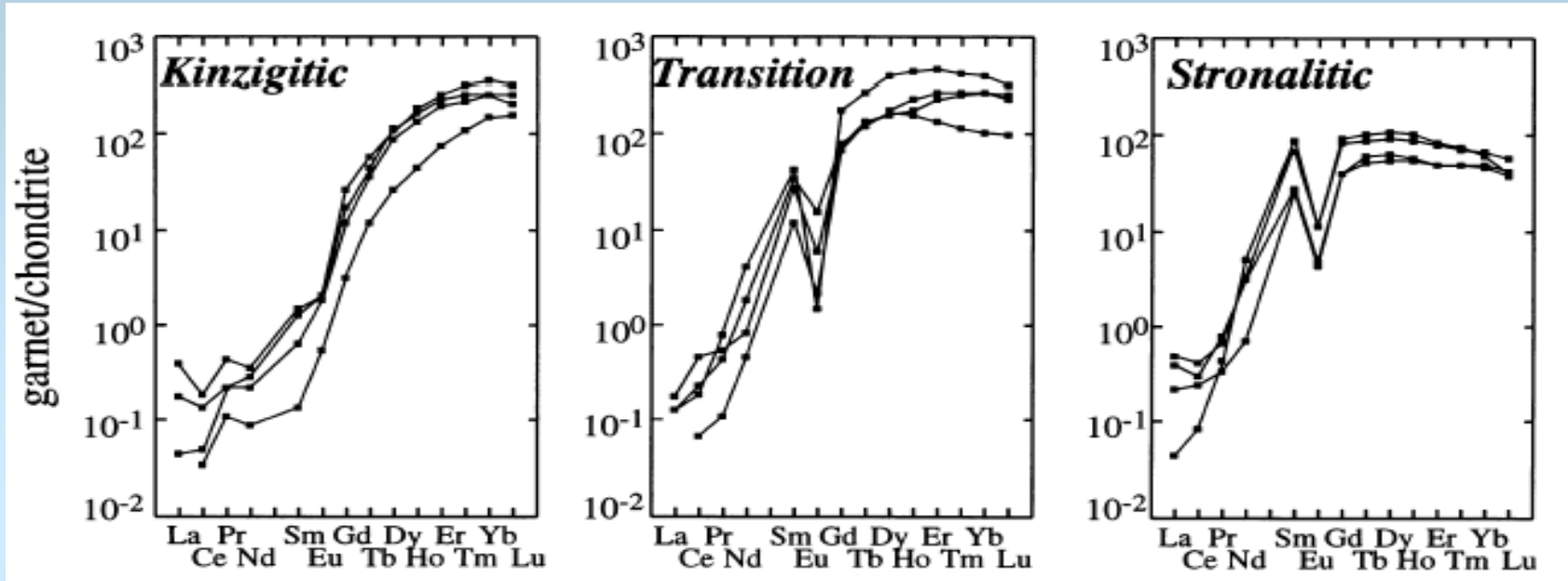
K nejsilnějšímu poklesu $[Y]_{\text{Grt}}$ dochází během granátové a staurolitové zóny, s čímž souvisí největší přesnost při použití tohoto termometru pro pelity metamorfované za nižších teplot

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)

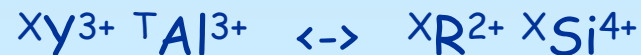
S rostoucí metamorfózou

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

Y a HREE v granátech

➤ V granátech granitů může obsah Y_2O_3 dosahovat až 2 hm.%;
ojediněle i některé HREE (Yb, Er) mohou být nad mezí detekce
EMP

➤ Možný vstup Y do struktury granátu:



Přepočet chemických analýz granátu na vzorec

Obecný vzorec granátu je $X_3Y_2(TO_4)_3$

X = Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca, Na, Y, REE, Sc

Y = Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Mn³⁺, V³⁺, Zr⁴⁺

T = Si⁴⁺, Al³⁺, P⁵⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺

Přepočet na 12 kyslíků

Přepočet na 8 kationů a rozpočet Fe²⁺ a Fe³⁺

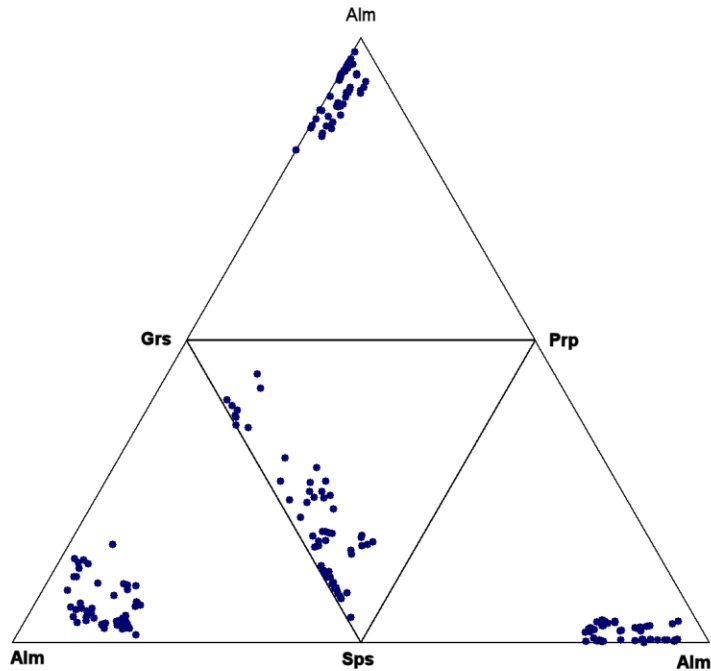
Nejprve vyšetření předpokládaných substitucí

Např. Y - pozice: Al³⁺, Cr³⁺, V³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ a do plné pozice (2) doplním Fe³⁺

T-pozice: Si⁴⁺, P⁵⁺, a dále Al³⁺ YAG, Al³⁺ Brl, Al³⁺ def do 3 kationů

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

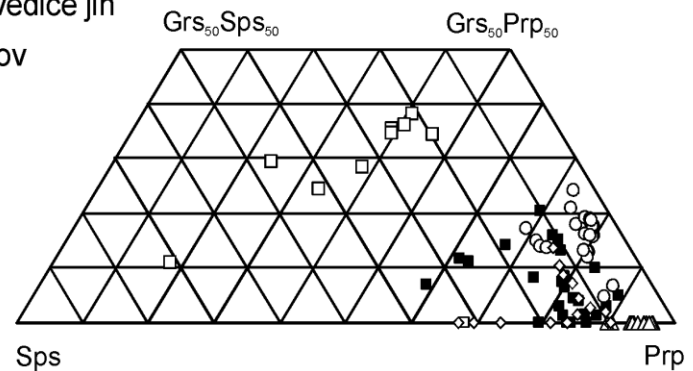
Grafické znázornění chemismu granátu



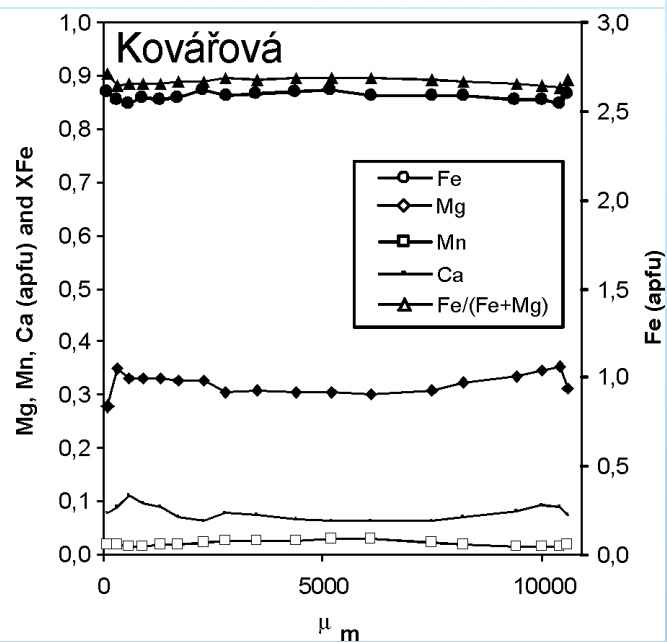
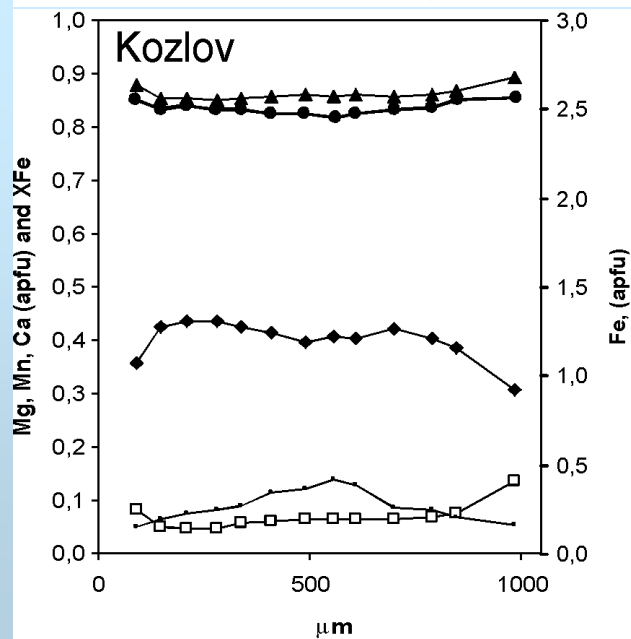
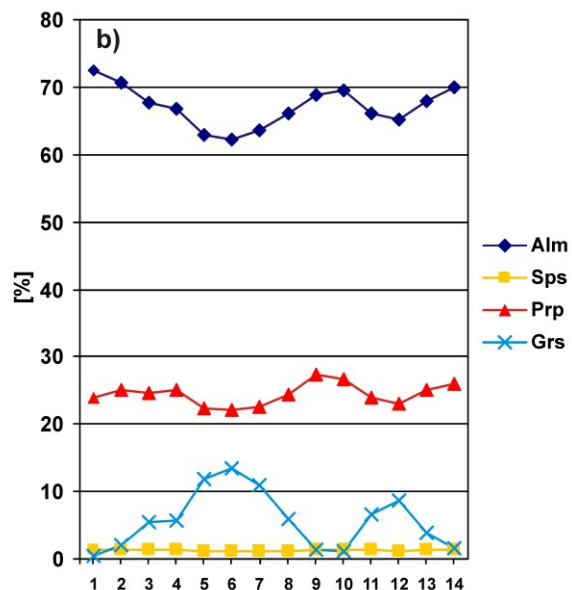
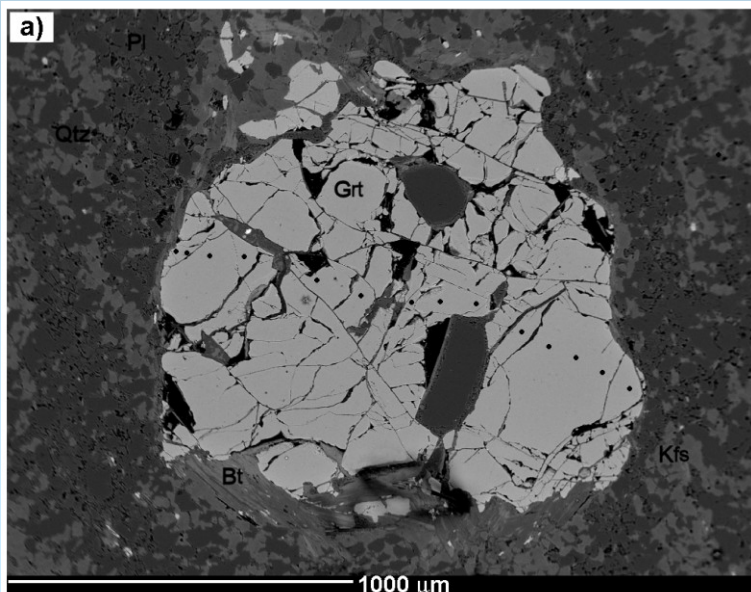
Rozložený tetraedr

Trojúhelníkový graf

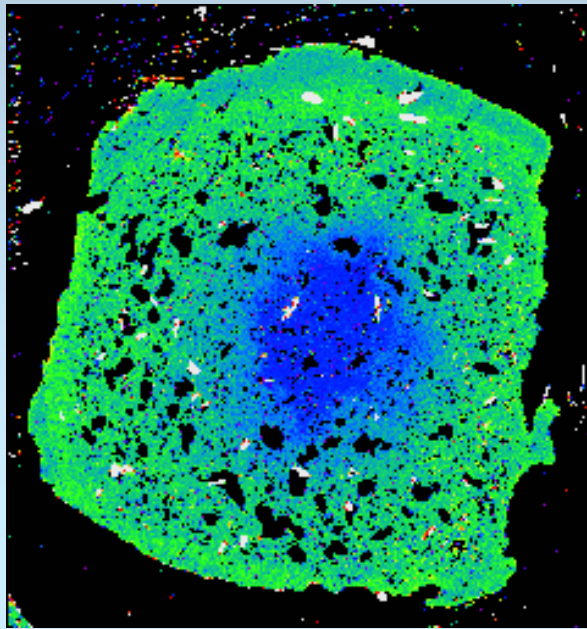
- Jimramov
- Pernštejn
- Nedvědice sever
- Kovářová
- △ Nedvědice jih
- ◇ Kozlov



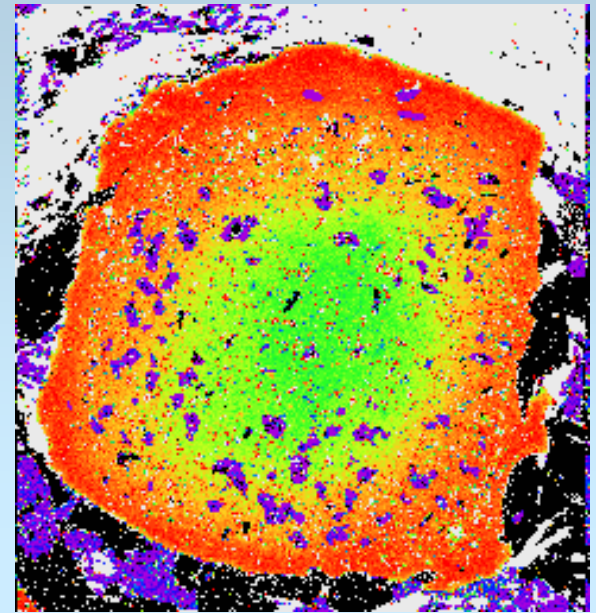
Grafické znázornění zonálnosti granátu



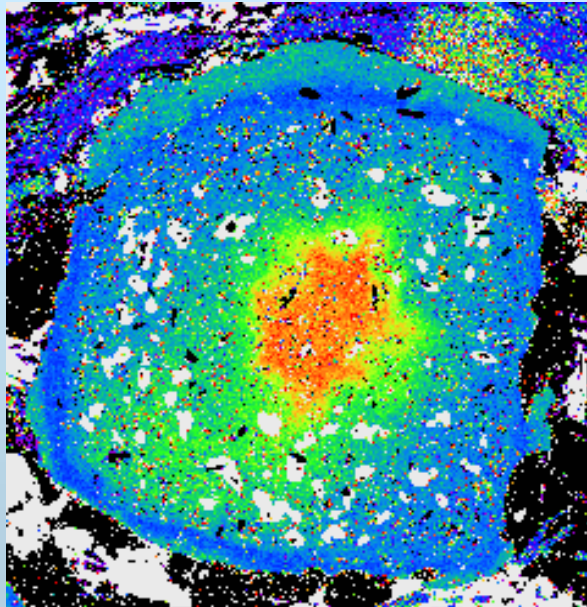
Zonálnost granátu



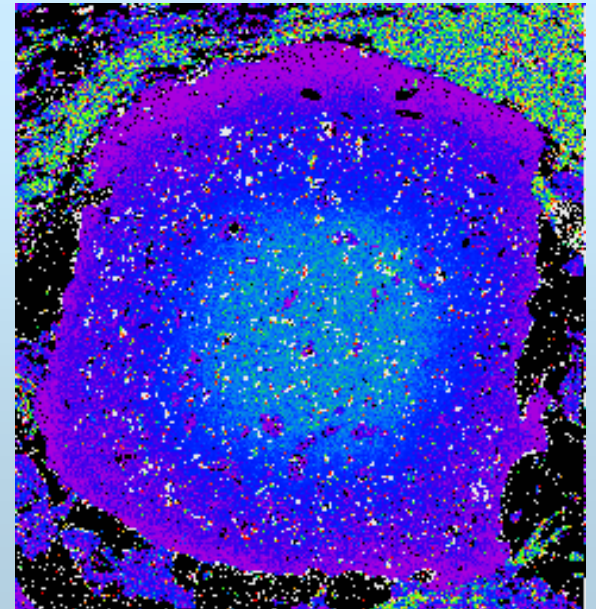
Alm



Prp



Grs

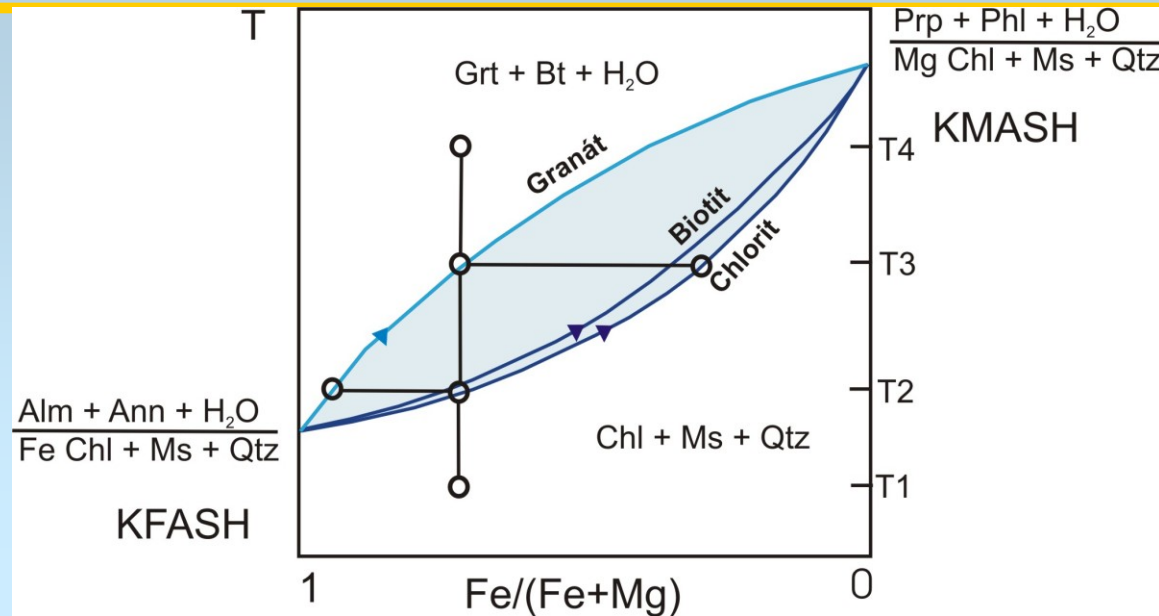


Sps

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.

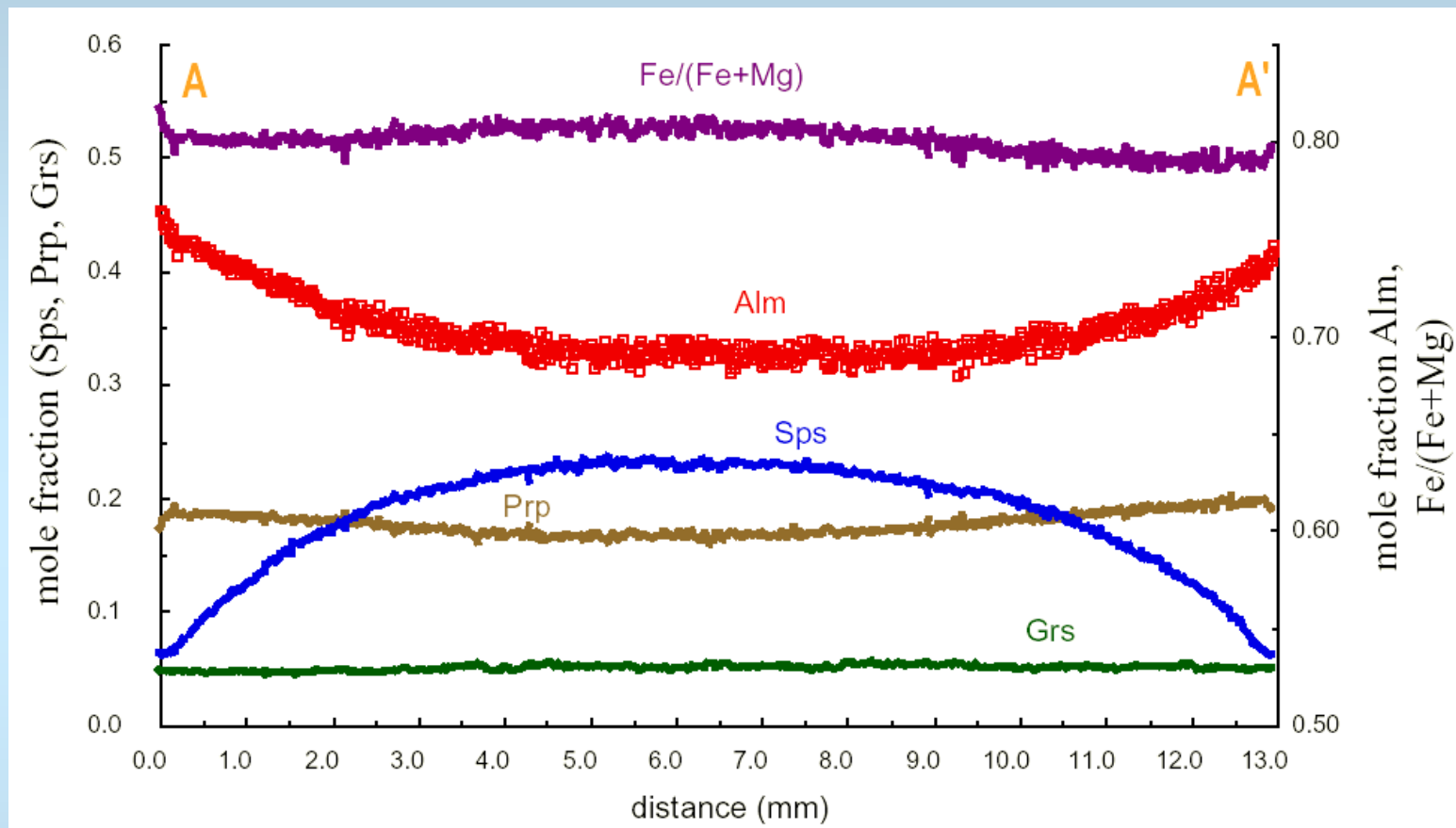
Růstová zonálnost - význam frakční krystalizace



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

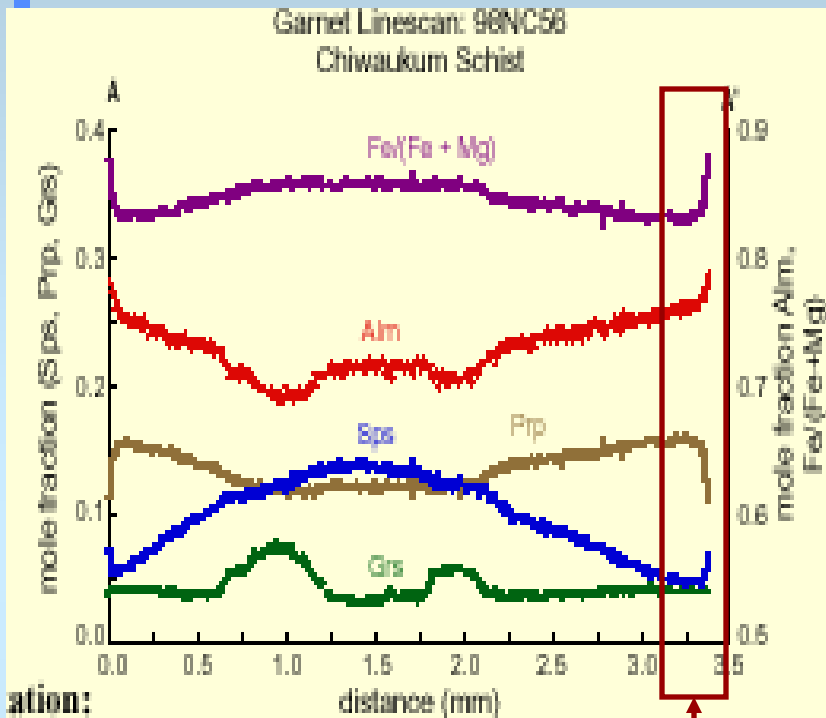
Minerální asociace s chloritem, křemenem a muskovitem začne reagovat při teplotě T_2 a začne růst granát a biotit v rovnováze s chloritem. Jejich složení odpovídá průsečíku T_2 a příslušných křivek. S rostoucí teplotou bude chloritu ubývat a všechny fáze se budou obohacovat hořčíkem, jejich složení se 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)

Zonálnost při okraji porfyroblastu granátu



- Granáty metapelitů často vykazují Mn obohacené okraje (obvykle zóna do X0 mm) doprovázené úbytkem Mg a $Mg/(Mg + Fe)$
- 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 $Mn/(Mn + Fe)$ v chloritu a nízkých distribučních koeficientech Mn v jiných okolních silikátech.
- Chlorit preferuje Mg a tedy vyšší poměr $Mg/(Mg + Fe)$, v důsledku čehož je granát ochuzovaný o Mg
- Okraje granátu nevykazují nabohacení na Ca, ačkoli do struktury chloritu nevstupuje. Ca uvolňovaný při resorpci granátu vstupuje do struktury jiných minerálů např. plagioklasu.

Difúzní zonálnost

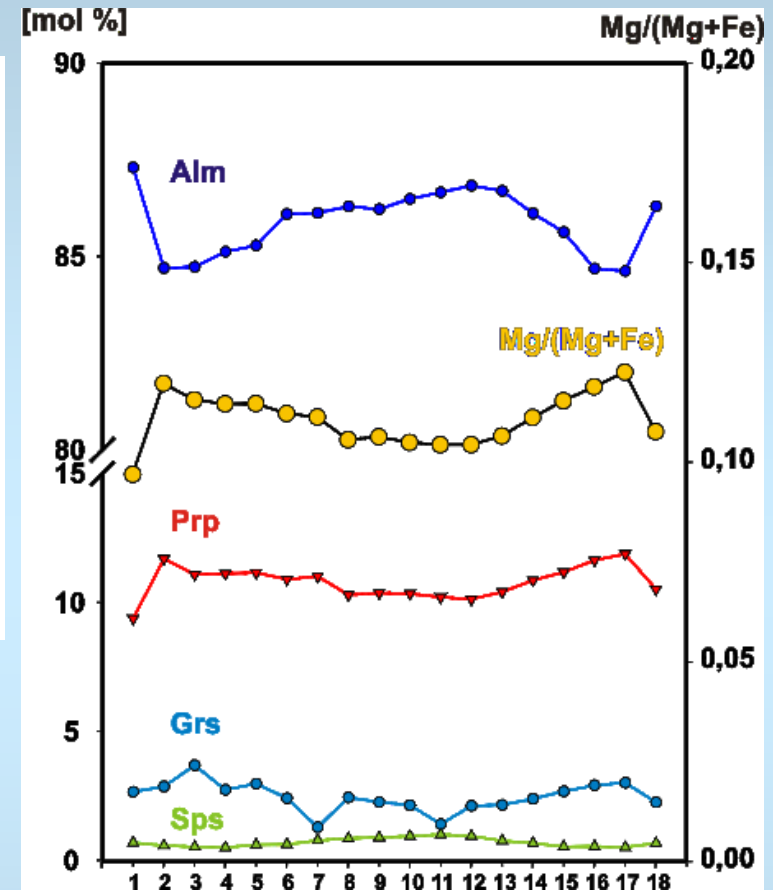
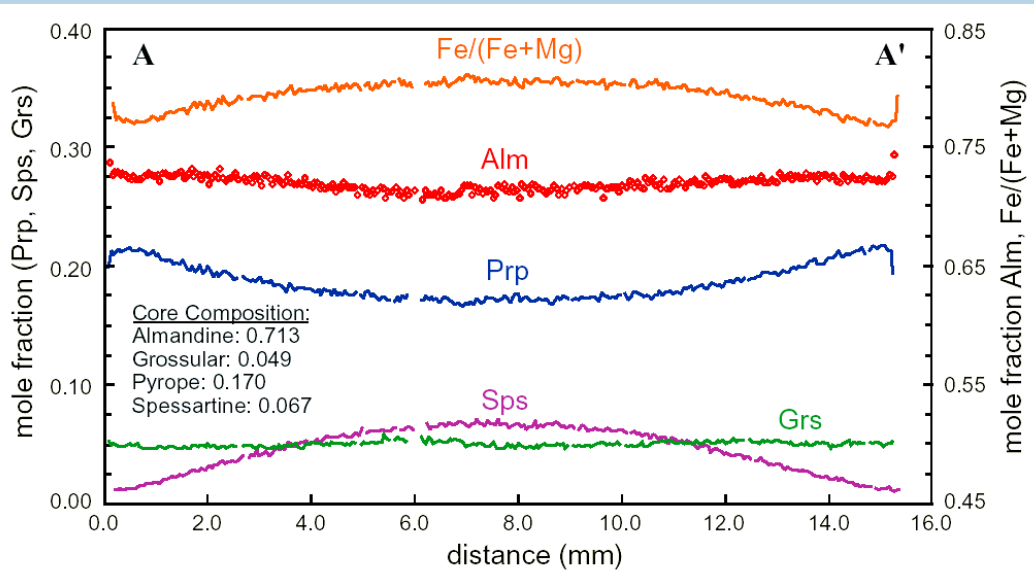
- Difúze představuje transport materiálu v důsledku gradientu chemického potenciálu, který může být dán buďto gradientem v chemickém složení systému nebo teplotním gradientem
- Lze rozlišit **difúzi objemovou a intergranulární** (Brady 1975)
- Při **objemové difúzi** je materiál transportován prostřednictvím 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)
- V granátech výše metamorfovaných 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).
- 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.

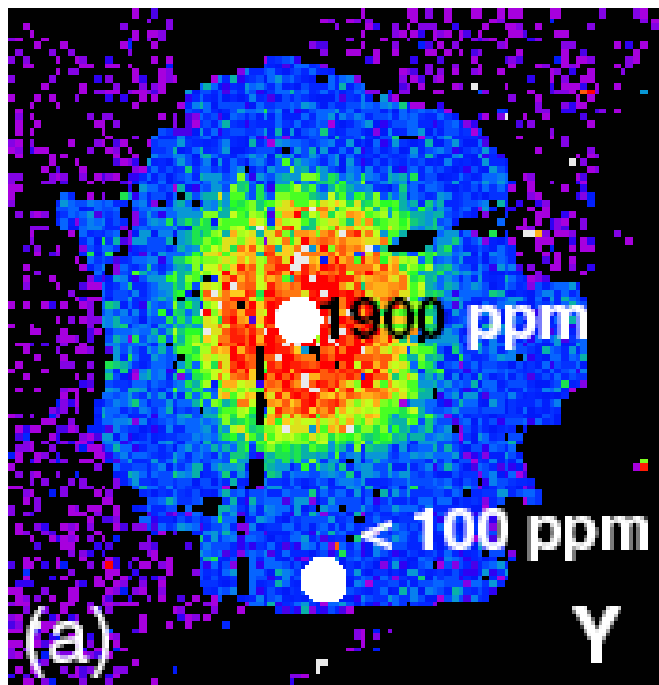
Prográdní zonálnost granátu a difúzní zonálnost při okraji zrna



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

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.

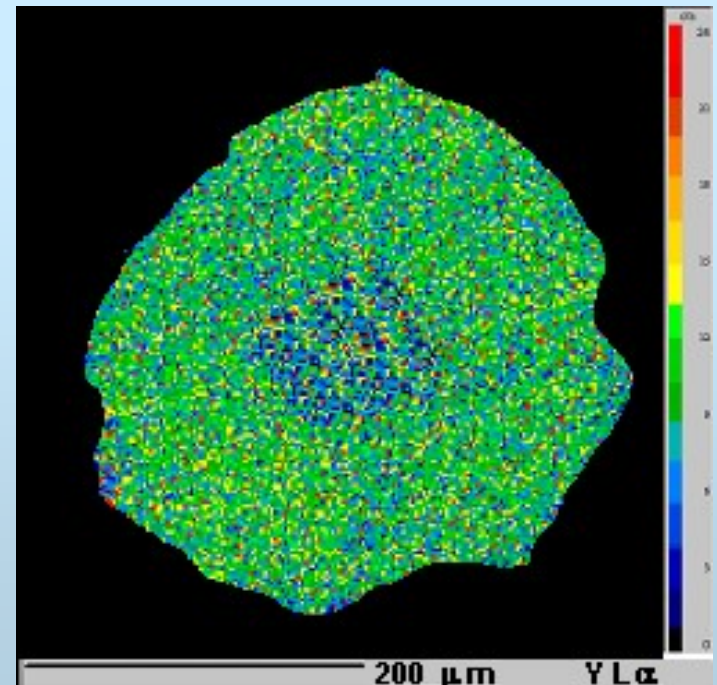
Distribuce Y v granátu z metapelitů granát-cordieritové zóny New Hampshire (vrchol metamorfózy 700-730 °C, 0.2-0.4 GPa).

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

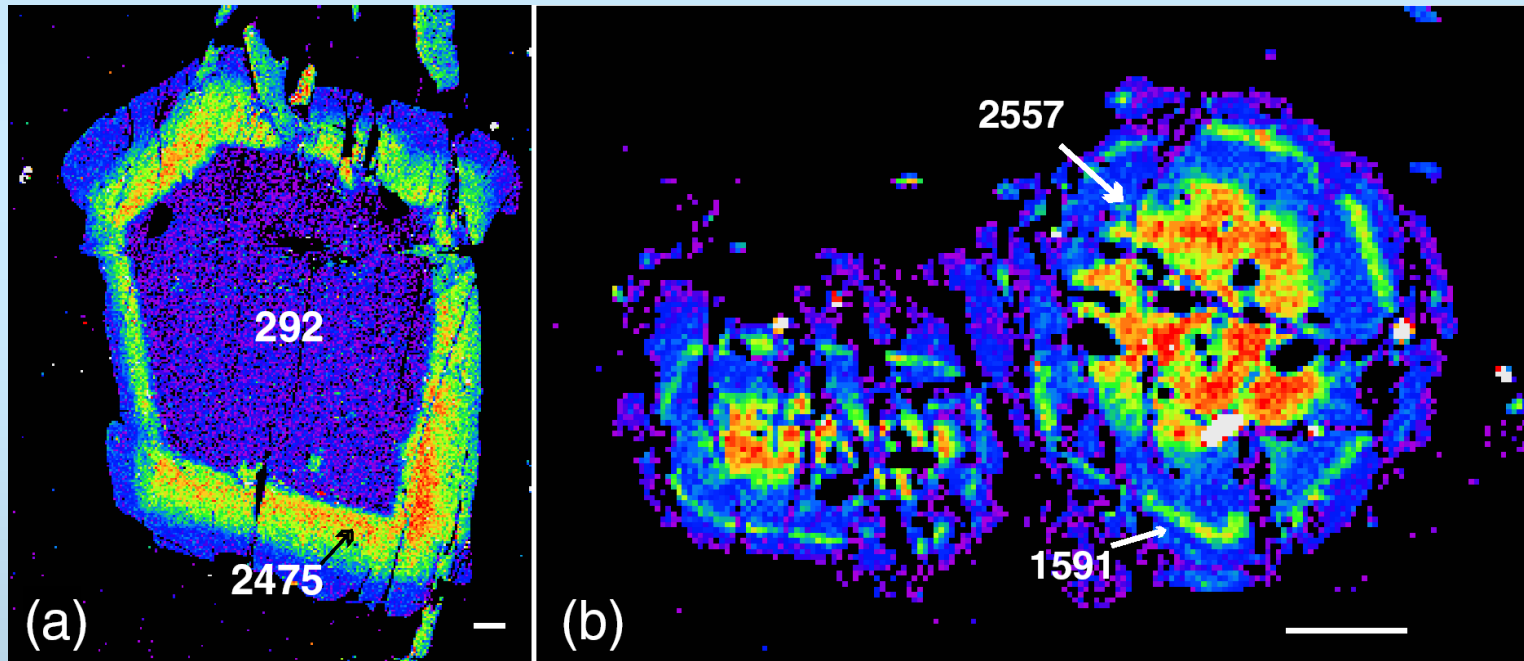
- Zonálnost Y a HREE v granátu je ovlivněna výrazně některými akcesorickými minerály jako např. apatit, xenotim, monazit a zirkon.
- V horninách metamorfovaných v granulitové facii je charakteristický úbytek množství apatitu, xenotimu. Apatit má vyšší rozpustnost v peraluminózních taveninách než ostatní uvedené akcesorické minerály. 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)

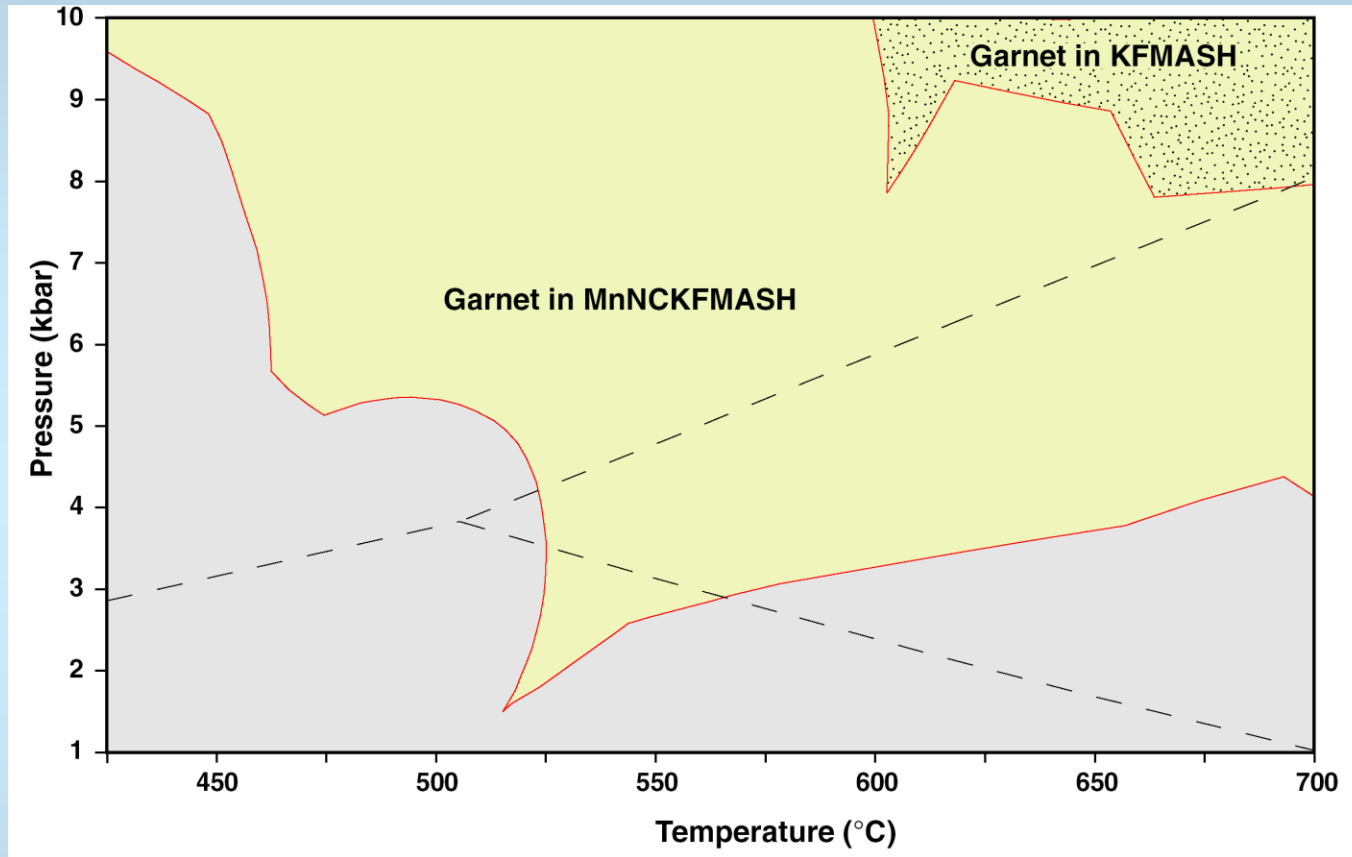
Granátová a staurolitová zóna

- 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.

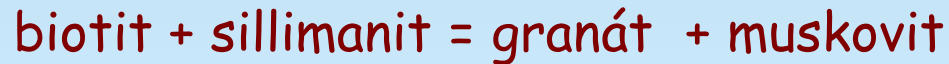


Srovnání stability granátu v systému KFMASH a MnNCKFMASH, šrafovaně je znázorněna stabilita fází Al₂SiO₅, podle Tinkhama et al. (2001).

Granát v metapelitech (převážně Konopásek et al. 1998)

Sillimanitová a cordieritová zóna

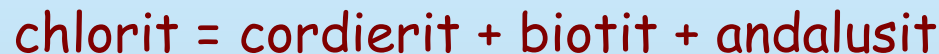
- Růst granátu v sillimanitové zóně je často řízen reakcí (Pyle a Spear 1999)



- 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



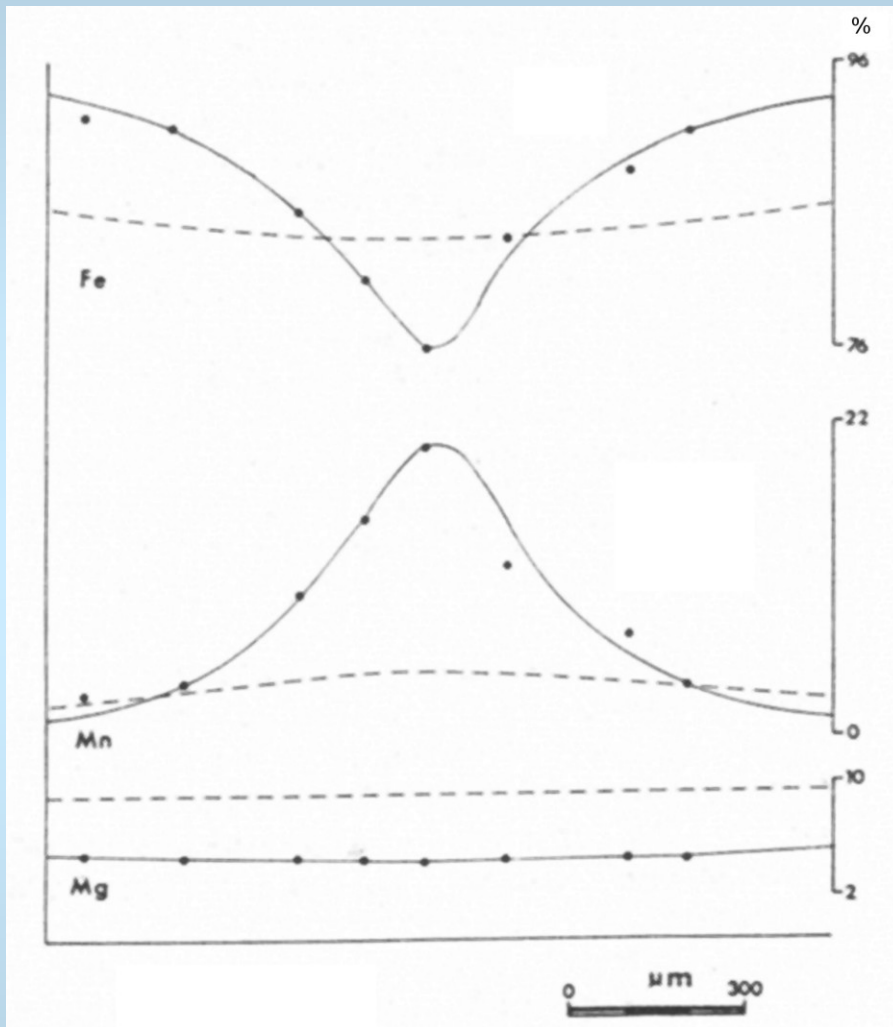
- V obou těchto metamorfních zónách je granát běžně v horninách přítomen.

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

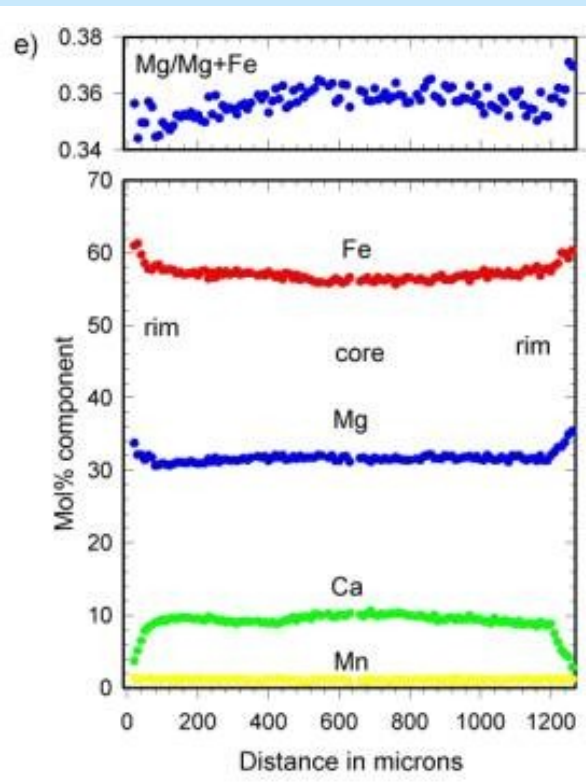
- Během fáze isothermální dekomprese granulitů dochází v některých případech k vývoji zonálnosti projevující se poklesem Ca kompenzované nárůstem Fe a Mg u okraje zrna
- Vznik této zonálnosti vysvětluje O'Brien (1999) několika možnými reakcemi:

Alm-Gr_s (z granátu) + rutil = anortit (v živci) + ilmenit + křemen

Gr_s (z granátu) + kyanit + křemen = anortit (v živci)

Gr_s (z granátu) + kyanit = anortit (v živci) + korund

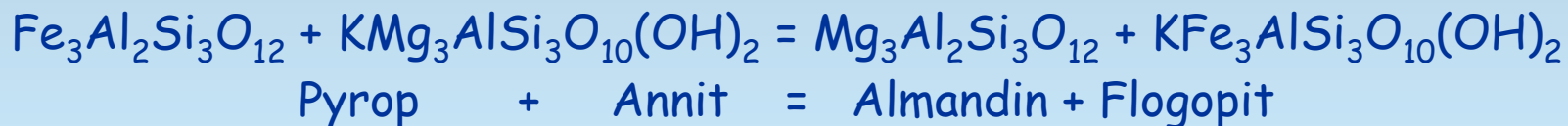
tyto reakce je společný vznik anortitové molekuly na úkor grosulárové komponenty z granátu



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

Granát v termometrii

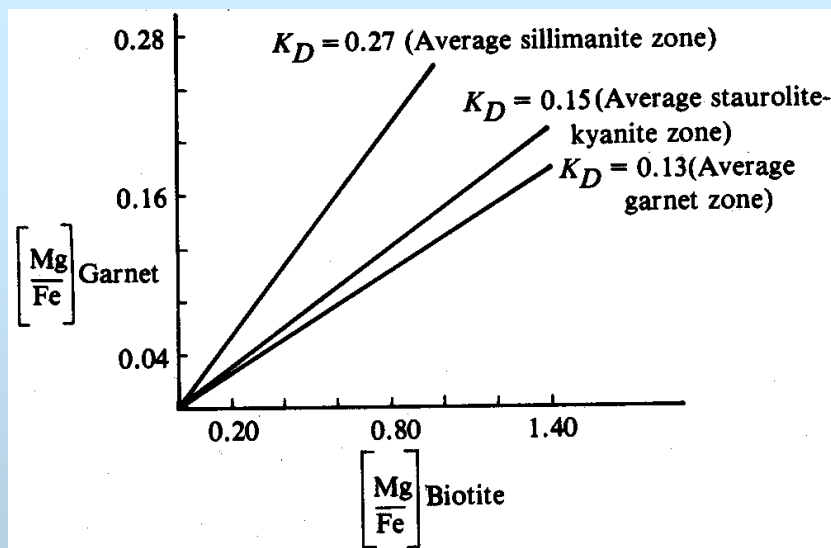
Termometry založené na kationtové výměně (Grt-Bt, Grt-St, Grt-Cdr...):
např. pro granát-biotit



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

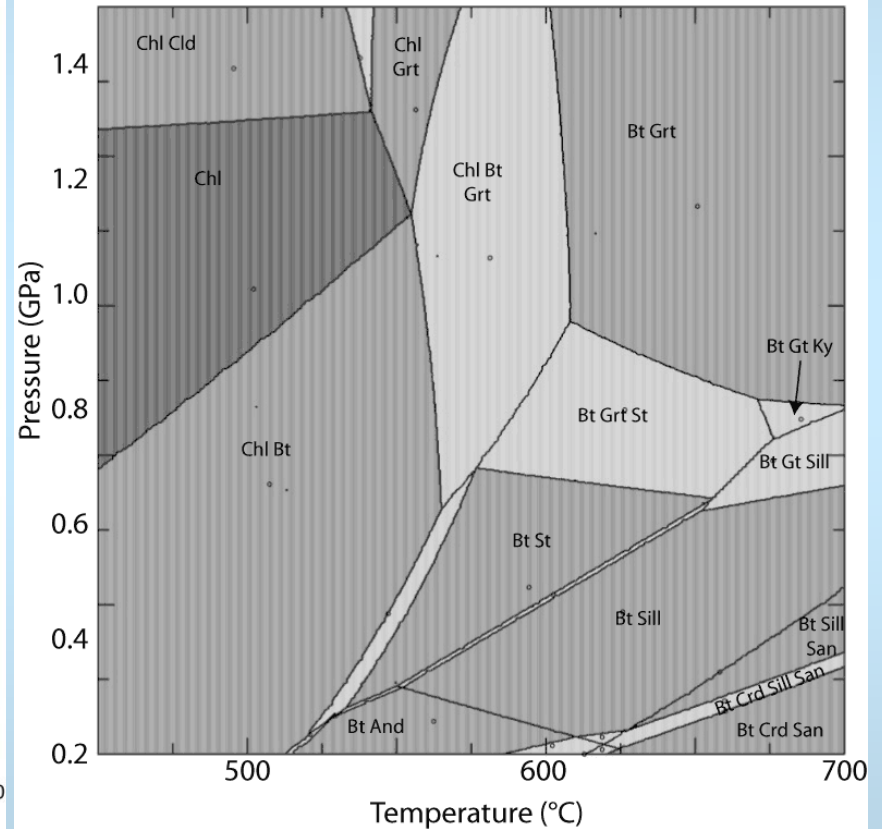
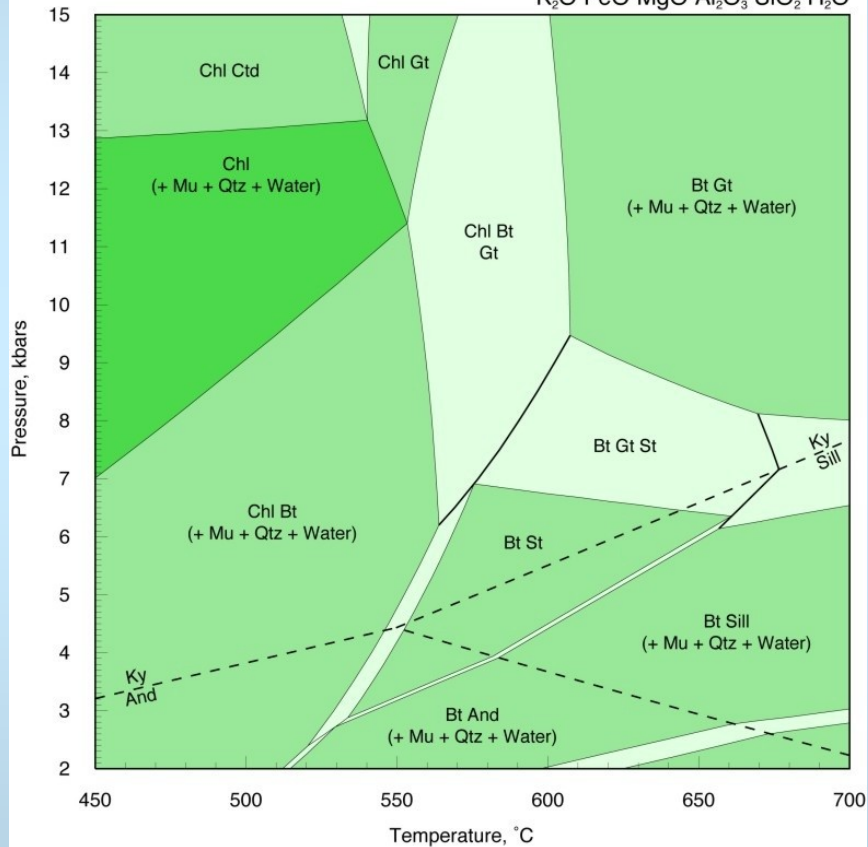
Nově konstrukce tzv. pseudosekcí - Thermocalc a Perplex

Considering: Chlorite, Biotite, Garnet, Staurolite, Al_2SiO_5 , Chloritoid
Cordierite

Not considering: Pyroxene, Plagioclase, Melt...

In excess: Water, Quartz, Muscovite

K_2O FeO MgO Al_2O_3 SiO_2 H_2O



Pseudosection created by THERMOCALC for comparison with Perplex results

Granát v magmatických horninách

- Granát představuje běžnou akcesorii v magmatických horninách.
- Vyskytuje se ve třech odlišných paragenezích:
 - minerál krystalizující v pozdních stádiích vývoje magmatu v granitických aplitech a pegmatitech
 - primárně krystalizující v některých vápenato-alkalických granitech a
 - náhodné xenokrysty v důsledku kontaminace magmatu okolními horninami např. rulami
- Granát magmatických hornin je obvykle z řady almandin-spessartin
- Častěji jsou granáty popisované z hornin plutonických a žilných, ale nejsou žádnou výjimkou výskyty 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, vzácněji i v granodioritech a křemenných dioritech
- Složením se jedná obvykle rovněž o granáty z řady almandin-spessartin, ve srovnání s granáty pegmatitů však bývá obsah spessartinové komponenty obvykle nižší
- Charakter zonálnosti je rovněž srovnatelný s granáty pegmatitů a aplitů.

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)