

# **Horninotvorné minerály pro analytické geochemiky**

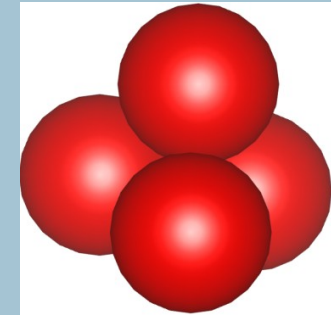
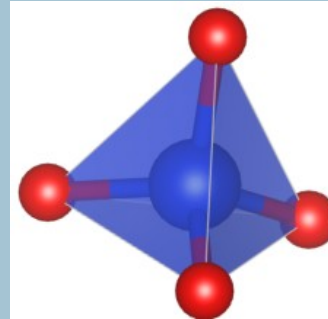
## **silikáty 1**

**nesosilikáty, sorosilikáty, cyklosilikáty**

# Silikáty - úvod

- Největší a nejdůležitější skupina minerálů v mineralogickém systému.
- Zahrnuje většinu horninotvorných minerálů.

- Dělení podle uspořádání  $\text{SiO}_4$  tetraedrů
  - hlavní stavební prvek těchto minerálů.



Silikáty se skládají z:

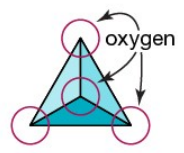
- tetraedrů  $\text{SiO}_4^{4-}$

- kationtů kovů (např. Ca, Fe, Mg, Na, Al), které jsou ve středech různých polyedrů např.  $\text{MgO}_6$ ,  $\text{FeO}_6$ ,  $\text{NaO}_8$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{AlO}_6$ ,...

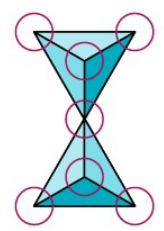
- tetraedry a jiné polyedry se spojují přes společný kyslík
- $\text{Si}^{4+}$  bývá u některých minerálů nahrazován  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{AlO}_4$ )
- vedle kyslíku se objevují i jiné anionty ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )

# Structural linkage schemes among silicates

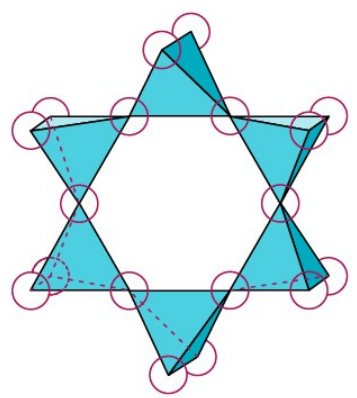
**Nesosilicates**  
 Unit composition:  $(\text{SiO}_4)^{4-}$   
 Example: olivine,  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$



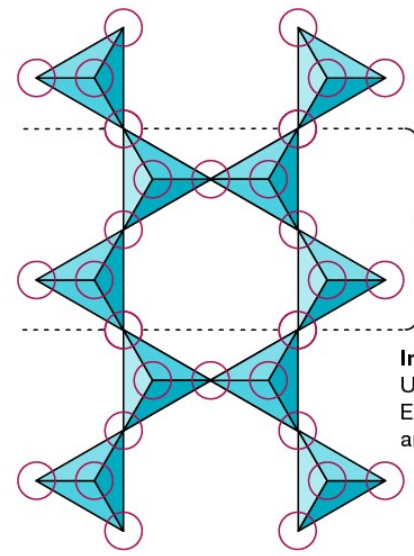
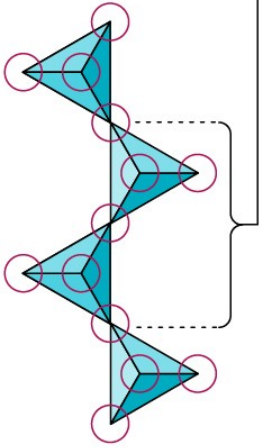
**Sorosilicates**  
 Unit composition:  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$   
 Example: hemimorphite,  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



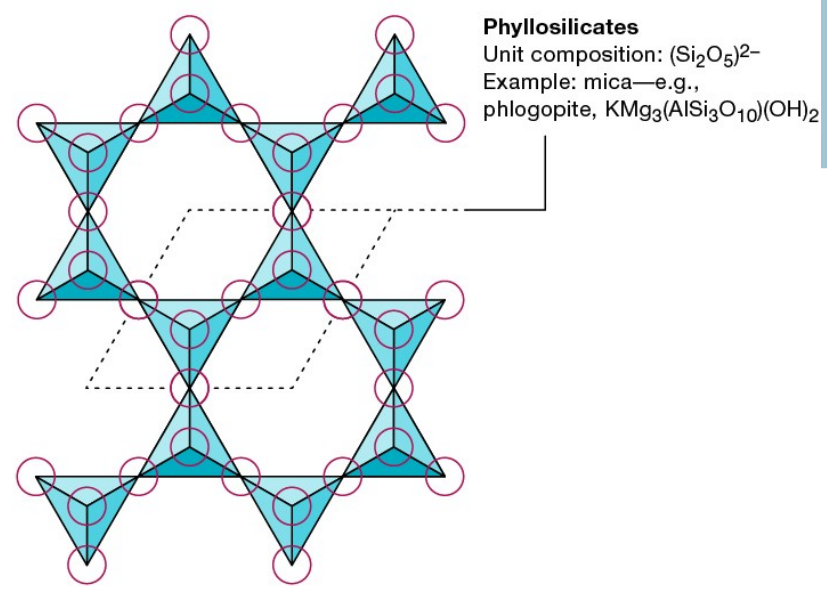
**Cyclosilicates**  
 Unit composition:  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$   
 Example: beryl,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$



**Inosilicates (single chain)**  
 Unit composition:  $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$   
 Example: pyroxene—e.g., enstatite,  $\text{MgSiO}_3$

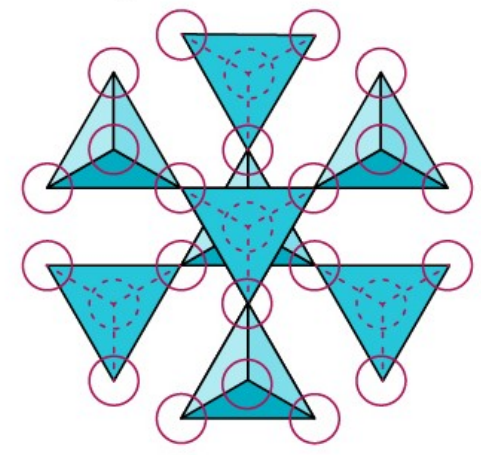


**Inosilicates (double chain)**  
 Unit composition:  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$   
 Example: amphibole—e.g., anthophyllite,  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$



**Phyllosilicates**  
 Unit composition:  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$   
 Example: mica—e.g., phlogopite,  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

**Tectosilicates**  
 Unit composition:  $(\text{SiO}_4)^{4-}$   
 Example: high cristobalite,  $\text{SiO}_2$



# Silikáty - klasifikace

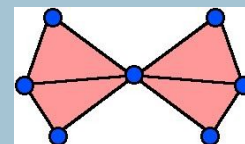
**Nesosilikáty** – tetraedry izolované

olivín, granáty, staurolit,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , chlotitoid, zirkon, titanit



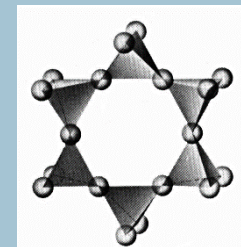
**Sorosilikáty** – 2 spojené tetraedry

skupina epidotu



**Cyklosilikáty** – tetraedry spojené do cyklů

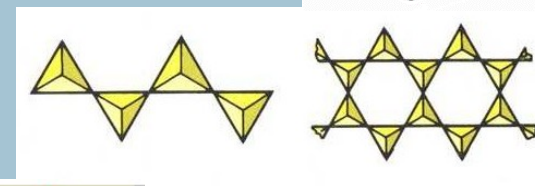
skupina turmalínu, berylu, cordieritu



**Inosilikáty** – tetraedry spojené do řetězců

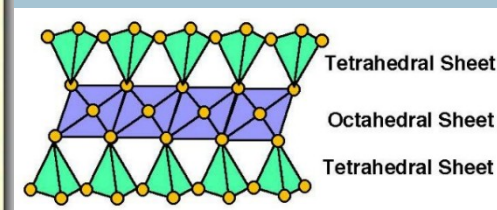
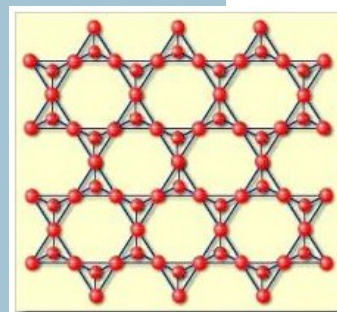
jednoduché řetězce – pyroxeny

dvojitě řetězce – amfiboly



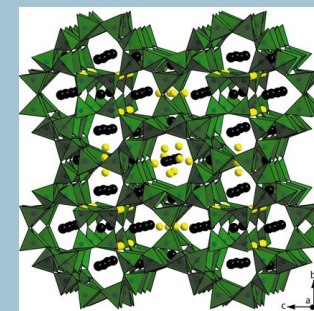
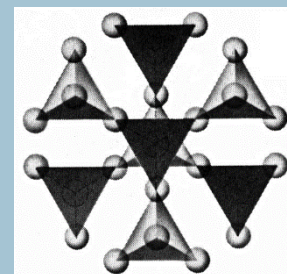
**Fylosilikáty** – tetraedry propojené v ploše

slídy, chlority, jílové minerály, ...



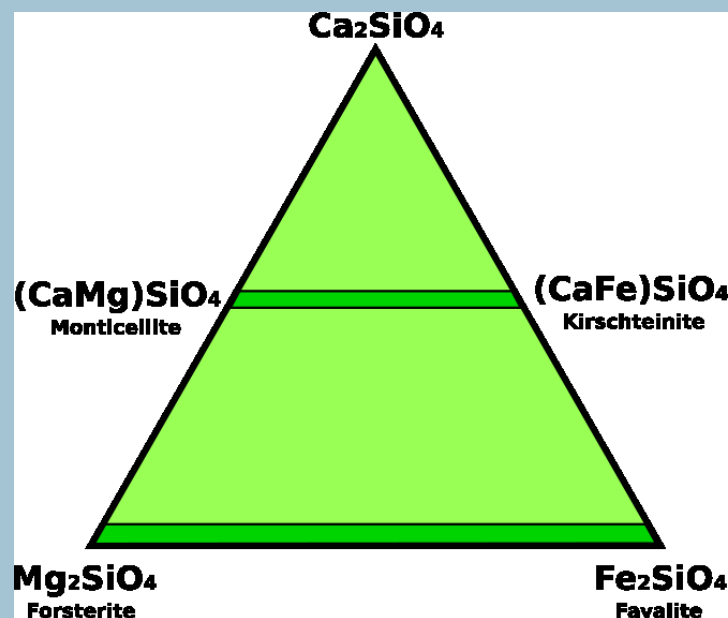
**Tektosilikáty** – tetraedry tvořící prostorově propojenou kostru.

živce, foidy, zeolity, křemen (považujeme-li ho za silikát)



# Nesosilikáty - skupina olivínu

Obecný vzorec	$M_2SiO_4$ ( $M1M2SiO_4$ )	
M =	Mg, Fe <sup>2+</sup> , Mn, Ni, Ca	
forsterit	$Mg_2SiO_4$	rhomb.
fayalit	$Fe_2SiO_4$	rhomb.
tefroit	$Mn_2SiO_4$	rhomb.
liebenbergit	$Ni_2SiO_4$	rhomb.
monticellit	$CaMgSiO_4$	rhomb.
kirschsteinit	$CaFeSiO_4$	rhomb.



Olivín – termín užívaný v petrologii pro pevný roztok mezi forsteritem a fayalitem  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ . Ideálně mísitelnost, hlavní substituce Mg-Fe, vedlejší až stopové prvky: **Ni, Mn, Zn, Ca**

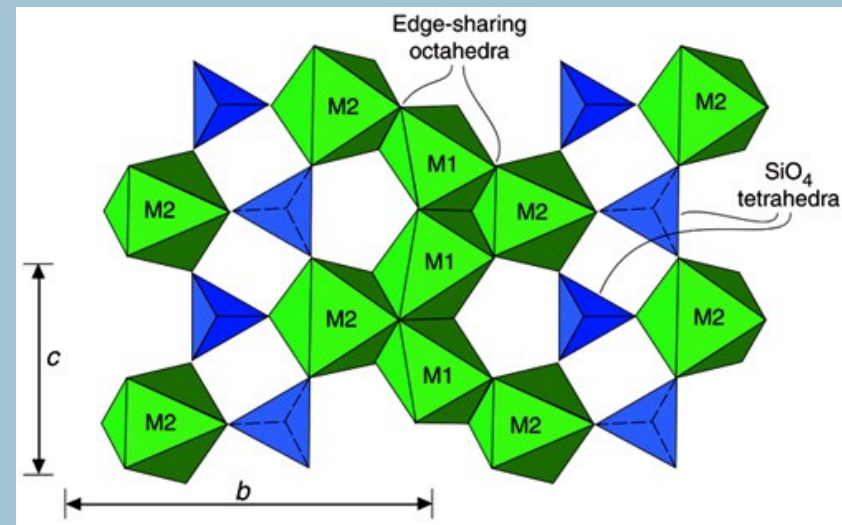
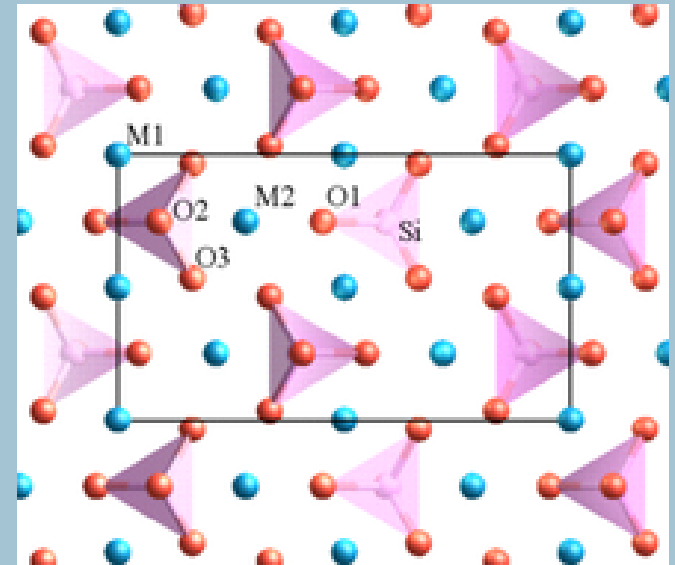
Pevný roztok mezi monticellitem a kirschsteinitem, s forsteritem-fayalitem se skoro nemísí, jen velmi omezeně

Rombický (kosočtverečný)

Izolované tetraedry  $\text{SiO}_4$ , sdílející apikální kyslíky s oktaedry

Strukturní vzorec  $\text{M}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{M1M2SiO}_4$ )  
dvě oktaedrické pozice, M1 a M2  
obsazenými dvojhvalentními kationty (Mg,  
 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , Ca)

V případě kirchsteinit-monticellitu, vstupuje  
Ca do M1 pozice a M2 je obsazována Mg  
a  $\text{Fe}^{2+}$



# Nesosilikáty - skupina olivínu

Barva:

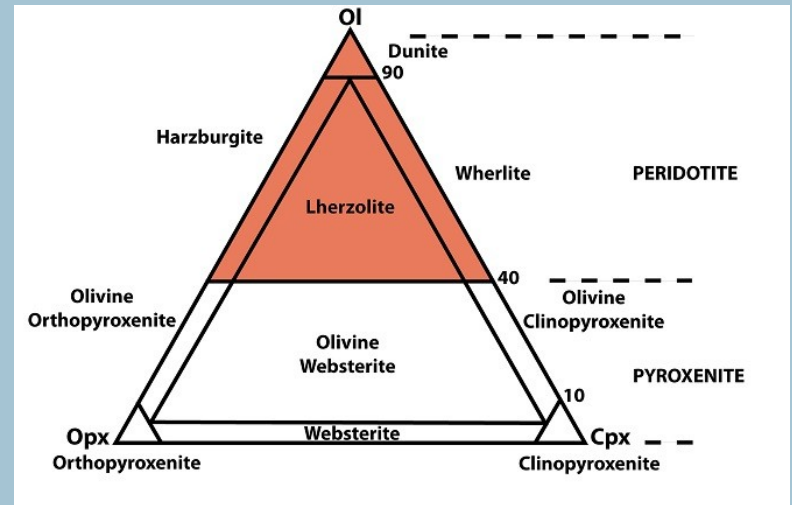
- forsterit -světle žlutý, žlutozelená, zelená
- fayalit - černý, hnědý
- tefroit -růžový, červený
- „olivín“ – pevný roztok forsteritu a fayalitu má barvu světle zelenou (olivově zelená)

Forsterit  $Mg_2SiO_4$  (olivín,  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ )

- Hlavní horninotvornou součástí svrchního pláště (peridotity), do hloubek cca 400 km
- Bazické a ultrabazické magmatické korové horniny
- vulkanické horniny - olivinické bazalty, kimberlity
- dolomitické mramory (Studnice)
- v meteoritech

Olivín lehce podléhá hydrotermálním alteracím, zatlačován minerály serpentínové skupiny.

Využití: jako drahý kámen, důležitý v řešení problémů zemského pláště, výpočet PT podmínek,



Peridotit (dunit) - plášťová hornina



bazalt s xenolitem peridotitu, Smrčí

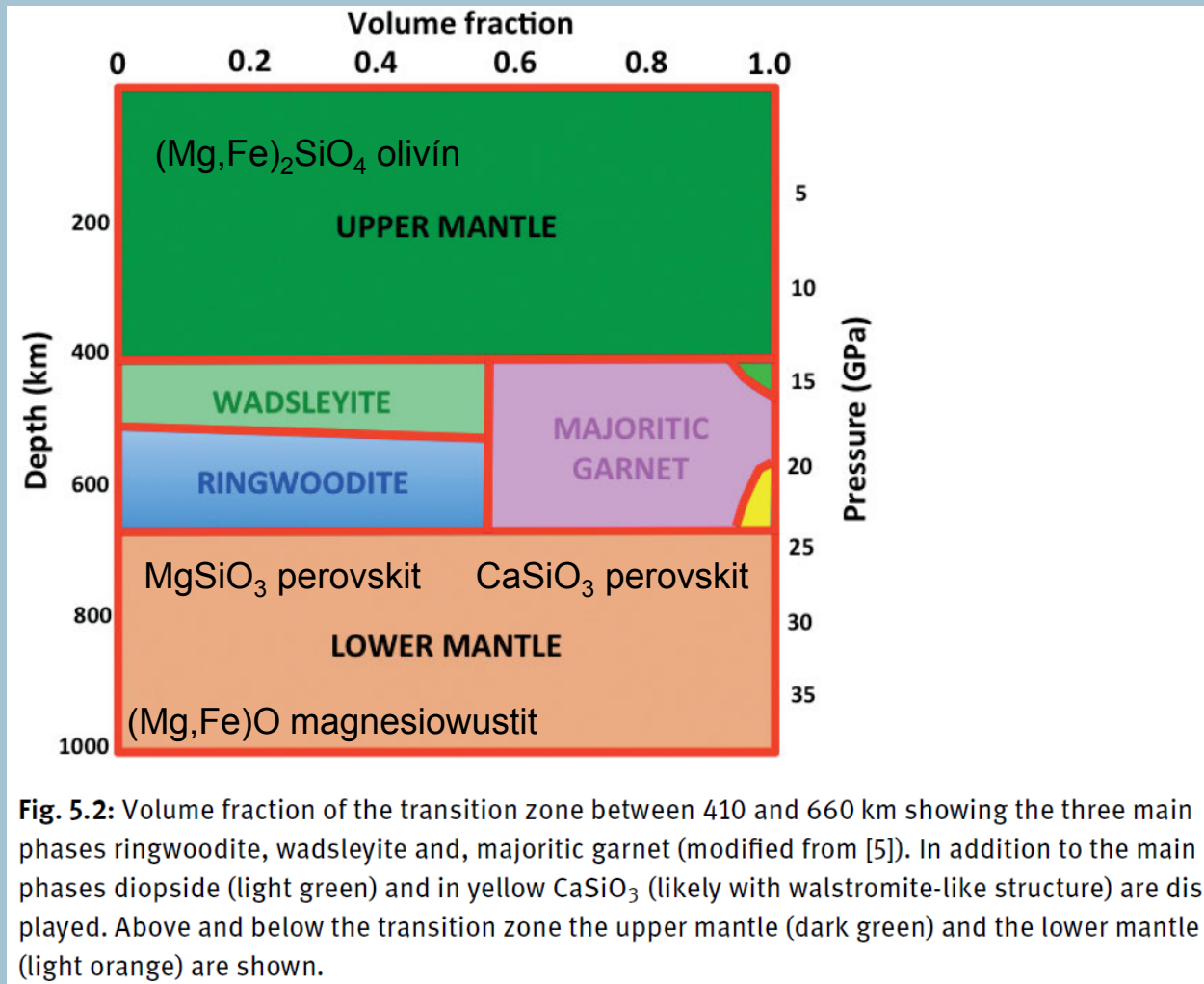


Bazalt s vyrostlicemi olivínu, Hawaii





# Nesosilikáty - skupina olivínu, forsterit v plášti

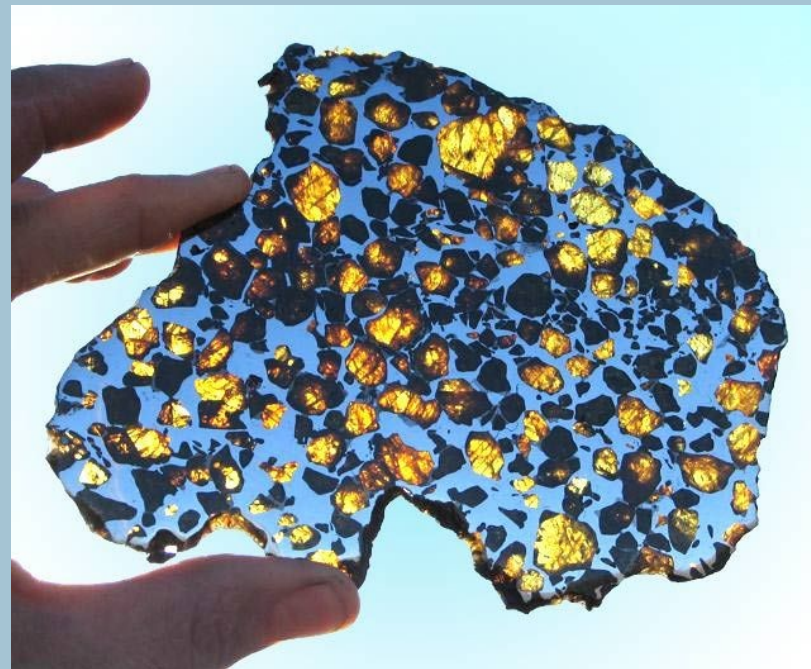


Wadsleyit a ringwoodit : jsou vysokotlaké modifikace forsteritu  
známy z některých meteoritů  
teoreticky velmi hojně zastoupené v plášti





dolomitický mramor s olivínem



Olivín (forsterit) v meteoritu pallasitu

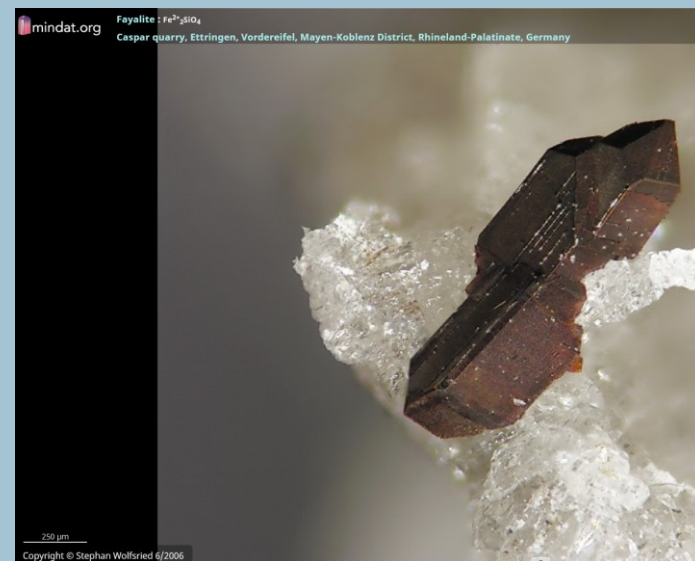
# Nesosilikáty - skupina olivínu

- Fayalit  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 
  - pegmatity (Strzegom) a alkalické granity
  - Fe-bohaté metamorfované a vulkanické horniny
  - Jako příměs ve forsteritu kolem 10 at.% (olivín)

(antropogenní původ - strusky po tavně Fe-rudy)

- Tefroit  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 
  - Metamorfované Mn-bohaté silikátové horniny

- Liebenbergit  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ 
  - běžně jako minoritní příměs ve forsteritech z ultrabazických hornin



Nahoře fayalit, Ettringen, dole: tefroit, Franklin



Liebenbergit, struska,  
Laurion, Řecko

# Granáty - proč jsou granáty tak důležité

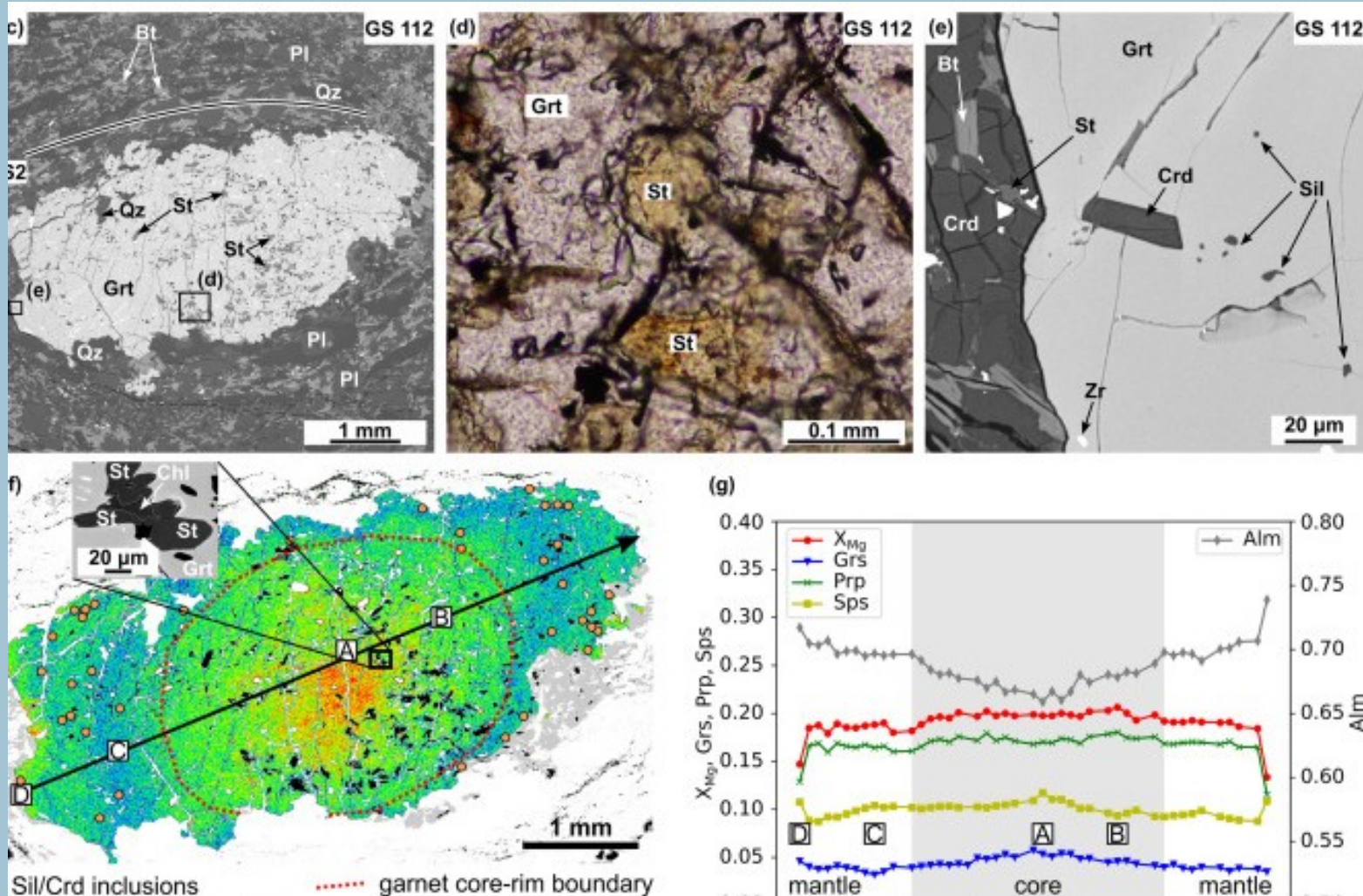
Granát - běžný v magmatických, metamorfových i sedimentárních horninách.

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. Rovněž jsou důležité pro datování (U-Pb, Sm-Nd, Lu-Hf). Granáty uzavírají řadu inkluzí (monofázových i polyfázových), které rovněž jsou cenným nástrojem pro interpretace petrogenetické a datování hornin.

V případě sedimentárních hornin jsou granáty v asociaci těžkých

# Granáty - proč jsou granáty tak důležité



# Krystalochemie skupiny granátu

Většinou silikáty s izolovanými tetraedry  $\text{SiO}_4$

Obecný vzorec granátu je  $\text{X}_3\text{Y}_2\text{T}_3\text{O}_{12}$

Do jednotlivých pozic vstupují zejména následující kationy

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

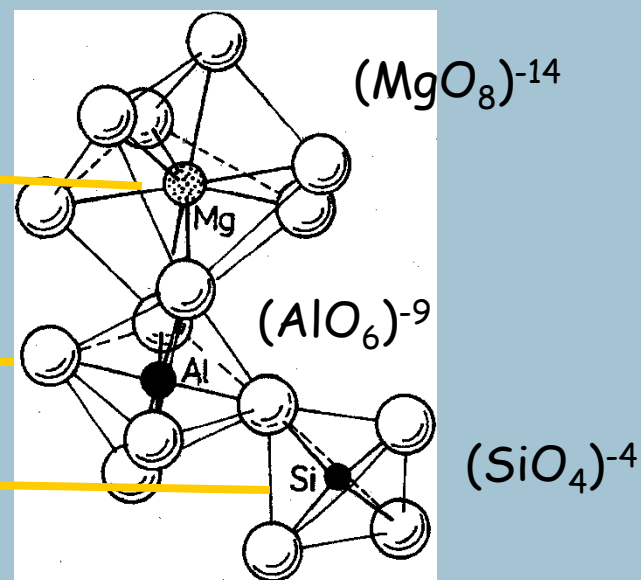
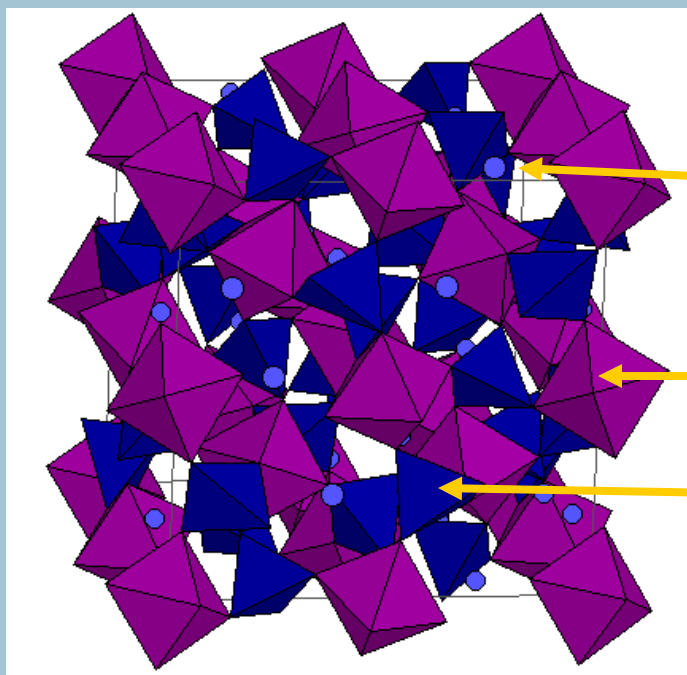
$\text{Y} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Sc}, \text{Zr}^{4+}$

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

V granátu funguje celá řada homovalentních i heterovalentních substitucí.

# Krystalová struktura granátu

- Základem struktury granátu jsou střídající se  $\text{SiO}_4$  tetraedry (nesosilikát) a  $\text{YO}_6$  oktaedry
- V osmičetné koordinaci s kyslíkem (připomínající stočenou krychli) jsou X iony
- Koordinační polyedry dvojvalentních kationů nejsou pravidelné (délka všech vazeb a úhly nejsou stejné), tvarem připomínají deformovanou krychli.
- Dvě hrany každého tetraedru a šest hran každého oktaedru jsou sdílené s polyedrem  $\text{XO}_8$  a čtyři další hrany polyedru  $\text{XO}_8$  jsou sdílené s hranami jiných polyedrů  $\text{XO}_8$
- Vysoké procento sdílených hran vede k těsnému uspořádání, s čímž souvisí i vysoká hustota, tvrdost a vysoký index lomu.

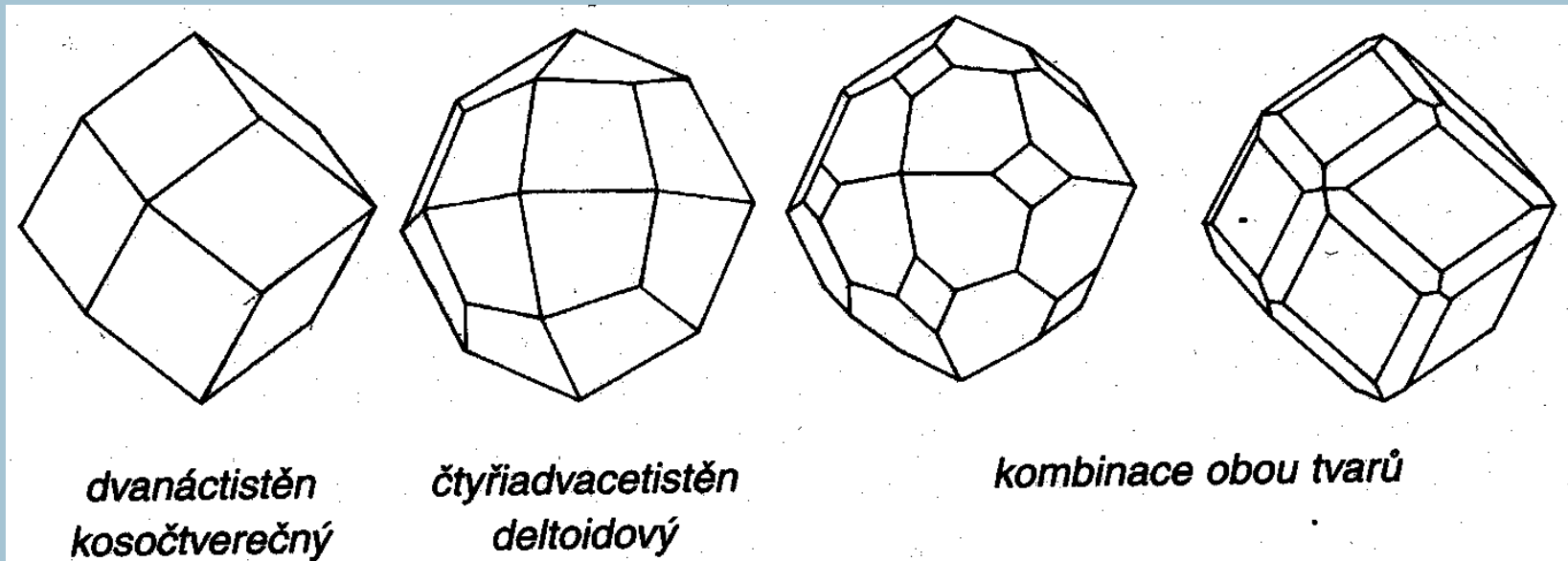


Krystalová struktura granátu podle Novaka a Gibbse (1971)



# 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



# Dvanáctistěn kosočtverečný



almandin



grosulár

# Čtyřiadvacetistěn deltooidový



almandin



spessartin

# Granáty

Obecný vzorec granátu  $X_3Y_2(ZO_4)_3$

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

pyrop  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$

almandin  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$

spessartin  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$

uvarovit

grosulár

andradit

$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$

$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$

$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$

# 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 (almandin-spessartin)

# Spessartin $Mn_3Al_2[Si_3O_{12}]$

- Žlutý, oranžový až červený
- 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)
- Pyropová komponenta obvykle nízká (X %)
- Stopové prvky - Y, HREE, F  
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)

# 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; obvykle do 75% PRP.

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

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

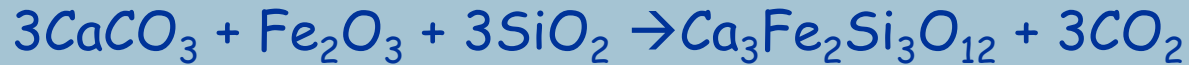
# Grosulár $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$

- 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
- Varieta grosuláru - hesonit (Fe bohatý grosulár) - kontaktně metamorfované vápenato-silikátové horniny



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

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



- 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%  $\text{SnO}_2$

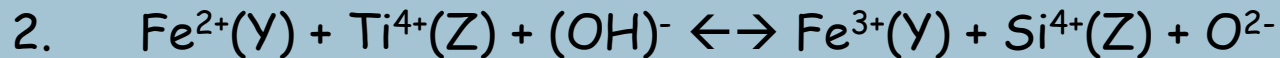
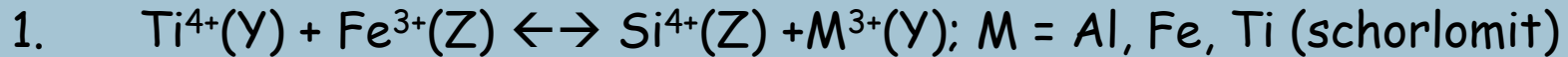
substituce  $\text{XCa}^{2+} \leftrightarrow \text{XSn}^{2+}$  nebo  $\text{TSi}^{4+} \leftrightarrow \text{TSn}^{4+}$

# Titanonosné granáty

schorlomit



Hlavní substituce:



- U andraditů s vysokým obsahem Ti (max. známý obsah  $\text{TiO}_2$  - 27,4%) je možný i vstup Ti do T pozice  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$   
a do X pozice  $\text{R}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 2\text{R}^{3+}$
- Titanonosné granáty se vyznačují zvýšeným obsahem dalších prvků - Zr (kimzeyite, kerimazite), REE, Cr, Zn, Sn, V a P

U nás se vyskytují granáty s Ti a Zr (schorlomity) ve vulkanických horninách Českého středohoří

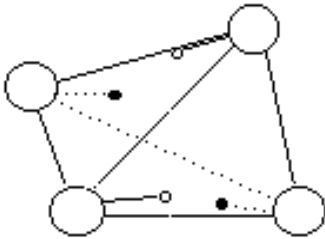
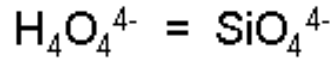
# Uvarovit $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$



- 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



- 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
- Vstup F do struktury hydrogranátu (v některých moldanubických skarnech až 3 hm %).

**hydrogranáty** -

Oxidy: katoit -  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$

Silikáty:

Holstamit



henritermiérit



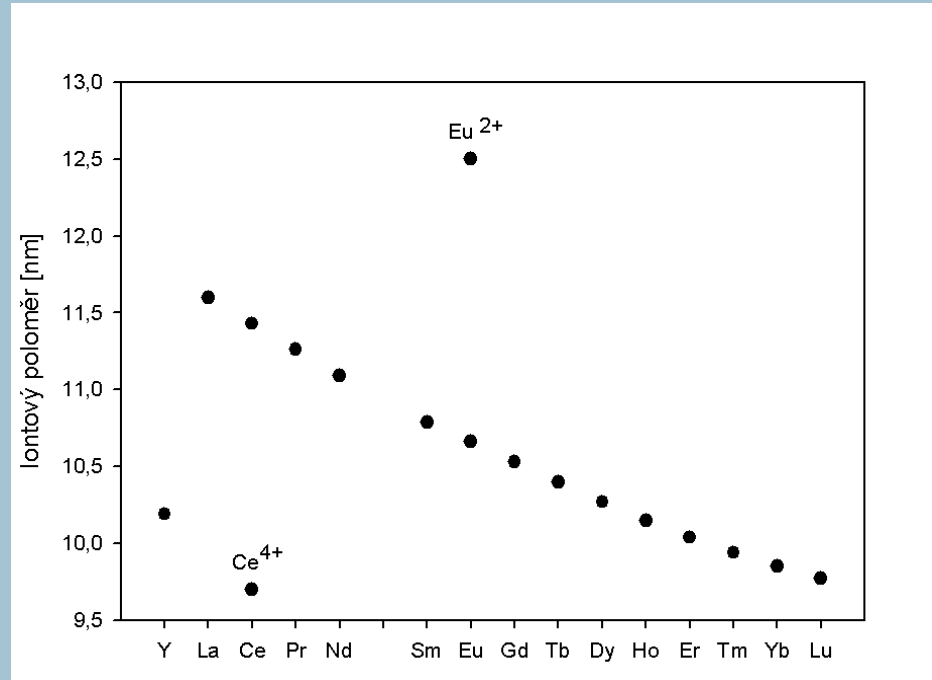
# Granáty s V a Zr

- **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);
- **Kerimasit**  $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Fe}_2\text{Si})\text{O}_{12}$
- Zr bývá zastupováno Ti a Al nahrazováno  $\text{Fe}^{3+}$ . 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 - kerimasit - 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).



- Přírodní granát **menzerit**  $Y_2CaMg_2Si_3O_{12}$
- Čistý ytriiový granát tzv. ytrogranát  $Y_3Al_2Al_3O_{12}$  (Yoder a Keith 1951) známý pod zkratkou YAG je vyráběn synteticky.

# Y a HREE v granátech

- V granulitech - ojediněle - menzerit  $Y_2CaMg_2Si_3O_{12}$
- V granátech granitů (hlavně A-typy a I-typy) může obsah  $Y_2O_3$  dosahovat až několik hm.%; ojediněle i některé HREE (Yb, Er) mohou být nad mezí detekce EPMA
- Vstup Y+HREE do struktury granátu:
  - (1) YAG substitution,  $X(Y,REE)^{3+}_1 Z(Al^{3+},Fe^{3+})_1 X(R^{2+})_{-1} ZSi_{-1}$ , běžná ve spessartinových granátech pegmatitů (e.g., Jaffe 1951),
  - (2)  $XNa^+_1(Y,REE)^{3+}_1 X(R^{2+})_{-2}$  popsána Enami et al. (1995) z granátu ortorul;
  - (3) menzerite-(Y) substitution  $X(Y,REE)^{3+}_1 YR^{2+}_1 XR^{2+}_{-1} Y(Al,Fe)^{3+}_{-1}$  popsána z metamorfních granátů granulitů (Grew et al. 2010; Marsh et al. 2012);

# Y a HREE v granátech

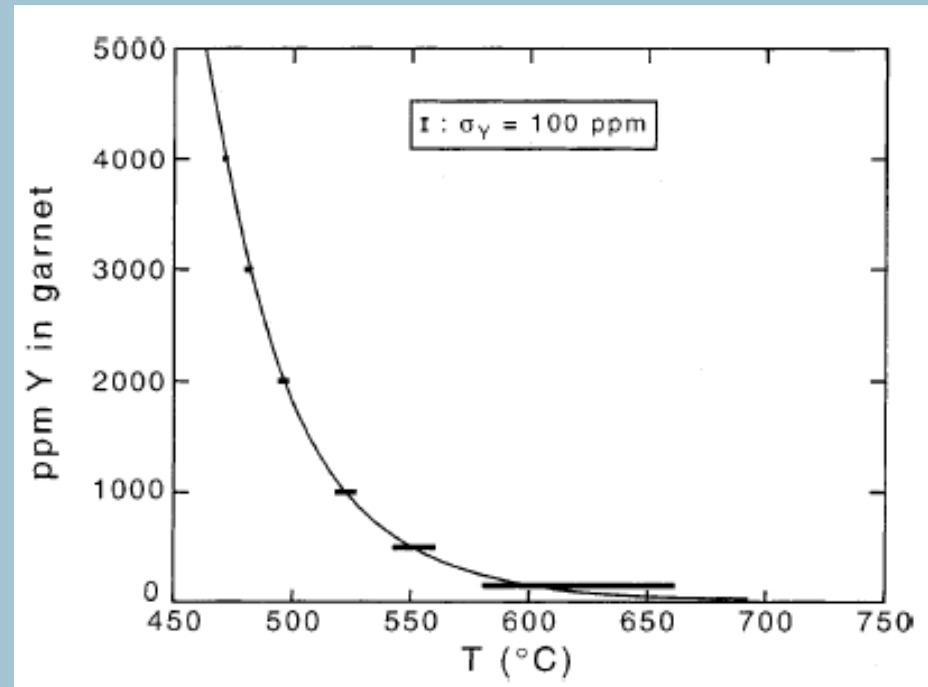
U metapelitů obsahujících xenotim a granát existuje silná teplotní závislost obsahu Y v granátu

S rostoucí T obsah Y v granátu klesá

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

největší přesnost při použití tohoto termometru pro pelity metamorfované za nižších teplot

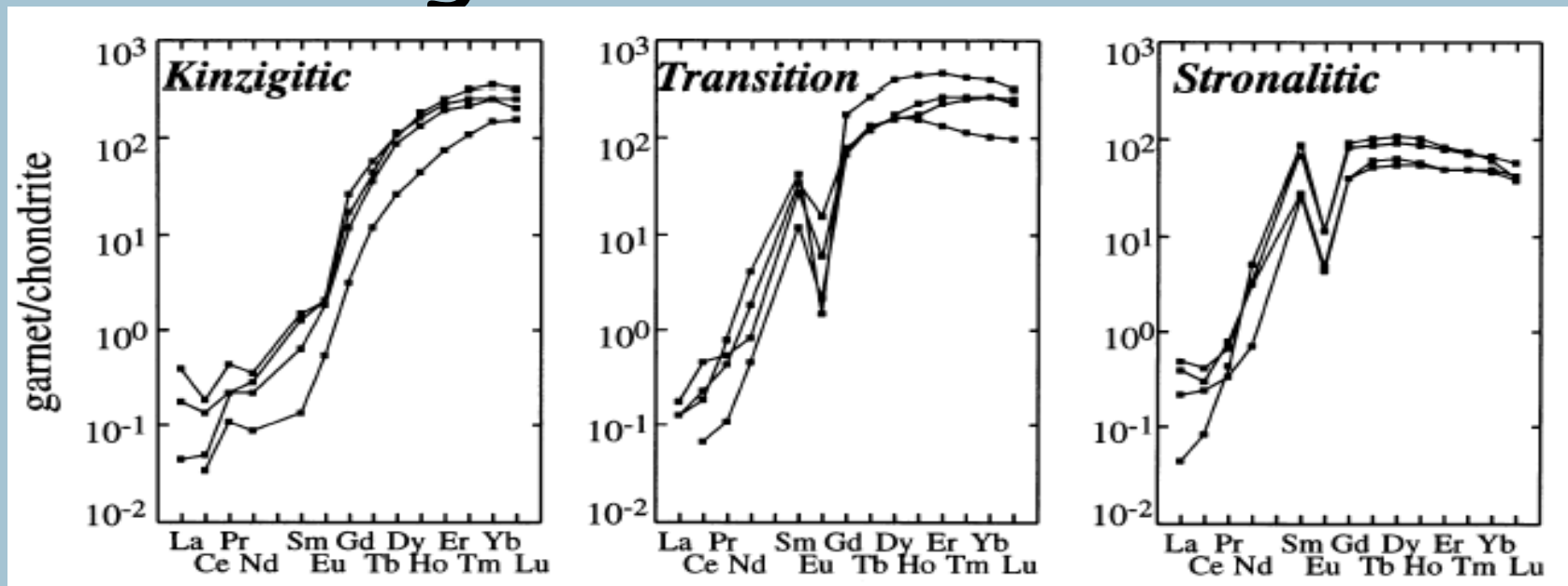
Ve spodní granátové zóně se obsahy Y v granátu pohybují kolem 4000 ppm, ve svrchní granátové zóně kolem 1000 ppm a v sillimanitové zóně dosahují přibližně jen 150 ppm



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

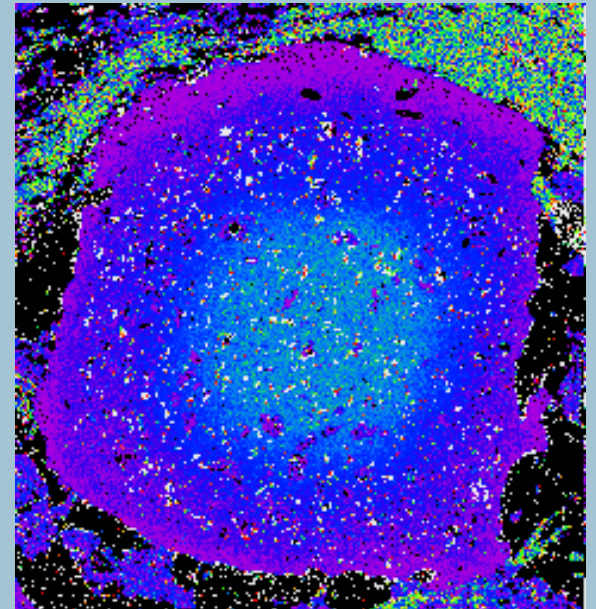
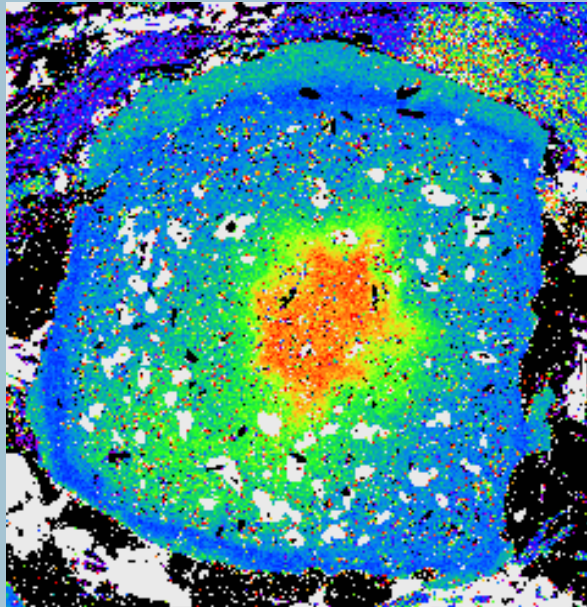
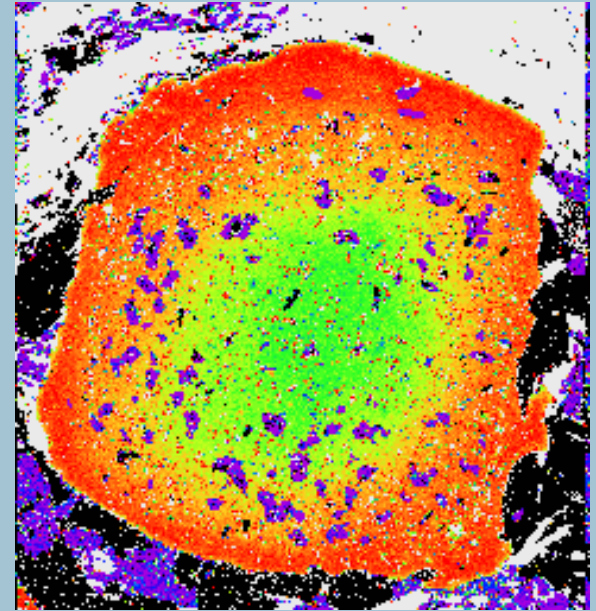
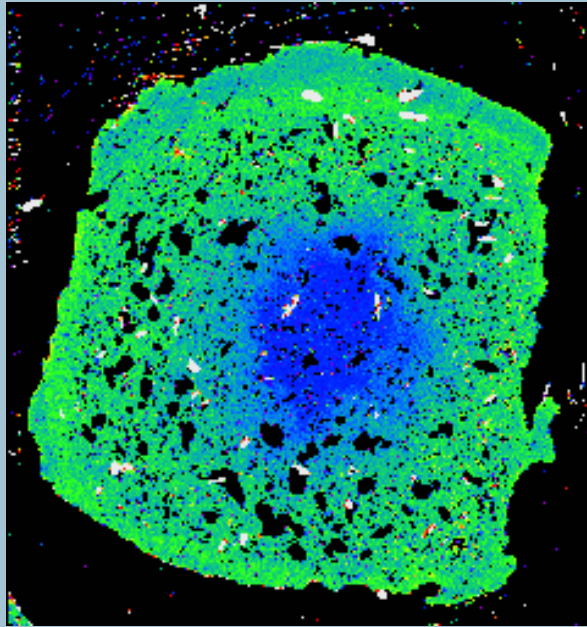


Chondritem normalizovaný REE obsah v granátech. Přejchod zleva doprava vyjadřuje změnu obsahu REE s rostoucí metamorfózou (Bea, Montero 1999)

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

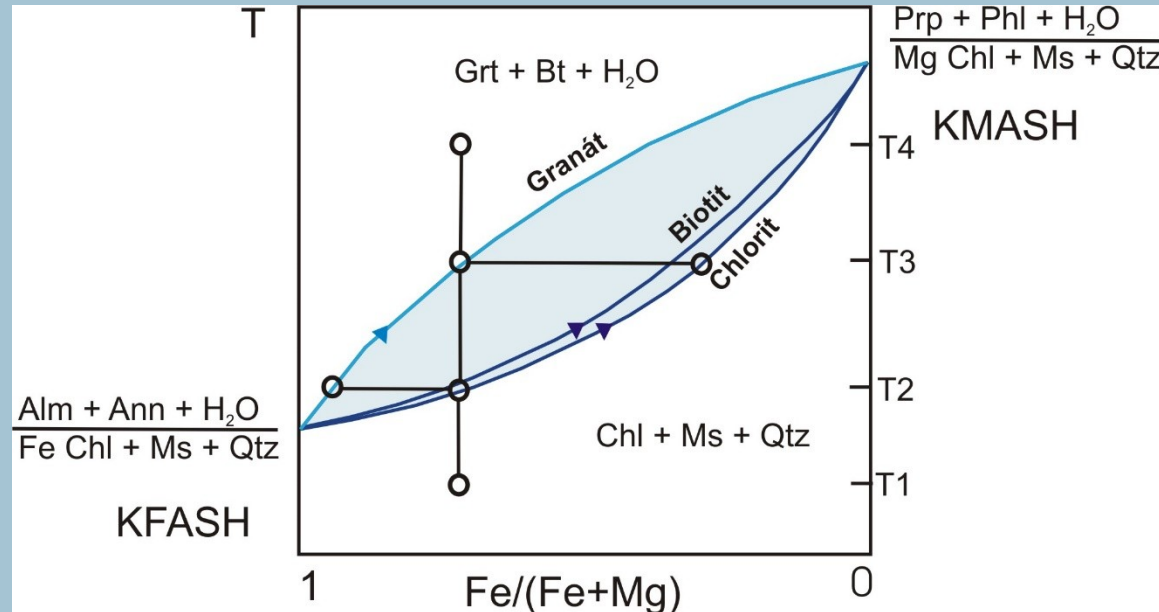
# Zonálnost granátu



# 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

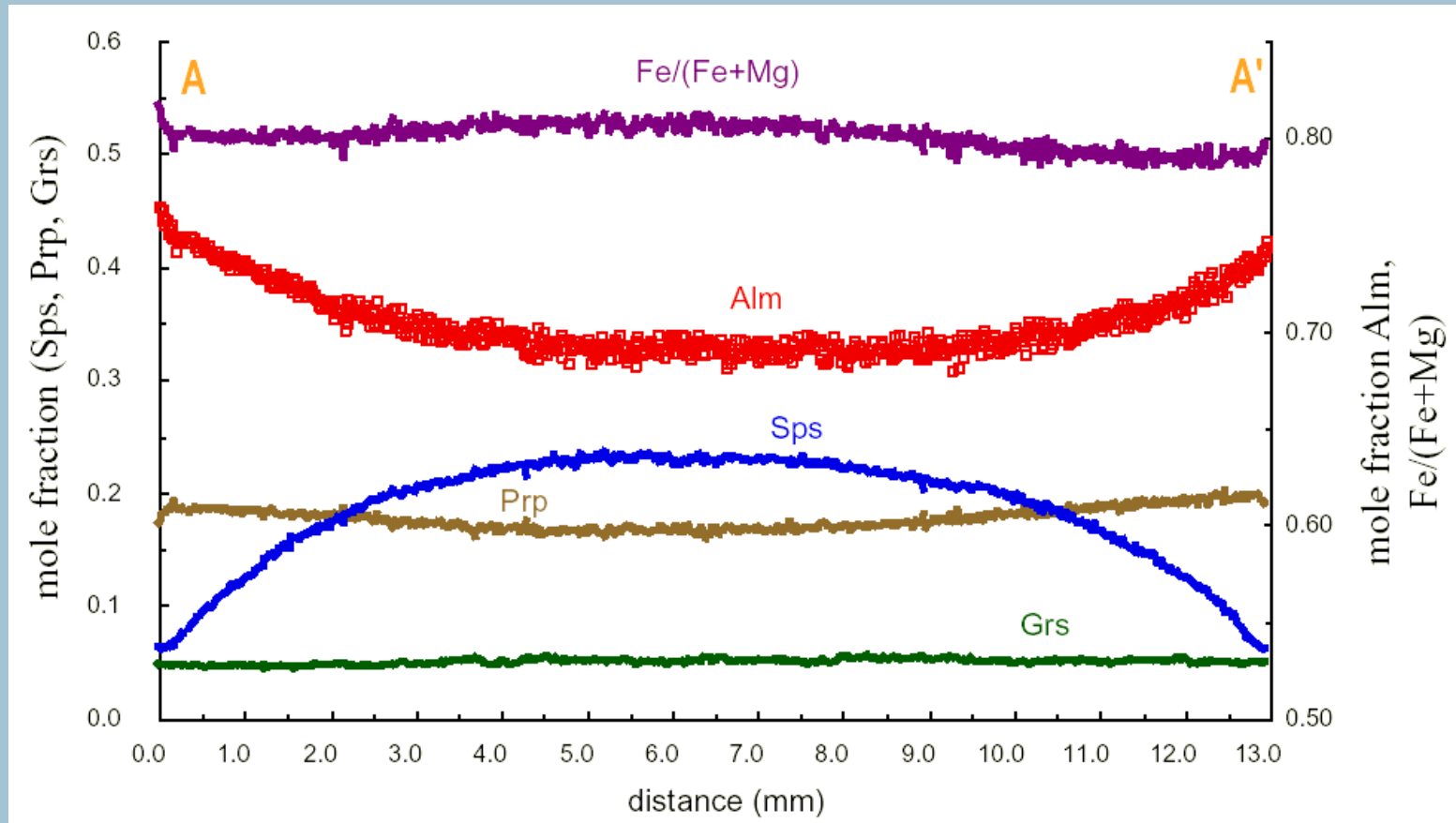


Princip frakční krystalizace lze snadno popsat na reakci



Minerální asociace s chloritem, křemenem a muskovitem začne reagovat při teplotě T<sub>2</sub> a začne růst granát a biotit v rovnováze s chloritem. Jejich složení odpovídá průsečíku T<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> 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)

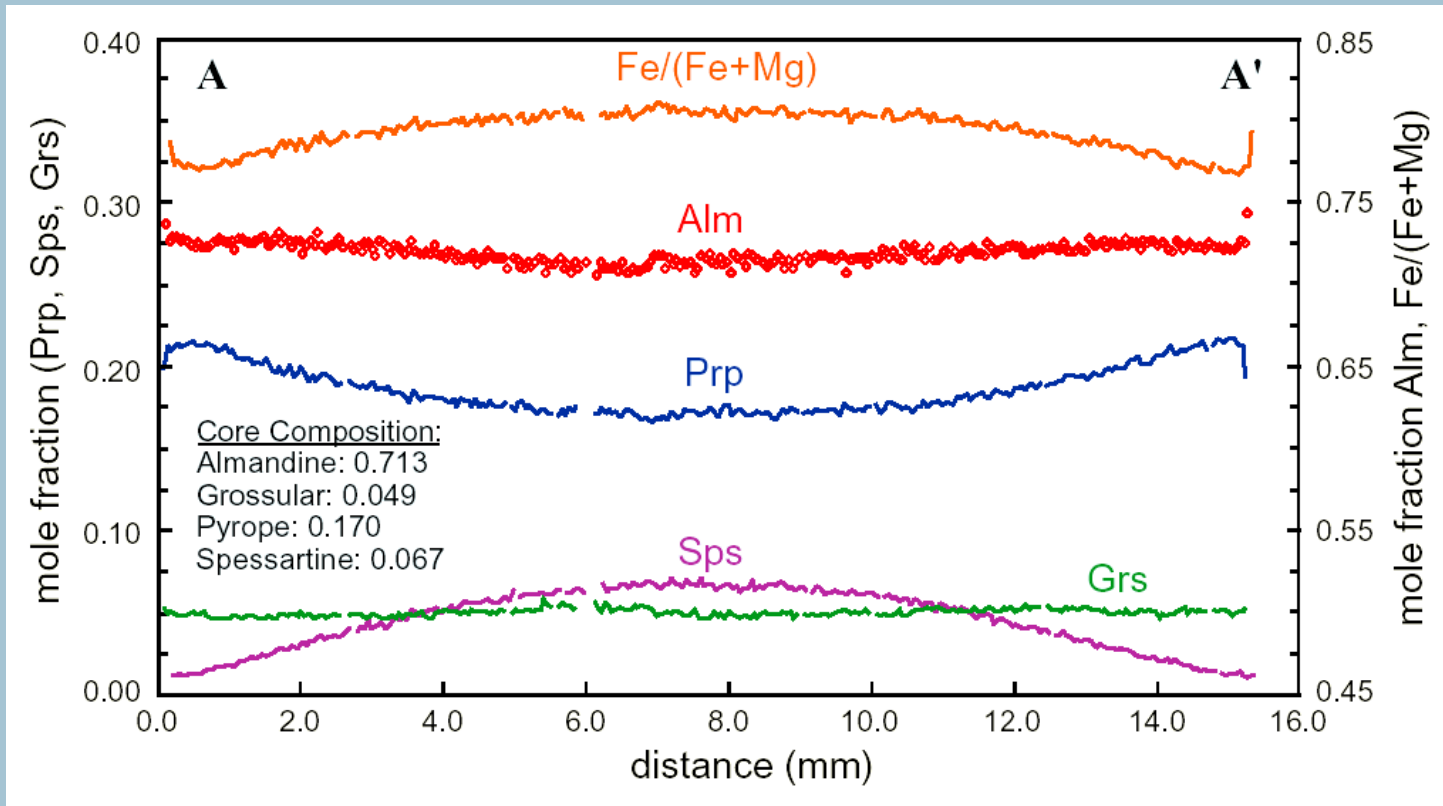
# Difúzní zonálnost

- 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

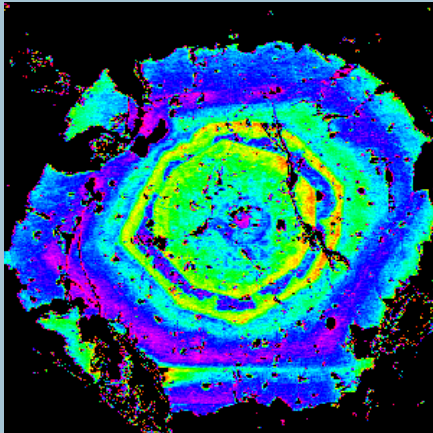
Zonálnost při okraji porfyroblastu granátu způsobená difúzní výměnou mezi granátem a s ním sousedícím jiným Fe-Mg silikátem, např. biotitem



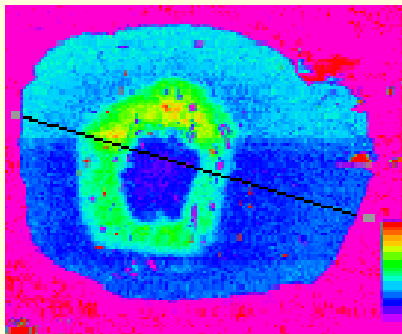
# Jiné typy zonálnosti

## Oscilační zonálnost

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



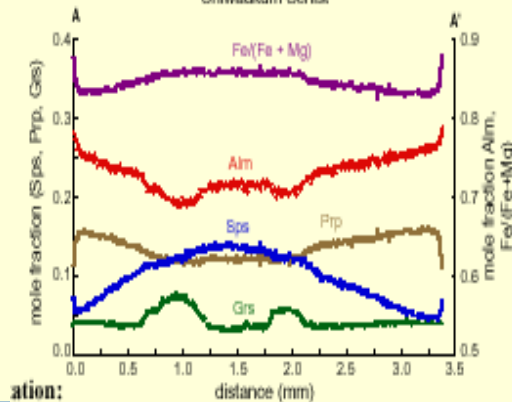
98NC56 Ca X-ray Map



M.F.  
Grs  
7  
3

1 mm

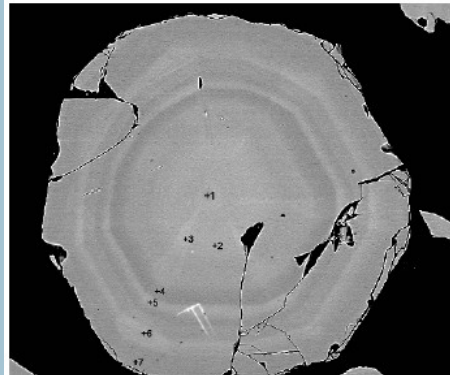
Garnet Linescan: 98NC56  
Chiwaukee Schist



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

# Nesosilikáty - Skupina $\text{Al}_2\text{SiO}_5$

- Minerály  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$

Sillimanit	$\text{Al}^6 \text{Al}^4 \text{O SiO}_4$	rombický
Andalusit	$\text{Al}^6 \text{Al}^5 \text{O SiO}_4$	rombický
Kyanit	$\text{Al}^6 \text{Al}^6 \text{O SiO}_4$	triklinický

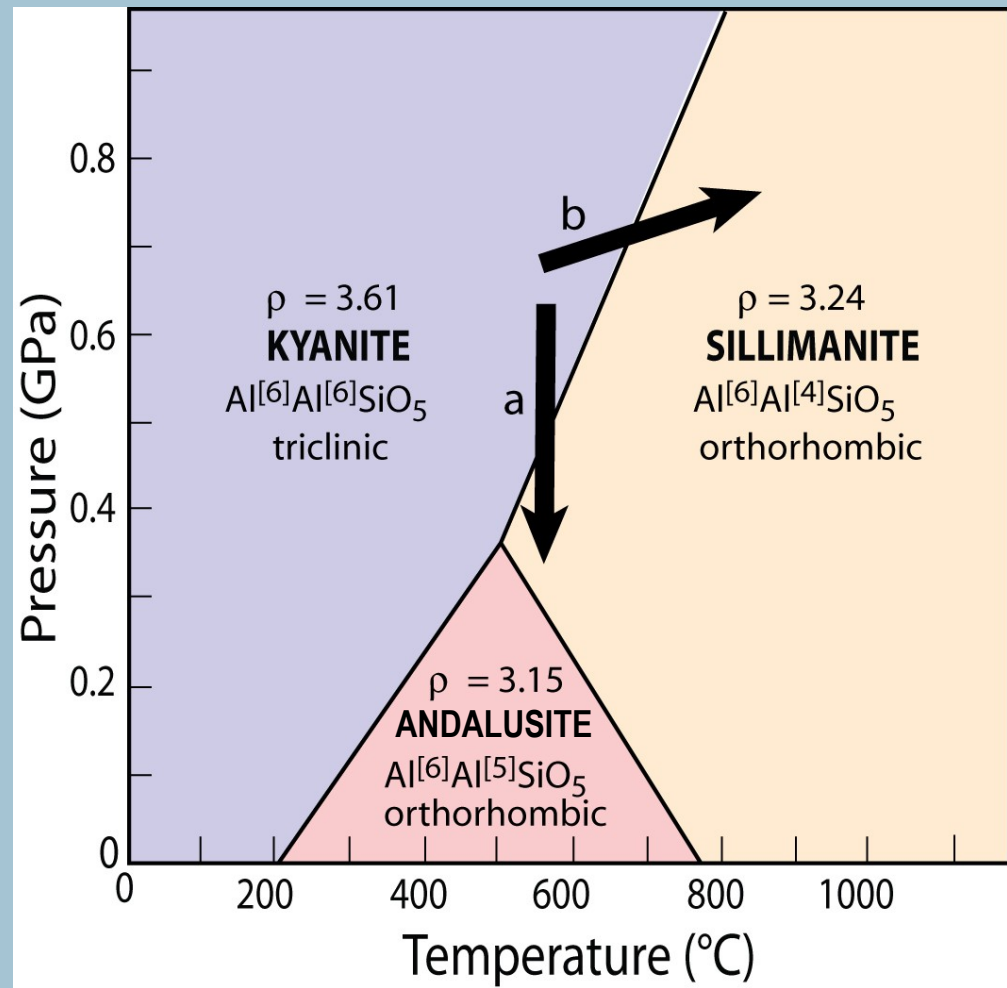
Chemické složení blízké ideálnímu složení.

minoritní a stopové prvky

Sillimanit  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

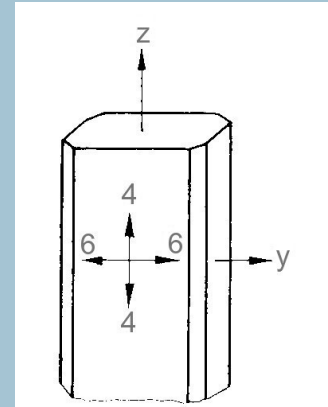
Andalusit  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$

Kyanit  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$



# Nesosilikáty - Skupina $\text{Al}_2\text{SiO}_5$

- Vlastnosti:
- **Sillimanit** – jehlicovité až vláknité, méně často i drobně až hrubě zrnité agregáty nebo sloupcovité krystaly, velikost až do několik dm  
šedá, bílá, žlutá, hnědá, bezbarvý  
štěpný
- **Andalusit** - sloupcovité krystaly, jehlicovité, drobně až hrubě zrnité agregáty, velikost až do velikosti 1 m  
růžová, červenohnědá, bílá šedá, zelená, modrá, někdy je pleochroický (v různé orientaci má různou barvu)  
nedokonale štěpný
- **Kyanit** - sloupcovité až tabulkovité krystaly, drobně až hrubě zrnité agregáty, velikost až několik dm  
modrá, šedá, bezbarvý, vysoký index lomu  
výborně štěpný
- Tvrdost 6-7, u kyanitu 7-5,
- $h = 3,2-3,6$  (kyanit).



# Nesosilikáty - Skupina $\text{Al}_2\text{SiO}_5$



**Andalusit, Dolní Bory**



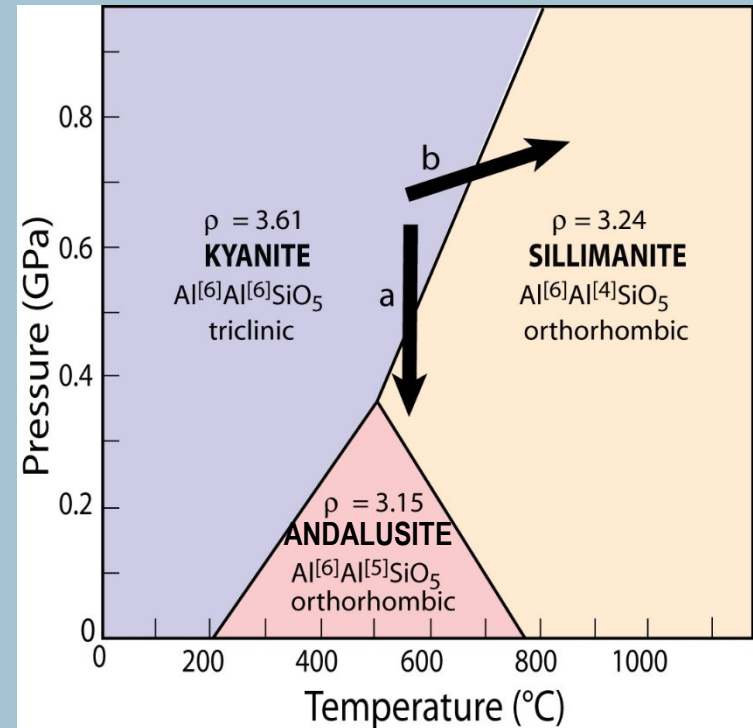
**Kyanit, Frymburk**



**Sillimanit, Náchov**

# Nesosilikáty - Skupina $\text{Al}_2\text{SiO}_5$

- Výskyty:
- **Horniny bohaté Al**
- **Sillimanit** – regionálně metamorfované horniny středního až vyššího stupně, **migmatity**
- **Andalusit** – kontaktně metamorfované horniny (Branná), **granity, pegmatity** (Dolní Bory)
- **Kyanit** – regionálně metamorfované horniny středního až vyššího stupně (Frymburk), **ruly, granulity, eklogity**  
pozice trojného bodu zůstává stále diskutabilní. Především pozice univariantní křivky reakce andalusit=sillimanit je nejistá.
- Odolnost  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  proti alteracím je střední až vysoká, proti zvětrávání je vysoká, proto jsou relativně běžné v ATM sedimentů (sillimanit moc ne – vláknitý).
- Využití: Velmi důležité minerály pro odhad **PT podmínek** vzniku hornin.



## Nesosilikáty – další minerály

- **Staurolit**



Vedlejší prvky: **Zn, Li**, Mn, Co

Monoklinický (pseudorombický)

- Vlastnosti: hnědý v různých odstínech

- Výskyty

Typický minerál **Al-bohatých metamorfovaných hornin - svorů a rul**, typický **těžký minerál v sedimentech** vzhledem ke svojí mechanické a chemické odolnosti a hustotě.

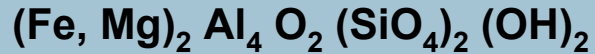
- Důležitý pro odhad **PT podmínek** v metamorfovaných horninách.
- Staurolitová izograda (metapelity)



Staurolit ve svoru

# Nesosilikáty – další minerály

- **Chloritoid**



Vedlejší prvky: Mn

Monoklinický a triklinický

strukturně a geneticky příbuzný staurolitu

- Vlastnosti: tmavozelený až černý, výborně štěpný,  $t = 5-6$ ,  $h = 3,4-3,6$
- Výskyty:  
v metamorfovaných horninách (při slabé metamorfóze, než aby vznikl staurolit) – **chloritoidových břidlicích**
- Důležitý pro odhad **PT podmínek** v metamorfovaných horninách.

- **Titanit**



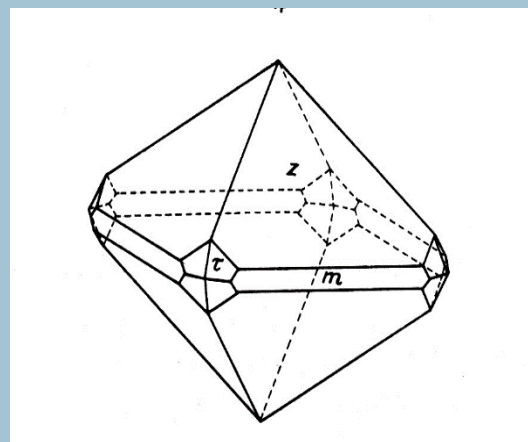
Vedlejší prvky: **Sn, Al, Nb, Ta, F, Y, REE**

Monoklinický

- Vlastnosti: hnědý, žlutý, zelený, nedokonale štěpný,  $t = 5-5,5$   $h = 3,4-3,6$
- Výskyty:  
Hojný akcesorický minerál v různých typech metamorfovaných a magmatických hornin, vyžaduje zvýšenou aktivitu Ca (charakteristický pro **I-typové granity**; není v kyselých magmatitech S-typových).
- Středně odolný vůči alteracím.

# Nesosilikáty – další minerály

- Zirkon  
 $\text{Zr SiO}_4$   
Vedlejší prvky: **Hf, U, Th**, Y, Sc, P  
často srůstá s xenotimem –  $\text{YPO}_4$   
isostrukturní se zirkonem
- Tetragonální
- Vlastnosti: hnědý, žlutý, nedokonale štěpný,  $t = 7-7,5$   
 $h = 4,6-4,7$
- Výskyty:  
Akcesorický minerál v různých typech hornin, hojný v **granitech (zejména S-tykové a metapelitech)**  
**jediný** relativně **hojný** minerál Zr.
- Velmi odolný proti alteracím, používá se k radiometrickému **datování**.  
Často je ale **metamiktní** (rozpad struktury působením radioaktivního záření) – vstup řady jiných nestrukturních prvků – Fe, Al, .....





# Sorosilikáty

- Obsahují dva spojené tetraedry,  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , někdy jsou ve struktuře přítomny  $\text{SiO}_4$  i  $\text{Si}_2\text{O}_7$ .

- **Skupina epidotu**

Obecný vzorec  $\text{A}_2\text{B}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{SiO}_4\text{OOH}$

A = Ca, REE (Ce, La, Nd, Y), Mn

B = Al,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn, Mg

Vedlejší prvky: Pb, Sr, V, Cr

Epidot  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+} (\text{SiO}_4)_3 \text{OH}$

Klinozoisit  $\text{Ca}_2\text{Al}_3 (\text{SiO}_4)_3 \text{OH}$

Zoisit  $\text{Ca}_2\text{Al}_3 (\text{SiO}_4)_3 \text{OH}$

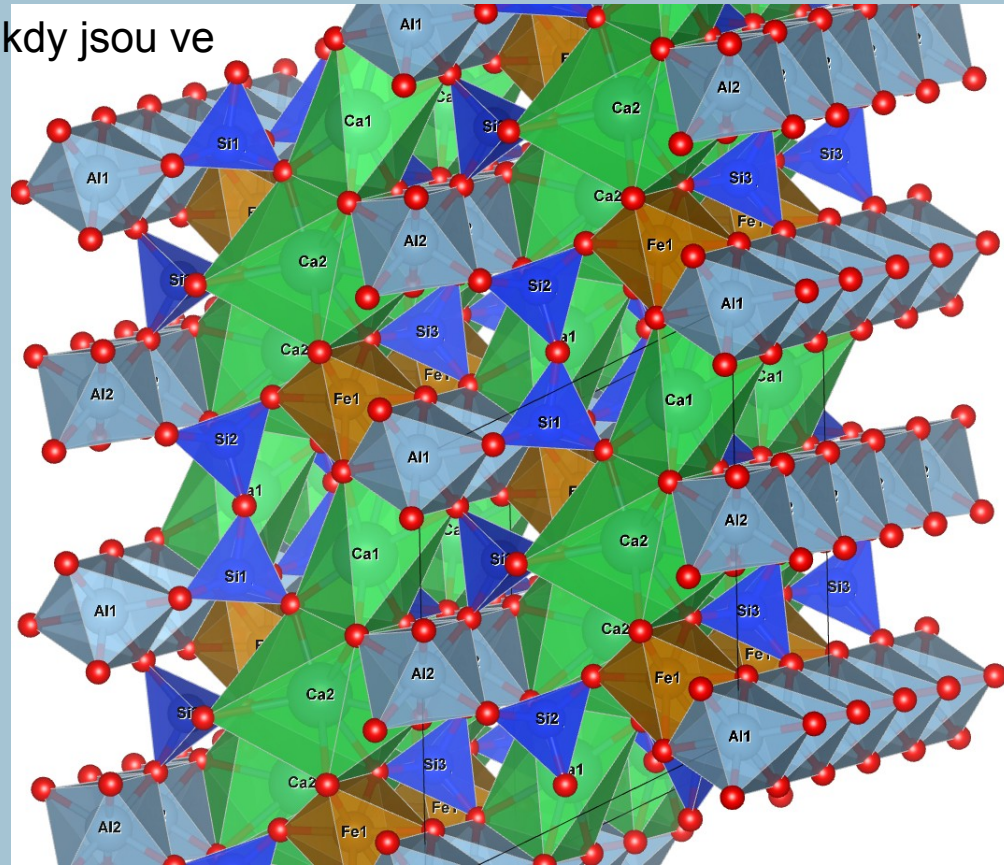
Allanit-(Ce)  $\text{CaCeAl}_2\text{Fe}^{2+} (\text{SiO}_4)_3 \text{OH}$

Substituce Al -  $\text{Fe}^{3+}$ , Al -  $\text{Mn}^{3+}$ , Ca -  $\text{Mn}^{2+}$ ,

REE $^{3+}$ Fe $^{2+}$  - Ca Al

Monoklinické (většina), rombické (zoisit)

- Vlastnosti: epidot, zoisit - zelený v různých odstínech, allanit-černý, dokonale štěpný, t = 6,5, h = 3,1-3,5
- Allanit, často obsahuje Th,U - metamiktní -> bez štěpnosti
- Mn-botatý zoisit je označován jako thulit – růžová barva



# Sorosilikáty – skupina epidotu

- Výskyty epidot, zoisit, klinozoisit:
  - **Metabazika (epidotová facie)**
  - Hydrotermální **alpské žíly** (Sobotín), **skarny**, metamorfované horniny bohaté Ca (Žulová).
  - Středně až málo odolné vůči alteracím
  - Využití: indikátor vyšší aktivity  $O_2$  a je často **produktem hydrotermálních alterací** jiných minerálů (např. Ca bohatých plagioklasů).

Výskyty allanit:

- Ca-bohaté **granitoidy (I-typové)** – typicky akcesoricky spolu s titanitem, **skarny** a **metaaluminické pegmatity**
- Metamorfity-přeměnou monazitu  $CePO_4$
- nízká odolnost vůči alteraci



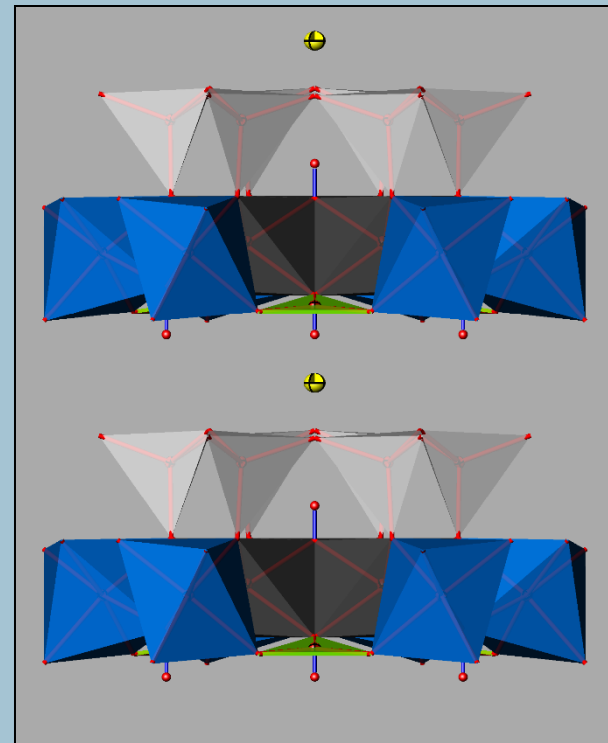
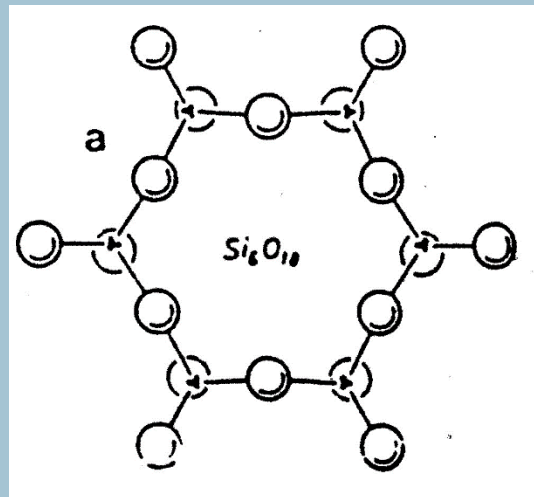
Allanit, Žulová



Epidot, Vlastějovice

# Cyklosilikáty

- Poměrně malá, ale důležitá skupina silikátů, v nichž jsou  $\text{SiO}_4$  tetraedry spojeny do prstenců (většinou 6 tetraedrů v cyklu). Do této skupiny patří poměrně malé množství minerálů, část z nich ale jsou poměrně důležité horninotvorné minerály.
- **Skupina berylu**
- **Skupina cordieritu**
- **Skupina turmalínu**



# Cyklosilikáty – skupina berylu

- Skupina berylu

Obecný vzorec:  $CT_2B_2T_1O_{18}$

C = vakance, Na, Cs, H<sub>2</sub>O

T2 = Be >> Li, B

B = Al, Fe<sup>3+</sup>, Sc, Mg,

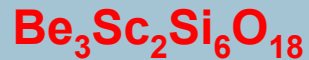
T1 = Si

**Beryl**

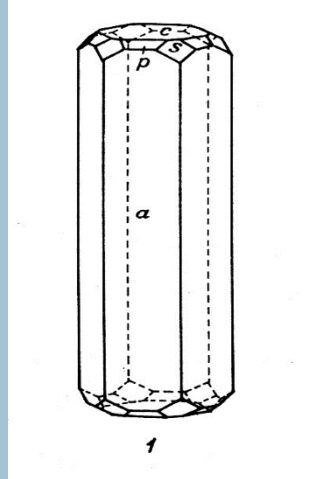


- vedlejší prvky: Na, Mg, Fe, Cs, Li, Sc, Cr, ...H<sub>2</sub>O

**Bazzit**



- Hexagonální
- nedokonale štěpný
- Skelný lesk, t = 7, h = 2,65



**Beryl, Maršikov**



**Beryl, Otov**

# Cyklosilikáty – skupina berylu

- **Nazelenalý, nažloutlý, růžový**
- **Variety:**
  - smaragd – smaragdově zelený (Cr)
  - akvamarín - modrozelený
  - heliodor – žlutý
  - morganit – růžový (Cs)



- **Výskyty berylu:**

Beryl je pravděpodobně **nejhojnějším minerálem Be** vůbec.

Beryl se vyskytuje v různých geologických prostředích:

1. **granitické pegmatity** (Maršíkov, Písek, Otov). Složení berylu kolísá podle typu mateřského pegmatitu, v relativně primitivních pegmatitech se blíží teoretickému vzorci, v silně frakciovaných pegmatitech může obsahovat vysoké obsahy Cs popř. Li.
2. **greiseny** a vysokoteplotní hydrotermální **křemenné žíly**

Beryl je často alterovaný a zatlačovaný jinými minerály Be.

- Využití: drahý kámen, zdroj Be, indikátor vyššího obsahu Be v hornině

# Cyklosilikáty – skupina cordieritu

- **Skupina cordieritu**

Obecný vzorec  $CM_2Al_3AlSi_5O_{18}$

C = **vakance**, Na,  $H_2O$

M = **Mg**,  $Fe^{2+}$ , v omezené míře i Mn

**Cordierit**             $Mg_2Al_3AlSi_5O_{18}$

**Sekaninit**         $Fe_2Al_3AlSi_5O_{18}$

Vedlejší prvky: Be, Li, Mn,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , Na

Hlavní substituce Fe-Mg

**Rombický**

- Vlastnosti: modrošedý, modrý, šedozelený, nedokonale štěpný, někdy výborná odlučnost podle 001,  $t = 7-7,5$ ,  $h = 2,6-2,8$



# Cyklosilikáty – skupina cordieritu

- **Výskyt:**

**Cordierit** je horninotvorným minerálem v metamorfovaných **horninách bohatých Al** v typické asociaci s křemenem a alumosilikáty – andalusitem, granátem, slídami, živci.

Vyskytuje se v **periplutonicky metamorfovaných horninách** (cordieritové ruly a migmatity – Vanov, Bory) a **kontaktně metamorfovaných horninách** (cordieritové kontaktní břidlice – plášť středočeského plutonu), dále v **pegmatitech** (Věžná).

**Sekaninait** vzácný v granitických pegmatitech bohatých Al (popsán jako nový minerál z Dolních Borů)

- **Cordierit a sekaninait** snadno podléhají **pinitizaci** – přeměně na směs sericitu a chloritů (šedozelené pseudomorfózy)

- **Využití:**

Důležité minerály pro odhad metamorfním PT podmínek.

# Cyklosilikáty – skupina turmalínu

- Skupina turmalínu

Obecný vzorec:  $X Y_3 Z_6 T_6 O_{18} (BO_3)_3 V_3 W$

$X =$  Na, Ca, □,

$Y =$  Mg, Fe<sup>2+</sup>, Li, Al, Fe<sup>3+</sup>,

$Z =$  Al, Mg, Fe<sup>3+</sup>,

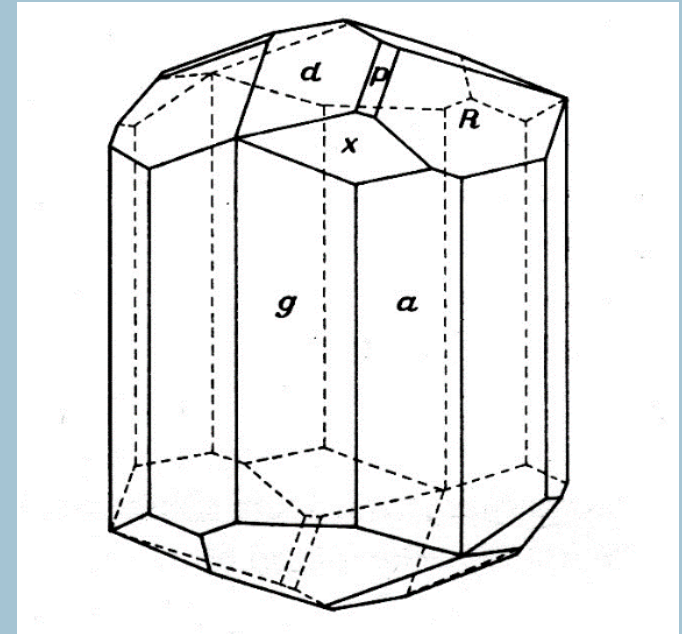
$T =$  Si, Al, B

$B =$  B

$V =$  OH, O

$W =$  OH, F, O

Vedlejší prvky: K, Mn, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>



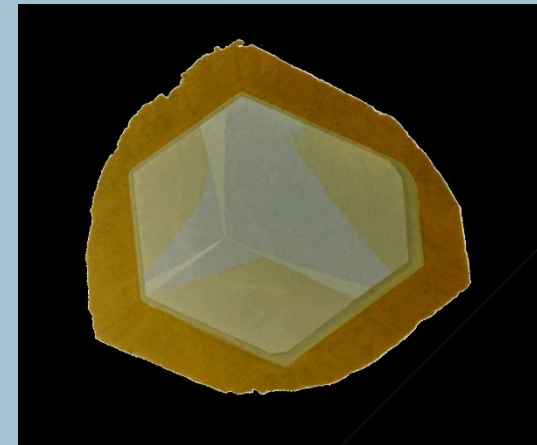
**Skoryl** Na Fe<sub>3</sub> Al<sub>6</sub> Si<sub>6</sub> O<sub>18</sub> (BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (OH)<sub>3</sub> OH (černý)

**Dravit** Na Mg<sub>3</sub> Al<sub>6</sub> Si<sub>6</sub> O<sub>18</sub> (BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (OH)<sub>3</sub> OH (hnědý)

**Elbait** Na (Li,Al)<sub>3</sub> Al<sub>6</sub> Si<sub>6</sub> O<sub>18</sub> (BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (OH)<sub>3</sub> OH (vícebarevný)

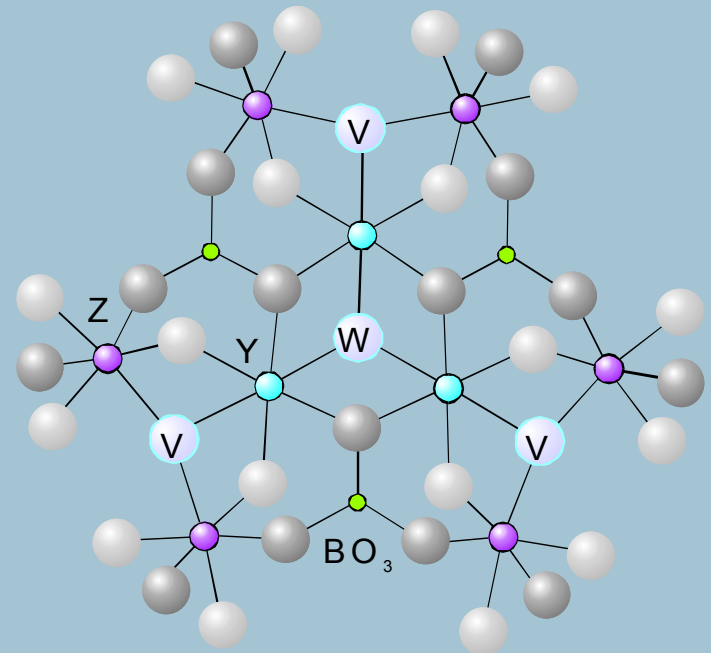
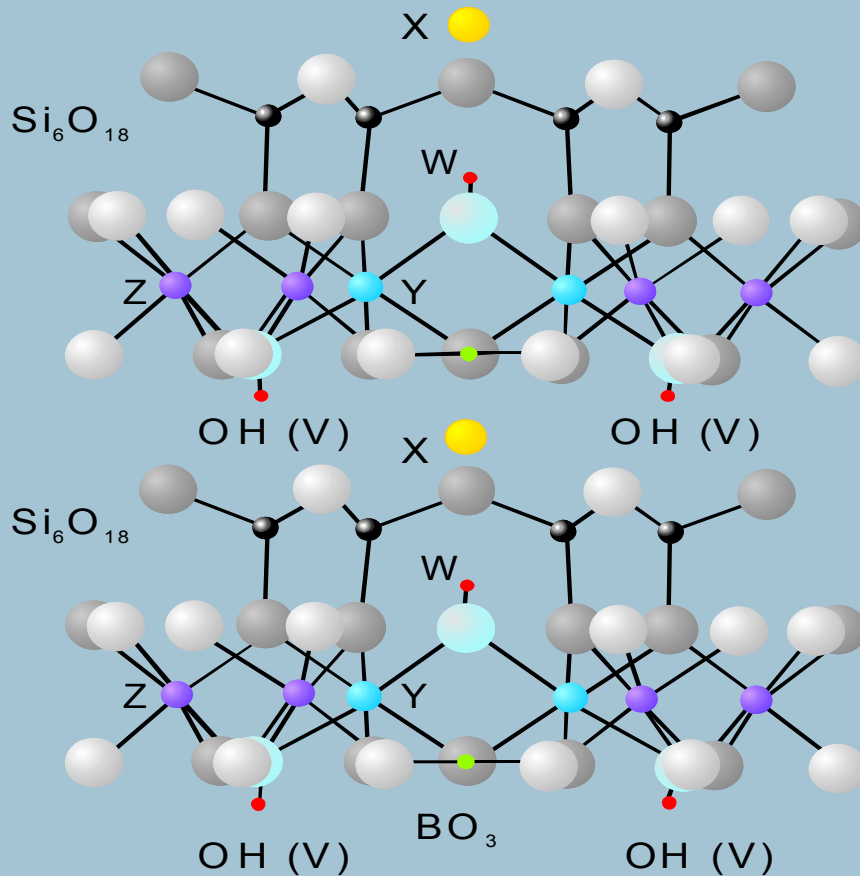
Turmalíny jsou chemicky velmi variabilní, mísitelnost mezi jednotlivými turmalíny je výborná, turmalíny jsou často zonální.

- Trigonální





# Cyklosilikáty – skupina turmalínu



Krystalová struktura turmalínů

# Cyklosilikáty – skupina turmalínu

- **Barevné variety elbaitu:**  
rubelit - růžový  
verdelit - zelený  
indigolit - modrý
- **Vlastnosti:** barva velmi kolísá podle chemického složení, neštěpný  $t = 7-7,5$ ,  $h = 3-3,3$   
Turmalín má často výrazný pleochroismus.

- **Výskyt:**

**Skoryl-dravit** se vyskytuje v:

peraluminických leukokratických granitech, ortorulách, granitických pegmatitech (Dolní Bory), metamorfovaných horninách horninách různého stupně (svor, rula, migmatit) bohatých na B

**Elbait** se vyskytuje pouze v Li-pegmatitech (Rožná, Dobrá Voda)

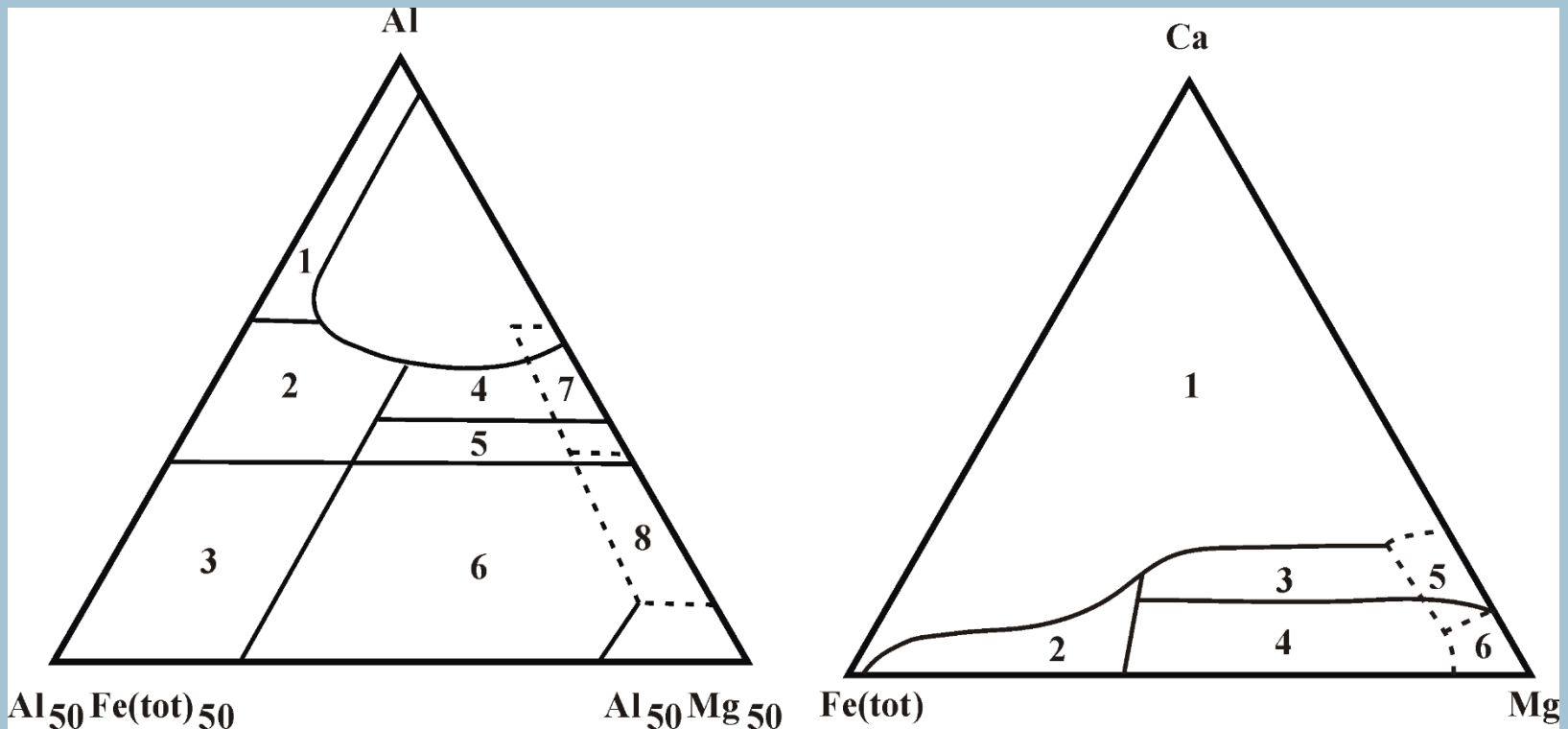
další typy turmalínů např. v metamorfovaných mramorech, turmalinitech, metaevaporitech

- Turmalín je chemicky i mechanicky velmi odolný a jen vzácně podléhá alteracím. Problém s rozkladem hornin s turmalínem u celohorninových analýz.
- **Využití:**  
Drahý kámen, nejhojnější minerál s vysokým obsahem B, indikátor zvýšené aktivity B v hornině.



**Turmalín, Radenice**

# Chemické složení turmalínu



- 1 Li-rich granitoids, pegmatites and aplites
  - 2 Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites
  - 3 Fe<sup>3+</sup>-rich quartz-tourmaline rocks
  - 4 metapelites and metapsamites coexisting with an Al saturating phase
  - 5 metapelites and metapsamites not coexisting with an Al saturating phase
  - 6 Fe<sup>3+</sup>-rich quartz-tourmaline rocks, metapelites and calc-silicate rocks
  - 7 low Ca ultramafics, Cr- and V-rich metasediments
  - 8 metacarbonates
- according to Henry a Guidotti (1985)

## 2. Cyklosilikáty – skupina turmalínu



**Skoryl v granitu, Lavičky**



**Dravit, Chvalovice**



## 2. Cyklosilikáty – skupina turmalínu



Zonální elbait, Bližná I



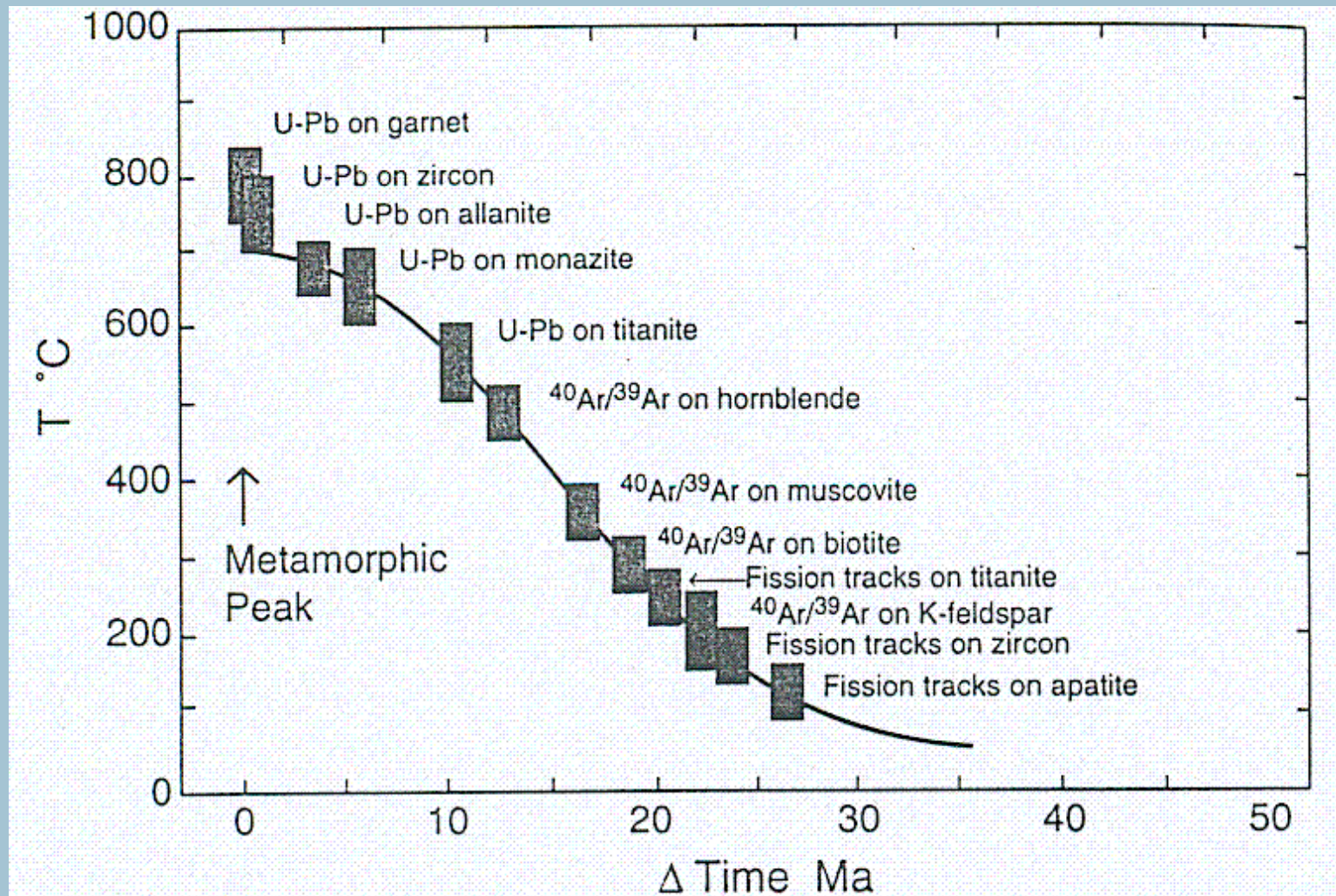
Elbait-varieta rubelit,  
Pakistán,

## 2. Cyklosilikáty – skupina turmalínu



elbait,  
Madagaskar

# Geochronologie silikátů a T-t historie hornin



**Figure 20-12.** A hypothetical temperature-time plot showing the array of different thermochronometers that may be used to constrain the T-t history of an area.