

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Geologie
NGEOL



Ing., Bc. Jan Soumar

Krystalochemie granátů pyralspitové skupiny

Crystal chemistry of pyralspite garnets

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Roman Skála, Ph.D.

Praha, 2011

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 23.8.2011

Podpis:

ABSTRAKT

České granáty jsou již mnoho let využívány jako oblíbený šperkový kámen. Zájem o ně neutuchá, ale jejich zásoby na tradičních nalezištích se začínají zmenšovat. Je tedy zájem pokusit se najít alternativní zdroj granátové suroviny. Jako potenciální zdroj je zvažováno ložisko Šavaryn Caram v Mongolsku. Pomocí elektronového mikroanalyzátoru, LA-ICP-MS, ICP-OES, Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy byly studovány vzorky pyropů z osmi českých lokalit ze dvou oblastí: Českého středohoří a Podkrkonoší a z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku. Na základě získaných výsledků se ukazuje, že granáty z ložiska Šavaryn Caram se natolik liší od českých granátů, že je ve šperkařské praxi nebude možné použít jako plnohodnotnou náhražku.

Na základě existujících a naměřených dat lze český granát definovat jako granát červené barvy s indexem lomu 1,747 (+/- 0,001) s dominantní pyropovou složkou a průměrným složením $\text{Py}_{78}\text{Alm}_{17}\text{Gr}_5$ a obsahem Cr_2O_3 nad 1 hm. %.

Získaná chemická data byla také zhodnocena z hlediska dvou klasifikačních schémat využívaných při určení zdrojových materiálů a případně v diamantové prospekci (Schulze 2003 a Grütter 2004). Po zařazení do klasifikací lze konstatovat, že české granáty v Českém středohoří i v Podkrkonoší pocházejí z lherzolitů a nelze očekávat, že by byly doprovázeny diamanty. Granáty z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku podle stejných klasifikací pocházejí z eklogitů a na rozdíl od českých granátů mohou být doprovázeny diamanty.

Klíčová slova: pyrop, granát, České středohoří, Podkrkonoší, EPMA, LA-ICP-MS, ICP-OES, prášková rentgenová analýza, Rietveldovo zpřesnění, Mössbauerova spektroskopie.

SUMMARY

Bohemian garnets have been known as a jewellery stone for many centuries. There is still a lot of interest in them, however, the reserves in traditional locations are getting smaller. That is why search for alternative source of similar garnets in gem quality started. Shavaryn Tsaram deposit in Mongolia is considered as one of the potential sources.

Pyrope samples from eight Bohemian localities of two areas (České středohoří [The Central Bohemian Uplands] and Podkrkonoší [The Giant Mountains]) and from Shavaryn Tsaram deposit in Mongolia were analysed using electron microprobe, LA-ICP-MS, ICP-OES, Mössbauer spectroscopy and x-ray powder diffraction. The data were compared with the conclusion that the Mongolian garnets from Shavaryn Tsaram deposit are so different from the Bohemian ones that it will not be possible to use them as a gem material of similar qualities.

Bohemian garnet can be characterised as a red garnet with refraction index 1.747 (+/- 0.001) with dominant pyrope component of the average composition $\text{Py}_{78}\text{Alm}_{17}\text{Gr}_5$ and Cr_2O_3 content above 1 wt.%.

The data were also evaluated from two classification schemes point of view. The schemes by Schulze (2003) and Grütter (2004) are used in determining source materials and in diamond prospection. According to them source rocks of Bohemian garnets from both areas correspond to lherzolite and supposedly will not be accompanied by diamonds. On the other hand, Mongolian garnets from Shavaryn Tsaram deposit are derived from eclogites and can be accompanied by diamonds.

Key words: pyrope, garnet, České středohoří (The Central Bohemian Uplands), Podkrkonoší (The Giant Mountains), Shavaryn Tsaram, Mongolia, EPMA, LA-ICP-MS, ICP-OES, x-ray powder diffraction analysis, Rietveld refinement, Mössbauer spectroscopy.

OBSAH

1.	Úvod.....	1
2.	Přehled dosavadních výzkumů.....	2
2.1	Krystalová chemie granátů.....	2
2.2	Granáty v Českém středohoří.....	8
2.2.1	Naleziště granátů.....	8
2.2.2	Pyropy Českého středohoří.....	11
2.2.3	Současná těžba českých granátů.....	13
2.3	Granáty z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku.....	16
2.3.1	Lokalizace ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku.....	16
2.3.2	Geologie ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku.....	16
2.3.3	Pyropy z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku.....	18
2.4	Klasifikační schémata pro plášťové granáty.....	19
2.4.1	Klasifikační schéma podle Schulzeho (2003).....	19
2.4.2	Klasifikační schéma podle Grüttera (2004).....	25
3.	Metodika.....	26
3.1	Příprava vzorků.....	26
3.2	Elektronová mikroanalýza (EPMA).....	26
3.3	Mössbauerova spektroskopie.....	26
3.4	Rentgenová prášková difrakční analýza.....	27
3.5	Optická emisní spektroskopie ICP OES.....	27
3.6	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS).....	27
4.	Krystalochemie studovaných granátů.....	29
4.1	České granáty.....	29
4.1.1	Obsahy hlavních prvků.....	29
4.1.2	Obsahy vedlejších a stopových prvků.....	35
4.2	Granáty z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku.....	38
4.2.1	Makroskopický popis a fyzikální vlastnosti.....	38
4.2.2	Obsahy hlavních prvků.....	39
4.2.3	Stanovení poměru Fe ²⁺ a Fe ³⁺ Mössbauerovou spektroskopií.....	42
4.2.4	Obsahy vedlejších a stopových prvků.....	43
4.2.5	Struktura granátů.....	45
5.	Diskuze.....	46
5.1	České granáty v klasifikačním schématu pro plášťové granáty.....	46

5.2	Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku v klasifikačním schématu pro plášťové granáty..	49
6.	Závěr.....	52
7.	Literatura	53

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.	Granát z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku. Foto R. Hanus.....	1
Obr. 2.	Struktura granátu. Černá kolečka – Si, bílá kolečka – O, šedá kolečka – kation (Burzo 2004).....	2
Obr. 3.	Typické krystalové tvary granátu, d {110}, n {211}, s {321} (podle Niggliho 1927; Slavíka, Nováka a Kokty 1972).....	3
Obr. 4.	Proměnlivost habitu granátu v závislosti na zastoupení kationtů (Deer et al. 1997).....	3
Obr. 5.	Vztah hustoty a indexu lomu granátů pyralspitové série (Bouška 1997).....	5
Obr. 6.	Vztah mezi barvou pyropu, indexem lomu a obsahem Cr ₂ O ₃ (Bouška 1997).....	6
Obr. 7.	Místa těžby pyroponosné suroviny. 1 Podsedice-Dřemčice, 2 Vestřev, 3 Linhorka-Staré, 4 Třebívlice (upraveno podle Starého 2005).....	8
Obr. 8.	Schematický náčrt geologické situace oblasti České Středohoří. Upraveno podle Ulrycha et al. (2002). 1. Trachyt./ fonolit. intruze, 2. Trachybazalt. intruze, 3. Svrchní formace, 4. Spodní formace (intruze), 5. Spodní formace (vulkanoklastika) (Kallistová 2010).....	10
Obr. 9.	Schematický řez znázorňující redepozici pyropů odvozených primárně z granátového lherzolitu a peridotitu v mělké korové pozici. Geologická situace nakreslena na základě vrtných dat (Kopecký a Sattran 1966). Cesty pyropů (červené tečky) znázorněny šipkami jsou pouze schematické, na základě informací z větší oblasti (Seifert a Vrána 2005).....	12
Obr. 10.	Mapa pyropových štěrků v okolí obcí Měrunice, Třebívlice a Podsedice: šikmo šrafované jsou dobyvatelné štěrky, vodorovně nedobyvatelné, šipkami vyznačen přínos materiálu (upraveno podle Bouška a Kouřimského 1976 a Seiferta a Vrány 2005).....	14
Obr. 11.	Současná těžba granátů u obce Podsedice (Seifert a Vrána 2005).....	15
Obr. 12.	Mapa Mongolska s vyznačením polohy ložiska (upraveno podle http://www.tiararesort.com/location.htm , 14.8.2011).....	16
Obr. 13.	Celkový pohled na ložisko od severu. Foto autor.....	17
Obr. 14.	Rozlišení mezi granáty odvozenými z pláště a granáty korovými na základě poměrů Mg/(Mg+Fe) a Ca/(Ca+Mg) (Schulze 2003).....	20
Obr. 15.	Rozdíly v obsahu Cr ₂ O ₃ a poměru Mg/(Mg+Fe) v granátech z peridotitů a eklogitů. Hranici tvoří obsah Cr ₂ O ₃ ve výši 1 hmotnostního % (Schulze 2003).....	21
Obr. 16.	Poměry Mg/(Mg+Ca+Fe) a Ca/(Mg+Ca+Fe) pro detailní rozdělení eklogitových granátů (Schulze 2003).....	22
Obr. 17.	Variabilita obsahu titanu a chromu v granátech z megakrystů chudých na chrom a granáty z peridotitů (Schulze 2003).....	23
Obr. 18.	Graf zobrazující obsah vápníku a chromu v granátech z lherzolitů a harzburgitů (Schulze 2003).....	24

Obr. 19.	Grütterova klasifikace v diagramu CaO-Cr ₂ O ₃ . Pole G1 ve skutečnosti nepřekrývá ostatní pole, protože v něm se vyskytují granáty se zvýšeným obsahem TiO ₂ . Pyroxenitové kategorie jsou zvýrazněny tmavší barvou. Pole G5 a G9 jsou navíc odděleny hodnotou „MGNUM“ >0,7. Kategorie G0 odpovídá nízkým hodnotám CaO a Cr ₂ O ₃ (Grütter 2004).....	25
Obr. 20.	České granáty podle oblastí původu vzorků v ternárním diagramu pyrop-almandin-grosulár.....	34
Obr. 21.	Obsahy prvků REE v pyropech z Českého středohoří - Měrunic a Podkrkonoší - Vestřevi. Normalizováno na C1 chondrit podle McDonougha a Suna (1995). Jednotlivé linie představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.....	37
Obr. 22.	Granáty z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku v ternárním diagramu pyrop-almandin-grosulár.....	40
Obr. 23.	Granát z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku. Obrázek ve zpětně odražených elektronech s vyznačenými body analýz.....	41
Obr. 24.	Záznam Mössbauerova spektra granátu z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku. Výrazný dublet představuje Fe ²⁺ v dodekaedrické pozici, méně výrazný pík reprezentuje Fe ³⁺ v oktaedrické pozici.....	42
Obr. 25.	Obsahy prvků REE v pyropu z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku. Normalizováno na C1 chondrit podle McDonougha a Suna (1995). Jednotlivé linie představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.....	44
Obr. 26.	Výsledek Rietveldova strukturního zpřesnění granátu z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku.....	45
Obr. 27.	Pozice českých granátů v rozlišovacím diagramu plášť/kůra podle Schulzeho klasifikace. Symboly Fe, Mg a Ca představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).....	46
Obr. 28.	České granáty. Pozice v rozlišovacím diagramu pro peridotitové a eklogitové granáty podle Schulzeho klasifikace. Jednotky na vertikální ose jsou v hmotnostních procentech. Symboly Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).....	46
Obr. 29.	České granáty. Pozice v rozlišovacím diagramu pro granáty z megakrystů a peridotitové granáty podle Schulzeho klasifikace. Jednotky na osách jsou v hmotnostních procentech (podle Schulzeho 2003).....	47
Obr. 30.	České granáty. Pozice v rozlišovacím diagramu pro granáty z harzburgitů, lherzolitů nebo wehrlitů podle Schulzeho klasifikace. Jednotky na osách jsou v hmotnostních procentech (podle Schulzeho 2003).....	47
Obr. 31.	České granáty. Pozice v rozlišovacím diagramu podle Grüttera. Jednotky na osách jsou v hmotnostních procentech (podle Grüttera 2004).....	48
Obr. 32.	Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku. Pozice v rozlišovacím diagramu plášť/kůra podle Schulzeho klasifikace. Symboly Ca, Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).....	49

- Obr. 33. Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku. Pozice v rozlišovacím diagramu pro peridotitové a eklogitové granáty podle Schulzeho klasifikace. Jednotky na vertikální ose jsou v hmotnostních procentech. Symboly Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).....49
- Obr. 34. Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku. Pozice v $Mg/(Mg+Ca+Fe)$ a $Ca/(Mg+Ca+Fe)$ grafu pro detailní rozdělení eklogitových granátů podle Schulzeho klasifikace. Symboly Ca, Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).....50
- Obr. 35. Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku. Pozice v grafu podle Grütterera. Jednotky na osách jsou v hmotnostních procentech (podle Grütterera 2004).....51

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.	Koncové členy minerálů skupiny granátu (podle Lococka 2008).....	5
Tab. 2.	Hustoty nejběžnějších koncových členů skupiny granátu (Hanus in press).....	6
Tab. 3.	Indexy lomu nejběžnějších koncových členů skupiny granátu (Hanus in press).....	7
Tab. 4.	Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter ⁵⁷ Fe v granátech (Černá et al. 2000).....	7
Tab. 5.	Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra Cr-pyropu z vrhu T7 Linhorka (Černá et al. 2000).....	12
Tab. 6.	Měřené prvky, standardy, detekční krystaly a jejich detekční limity.	28
Tab. 7.	Detekční limit pro měření LA-ICP-MS (v ppm) (upraveno podle Strnada et al. 2005).....	28
Tab. 8.	Lokality, z nichž byly analyzovány české granáty.....	29
Tab. 9.	Chemické analýzy českých granátů z Českého středohoří a Podkrkonoší (v hm.%). Vysoká směrodatná odchylka u TiO ₂ , MnO je způsobena jejich malým obsahem ve vzorku. U Cr ₂ O ₃ je vysoká směrodatná odchylka způsobena rozdíly v obsahu Cr ₂ O ₃ mezi jednotlivými zrny z dané lokality. V rámci zrn jsou rozdíly malé.....	29
Tab. 10.	Empirické vzorce analyzovaných českých granátů (v apfu).....	34
Tab. 11.	Obsahy vedlejších prvků v pyropech z Měrunic (ppm). Obsahy Cr byly příliš vysoké při stanovení na LA-ICP-MS. U hodnot pod detekčním limitem označeno „< hodnota detekčního limitu“. Jednotlivé sloupce představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.....	35
Tab. 12.	Obsahy vedlejších prvků v pyropech z Vestřevi. Obsahy Cr byly příliš vysoké při stanovení na LA-ICP-MS. U hodnot pod detekčním limitem označeno „< hodnota detekčního limitu“. Jednotlivé sloupce představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.....	36
Tab. 13.	Hodnoty indexu lomu světla granátu z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku (Klečka et al. 2009).....	38
Tab. 14.	Chemická analýza granátů z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku (v hm. %) Vysoká směrodatná odchylka u TiO ₂ MnO způsobena malým obsahem ve vzorku.....	39
Tab. 15.	Interpretace výsledků Mössbauerovy spektroskopie.....	42
Tab. 16.	Obsahy vedlejších a stopových prvků (v ppm) v pyropu z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku. Měřeno na LA-ICP-MS. U hodnot pod detekčním limitem označeno „< hodnota detekčního limitu“. Jednotlivé sloupce představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.....	43
Tab. 17.	Mřížkový parametr a (Å) koncových členů systému Pyrop-almandin-grosulár (podle Nobese et al. 2000).....	45
Tab. 18.	Strukturní data granátu ze Šavaryn Caram v Mongolsku.....	45

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval RNDr. Romanu Skálovi, Ph.D. za vedení diplomové práce a za jeho podporu, diskuze, rady a inspiraci při vypracování této diplomové práce a především za velkou trpělivost a obětavost.

Rád bych také poděkoval všem, kteří analyzovali vzorky, jmenovitě Ing. Anně Langrové, Mgr. Janu Rohovcovi, Ph.D., Mgr. Jakubu Plášilovi, Mgr. Ivě Jebavé, Mgr. Šárce Matouškové, RNDr. Danielu Nižňanskému, Ph.D. a Doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph.D.

Velký dík patří RNDr. Radku Hanusovi za mnoho užitečných rad, konzultací a podpory.

Dále bych rád poděkoval svým rodičům a přátelům za morální podporu při studiu a trpělivost.

Finanční podpora byla zajištěna z projektu FR-TI1/543 MPO ČR „Výzkum a využití pyroalmandinů jako nového zdroje přírodního materiálu s možností komplexního využití v průmyslu“.

1. ÚVOD

Diplomová práce na téma Krystalochemie granátů pyralspitové skupiny se věnuje komplexnímu studiu granátů, jejichž chemismus spadá mezi koncové členy řady pyrop-almandin. Analyzovány byly vzorky granátů z vybraných klasických českých nalezišť v Českém Středohoří a v Podkrkonoší a z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku.

Cílem práce je stanovit chemické složení granátů a upřesnit jejich strukturu pomocí rentgenové difrakce. Porovnáním fyzikálních, chemických a strukturních vlastností českých a mongolských granátů bude zvažena otázka, jestli lze mongolské granáty použít jako šperkový kámen, který by se svými vlastnostmi blížil známým českým granátům.

Pojem „český granát“ ovšem není přesně definován. Je tedy otázkou, jaké granáty mezi ně vlastně patří. Jsou to granáty z území Čech? Jsou to granáty s chemickým složením blízkým granátům z Čech tradičně nazývaným „český granát“? Nebo se jedná o granát podobných fyzikálních vlastností, jako je zejména barva? Jde snad o jakýkoli granát zpracovaný na území České republiky? Dalším z cílů této práce proto bude pokusit se o definici tohoto termínu.

Granáty se vyskytují v celé řadě geologických prostředí, v horninách plášťových i korových, metamorfovaných, magmatických a následně pochopitelně v sedimentárních rozsypech, z nichž jsou nejčastěji těženy. Různorodost původu se samozřejmě odráží ve složení granátů, dle něhož lze jejich původ stopovat, pokud se vyskytují v rozsypech či sedimentárních horninách odděleně od svých mateřských hornin. Určováním zdrojové horniny takových granátů se zabývali např. Schulze (2003) a Grütter (2004). Jejich klasifikační schémata jsou využívána při diamantové prospekci. Na základě těchto klasifikací bude diskutována otázka původu v této práci studovaných granátů, stanovení jejich zdrojové horniny a také potenciální diamantonosnost zdrojových hornin.

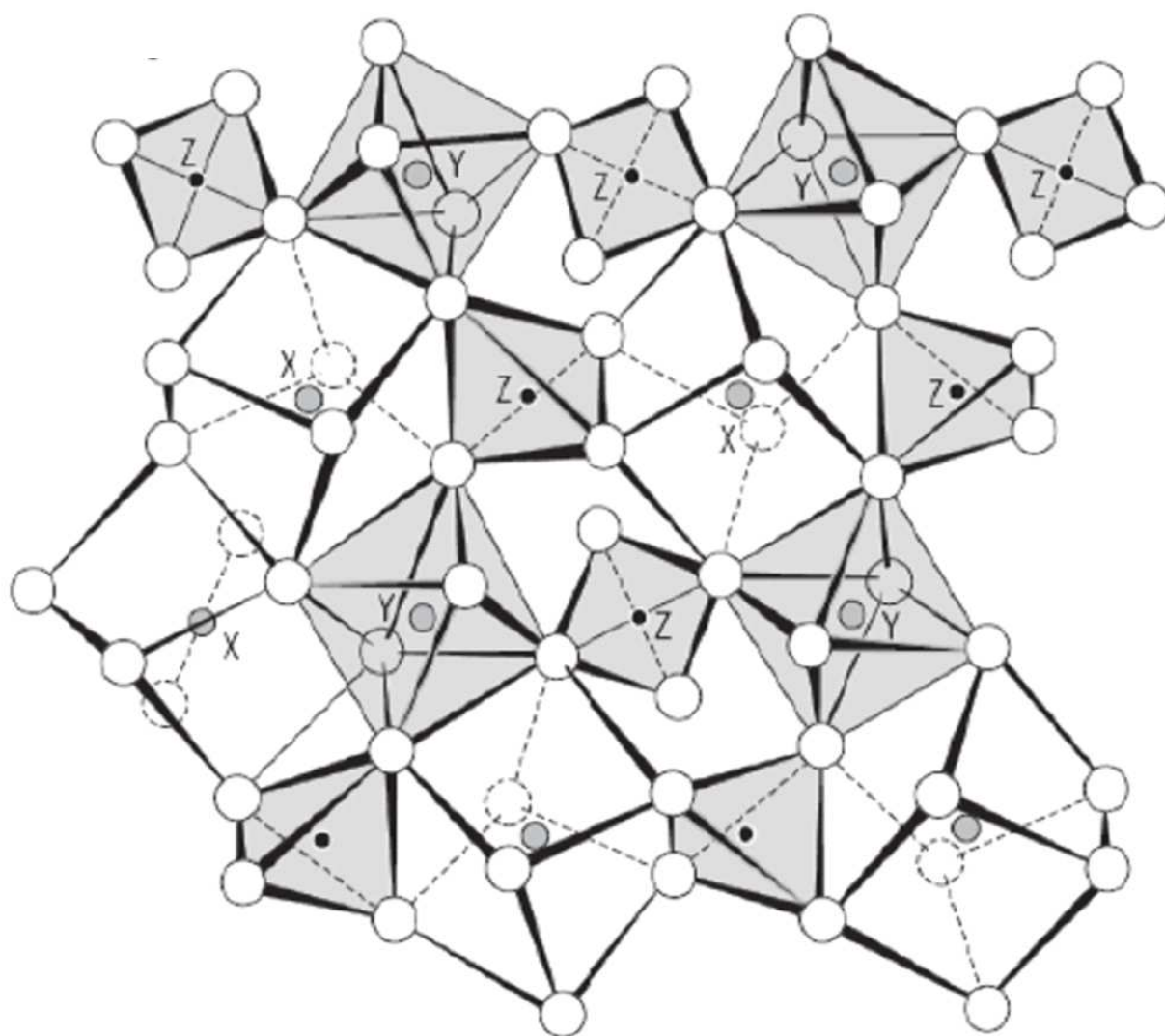


Obr. 1. Granát z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku. Foto R. Hanus.

2. PŘEHLED DOSAVADNÍCH VÝZKUMŮ

2.1 Krystalová chemie granátů

Granáty patří mezi nesilikáty, tedy silikáty s izolovanými tetraedry. Obecný vzorec granátů je $^{[8]}X^2+_3^{[6]}Y^3+_2(^{[4]}ZO_4)_3$. Pozice X má trojúhelníkově dodekaedrickou koordinaci, Y oktaedrickou a Z tetraedrickou. Struktura se skládá ze střídajících se tetraedrů ZO_4 a oktaedrů YO_6 , které sdílejí rohy a tvoří souvislou trojdimenzionální síť (viz obr. 2). Tetraedry ZO_4 (SiO_4) nesdílí navzájem žádné rohy a tato skutečnost tak řadí strukturu granátů mezi nesilikáty. Oktaedry YO_6 také spolu nesdílí vzájemně své rohy ani hrany na rozdíl od mnoha jiných silikátů. Ke sdílení hran naopak dochází u dodekaedrů XO_8 .

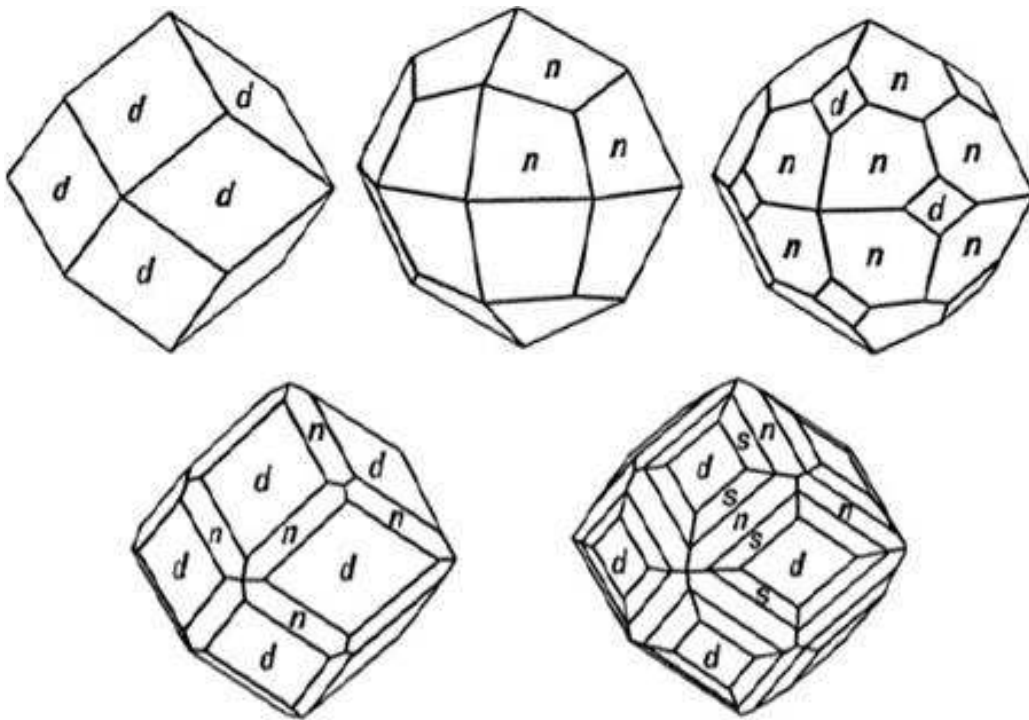


Obr. 2. Struktura granátu. Černá kolečka – Si, bílá kolečka – O, šedá kolečka – kation (Burzo 2004).

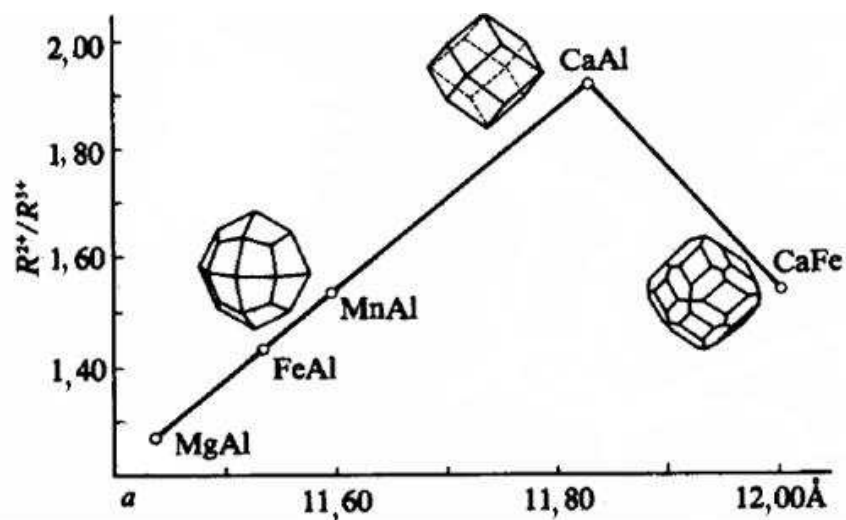
Jedná se o minerály krystalující v kubické prostorové grupě $Ia3d$. Mohou se však vyskytnout i granáty s nižší symetrií: tetragonální (henritermierit, majorit), rombické (člen izomorfní řady grosulár-andradit o složení $Gr_{80}An_{20}$) či dokonce triklinické ($Gr_{68}An_{32}$) (Burzo 2004).

Typickými krystalovými tvary, které na krystalech granátů nacházíme, jsou dvanáctistěn kosočtverečný, tedy rombododekaedr $\{110\}$ a čtyřiadvacetistěn deltoidový, nebo-li tetragontrioktaedr

{211}. Časté jsou také spojky těchto tvarů (viz obr. 3). Rombododekaedr je navíc u granátů natolik častým tvarem, že je běžně nazýván jako „granátotvar“. Mimo dvou zmíněných krystalových tvarů se vyskytují, byť vzácněji, ještě hexaoktaedr {321}, oktaedr {111}, hexaedr {100}, trigontrioktaedr {221}, {331} a {332}, tetragontrioktaedr {511}, {722}, {744} a další, hexaoktaedr {432}, {431}, {541}, {853} a další. Často se vyskytují rovněž srůsty a komplikované prorstlice podle {210}. Plochy rombododekaedru bývají někdy rýhované, a to zvláště v případě srostlic (Hanus in press). Proměnlivost habitu může odrážet chemické složení granátu (viz obr. 4).



Obr. 3. Typické krystalové tvary granátu, d {110}, n {211}, s {321} (podle Niggliho 1927; Slavíka, Nováka a Kokty 1972).



Obr. 4. Proměnlivost habitu granátu v závislosti na zastoupení kationtů (Deer et al. 1997).

V jednotlivých strukturních polohách v krystalové struktuře granátů může docházet k četným substitucím. Do pozice $^{[8]}\{X\}$ typicky vstupuje Ca, Fe^{2+} , Mg, Mn, Zn, Y, Na, Ti, do pozice $^{[6]}\{Y\}$ potom Al, Fe^{3+} , Cr, V, Mn^{3+} , Ti a do tetraedrické pozice Z vstupuje nejčastěji Si, ale ten může být nahrazen H^+ , Fe^{3+} , Al, Ti, P.

Substituční schémata pozorovaná v granátech zahrnují (Deer et al. 1997):

- $^{[8]}\text{Na}^+ + ^{[6]}\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow ^{[8]}\text{Ca}^{2+} + ^{[6]}\text{Fe}^{3+}$
- $^{[6]}\text{Ti}^{4+} + ^{[4]}\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow ^{[6]}\text{Fe}^{3+} + ^{[4]}\text{Si}^{4+}$
- $2^{[6]}\text{Ti}^{4+} + ^{[4]}\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2^{[6]}\text{Fe}^{3+} + ^{[4]}\text{Si}^{4+}$
- $^{[4]}\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow ^{[4]}\text{Si}^{4+}$
- $^{[6]}\text{Ti}^{3+} \leftrightarrow ^{[6]}\text{M}^{3+}$
- $^{[6]}\text{Ti}^{4+} + ^{[6]}\text{M}^{2+} \leftrightarrow 2^{[6]}\text{M}^{3+}$
- $^{[6]}\text{Ti}^{4+} + ^{[4]}\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow ^{[4]}\text{Si}^{4+} + ^{[6]}\text{M}^{3+}$
- $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$
- $(\text{Fe}^{3+}\text{O}_6)^{9-} \leftrightarrow (\text{Fe}^{2+}\text{O}_5\text{OH})^{9-}$

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

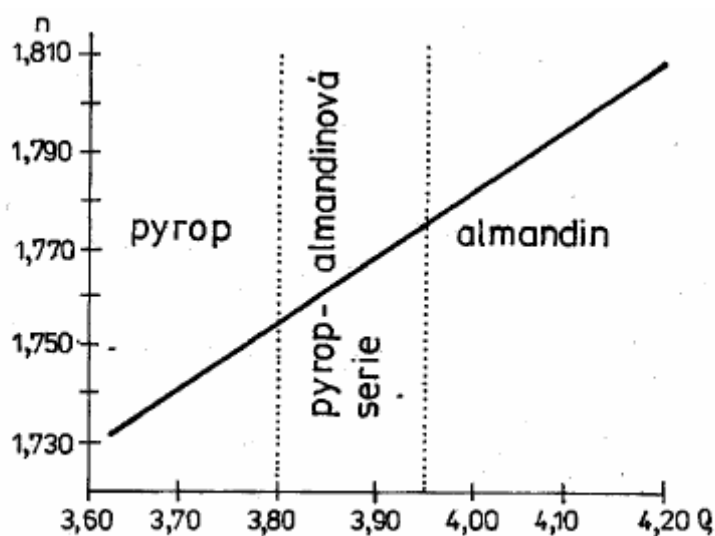
Substituce hlavních prvků společně s přítomností stopových prvků v granátech jsou dobrým vodítkem při určování jejich původu a studiu vývoje jejich zdrojové horniny. Griffin et al. (1999) například využívají obsahu chromu v granátu jako primárního indikátoru míry ochuzení zdrojové horniny. Korelace obsahu vápníku a chromu („lherzolitový trend“) studovaný v granátech z hornin s klinopyroxenem je primárně řízen poměrem chromu a hliníku v hostitelské hornině. Vápník pak vykazuje silnou negativní asociaci s hořčíkem. Roden a Shimizu (2000) zjistili, že typické granátové fenokrysty odvozené z mělkého, nízkoteplotního peridotitu jsou ochuzeny o lehké prvky vzácných zemí, mají relativně více yttria a méně zirkonia a titanu a jsou charakterizovány relativně nízkými poměry Zr/Y a vysokými poměry Al/Cr v souladu s lherzolitovým zdrojem. Naproti tomu granáty z výseteplotních granátových peridotitů mají tendenci mít nižší poměry Al/Cr a vyšší poměry Zr/Y indikující jejich původ z relativně fertilní horniny (Seifert a Vrána 2005).

Ve skupině granátů je definováno zhruba 25 koncových členů. Tradičně a zjednodušeně lze granáty členit do dvou skupin: pyralspity a ugrandity. Mezi ugrandity patří uvarovit ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$), grosulár ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) a andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$), tedy granáty vápenaté. Mezi pyralspity se řadí pyrop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), almandín ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) a spessartin ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), tedy granáty hlinité. Směsné granáty mezi koncovými členy pyropem a almandínem jsou předmětem této práce. Další koncové členy viz tab. 1.

Tab. 1. Koncové členy minerálů skupiny granátu (podle Lococka 2008).

koncový člen	X	Y	Z	koncový člen	X	Y	Z
almandin	Fe ²⁺ ₃	Al ₂	Si ₃	knorringit	Mg ₃	Cr ₂	Si ₃
andradit	Ca ₃	Fe ³⁺ ₂	Si ₃	majorit	Mg ₃	MgSi	Si ₃
bitikleit-(SnAl)	Ca ₃	SbSn	Al	morimotoit	Ca ₃	TiFe ²⁺	Si ₃
bitikleit-(ZrFe)	Ca ₃	SbZr	Fe ³⁺	morimotoit-Fe	Fe ²⁺ ₃	TiFe ²⁺	Si ₃
blythit	Mn ²⁺ ₃	Mn ³⁺ ₂	Si ₃	morimotoit-Mg	Ca ₃	TiMg	Si ₃
calderit	Mn ²⁺ ₃	Fe ³⁺ ₂	Si ₃	„NaTi granát“	Na ₂ Ca	Ti ₂	Si ₃
elbrusit-(Zr)	Ca ₃	U ⁶⁺ Zr	Fe ³⁺ ₂ Fe ²⁺	pyrop	Mg ₃	Al ₂	Si ₃
eringait	Ca ₃	Sc ₂	Si ₃	schorlomit	Ca ₃	Ti ₂	SiFe ³⁺ ₂
goldmanit	Ca ₃	V ₂	Si ₃	schorlomit-Al	Ca ₃	Ti ₂	SiAl ₂
grosulár	Ca ₃	Al ₂	Si ₃	skiagit	Fe ²⁺ ₃	Fe ³⁺ ₂	Si ₃
henritermierit	Ca ₃	Mn ³⁺ ₂	Si ₂ (H ₄)	spessartin	Mn ²⁺ ₃	Al ₂	Si ₃
katoit	Ca ₃	Al ₂	(H ₄) ₃	toturit	Ca ₃	Sn ₂	SiFe ³⁺ ₂
khoharit	Mg ₃	Fe ³⁺ ₂	Si ₃	uvarovit	Ca ₃	Cr ₂	Si ₃
kimzeyit	Ca ₃	Zr ₂	SiAl ₂	yamatoit	Mn ²⁺ ₃	V ₂	Si ₃
kerimasit	Ca ₃	Zr ₂	SiFe ³⁺ ₂				

Tvrdość granátů podle Mohse se pohybuje v rozpětí 6,5 až 8,5, hustota mezi 3,4 a 4,6 g/cm³ v závislosti na chemickém složení (viz obr. 5). Hustoty pro nejběžnější koncové členy uvádí tab. 2.

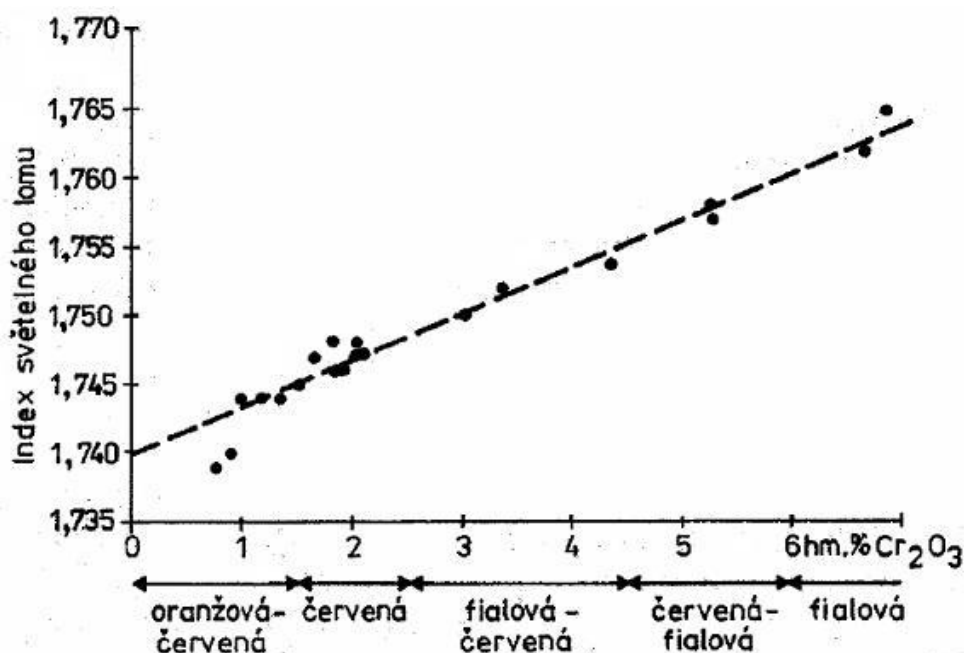


Obr. 5. Vztah hustoty a indexu lomu granátů pyrospitové série (Bouška 1997).

Tab. 2. Hustoty nejběžnějších koncových členů skupiny granátu (Hanus in press).

koncový člen	hustota
almandin	4,05 ($\pm 0,12$)
pyrop	3,78 (+0,09 -0,16)
andradit	3,84 ($\pm 0,03$)
spessartin	4,15 ($\pm 0,03$)
grosulár	3,32 až 3,36 (červenavý neprůhledný); 3,61 (+0,12 -0,04) (zelený)
uvarovit	3,41 až 3,52

Granáty jako skupina minerálů vykazují jednu z nejširších palet barev postrádající jen výrazně modrou (v roce 2010 byly nalezeny modro-zelené pyrop-spessartiny na lokalitě Mtukula v Tanzanii a na lokalitě Bekiki na Madagaskaru (Hanus ústní sdělení 2011)). Chemicky čisté koncové členy jsou číré (až na výjimky např. uvarovit) a v přírodě se vyskytují jen vzácně. Barvu většinou způsobují různé typy příměsí (jednou z výjimek je např. uvarovit). Barevnou proměnlivost pyropu v závislosti na obsahu Cr_2O_3 ukazuje obr. 6. Jsou téměř vždy UV inertní, jednou z výjimek jsou některé tsavority (Hanus in press).



Obr. 6. Vztah mezi barvou pyropu, indexem lomu a obsahem Cr_2O_3 (Bouška 1997).

Index lomu granátů je poměrně vysoký (viz tab. 3). Protože se jedná o minerály opticky izotropní, neměly by granáty vykazovat žádný dvojlom. Výjimečně je však anomální dvojlom pozorován, především u granátů s vysokým obsahem Ca, Al nebo Fe. Ze stejných důvodů jako dvojlom, schází u granátů pleochroismus. Barvoměna, nebo-li alexandritový efekt byl zaznamenán u granátů ležících svým složením na spojnici pyrop-spessartin, které pocházejí z Tanzanie, Madagaskaru a Srí Lanky. Granáty se na rozdíl od jiných drahých kamenů nedají pro šperkařské účely pravděpodobně jakkoliv

upravovat – kromě dýmantoidu (andradit), u kterého se zahříváním může zlepšit čistota barvy (ubývá žlutohnědý odstín) (Hanus in press).

Tab. 3. Indexy lomu nejběžnějších koncových členů skupiny granátu (Hanus in press).

koncový člen	index lomu
almandin	1,790 (+0,030 -0,020)
pyrop	1,746 (+0,010 -0,026)
andradit	1,875 (\pm 0,020)
spessartin	1,810 (+0,010 -0,020)
grosulár	1,700 až 1,712 (červený neprůhledný); 1,734 (+0,025 -0,002) (zelený)
uvarovit	1,87

Lesk granátů je skelný až smolný, zrna jsou průhledná až poloprůhledná, někdy i opakní. Vryp je bílý. Štěpnost nemají žádnou.

Granáty často obsahují velkou škálu nejrůznějších typů inkluzí (např. amfibol, spinel, zirkon, rutil a další), které odrážejí vývoj v průběhu krystalizace, případně následných procesů.

Jsou s výjimkou HF v běžných anorganických kyselinách nerozpustné.

Oxidační stupeň železa a jeho pozice ve struktuře mohou být určeny za využití Mössbauerovy spektroskopie. Černá et al. (2000) uvádějí tabulku hyperjemných parametrů Mössbauerových spekter ^{57}Fe granátů (izomerní posun vůči kovovému železu) (viz tab. 4).

Tab. 4. Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter ^{57}Fe v granátech (Černá et al. 2000).

oxidační stupeň	pozice	teplota (K)	izomerní posun (IS) (mm/s)	kvadrupólové štěpení (QS) (mm/s)
Fe^{2+}	24c (dodek.)	298	1,20 – 1,39	3,47 – 3,7
		77	1,33 – 1,44	3,55 – 3,73
Fe^{2+}	24d (tetr.)	298	0,68 – 0,79	1,53 – 1,99
		77	0,63	1,62
Fe^{3+}	16a (okt.)	298	0,35 – 0,45	0,29 – 0,75
		77	0,42 – 0,52	0,26 – 0,64
Fe^{3+}	24d (tetr.)	298	0,04 – 0,20	1,05 – 1,28
		77	0,14 – 0,29	1,05 – 1,15

2.2 Granáty v Českém středohoří

2.2.1 Naleziště granátů

Lokality současné těžby českých granátů se nacházejí v Českém středohoří a Podkrkonoší, jak ukazuje obr. 7.



Obr. 7. Místa těžby pyroponosné suroviny. 1 Podsedice-Dřemčice, 2 Vestřev, 3 Linhorka-Staré, 4 Třebívlice (upraveno podle Starého 2005).

V raném období kenozoika se na varisky konsolidované evropské desce začaly projevovat následky alpínské orogeneze. Jedním z nejvýraznějších projevů bylo vytvoření rozsáhlého riftového systému v západní a centrální Evropě. V Českém masivu tak vznikl systém příkopových propadlin a zlomových pásem (tzv. „saxonských“), představovaných hlavně oherským riftem SV-JZ směru v SZ části Českého masivu. Podél tohoto riftu pronikala magmata ze svrchního pláště vzhůru k povrchu, a vznikly tak dvě vulkanické oblasti, České středohoří a Doupovské hory (Ulrych et al. 2002; Chlupáč 2002), na křížení této tektonické struktury s labskou tektono-vulkanickou zónou a Jáchymovským zlomem (Kopecký 1978; 1986).

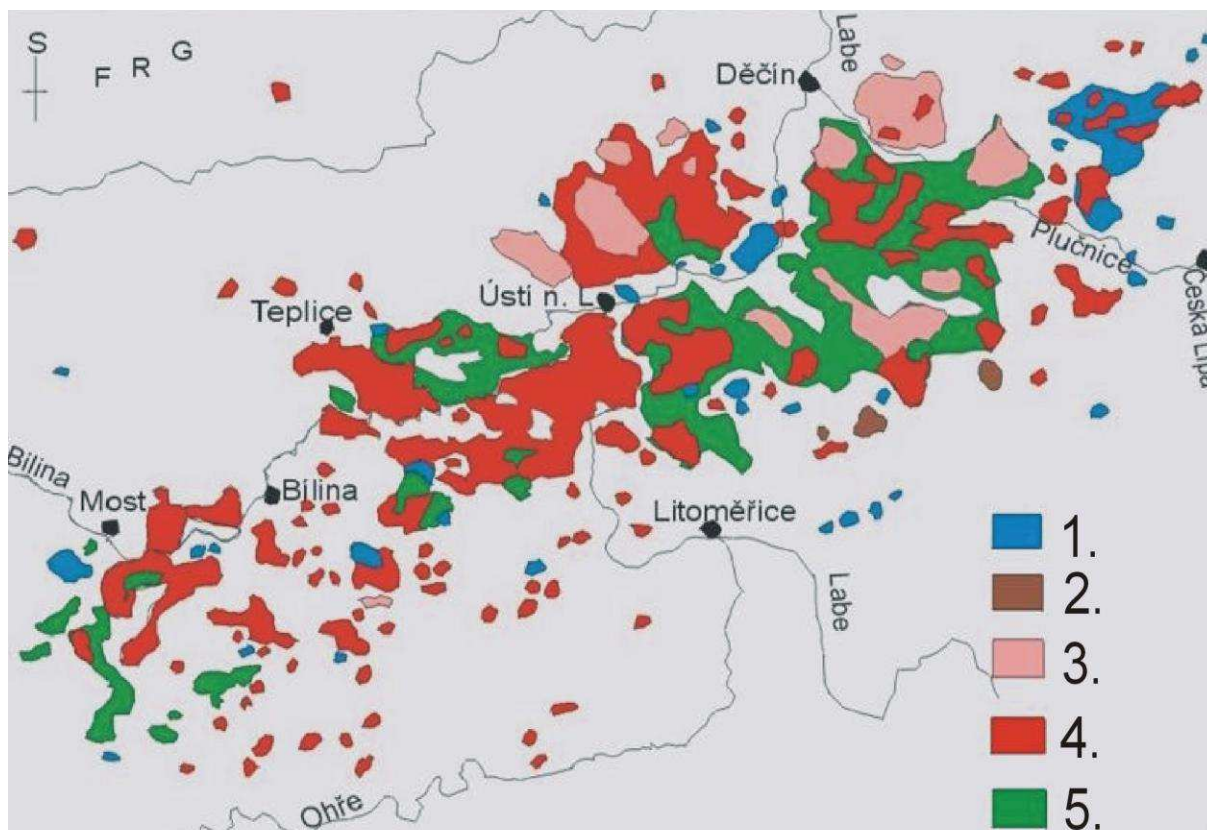
České středohoří lze popsat jako plochou hornatinu až členitou vrchovinu o celkové rozloze 1265 km². Tento vulkanický komplex leží na styku dvou geologických jednotek, jimiž jsou tepelsko-barrandienská oblast na JV a krušnohorská oblast na SZ (Shrbený 1968). České středohoří nezahrnuje jen vulkanický komplex samotný, ale také nejbližší vulkanické projevy izolované od sousedních částí české křídové pánve a Krušných hor (Ulrych et al. 1998; Ulrych et al. 2002). V podloží oblasti se nacházejí převážně granulity a serpentinizované peridotity doprovázené plutonickými horninami typu granodioritů, dioritů nebo syenitů a paleozoické sedimentární horniny reprezentované hlavně pískovci a slínovci svrchní křídly (Shrbený 1968). Mladý mezideskový vulkanismus začal ve svrchní křídě. Ulrych a Pivec (1997) dělí projevy vulkanismu do dvou hlavních fází: předriftové (79-49 Ma, campan až spodní eocén) a riftové (42-18 Ma; svrchní eocén-miocén). V první z fází pronikala ultrabazická magmata podél vnějších zlomů SV části oherského riftu a podél lužického zlomu (Chlupáč 2002). Druhé stádium (také označované jako hlavní vulkanická fáze) je charakterizováno vznikem velkých stratovulkánů s dominantní explozivní aktivitou. Hojná byla tvorba pyroklastického materiálu, který byl redeponován v říčním a jezerním prostředí, méně pak tefritických láv. Explozivní vulkanismus byl v této fázi doprovázen intruzemi bazaltického až trachybazaltického a trachytického až fonolitického složení (Ulrych et al. 1998). Chlupáč (2002) přidává ještě další dvě fáze. Mladší období riftogeneze spadající do období svrchního miocénu (9-5 Ma), v němž se vulkanická činnost soustřeďuje do blízkosti mladších poruch (např. krušnohorský a lužický zlom) s horninami jako nefelinický bazanit či olivinický nefelinit, a závěrečná fáze (pliocén-pleistocén) ultrabazického charakteru.

Na rozmístění jednotlivých typů hornin Českého středohoří existují dva možné pohledy. V plošném rozmístění jsou kyselejší členy soustředěny v jeho centrální části, bazičtější členy jsou pak v okrajové

části riftu nebo i mimo hlavní vulkanická centra (Chlupáč 2002). Ve vertikálním směru je možné horniny rozdělit do čtyř základních skupin (Cajz et al. 1998 a 1999; Ulrych et al. 1998):

- Spodní formace reprezentovaná bazalty bohatými olivínem a méně olivinickými nefelinity, které byly silně ovlivněny vodním prostředím. Svým složením odpovídají nediferenciovaným produktům svrchního pláště s vysokými obsahy Mg a nekompatibilních prvků (Cr, Ni, Co, Sc). Typická je pro ně porfyrická textura s mikrovyrostlicemi olivínu a augitu. Jemnozrnná základní hmota obsahuje pyroxen, Ti-magnetit, nefelin a místy i plagioklas. Spolu s nimi se zde vyskytují mocné polohy vulkanoklastik převážně hyaloklastického původu a časté jsou i vločky nevolkanických sedimentů jako jsou písky, vápence a organický materiál (uhelné sloje, diatomity). Produkty vulkanismu odpovídají první fázi riftového vývoje Českého středohoří. Stáří těchto hornin se odhaduje na 36-26 Ma.
- Svrchní formaci představují povrchové výlevy vysoce viskózních láv trachybazaltového typu s přechody do tefritů a bazaltických trachyandezitů doprovázené hojným pyroklastickým materiálem tvořícím tak těleso stratovulkánu. Zdrojové magma bylo diferencované a částečně kontaminované korovým materiálem. Gravitačními pohyby byla pyroklastika často redeponována do oblastí okolních jezer. Horniny mající nevýraznou porfyrickou texturu jsou chudé na olivín, obsahují vysoká množství Mg a nízká množství nekompatibilních prvků. Hrubě zrnitá základní hmota hornin obsahuje vyrostlice pyroxenu, Ti-magnetitu a plagioklasu. Tato formace vykazuje znaky hlavní fáze riftové geneze a její stáří je odhadováno na 31-25 Ma.
- Nejsvrchnější formace je tvořena samostatnými lávovými výlevy olivínem bohatých bazaltů na pyroklastika svrchní formace. Jejich složení odpovídá zdrojovému magmatu s nízkou diferenciací a minimální kontaminací korovým materiálem. Typické jsou pro ně vysoké obsahy Mg a nekompatibilních prvků. Stáří této formace se pohybuje okolo 25 Ma.
- Skupina pozdně miocenních olivínem bohatých bazanitových intruzí pronikala do uhlonosných pánevních sedimentů oherského riftu ve formě ložních a pravých žil. Tato formace se vyznačuje nejprimitivnějším složením vulkanických produktů a její stáří bylo stanoveno na 13-13,5 Ma (Kallistová 2010).

Litoměřický zlom probíhající ve směru severovýchod-jihozápad rozděluje oblast na severní blok tvořený rulou, migmatity a granulity s granátonosnými peridotity (lherzolity) a jižní blok vykazující znaky nižší metamorfózy tvořený břidlicemi a fylity. Severní blok patří k saxodurynské zóně variského orogenního pásu. Hojné lherzolity jsou tektonicky vmístěny do mělké podpovrchové pozice ve svrchní kůře přímo pod sedimenty platformního pokryvu. Hostitelské horniny českých granátů prodělaly během platformního vývoje intenzivní zvětrávání a denudaci. Granáty tak byly nejprve deponovány v permokarbonských sedimentech a posléze redeponovány v sedimentech svrchní křídly. Všechny tyto horizonty byly následně ovlivněny vulkanickou činností. Zmíněné redepoziční procesy tak vedly k nahromadění vysoce kvalitních a odolných granátů v pleistocenních říčních sedimentech, z nichž v současné době probíhá těžba (Seifert a Vrána 2005). Geologickou situaci schematicky znázorňuje obr. 8.



Obr. 8. Schematický náčrt geologické situace oblasti Českého středohoří. Upraveno podle Ulrycha et al. (2002).

1. Trachyt./ fonolit. intruze, 2. Trachybazalt. intruze, 3. Svrchní formace, 4. Spodní formace (intruze), 5. Spodní formace (vulkanoklastika) (Kallistová 2010).

Jak poznamenávají Seifert a Vrána (2005), mnohé dřívější práce (jako např. Ježek 1927; Kopecký et al. 1967) opomíjejí skutečnost, že xenolity granátového peridotitu v bazaltové brekcii Českého středohoří pocházejí z peridotitu v mělké pozici svrchní kůry (Kopecký a Sattran 1966). V důsledku této skutečnosti mohou tedy být bazaltové brekcie zcela nebo téměř zcela bez granátového peridotitu vneseného přímo z hlubší plášťové litosféry neogenní vulkanickou činností. Naopak hojně vyskyty pyropů nacházející se v Českém středohoří jako detritické minerály vázané na určité permokarbonské a svrchnokřídové sedimentární horizonty ukazují, že granáty mohou být na terciálním bazaltovém vulkanismu nezávislé - viz obr. 9 (Seifert a Vrána 2005).

Peridotity lze rozdělit do dvou základních typů: peridotit s hojnými červenooranžovými, tmavě červenými pyropy a peridotit s fialovými pyropy (Kopecký 1962; Fiala 1965; Seifert a Vrána 2005). Peridotit prvního typu je tvořen jemnozrnnou tmavě zelenou základní hmotou skládající se z olivínu, klinopyroxenu a amfibolu s pyropy o velikosti 2-4 mm s fenokrysty až do 2 cm, které jsou ale často rozpraskané. Druhý typ obsahuje zrna pyropu do velikosti 2 cm rozptýlená v základní hmotě tvořené olivínem s akcesorickým ortopyroxenem a klinopyroxenem (Fiala 1965; Seifert a Vrána 2005). Serpentinizovaný granátonosný peridotit se objevuje v izolovaných menších čočkovitých tělesech se skutečnou mocností do několika stovek metrů uzavřených ve felsitických granulitech přecházejících do rul a migmatitů (Kopecký a Sattran 1962, 1966; Seifert a Vrána 2005).

2.2.2 Pyropy Českého středohoří

Krystalizace pyropů v ultrabazických horninách Českého masivu byla zatím interpretována buď jako krystalizace z taveniny v podmínkách svrchního pláště nebo jako důsledek vysokotlakých reakcí spotřebovávajících spinel za situace, kdy tektonické procesy přinesou peridotitovou desku do kontaktu s chladnějšími horninami, např. granulity (viz diskuze v Medaris et al. 1990). Podle Seiferta a Vrány (2005) ani jeden z těchto scénářů nezahrnuje fázi krystalizace vodnatého amfibolu, který našli Seifert a Vrána jako inkluzi v granátech, předcházející krystalizaci pyropu. Výskyt pargasitického amfibolu možná indikuje fázi nízko až středně-teplotní metamorfni reakce v hostitelském peridotitu, který se předtím účastnil korových tektonických procesů.

Díky vysokoteplotní ekvilibraci pyropy z lherzolitů a příbuzných ultramafických hornin v Českém masivu obvykle postrádají zonálnost pouze s výjimkou úzkého lemu, který byl ovlivněn reakcemi s olivínem bohatou základní hmotou při dekompresi. Tyto reakční lemy však chybí u zrn detritických granátů, kde došlo k jejich obroušení. Je to pochopitelné, protože lemy na pyropech ovlivněné difúzí při zchlazování bývají pouze 50 μm silné (Medaris et al. 1990; Seifert a Vrána 2005).

Proměnlivost fyzikálních vlastností pyropu ukazují materiály z vrtů T-1 a T-7. U vzorků z vrtu T-1 z karbonských sedimentů jsou hodnoty indexu lomu 1,745 hustoty 3,704 g/cm^3 pro oranžovo-červené granáty, 1,747 a 3,710 g/cm^3 pro červené a 1,762 a 3,722 g/cm^3 pro fialové pyropy. U druhého z vrtů se index lomu u oranžovo-červených pyropů pohybuje v rozmezí 1,740-1,744 a hustota 3,688-3,704 g/cm^3 , u červených je pak index lomu 1,748 a hustota 3,718 g/cm^3 a u fialových zrn 1,765 resp. 3,720 g/cm^3 (Fiala a Kopecký 1964; Seifert a Vrána 2005). Kontinuální změna barvy pyropů od červené po fialovou ukazuje na těsnou závislost mezi obsahem Cr_2O_3 , barvou a indexem lomu (Kopecký 1965, Seifert a Vrána 2005). Světlé granáty doprovázející červené pyropy v pleistocenních sedimentech vykazují růžové a žluto-hnědé odstíny (Králková a Bauer 1960; Seifert a Vrána 2005). Průměr ze tří měření poskytl následující údaje: index lomu 1,789 a hustota 4,147 g/cm^3 u světle-růžových zrn a 1,773 a 4,149 g/cm^3 u nažloutlých pyropů. V granátech byly identifikovány následující inkluze: pargasitický amfibol, Fe-Ni sulfid a Cr-Al spinel s poměry $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,775$ a $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,318$. Tyto hodnoty odpovídají hodnotám typických spinelových inkluzí v pyropech granatických peridotitů (Medaris a Jelínek 2004; Seifert a Vrána 2005). Tyto poměry ukazují, že spinel zřejmě neodráží procesy zodpovědné za krystalizaci doprovodného pargasitu. Fe-Ni sulfid s poměrem Fe/Ni blízkým jedné (zřejmě pentlandit) tvoří malé shluky inkluzí přímo v granátu.

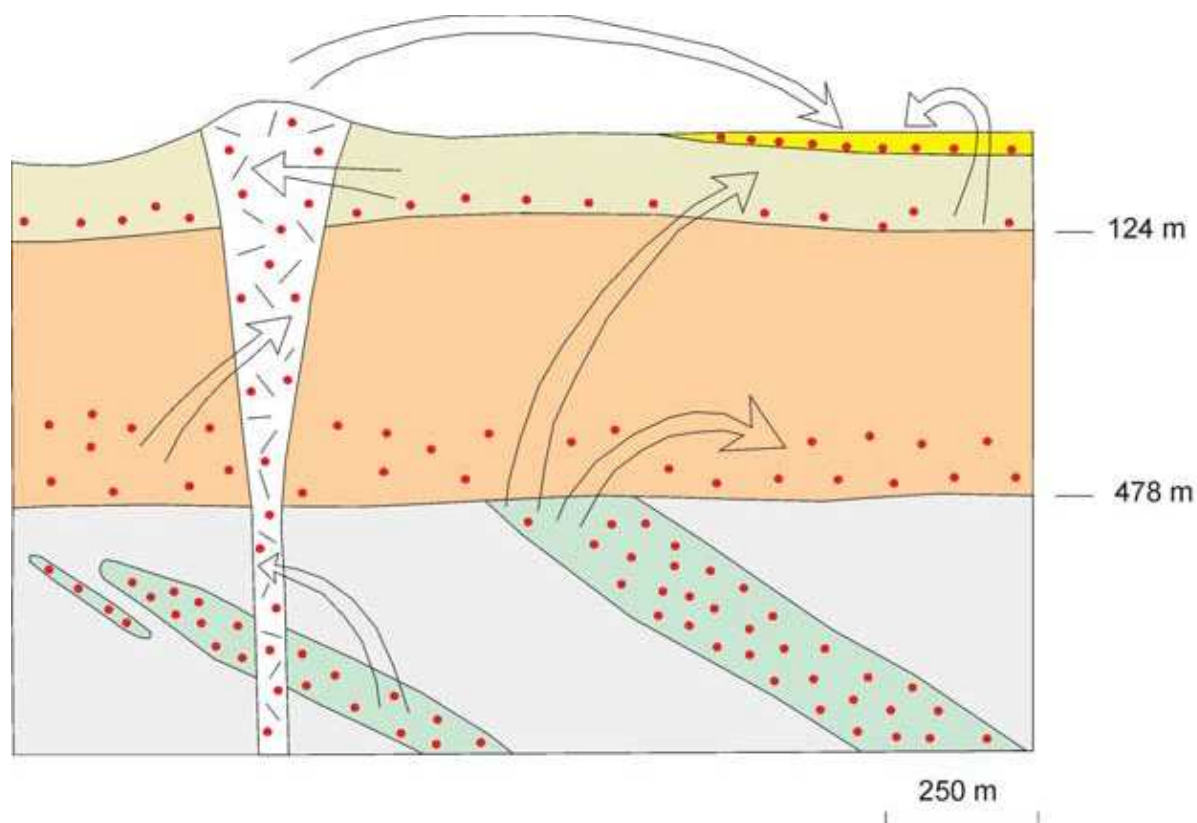
Studium zirkonových inkluzí v jednom z největších zrn pyropu z této lokality (12,3 x 8,6 mm, 2,64 g) provedli Bauer a Králková (1960). Zirkonové inkluze roztrídili do tří skupin podle habitu, což naznačuje komplikovaný vývoj zirkonu v mateřském peridotitu. Bauer (1960) popsal tři morfologické typy zirkonových inkluzí (zirkon dosahuje velikosti až do 0,57 mm).







Zatím nejrozsáhlejší soubor analytických dat ze 170 zrn granátů z karbonských sedimentů z oblasti Starého (poblíž Podsedic) a více než 50 krystalů pyropu z peridotitového xenolitu z diatrémy Linhoroka ukazuje na obsah chromu v rozmezí 1,1 až 8,6 hm. % Cr_2O_3 a 3,6 až 7,6 hm. % CaO (Chopin a Sobolev 1995; Seifert a Vrána 2005). Tato data ukazují výrazně širší rozmezí složení pyropu v oblasti variských granátonosných ultramafik v severních Čechách, než jaké je na ložisku Podsedice. Tato skutečnost je v souladu se známou variabilitou složení pyropů z podobných hornin v jiných částech variského pásu jako např. na západní Moravě (Medaris et al. 1990, 2003; Seifert a Vrána 2005). To také pravděpodobně naznačuje relativně omezený zdroj pyropů na ložisku Podsedice. Při zkoumání granátů z Podsedic nebyly objeveny žádné granáty eklogitového původu charakterizované zvýšeným podílem almandinové a grosulárové komponenty. To lze vysvětlit relativně malým podílem eklogitů v porovnání s peridotity (lherzolity) a zřejmě také menší odolností těchto granátů vůči chemickému zvětrávání v detritických akumulacích (Seifert a Vrána 2005).

Mössbauerovo spektrum u českých granátů měřili např. Černá et al. (2000). U Cr-pyropu z vrtu T7 Linhorka s empirickým vzorcem $(\text{Fe}_{0,45}\text{Mg}_{2,02}\text{Mn}_{0,02}\text{Ca}_{0,51})(\text{Al}_{1,48}\text{Fe}_{0,06}\text{Cr}_{0,49})(\text{Si}_{2,99}\text{Al}_{0,01})\text{O}_{12}$ naměřili následující hodnoty (tab. 5):

Tab. 5. Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra Cr-pyropu z vrtu T7 Linhorka (Černá et al. 2000).

Fe ²⁺ v pozici 24c				Fe ³⁺ v pozici 16a			Fe ³⁺ /celk. Fe
IS	QS	FWHM (l)	FWHM (h)	IS	QS	FWHM	poměr plochy
mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	
1,28	3,56	0,31	0,25	0,36	0,33	0,3	0,13



-  Říční sedimenty, pleistocén
-  Vulkanická brekcie, neogén
-  Pískovce, slín, svrchní křída
-  Slepence, pískovce, permokarbon
-  Lherzolit
-  Rula

Obr. 9. Schematický řez znázorňující redepozici pyropů odvozených primárně z granátového lherzolitu a peridotitu v mělké korové pozici. Geologická situace nakreslena na základě vrtných dat (Kopecký a Sattran 1966). Cesty pyropů (červené tečky) znázorněny šipkami jsou pouze schematické, na základě informací z větší oblasti (Seifert a Vrána 2005).

2.2.3 Současná těžba českých granátů

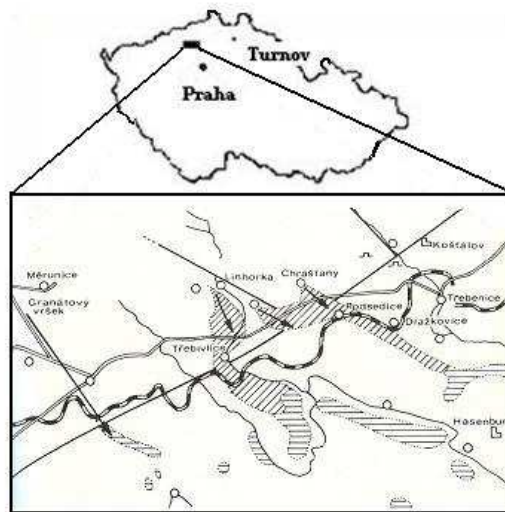
V českém masivu se nacházejí zatím pouze tři průmyslově využitelné typy ložisek pyropů. Nejvýznamnějšími ložisky jsou:

- Údolní nivy recentních toků (klasickým příkladem je ložisko Vestřev), primární zdroj není znám, sekundárním zdrojem jsou klastické horniny permokarbonu (Podkrkonoší, Kraskov v Železných horách, Ktová pod Troskami apod.)
- Staré splachy, svahoviny, eluvia a deluvia v morfoloicky členitém terénu stáří terciér-holocén (Podsedice, Třebívlice, Měřunice apod.)
- Primární výskyty v čedičových diatrémech, kde pyropy jsou vázané na xenolity pyroxenického lherzolitu, (např. Linhorka u Starého, Bota u Měřunic), serpentinizované hadce (Křemže, Malešov u Kutné Hory) apod. (Růžička 2011).

Kromě těchto průmyslových typů je v českém masivu zastoupena celá řada dalších genetických typů, avšak mnohé mají pouze mineralogický či hypotetický význam. Přehled uvádí Skrbek (1987). Patří mezi ně:

- Primární výskyty pyroponosných peridotitů krušnohorského krystalinika, eklogity a peridotity kutnohorského krystalinika a česká a moravské větve moldanubika. Primární výskyty byly téměř ve všech případech zpracovány v závěrečných zprávách.
- Ložiska pyropů v horninách permokarbonu vázané na arkóзовé pískovce a slepence. Stratigrafie výskytů není jednotná, souvisí pravděpodobně s postupnými denudačními procesy ve snosových oblastech.
- Koncentrace pyropů v bazálních souvrstvích křídly (cenomanu) v okolí Třebívlic. Jedná se o výskyt víceméně teoretický.
- Ložiska v eluviu terciérních vulkanitů (okolí Linhoroky, Bory u Měřunic).
- Ložiska v pleistocénních svahovinách. Lokality jsou vázány na České středohoří na okolí primárních výskytů.
- Výskyty v holocénních aluviích – v českém masivu je tento typ zcela nejrozšířenější. Zdrojovou oblastí může být jakýkoliv z výše uvedených zdrojů. Ačkoliv se předpokládá, že je tento typ nejrozšířenější, byla mu věnována v minulosti pouze omezená pozornost (Růžička 2011).

V současné době probíhá těžba na lokalitě Panské jámy v katastru obce Podsedice (viz obr. 10 a 11) na rozloze cca. 1,5 ha. Jílové sedimenty pocházející z období kvartérního interglaciálního zvětrávání oddělují dva produktivní šterkové horizonty. Svrchní horizont velmi proměnlivé mocnosti (15-20 cm) se nachází v hloubce 2-2,5 m. Spodní horizont se nachází v hloubce 5 m a je také velmi proměnlivé mocnosti od několika desítek centimetrů až do 1,5 m (průměrně 40 cm). Produktivní horizonty se od ostatních sedimentů liší svou tmavší barvou s bílými karbonátovými polohami. Granátonosné šterkové horizonty jsou překryty 3-5 m mocnou skrývkou tvořenou jemnozrnnými hnědožlutými jílovými sedimenty. Průměrný obsah granátů je 12,5 g/t. Při denní těžbě 210 tun se získá 2,6 kg granátů různé kvality (Seifert a Vrána 2005).



Obr. 10. Mapa pyropových štěrků v okolí obcí Měrunice, Třebívlice a Podsedice: šikmo šrafované jsou dobývateľné štěrky, vodorovně nedobývateľné, šipkami vyznačen přínos materiálu (upraveno podle Boušky a Kouřimského 1976; Seiferta a Vrány 2005).

Výskyty pyropů v Podkrkonoší tvoří 80 km dlouhý a 25 km široký pás v povodí Labe a Jizery mezi Dvorem Králové nad Labem a Mnichovým Hradištěm. Pyropy se na ložisku Vestřev vyskytují v holocénních (mladokvartérních) aluviích, zdrojovou horninou granátů jsou okolní formace čisteckých pískovců vrchlabského souvrství. Primární ultrabazická hornina, předpokládaný zdroj zdejších granátů, v celé oblasti nebyla nalezena. Sedimenty nivy zde tvoří deskovité, mírně po proudu se svažující těleso o mocnosti 3,0-3,5 m. Aluviální sedimenty je možné rozčlenit na podložní (produktivní) a nadložní (skrývkový) komplex. Spodní část, jejíž mocnost se pohybuje od 0,5 do 2,5 m (průměrně 0,5 m), je tvořena jílovitými štěrky, které do nadloží přecházejí v hrubozrnné jílovité písky o mocnosti 0,1-0,5 m. Valouny štěrku jsou zde tvořeny ze dvou třetin horninami krkonošského krystalinika, zbylou část tvoří horniny permského stáří (hlavně prachovce a melafyry). (Pauliš 2000).

Širší okolí je tvořeno permokarbonskými sedimenty, jednotkou tzv. čisteckých pískovců. Na vznik tohoto souvrství měly zásadní vliv klimatické poměry na konci karbonu a v permu – aridní klima a peneplenizovaný povrch terénu. Veškeré uloženiny souvrství tvoří poměrně pravidelné sedimentační cykly, tj. střídání hrubých klastických přívalových uloženin typu polymiktních pískovců a slepenců s poměrně tenkými polohami jílovců. Pro celou sekvenci hornin je charakteristické červenohnědé zbarvení oxidickými fázemi železa. Zdroj materiálu klastických uloženin, tj. pevninský okraj nebo ostrov, není znám. Na základě štěrkové analýzy se předpokládá někde jižně, pravděpodobně pod sedimenty cenomanu. Zdrojem pyropů pro aluviální náplavy byly právě čistecké pískovce, které však samy o sobě již tvoří sekundární akumulaci granátů. Podle provedených výzkumů Skrbka (1987) je prokazatelné, že pyropy pocházejí z určitých hrubozrnných poloh v čisteckých slepencích. Již v minulosti se v okolí Zadní Ždírnice v lese nacházely pyropy zarostlé ve slepenci. Otevřenou otázkou zůstává, zda tato poloha je pouze jedna, nebo se ve vertikální sekvenci pravidelně opakuje a eroze neznámého zdroje tak nepravidelně sytila a obohacovala sedimenty permokarbonu granáty. Za zmínku stojí i jiný výskyt vzdálený mnoho desítek kilometrů na jih v Železných horách u Kraskova, kde se jedná rovněž o denudační relikty permokarbonu s výskytem pyropů. Vzhled a celkový charakter a doprovod těžkých minerálů je stejný jako v sedimentech v Podkrkonoší. Provedené vyhodnocení granátové suroviny ukazuje pravděpodobně na stejný primární zdroj pyropů (a další pravděpodobný výskyt je nedaleko Golčova Jeníkova u Podmok). Tento výskyt však nebyl podroben bližšímu zkoumání (Růžička 2011).

Od počátku devadesátých let dvacátého století probíhala až do loňského roku také těžba malého rozsahu na lokalitě Vestřev u Hostinného v Podkrkonoší (50 km východně od Turnova) o objemu 60 tun denně a výnosem průměrně 65 až 110 g/t (Řídkošil et al. 1997). Těžba probíhala z kvartérních

aluviálních štěrků. Zdrojem pyropů jsou zde karbonské pískovce, z nichž granáty vyvětrávají. Ty jsou zde doprovázeny zajímavou škálou minerálů - zlatem, amalgamem zlata, vzácnou „samorodnou“ platinou a iridosminem (přirozená slitina osmia, iridia, ruthenia a železa) (Řídkošil et al. 1997). V současné době se uvažuje o obnovení těžby v roce 2012 (Hanus ústní sdělení 2011).

Další výskyty pyropů v aluviálních sedimentech, i když ne třeba ekonomického významu, jsou známy např. na lokalitách poblíž Kolína, Jičína, v jižních Čechách v okolí Křemže a na jižní Moravě u Sklenné. Tento fakt potvrzuje, že mohou existovat i další zdroje tohoto materiálu (Seifert a Vrána 2005).



Obr. 11. Současná těžba granátů u obce Podsedice (Seifert a Vrána 2005).

2.3 Granáty z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku

2.3.1 Lokalizace ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku

Ložisko Šavaryn Caram v Mongolsku se nachází v pohoří Changai 650 km západně od Ulánbátaru v Mongolsku, 17 km severovýchodně od města Tariat (48°00'25'' s.š., 99°59'00'' v.d.). Oblast má typický horský reliéf s nadmořskou výškou 2000-3000 m s nejvyššími vrcholky dosahujícími až 4000 m. Území je protkáno horskými a říčními údolími o šířce do několika km. Údolí jsou často vyplněna mladými výlevnými bazalty. Celá oblast má charakter horské tundry s permafrostem s typicky kontinentálním podnebím s teplotami v širokém rozmezí +29 až -45°C, průměrně -2 až -4°C (Ulrych a Ševčík 1986).

Ložisko samotné se nachází v mezihorském údolí v nadmořské výšce 2450 m.n.m. Permafrost zde rozmrzá do hloubky kolem 2 m (jak bylo potvrzeno při odběru technologického vzorku), na severních svazích jen 1 m (Ulrych a Ševčík 1986).

2.3.2 Geologie ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku

Oblast ložiska patří k depresi Terkhiin-Caaganumur ležící na rozhraní raně kaledonských a variských struktur. Nejstarší jednotky tvoří svrchně proterozoické krystalické břidlice, kvarcité a mramory. Mocnost jejich zvrásněného komplexu dosahuje 2000 m. Toto krystalinické podloží je překryto mocnou paleozoickou formací vyvinutou ve dvou faciích terigenních sedimentů a vulkanitů. Nachází se zde také hluboce založený tariatský zlom. Velkou oblast představuje souvrství dzagin tvořené pískovci, břidlicemi a slepenci. Vulkanický komplex je tvořen ryolity, andezity a méně častými dacity a pyroklastiky (Ulrych a Ševčík 1986).

Raně paleozoický horninový komplex je překryt devonskými terigenními sedimenty a vulkanity tariatského souvrství. Spodní vulkano-sedimentární sekvence dosahuje mocností 750 m. Svrchní pískovce a kvarcité mají mocnost až 1000 m. Tyto jednotky jsou často protknuty pliocenními a pleistocenními vulkanity s nevelkým množstvím pyroklastik. Starší vulkanity mají charakter subalkalických olivinických bazaltů a hawaiiitů, mladší pak alkalických olivinických bazaltů (leucitický tefrit-melanefelinit) (Petrov et al. 1984; Ulrych a Ševčík 1986). Lávné proudy jsou často mocné 2-5 m, výjimečně až 20-30 m v údolích. Tyto vulkanity souvisí s podpovrchovými přírodními drahami, občas se skutečnými sopkami dnes již značně denudovanými (Ulrych a Ševčík 1986).

Kvartérní sedimenty jsou tvořeny mocnými říčními sedimenty.



Obr. 12. Mapa Mongolska s vyznačením polohy ložiska.

(Upraveno podle <http://www.tiararesort.com/location.htm>, 14.8.2011)

Údolí, v němž se nachází ložisko Šavaryn Caram, leží mezi horskými hřbety, z nichž jeden je tvořen devonskými kvarcity, druhý eruptivní brekcií leucitického tefritu ($\text{SiO}_2 = 47,39$ hm. %, $\text{Na}_2\text{O} = 5,99$ hm. %, $\text{K}_2\text{O} = 5,15$ hm. %) tmavě šedé barvy klasticko-porfyrické textury (Petrov et al. 1984; Ulrych a Ševčík 1986). Základní hmota je tvořena sklem a mikrolity olivínu, pyroxenů a plagioklasů. Brekcie také obsahuje četné megakrysty granátu, pyroxenu a částečně nataveného sanidinu. Běžnými akcesoriemi jsou monazit, zirkon a moissanit. Hojně jsou též xenolity Iherzolitu (olivín 80-100 obj. %, ortopyroxen 0-15 obj. % a klinopyroxen 0-5 obj. %) o velikosti až desítek cm a granátitu o velikosti několika cm, největší nalezený kus měl 10 cm v průměru a hmotnost 700 g (Ulrych a Ševčík 1986).

Nepříliš soudržná až zcela rozvolněná pyroklastika a brekcie z vulkanické trubky jsou denudována asi do jedné poloviny. Její denudační reliktů jsou obklopeny 17 m mocnou vrstvou koluviálních sedimentů obsahující převážně fragmenty eruptivní brekcie s hojnými inkluzemi a xenolity. Průzkumné vrty dosáhly kvůli malé soudržnosti brekcie hloubky pouze 20 m (Ulrych a Ševčík 1986).



Obr. 13. Celkový pohled na ložisko od severu. Foto autor.

2.3.3 Pyropy z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku

Pyropy z ložiska Šavaryn Caram byly zkoumány v rámci projektu Výzkum a využití pyroalmandinů jako nového zdroje přírodního materiálu s možností komplexního využití v průmyslu. Klečka et al. (2009) je charakterizují takto: zrna granátu z prvního zkoumaného souboru větších zrn zcela postrádají svůj přirozený povrch. Povrch je tvořen plochami nepodléhajícími žádnému krystalografickému zákonu. Zrna jsou navíc hluboce rozryta rýhami (trhlinami) a přítomny jsou i „díry“ kde chybí materiál. Tento fakt bude způsobovat nemalé problémy při dalším klenotnickém zpracování. Barva granátu je krvavě červená s jemným skořicovým odstínem. Hmotnost jednotlivých zrn se pohybuje mezi 4,1-15,6 g. Průměrná hmotnost je 6,2 g. Index lomu se pohybuje mezi 1,759 a 1,762. Zrna z druhého zkoumaného souboru menších zrn mají oproti velkým zrnům granátů z prvního souboru výrazně výhodnější tvar pro další klenotnické zpracování. Některá ze zrn mají část původního povrchu, jenž je pravděpodobně produktem magmatické koroze. Barva granátu je krvavě červená s jemným skořicovým odstínem. Hmotnost jednotlivých zrn se pohybuje mezi 0,3-1,5 g. Průměrná hmotnost je 0,9 g. Index lomu se také pohybuje v rozmezí 1,759 až 1,762. Na lokalitě Šavaryn Caram byl také zaznamenán výskyt fialově růžového částečně krystalově omezeného granátu – tento granát nebyl podroben testům, protože byl zaznamenán pouze v několika nahodilých zrnech a zcela neodpovídá barvou českému granátu (Klečka et al. 2009).

2.4 Klasifikační schémata pro plášťové granáty

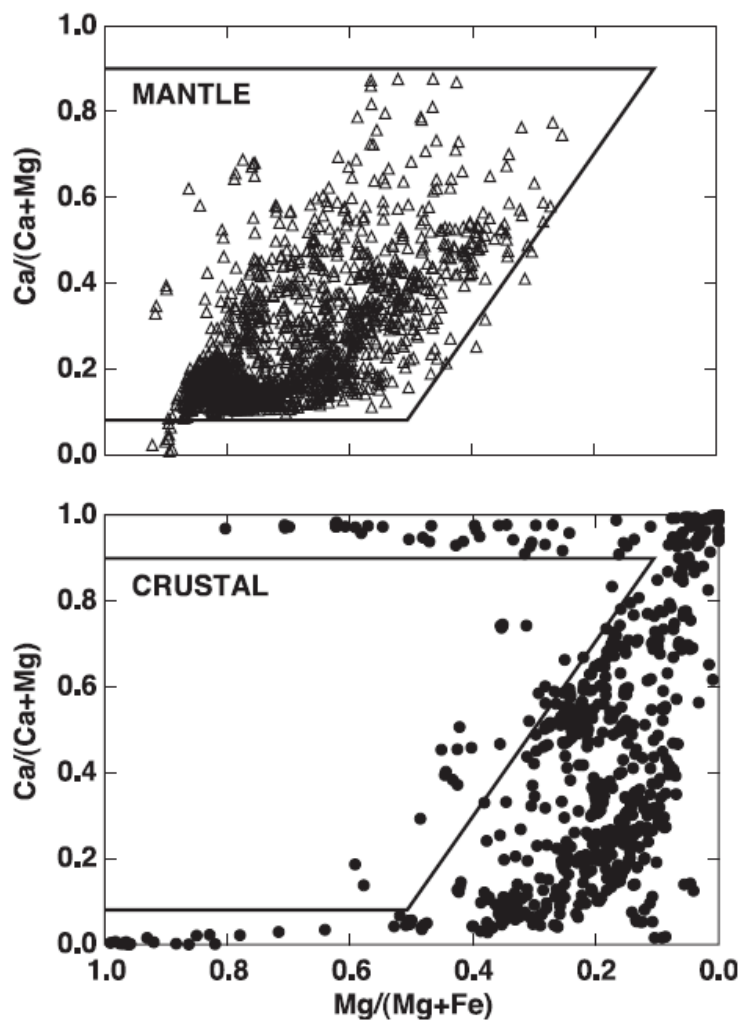
2.4.1 Klasifikační schéma podle Schulzeho (2003)

Znalost chemického složení detritických granátů lze využít při určování jejich zdrojové horniny. Jeden ze způsobů popisuje Schulze (2003) jako novou empirickou metodu vyvinutou pro klasifikaci z pláště odvozených granátů v kimberlitech na základě jednoduchých diagramů vycházejících z chemismu granátů. Na základě obsahu Mg, Fe, Ca, Cr, Ti a Na lze rozlišit granáty různých paragenezí. Klasifikace vychází z více než 2000 analýz granátů z ultramafických xenolitů v kimberlitech a více než 600 analýz granátonosných korových hornin. Ačkoli korové granáty jsou jen velmi vzácné jako fenokrysty v kimberlitech, v prvním kroku se tyto odlišují od populací plášťových. Následující kroky rozdělují plášťové granáty na eklogitové, peridotitové a na chrom chudé megakrysty. Peridotitové lze dále dělit do podskupin (lherzolitové, harzburgitové a wehrlitové) a eklogitové do podskupin (I a II, A, B, C a „grospydity“ - kyanitové eklogity s granáty s vysokými hodnotami vápníku $Ca/(Ca+Mg+Fe) > 0,50$ (Sobolev et al. 1968)). Dělení do podskupin A, B, C a podskupiny „grospydity“ se děje na základě poměrů $Mg/(Mg+Ca+Fe)$ a $Ca/(Mg+Ca+Fe)$. Rozdělení do podskupin I a II pak podle obsahu sodíku. Hraniční hodnotou je zde obsah Na_2O ve výši 0,07 hm. %, granáty ze skupiny I dosahují této hodnoty nebo vyšší, z podskupiny II pak nižší. Eklogitové granáty s vysokým obsahem sodíku ze skupiny I byly navrženy jako užitečný nástroj při diamantové prospekci, protože granáty ve většině diamantonosných eklogitů měly hodnoty sodíku nad hranicí 0,07 hm. %, byly tedy z této podskupiny (Schulze 2003).

Důležitým rysem této klasifikace je rozlišování mezi skupinami mimořádné geologické důležitosti (tedy peridotitové a eklogitové) a dále skutečnost, že vychází z rozsáhlé a dobře zdokumentované databáze xenolitů.

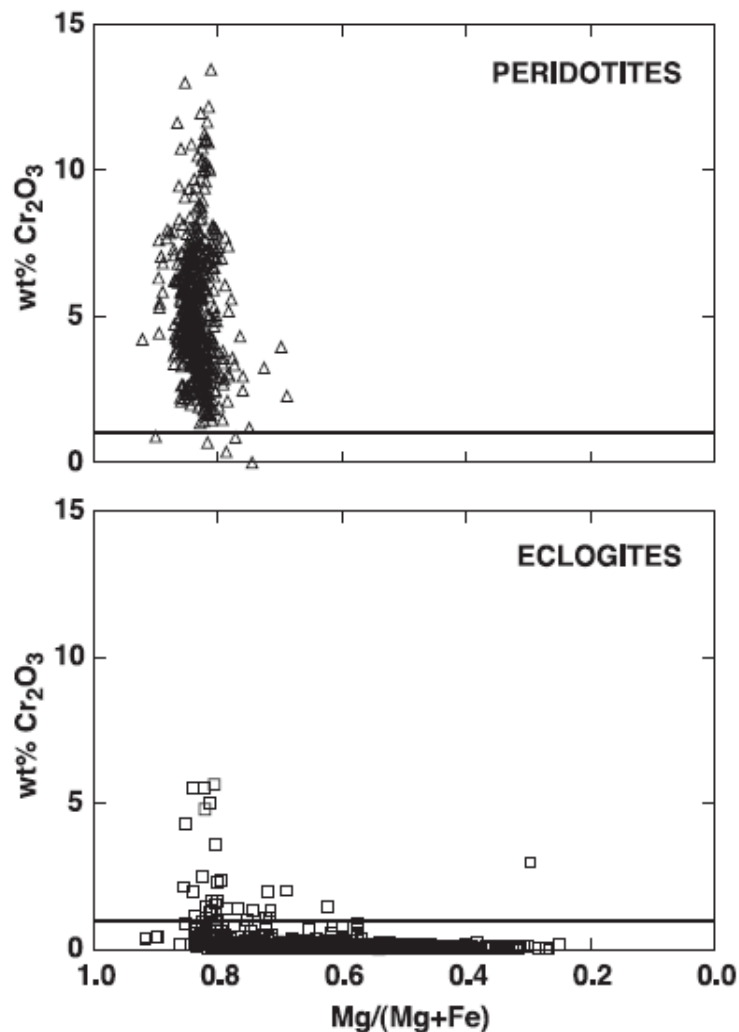
Obsahy výše zmiňovaných prvků lze v případě použití správně zvolených metodických postupů (Schulze 2003) s dostatečnou přesností stanovit pomocí elektronového mikroanalyzátoru. Jedinou výjimkou je obsah sodíku. Granáty z eklogitů se do skupin I a II zařazují právě podle obsahu Na_2O . Je třeba získat data s přesností zhruba 0,01 hm.%, což běžné měření na mikrosondě neumožňuje. Problematické jsou i další analytické metody. U ICP MS se lze těžko vypořádat s vysokým pozadím sodíku (Strnad ústní sdělení 2011), při analýze mokrou cestou je třeba dávat pozor na kontaminaci při použití taviv (Rohovec ústní sdělení 2011).

Podle grafu na obr. 14 z práce Schulzeho (2003) lze určit plášťový či korový původ granátů. Na základě poměrů $Mg/(Mg+Fe)$ a $Ca/(Ca+Mg)$ vynesných do grafu spadají plášťové a korové granáty do poměrně ostře ohraničených polí.



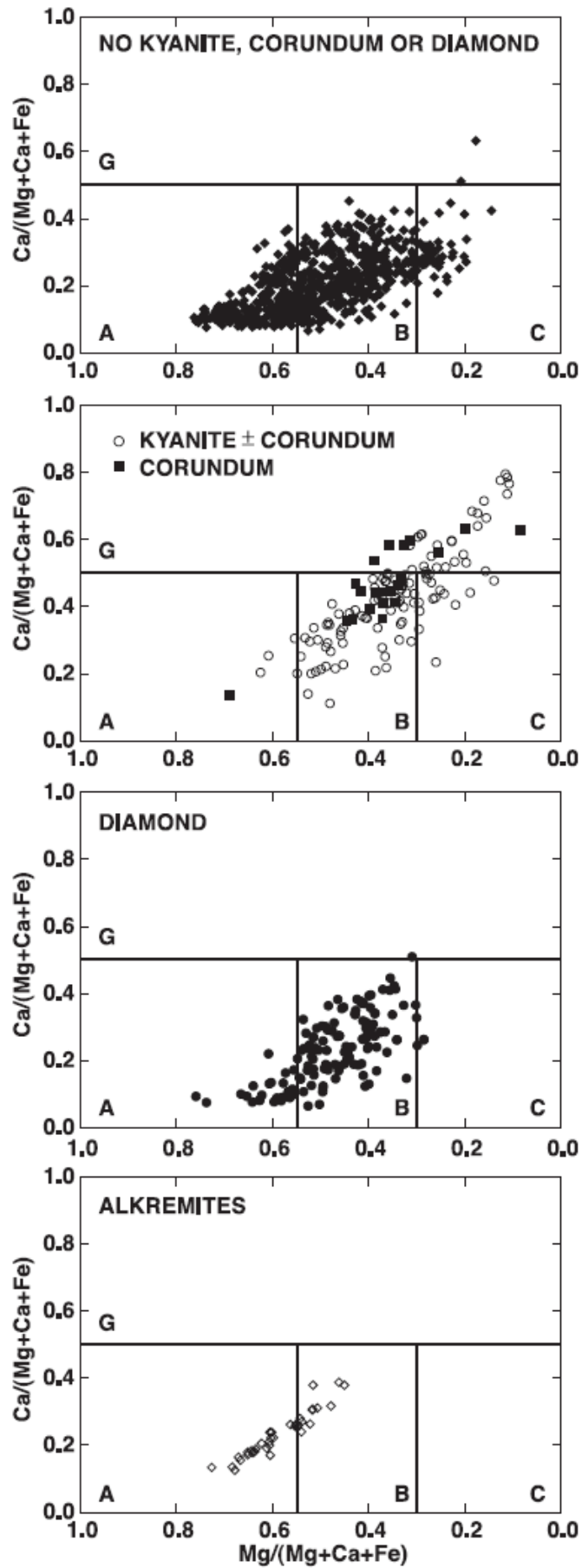
Obr. 14. Rozlišení mezi granáty odvozenými z pláště a granáty korovými na základě poměrů $Mg/(Mg+Fe)$ a $Ca/(Ca+Mg)$. Symboly Ca, Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (Schulze 2003).

V dalším kroku lze granáty rozřadit na peridotitové a eklogitové. Toto rozdělení se provádí na základě poměru $Mg/(Mg+Fe)$ a obsahu Cr_2O_3 kdy hranici tvoří obsah Cr_2O_3 ve výši 1 hmotnostního procenta. Peridotitové granáty spadají pod tuto hranici, eklogitové pak nad ni (viz graf na obr. 15).



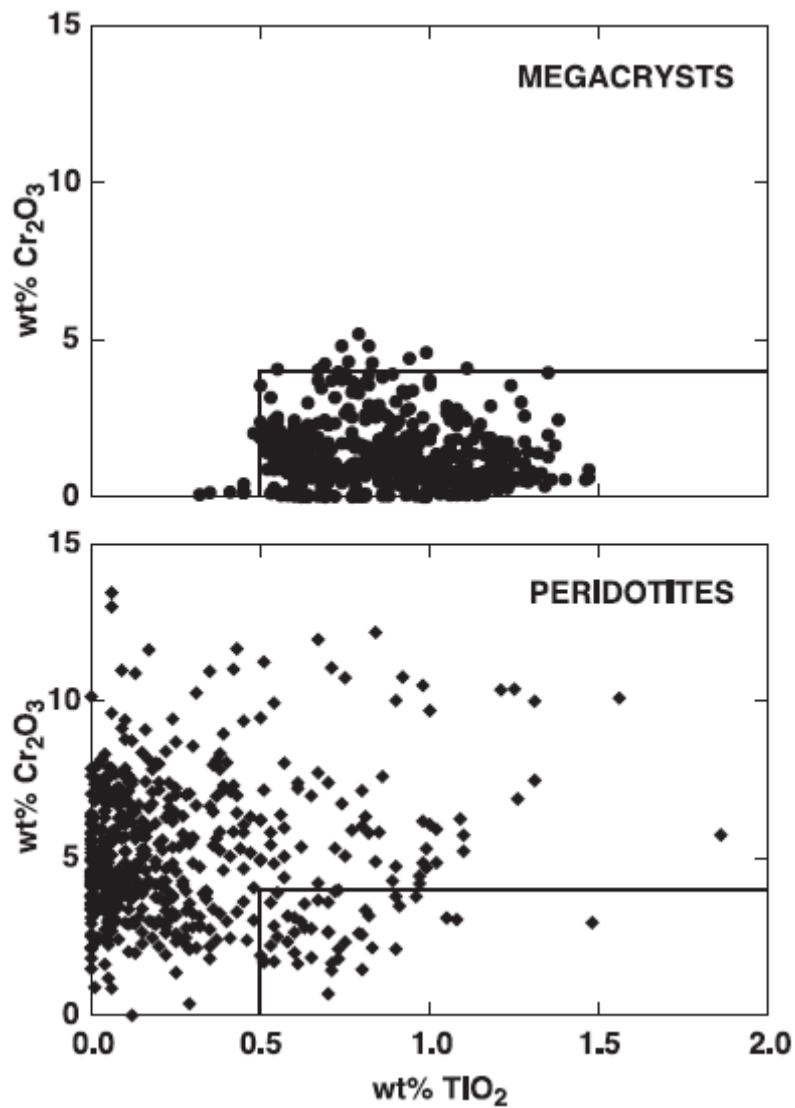
Obr. 15. Rozdíly v obsahu Cr_2O_3 a poměru $Mg/(Mg+Fe)$ v granátech z peridotitů a eklogitů. Hranici tvoří obsah Cr_2O_3 ve výši 1 hm. %. Symboly Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (Schulze 2003).

Rozdíly v poměrech $Mg/(Mg+Ca+Fe)$ a $Ca/(Mg+Ca+Fe)$ lze využít pro další detailní rozdělení eklogitových granátů. „Grospydity“ (pole G) mají poměr $Ca/(Mg+Ca+Fe)$ nad 0,5, ostatní, s nižším obsahem Ca, se dále dělí do podskupin A, B, C podle výskytu v geologicky podobných prostředích s hranicemi poměru $Mg/(Mg+Ca+Fe)$ na hodnotách 0,55 a 0,3. Toto rozdělení rozlišuje mezi granáty z eklogitů bez přítomnosti diamantů či fází s hliníkem jako kyanit nebo korund, eklogity s kyanitem s nebo bez korundu a eklogity s korundem, ale bez kyanitu a diamantonosnými eklogity (viz graf na obr. 16). Graf také ukazuje, kam se řadí granáty z alkremitů.



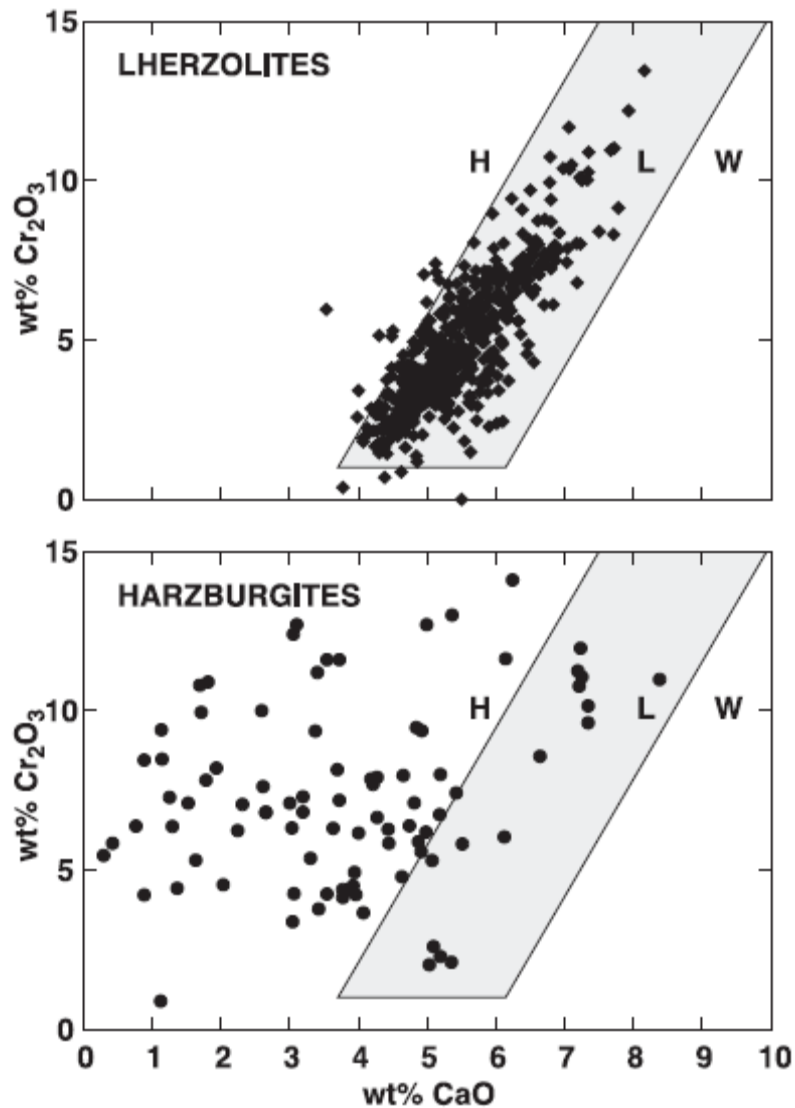
Obr. 16. Poměry $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Fe})$ a $\text{Ca}/(\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Fe})$ pro detailní rozdělení eklogitových granátů. Symboly Ca, Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (Schulze 2003).

Graf v obr. 17 ukazuje proměnlivost v obsahu titanu a chromu v granátech z megakrystů chudých na chrom a granáty z peridotitů. Hranici tvoří obsahy TiO_2 ve výši 0,5 hm. % a Cr_2O_3 pod 4 hm. %. Peridotitové granáty mají obsahy zmiňovaných prvků mimo tuto oblast.



Obr. 17. Variabilita obsahu titanu a chromu v granátech z megakrystů chudých na chrom a granáty z peridotitů (Schulze 2003).

Peridotitové granáty lze dále dělit na granáty z lherzolitů (L), harzburgitů (H) a wehrlitů (W). Granáty z lherzolitů spadají v grafu v obr. 18 převážně do vystínované oblasti. Lherzolitové granáty spadají dominantně do vystínovaného pole s hodnotami CaO výrazně nižšími než je spodní limit pro lherzolity, a tedy pravděpodobně pod oblastí v rovnováze s ortopyroxeny nebo klinopyroxeny. Granáty z harzburgitů (postrádajících modální klinopyroxen) spadají jak do pole lherzolitů s klinopyroxenem, tak do oblasti pod touto hranicí. Naposled zmiňované jsou typické pro peridotitové granáty v diamantech. Granáty z wehrlitů, ne v rovnováze s ortopyroxenem, spadají nad tuto oblast (W) Schulze (2003).



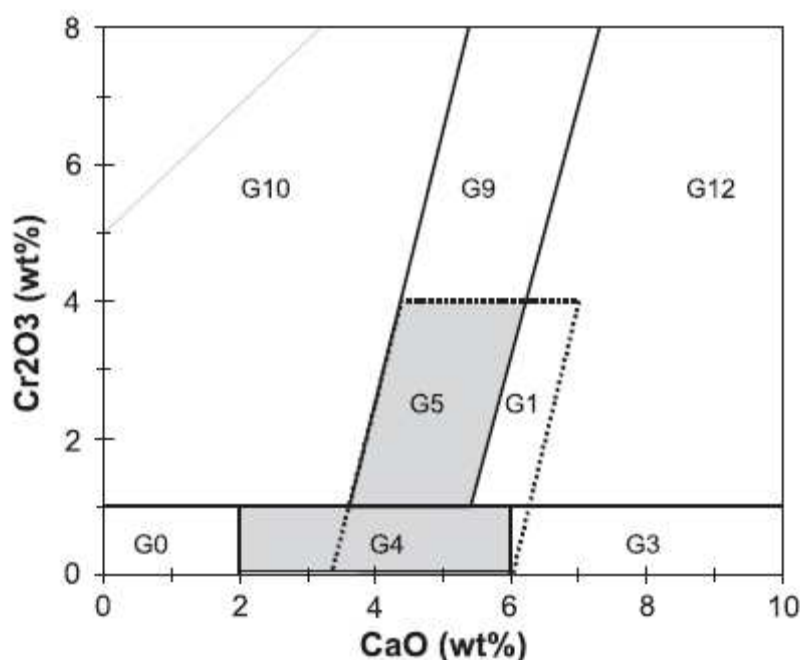
Obr. 18. Graf zobrazující obsah vápníku a chromu v granátech z lherzolitů a harzburgitů (Schulze 2003).

2.4.2 Klasifikační schéma podle Grütterera (2004)

Pro srovnání se můžeme podívat na klasifikaci podle Grütterera (2004). Jeho klasifikační schéma založené na studiu empirických vztahů granát-diamant v různých litologiích pracuje s osmi kategoriemi: peridotitové (G10 - harzburgitové, G9 - lherzolitové, G12 - wehrlitové), megakrysty (G1), Ti-metasomatizované (G11) (nejsou v obrázku 19), pyroxenitové (G4, G5) a eklogitové (G3) (viz obr. 19). Ke kategoriím G10, G4, G5 a G3 připojuje písmeno „D“, aby byla zdůrazněna jejich silná kompoziční a tlakově-teplotní asociace s diamanty. Pro zařazení do skupiny G5 je potřeba charakterizovat obsah hořčíku pomocí hodnoty tzv. „MGNUM“ ze vztahu (Grütter 2004):

$$\text{MGNUM} = (\text{MgO}/40,3) / (\text{MgO}/40,3 + \text{FeO}_{\text{tot}}/71,85)$$

(v hm. %).



Obr. 19. Grütterova klasifikace v diagramu CaO-Cr₂O₃. Pole G1 ve skutečnosti nepřekrývá ostatní pole, protože v něm se vyskytují granáty se zvýšeným obsahem TiO₂. Pyroxenitové kategorie jsou zvýrazněny tmavší barvou. Pole G5 a G9 jsou navíc oddělena hodnotou „MGNUM“ >0,7. Kategorie G0 odpovídá nízkým hodnotám CaO a Cr₂O₃ (Grütter 2004).

3. METODIKA

3.1 Příprava vzorků

Vzorky českých granátů byly získány již v podobě nábrusů připravených pro analýzu na elektronovém mikroanalyzátoru. Vzorky z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku sbíral autor společně s dalšími účastníky expedice v roce 2009. Na ložisku byl odebrán vzorek z horní části ložiska, kde byl také odebrán technologický vzorek o hmotnosti cca. 22 tun pro zjištění množství zájmových nerostů. Množství materiálu o hmotnosti zhruba 10 kg bylo přerýžováno v nedaleké řece a šlich byl poté dorýžován v Čechách. Z granátů získaných tímto způsobem byla vybrána na první pohled neporušená zrna pro zhotovení nábrusů (4 malá zrna pro EPMA, 1 velké zrno pro EPMA a další analýzy) a přípravu práškových preparátů. Leštěné nábrusy byly zhotoveny v brusárně Přírodovědecké fakulty UK v Praze a Geologického ústavu AV ČR, v.v.i. v Praze-Suchdole. Preparát pro studium práškovou rentgenovou difrakcí a Mössbauerovou spektroskopií byl natřen v korundové třecí misce. Zrno mongolského granátu pro ICP OES a ICP MS bylo jemně nadrceno v korundové misce, rozděleno na čtyři vzorky a pak rozloženo ve směsi kyselin (8 ml konc. HF, 4 ml konc. HNO₃ a 3 ml konc. H₃PO₄), dva vzorky při teplotě 240°C a zvýšeném tlaku po dobu 20 minut, další dva vzorky při teplotě 120°C za atmosférického tlaku po dobu tří dnů. Vzorky rozkládané za vyšší teploty a tlaku se rozpustily zcela, druhé dva vzorky zůstaly zakaleny. Je možné že u ne zcela rozpuštěných vzorků došlo k částečné ztrátě materiálu při filtraci.

Analyzovány byly vzorky z 8 českých lokalit (3 až 6 zrn z každé lokality) a granáty z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku.

3.2 Elektronová mikroanalýza (EPMA)

Ke zjištění chemického složení zkoumaných granátů bylo využito několika analytických metod a přístrojů často využívaných v mineralogii. Hlavním analytickým nástrojem byl elektronový mikroanalyzátor (mikrosonda) Cameca SX 100 v Geologickém ústavu AV ČR, v.v.i. v Praze-Suchdole. Pro analýzy bylo použito urychlovací napětí 15 kV a proud 6 nA a elektronový paprsek byl defokuzován na 2 μm. Načítání úrovně pozadí se provádělo po dobu 5 s na každé straně dané spektrální linie, intenzita vlastní spektrální čáry byla měřena po dobu 10 s.

Problémem při měření na mikrosondě mohou být překryvy píků některých prvků, např. Ti a Ba, což může vést k nadhodnocení jejich obsahu. V případě analyzovaných vzorků problém s nadhodnocením obsahu Ti nenastal, protože obsah Ba je zcela minimální (dokonce pod detekčním limitem LA-ICP-MS).

3.3 Mössbauerova spektroskopie

Stanovení podílu dvojmocného a trojmocného železa Mössbauerovou spektroskopií proběhlo na spektrometru MA260S firmy Wissel ve Společné laboratoři Univerzity Karlovy a Akademie věd ČR v Praze-Tróji. Měření spekter bylo provedeno v transmisním uspořádání. Jako zdroje γ -záření bylo použito izotopu ⁵⁷Co difundovaného v Rh matici, který se pohyboval s konstantním zrychlením v rozmezí rychlostí -12 až +12 mm/s. Přístroj byl kalibrován pomocí standardní fólie α -Fe. Izomerní posun byl vyjadřován vzhledem k tomuto standardu měřenému při 293 K. Fitování spekter bylo provedeno v programu NORMOS (Brand 1992).

3.4 Rentgenová prášková difrakční analýza

Data pro strukturní analýzu byla pořízena na difraktometru Bruker D8 Advanced v Národním muzeu v Praze v reflexní Bragg-Brentanově geometrii při poloměru goniometru 300 mm. Použito bylo záření $\text{CuK}\alpha$ s fixní clonou 0,5 mm a Sollerovými clonami $2,5^\circ$ (incident.)/ $2,5^\circ$ (difrakt.) a pozičně citlivý detektor LynxEye. Data byla snímkována v úhlovém rozmezí (2θ) 14-150° s krokem měření 0,009°. Načítací čas měření byl variabilní o délce 2,20 s/krok na začátku měření a 74,57 s/krok na jeho konci. Celkový čas měření byl 1 den 17 h. Pro zpracování dat bylo použito softwaru FullProf (Rodriguez-Carvajal 1993) s grafickým rozhraním WinPlotr (Roisnel a Rodriguez-Carvajal 2000).

3.5 Optická emisní spektroskopie ICP OES

Optická emisní spektroskopie byla využita pro stanovení obsahu sodíku v pyropu ze Šavaryn Caram. Očekávané hodnoty obsahu sodíku v řádu stovek až tisíců ppm byly na hranici detekčního limitu mikrosondy. Problémy se stanovením sodíku na mikrosondě zmiňuje i Schulze (2003). Tyto problémy souvisí jednak s nízkou koncentrací sodíku ve vzorku a pak také s jeho těkavostí a ztrátou během měření. Problematické bylo i stanovení obsahu sodíku na LA-ICP-MS z důvodu vysokého pozadí prvku (Strnad ústní sdělení 2011). Měření bylo provedeno na stroji Thermo Elemental Iris Intrepid II Duo v Geologickém ústavu AV ČR v.v.i. v Praze-Suchdole s detekčním limitem stanovení sodíku na vlnové délce 589 nm ve výši 1 ppb (Rohovec 2008).

3.6 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS)

Měření obsahů vedlejších a stopových prvků bylo provedeno na přístroji ICP-MS VG X Serie II Thermo Scientific propojeného s laserovou sondou NewWave UP 213 v laboratořích plazmové spektrometrie Přírodovědecké fakulty UK v Praze za následujících podmínek: průměr svazku: 100 μm , intenzita: 0,5 mJ, délka rastru: 500 μm , rychlost skenování: 10 s. Jako standard byl použit NIST 612 (Pearce et al. 1997).

Tab. 6. Měřené prvky, standardy, detekční krystaly a jejich detekční limity.

prvek	standard	krystal	detekční limit (ppm)
Al	jadeit	TAP	467
Mg	diopsid	LTAP	443
Ca	diopsid	LPET	375
Si	andradit	TAP	645
Ti	rutil	LPET	430
Fe	hematit	LIF	3015
Mn	Cr spinel	LIF	2826
Cr	Cr ₂ O ₃	LIF	2420
Na	jadeit	LTAP	460

Tab. 7. Detekční limit pro měření LA-ICP-MS (v ppm) (upraveno podle Strnada et al. 2005).

prvek	detekční limit	prvek	detekční limit	prvek	detekční limit	prvek	detekční limit
Be	0,010	Ga	0,095	Ce	0,100	Tm	0,002
Sc	1,000	Rb	0,250	Pr	0,050	Yb	0,022
Ti	1,000	Sr	0,850	Nd	0,120	Lu	0,001
V	0,750	Y	0,095	Sm	0,058	Hf	0,055
Cr	1,500	Zr	0,450	Eu	0,005	Ta	0,050
Mn	1,000	Nb	0,050	Gd	0,028	Pb	0,450
Co	0,150	Sn	1,000	Tb	0,009	Th	0,050
Ni	2,500	Cs	0,010	Dy	0,070	U	0,040
Cu	2,000	Ba	0,090	Ho	0,004		
Zn	1,000	La	0,070	Er	0,022		

4. KRYSTALOCHEMIE STUDOVANÝCH GRANÁTŮ

4.1 České granáty

4.1.1 Obsahy hlavních prvků

Chemické složení českých granátů bylo stanoveno elektronovým mikroanalyzátozem u vzorků z lokalit, jak ukazuje tab. 8:

Tab. 8. Lokality, z nichž byly analyzovány české granáty.

číslo vzorku	lokalita	
1	Kuzov	České středohoří
6	Staré-Kuzov	České středohoří
8	Třebívlice-sad pod Kuzovem	České středohoří
9	Bradlecká Lhota	Podkrkonoší
11	Zadní Ždírnice	Podkrkonoší
12	Měrunice	České středohoří
15	Vestřev	Podkrkonoší
17	Stupná	Podkrkonoší

Tab. 9. Chemické analýzy českých granátů z Českého středohoří a Podkrkonoší (v hm. %). Vysoká směrodatná odchylka u TiO_2 , MnO je způsobena jejich malým obsahem ve vzorku. U Cr_2O_3 je vysoká směrodatná odchylka způsobena rozdíly v obsahu Cr_2O_3 mezi jednotlivými zrny z dané lokality. V rámci zrn jsou rozdíly malé.

lokalita, zrno	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr_2O_3	suma
1d	42,10	0,19	21,97	7,82	0,31	20,20	5,00	2,70	100,29
1d	42,29	0,18	21,58	8,02	0,41	20,59	4,97	2,70	100,76
1d	41,85	0,17	21,66	8,00	0,29	20,31	4,92	2,39	99,59
1e	41,73	0,19	20,67	7,36	0,25	19,60	5,46	3,97	99,23
1e	41,78	0,19	20,57	7,65	0,26	19,99	5,37	4,21	100,02
1e	41,86	0,19	20,49	7,65	0,27	19,94	5,53	4,00	99,93
1f	41,83	0,37	21,31	7,48	0,17	20,68	4,86	2,09	98,79
1f	41,43	0,42	21,07	8,01	0,30	20,95	5,04	2,47	99,70
1f	41,23	0,41	21,38	7,48	0,23	20,66	5,03	2,66	99,08
průměr	41,79	0,26	21,19	7,72	0,28	20,32	5,13	3,02	99,71
rel. sm. odch.	0,68	37,81	2,21	2,95	21,14	1,91	4,38	23,82	0,56
6d	41,86	0,30	19,75	8,03	0,26	21,14	4,66	2,90	98,99
6d	42,05	0,28	20,05	7,46	0,28	21,25	4,77	2,73	98,92

6d	42,20	0,34	19,89	8,06	0,22	20,94	4,47	2,70	98,89
6e	41,78	0,32	19,48	7,47	0,25	20,72	4,69	3,24	98,03
6e	42,16	0,32	19,43	7,88	0,19	21,00	4,64	3,46	99,16
6e	41,51	0,38	19,33	8,27	0,24	20,94	4,62	3,67	99,02
6f	41,83	0,46	20,13	8,33	0,23	20,94	4,30	2,19	98,56
6f	42,09	0,49	20,44	8,55	0,36	21,16	4,34	2,19	99,73
6f	42,10	0,54	20,33	8,33	0,24	21,23	4,39	2,39	99,62
6g	41,70	0,58	21,36	8,93	0,16	20,69	4,38	1,50	99,43
6g	41,59	0,57	21,76	8,82	0,29	20,55	4,28	1,82	99,81
6g	41,88	0,56	21,60	8,60	0,29	20,61	4,36	1,90	99,87
6g	41,73	0,57	21,82	8,69	0,31	20,69	4,25	1,64	99,82
6g	41,59	0,53	21,36	8,45	0,35	20,76	4,32	1,54	99,03
6h	41,25	0,35	19,79	8,83	0,25	20,37	4,85	3,91	99,64
6h	41,37	0,32	19,52	8,08	0,26	20,41	4,78	4,38	99,17
6h	41,25	0,33	19,76	8,42	0,36	20,29	4,85	4,25	99,64
6h	41,10	0,36	19,74	8,57	0,43	20,60	4,89	4,11	99,88
6h	41,44	0,32	19,82	7,77	0,36	20,50	4,91	3,65	98,80
6i	41,08	0,41	20,94	8,64	0,42	20,49	4,92	2,68	99,67
6i	41,33	0,41	20,88	8,35	0,31	20,53	4,95	2,68	99,58
6i	41,34	0,42	20,68	8,37	0,32	20,34	5,08	3,05	99,68
6i	41,06	0,41	20,77	8,52	0,36	20,38	5,09	2,28	98,89
6i	41,63	0,34	21,00	8,94	0,28	20,30	4,94	2,70	100,19
průměr	41,62	0,41	20,40	8,35	0,29	20,70	4,66	2,82	99,33
rel. sm. odch.	0,83	23,57	3,80	4,84	22,81	1,45	5,79	30,21	0,50
8e	42,22	0,51	20,36	8,23	0,23	19,83	4,69	2,73	98,85
8e	41,63	0,46	21,09	7,43	0,04	19,65	4,81	2,71	97,93
8b	41,67	0,60	21,24	9,27	0,38	19,33	4,32	1,48	98,39
8b	41,91	0,54	21,51	8,61	0,32	19,57	4,33	1,51	98,38
8f	41,39	0,36	20,37	8,33	0,32	19,29	4,85	3,38	98,33
8f	42,08	0,37	20,23	8,85	0,23	19,58	4,91	3,56	99,86
průměr	41,82	0,47	20,80	8,45	0,25	19,54	4,65	2,56	98,62
rel. sm. odch.	0,68	18,40	2,39	6,76	43,10	0,95	5,16	31,84	0,62
9d	41,98	0,51	21,40	8,33	0,30	20,75	4,41	1,88	99,55

9d	42,25	0,54	21,47	7,48	0,25	20,73	4,43	2,03	99,19
9d	41,73	0,51	21,67	8,18	0,36	20,66	4,41	1,81	99,33
9e	41,73	0,48	20,98	8,77	0,28	20,55	4,37	1,76	98,91
9e	42,00	0,55	21,42	8,70	0,25	20,36	4,36	1,67	99,30
9e	41,67	0,50	21,15	8,55	0,36	20,30	4,36	1,74	98,63
9f	41,78	0,39	21,18	8,17	0,28	19,99	4,47	2,57	98,83
9f	41,77	0,49	21,03	8,47	0,29	20,47	4,51	2,55	99,57
9f	42,05	0,45	21,05	8,62	0,28	20,66	4,60	2,66	100,35
9g	42,61	0,53	21,89	8,45	0,37	20,84	4,33	1,40	100,53
9g	42,22	0,56	21,65	8,40	0,17	20,71	4,30	1,21	99,33
9g	41,93	0,56	21,83	9,06	0,32	20,52	4,27	1,54	100,15
9g	42,03	0,61	21,69	9,13	0,40	20,43	4,23	1,42	99,99
9h	42,32	0,48	21,68	8,43	0,24	20,73	4,36	1,87	100,19
9h	41,96	0,48	21,48	8,18	0,35	20,64	4,38	1,71	99,29
9h	42,29	0,45	21,68	8,34	0,12	20,80	4,34	1,70	99,78
9h	42,67	0,46	21,92	7,73	0,11	20,73	4,35	1,83	99,89
9i	42,12	0,54	21,56	8,74	0,19	20,86	4,48	1,82	100,43
9i	42,11	0,56	21,63	8,14	0,29	20,68	4,47	1,79	99,75
9i	42,40	0,55	21,94	8,74	0,42	21,02	4,40	1,77	101,33
9i	42,19	0,54	21,96	8,52	0,45	20,85	4,49	1,48	100,55
průměr	42,09	0,51	21,54	8,43	0,29	20,63	4,40	1,82	99,76
rel. sm. odch.	0,65	9,64	1,41	4,49	30,81	1,09	1,92	20,13	0,65
11d	42,17	0,57	20,93	8,33	0,20	21,31	4,34	1,48	99,38
11d	41,72	0,53	21,04	8,33	0,17	21,04	4,30	1,58	98,83
11d	42,17	0,54	21,00	8,57	0,24	21,31	4,26	1,45	99,70
11e	42,09	0,48	21,08	8,13	0,35	21,22	4,52	1,84	99,77
11e	42,26	0,46	20,91	7,95	0,29	21,56	4,47	1,75	99,74
11e	41,96	0,44	20,39	8,20	0,25	21,34	4,40	1,81	98,82
11f	42,08	0,48	20,87	8,05	0,22	21,52	4,42	1,70	99,43
11f	42,31	0,51	20,82	8,00	0,34	21,55	4,49	1,78	99,94
11f	42,69	0,52	20,95	8,02	0,29	21,31	4,34	1,71	99,89
11g	41,74	0,53	21,96	8,02	0,27	20,90	4,39	1,58	99,47
11g	41,79	0,55	21,96	8,43	0,48	20,96	4,38	1,73	100,35

11g	41,84	0,53	22,25	8,59	0,30	21,08	4,36	1,67	100,68
11g	41,56	0,56	21,87	8,07	0,10	20,79	4,32	1,36	98,75
11g	42,02	0,56	21,92	8,29	0,10	20,96	4,39	1,53	99,89
11h	41,74	0,45	20,24	8,29	0,40	20,66	4,66	2,73	99,20
11h	41,60	0,41	20,66	8,12	0,37	20,72	4,64	3,20	99,78
11h	41,93	0,44	21,05	8,46	0,21	20,96	4,56	2,68	100,37
11h	41,65	0,40	21,26	8,42	0,31	20,70	4,71	2,65	100,13
11h	41,78	0,40	20,81	8,43	0,29	20,73	4,58	2,85	99,95
11i	42,06	0,36	21,69	7,78	0,14	21,36	4,53	2,04	100,03
11i	41,91	0,34	21,63	7,38	0,12	20,99	4,54	1,76	98,71
11i	42,04	0,32	21,78	7,97	0,26	21,31	4,66	2,06	100,46
11i	41,97	0,35	21,76	7,79	0,31	21,09	4,53	2,23	100,11
11i	42,21	0,39	21,80	7,55	0,25	21,28	4,67	1,51	99,78
průměr	41,97	0,46	21,28	8,13	0,26	21,11	4,48	1,95	99,72
rel. sm. och.	0,61	16,46	2,56	3,69	35,48	1,29	2,89	25,60	0,54
12d	42,29	0,45	20,47	8,22	0,35	21,49	4,40	1,77	99,58
12d	42,19	0,48	20,91	8,12	0,27	21,57	4,27	1,88	99,84
12d	42,27	0,50	20,61	8,10	0,25	21,32	4,37	2,05	99,57
12e	42,47	0,44	20,35	8,39	0,26	21,02	4,45	2,09	99,53
12e	42,20	0,46	20,53	8,33	0,28	21,61	4,45	2,27	100,22
12e	42,34	0,45	20,56	8,20	0,31	21,77	4,42	2,28	100,42
12f	42,22	0,62	20,25	8,53	0,21	21,32	4,28	1,94	99,46
12f	42,57	0,63	20,73	8,66	0,28	21,40	4,17	1,68	100,19
12f	42,35	0,61	20,26	8,29	0,22	21,38	4,35	1,82	99,34
12g	42,09	0,40	21,06	8,11	0,31	21,09	4,50	1,91	99,53
12g	41,55	0,46	20,94	7,95	0,30	20,76	4,47	1,76	98,29
12g	42,26	0,42	21,50	8,81	0,25	21,05	4,50	1,80	100,61
12g	41,87	0,44	21,11	8,68	0,33	20,99	4,42	2,24	100,13
12h	41,83	0,24	21,23	8,36	0,21	20,27	4,89	2,11	99,21
12h	41,68	0,24	21,36	8,21	0,37	20,46	4,81	2,49	99,66
12h	41,85	0,26	21,29	8,80	0,28	20,62	4,81	2,39	100,34
12h	41,97	0,30	21,32	9,21	0,28	20,56	4,77	1,91	100,38
12i	42,14	0,71	21,37	8,83	0,24	20,47	4,16	1,66	99,71

12i	41,88	0,76	21,50	9,39	0,25	20,36	4,17	1,49	99,94
12i	41,62	0,73	21,18	9,06	0,38	20,37	4,23	1,36	99,04
12i	41,88	0,63	21,72	8,85	0,38	20,65	4,13	1,08	99,47
průměr	42,07	0,49	20,96	8,53	0,29	20,98	4,43	1,90	99,74
rel. sm. odch.	0,66	31,24	2,08	4,57	17,90	2,20	4,99	17,69	0,53
15d	42,02	0,45	21,00	8,07	0,00	19,90	4,50	1,96	97,95
15d	41,59	0,51	21,27	6,94	0,34	19,90	4,46	2,18	97,27
15e	42,35	0,51	21,11	7,87	0,36	19,81	4,41	1,84	98,33
15e	42,07	0,60	21,07	8,43	0,25	19,59	4,51	1,47	98,07
15f	42,00	0,42	21,19	8,08	0,15	19,88	4,70	2,48	98,95
15f	41,73	0,48	21,33	7,77	0,08	19,64	4,59	1,70	97,42
15g	42,00	0,56	21,99	8,36	0,09	20,82	4,30	1,56	99,86
15g	42,10	0,55	22,00	8,36	0,26	21,11	4,35	1,58	100,46
15g	41,87	0,56	22,13	8,60	0,40	21,01	4,41	1,42	100,47
15g	41,90	0,54	22,26	7,60	0,37	20,92	4,44	1,56	99,69
15h	42,14	0,45	21,54	8,17	0,04	20,85	4,58	2,10	99,96
15h	41,75	0,43	21,39	8,04	0,37	20,88	4,68	1,95	99,55
15h	41,60	0,37	21,14	8,10	0,21	20,64	4,57	2,08	98,77
15h	41,63	0,39	21,55	8,28	0,32	20,53	4,64	2,60	100,01
15i	41,59	0,46	21,09	8,88	0,25	20,35	4,38	2,86	99,92
15i	41,12	0,44	21,23	8,44	0,45	20,20	4,41	2,56	98,96
15i	41,36	0,47	20,94	8,52	0,40	20,43	4,56	2,73	99,45
15i	41,75	0,46	20,95	9,21	0,28	20,81	4,44	2,67	100,66
průměr	41,81	0,48	21,40	8,21	0,26	20,40	4,50	2,07	99,21
rel. sm. odch.	0,70	12,80	1,92	5,90	51,28	2,42	2,49	22,41	1,03
17b	41,76	0,52	20,92	8,26	0,23	19,62	4,48	2,29	98,13
17b	41,61	0,47	21,37	8,09	0,09	20,08	4,62	1,63	98,02
17c	41,28	0,42	21,08	7,5	0,15	19,53	4,58	1,75	96,33
17c	41,19	0,47	20,84	7,82	0,57	19,48	4,54	2,33	97,29
17g	41,61	0,46	21,68	8,42	0,42	20,88	4,45	1,54	99,53
17g	41,68	0,49	21,73	8,4	0,32	20,79	4,43	1,27	99,18
17g	41,55	0,47	21,69	8,1	0,29	20,84	4,43	1,55	99,03
17g	41,88	0,47	21,68	8,85	0,21	20,9	4,39	1,97	100,44

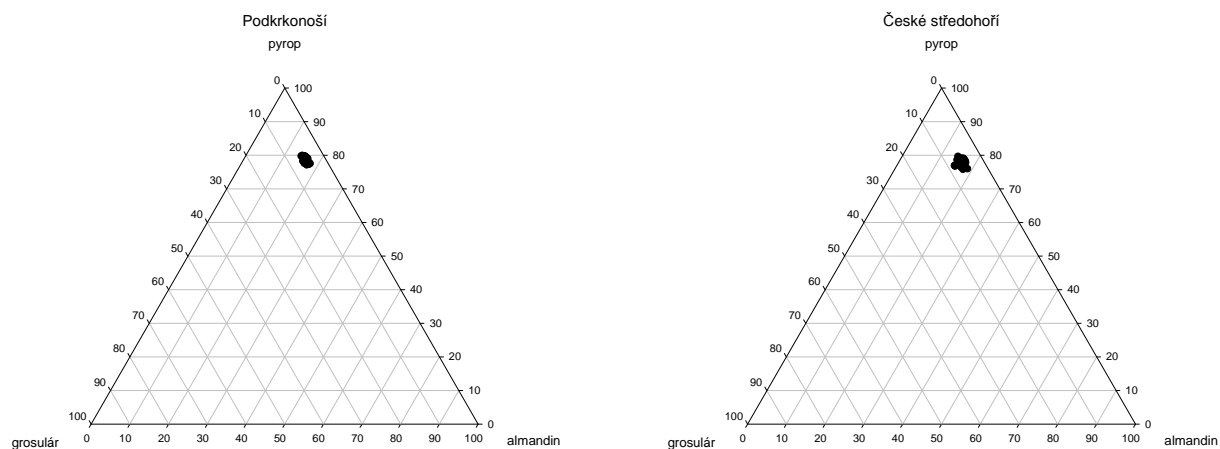
17h	41,54	0,48	21,89	8,51	0,25	20,75	4,44	1,83	99,8
17h	41,68	0,41	21,62	8,37	0,34	20,67	4,44	2,09	99,74
17h	41,63	0,47	21,77	9,12	0,27	20,66	4,47	2,23	100,71
17h	41,67	0,43	21,63	8,26	0,25	20,74	4,51	2,03	99,59
průměr	41,590	0,463	21,492	8,308	0,283	20,412	4,482	1,876	98,983
rel. sm. odch.	0,44	6,31	1,57	4,92	42,28	2,65	1,46	17,18	1,26

Empirické vzorce po přepočtu na 12 kyslíků jsou uvedeny v tab. 10.

Tab. 10. Empirické vzorce analyzovaných českých granátů (v apfu).

lokality	empirický vzorec
Kuzov	$(\text{Mg}_{2,17}\text{Fe}^{2+}_{0,46}\text{Ca}_{0,39}\text{Mn}_{0,02})_{\Sigma 3,04}(\text{Al}_{1,79}\text{Ti}_{0,14}\text{Cr}_{0,17})_{\Sigma 2,1}\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Staré-Kuzov	$(\text{Mg}_{2,26}\text{Fe}^{2+}_{0,49}\text{Ca}_{0,35}\text{Mn}_{0,02})_{\Sigma 3,12}(\text{Al}_{1,99}\text{Ti}_{0,02}\text{Cr}_{0,16})_{\Sigma 2,17}\text{Si}_{3,03}\text{O}_{12}$
Třebívlice-sad pod Kuzovem	$(\text{Mg}_{2,11}\text{Fe}^{2+}_{0,51}\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,03})_{\Sigma 3,01}(\text{Al}_{1,77}\text{Ti}_{0,03}\text{Cr}_{0,15})_{\Sigma 1,95}\text{Si}_{3,03}\text{O}_{12}$
Bradlecká Lhota	$(\text{Mg}_{2,19}\text{Fe}^{2+}_{0,5}\text{Ca}_{0,34}\text{Mn}_{0,02})_{\Sigma 3,01}(\text{Al}_{1,78}\text{Ti}_{0,03}\text{Cr}_{0,12})_{\Sigma 1,95}\text{Si}_{3,01}\text{O}_{12}$
Zadní Ždírnice	$(\text{Mg}_{2,28}\text{Fe}^{2+}_{0,49}\text{Ca}_{0,38}\text{Mn}_{0,02})_{\Sigma 3,16}(\text{Al}_{1,76}\text{Ti}_{0,03}\text{Cr}_{0,1})_{\Sigma 1,89}\text{Si}_{3,02}\text{O}_{12}$
Měřunice	$(\text{Mg}_{2,28}\text{Fe}^{2+}_{0,5}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,02})_{\Sigma 3,13}(\text{Al}_{1,73}\text{Ti}_{0,03}\text{Cr}_{0,11})_{\Sigma 1,87}\text{Si}_{3,03}\text{O}_{12}$
Vestřev	$(\text{Mg}_{2,14}\text{Fe}^{2+}_{0,48}\text{Ca}_{0,35}\text{Mn}_{0,01})_{\Sigma 2,98}(\text{Al}_{1,81}\text{Ti}_{0,03}\text{Cr}_{0,11})_{\Sigma 1,95}\text{Si}_{3,05}\text{O}_{12}$
Stupná	$(\text{Mg}_{2,14}\text{Fe}^{2+}_{0,48}\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,02})_{\Sigma 3}(\text{Al}_{1,81}\text{Ti}_{0,03}\text{Cr}_{0,12})_{\Sigma 1,96}\text{Si}_{3,03}\text{O}_{12}$

Pozice českých granátů z Podkrkonoší a Českého středohoří v ternárním diagramu pyrop-almandin-grosulár je vynesena v obr. 20.



Obr. 20. České granáty podle oblastí původu vzorků v ternárním diagramu pyrop-almandin-grosulár.

4.1.2 Obsahy vedlejších a stopových prvků

Tab. 11. Obsahy vedlejších prvků v pyropech z Měronic (ppm). Obsahy Cr byly příliš vysoké při stanovení na LA-ICP-MS. U hodnot pod detekčním limitem označeno „< hodnota detekčního limitu“. Jednotlivé sloupce představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.

prvek	obsahy v ppm v různých bodech jednoho zrna								
Be	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sc	48	47	48	47	48	48	55	63	56
Ti	224	211	220	203	210	212	215	231	211
V	212	204	210	196	213	211	236	258	234
Cr	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mn	1922	1846	1858	1695	1798	1723	2202	2419	2286
Co	48	45	46	44	47	45	52	55	49
Ni	58	56	56	56	63	57	57	62	57
Cu	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	2,4	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Zn	2,0	1,8	1,8	1,9	2,7	2,2	2,0	2,1	2,1
Ga	10,6	11,1	11,5	10,1	10,7	10,7	11,3	12,3	12,0
Rb	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Sr	<0,85	<0,85	<0,85	0,95	2,29	1,45	0,90	1,44	1,15
Y	23,1	23,6	24,3	21,6	23,2	24,3	27,0	29,6	26,7
Zr	36,8	37,3	38,1	33,8	37,7	38,2	38,8	41,2	39,0
Nb	<0,05	0,09	0,07	0,07	0,12	0,08	<0,05	0,08	<0,05
Sn	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Cs	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ba	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09
La	0,04	0,00	0,03	0,01	0,04	0,03	0,01	0,02	0,03
Ce	0,16	0,13	0,13	0,15	0,17	0,21	0,15	0,19	0,15
Pr	0,02	0,08	0,06	0,05	0,05	0,06	0,09	0,07	0,05
Nd	0,63	0,82	0,89	0,88	0,72	0,85	0,86	0,80	0,77
Sm	1,05	0,80	0,75	0,84	0,88	0,80	0,98	1,03	0,92
Eu	0,45	0,43	0,46	0,37	0,41	0,45	0,58	0,58	0,51
Gd	1,77	1,79	2,03	1,58	1,68	1,91	2,10	2,38	2,31
Tb	0,42	0,43	0,49	0,44	0,47	0,47	0,57	0,60	0,49
Dy	3,86	3,58	3,78	3,46	3,48	4,11	4,27	4,86	4,51

Ho	0,84	0,88	0,94	0,94	0,82	0,87	1,06	1,01	1,01
Er	2,80	2,52	2,87	2,72	2,78	2,81	2,96	3,39	3,30
Tm	0,46	0,45	0,43	0,41	0,46	0,46	0,47	0,53	0,43
Yb	2,97	2,92	3,11	2,81	3,11	3,24	3,43	4,03	3,79
Lu	0,44	0,44	0,46	0,45	0,43	0,49	0,56	0,57	0,56
Hf	0,99	1,06	1,08	0,90	0,93	1,09	1,12	1,44	1,11
Ta	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pb	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45
Th	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
U	0,12	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,04	0,04	0,05

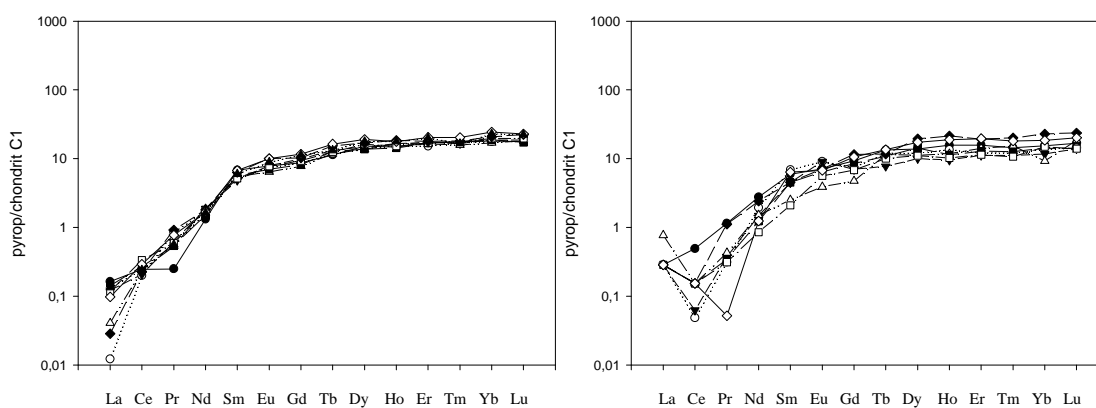
Tab. 12. Obsahy vedlejších prvků v pyropech z Vestřevi. Obsahy Cr byly příliš vysoké při stanovení na LA-ICP-MS. U hodnot pod detekčním limitem označeno „< hodnota detekčního limitu“. Jednotlivé sloupce představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.

prvek	obsahy v ppm v různých bodech jednoho zrna								
Be	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sc	53	48	42	59	53	47	52	46	
Ti	1606	1418	1338	541	561	530	688	638	
V	221	238	216	220	237	252	203	203	
Cr	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mn	1772	1926	1858	1917	2184	2234	1652	1808	
Co	32	42	40	37	39	47	40	44	
Ni	49	66	65	35	37	38	59	67	
Cu	<2,0	<2,0	<2,0	3,3	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	
Zn	2,6	<1,0	<1,0	6,0	<1,0	<1,0	3,0	<1,0	
Ga	8,3	9,3	10,0	8,9	10,3	11,9	7,3	9,3	
Rb	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	
Sr	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	
Y	22,9	19,3	16,7	20,5	20,2	16,4	31,5	26,3	
Zr	50,9	40,8	36,4	39,1	38,0	32,2	62,8	50,1	
Nb	0,22	0,09	<0,05	0,09	<0,05	0,14	<0,05	<0,05	
Sn	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	
Cs	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	

Ba	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09
La	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Ce	0,31	0,03	0,04	0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Pr	0,11	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,11	0,01
Nd	1,31	0,92	0,70	0,72	0,58	0,41	1,14	0,59
Sm	0,92	1,06	0,69	0,39	0,70	0,32	0,70	0,98
Eu	0,41	0,53	0,53	0,23	0,37	0,33	0,41	0,39
Gd	1,90	1,52	1,43	0,97	1,72	1,39	2,35	2,15
Tb	0,50	0,44	0,29	0,42	0,40	0,37	0,43	0,50
Dy	3,51	3,05	2,54	2,85	3,63	2,81	4,92	4,41
Ho	0,89	0,77	0,55	0,67	0,65	0,58	1,22	1,07
Er	2,63	2,01	1,86	2,34	2,12	1,90	3,20	3,25
Tm	0,37	0,32	0,29	0,40	0,33	0,28	0,52	0,47
Yb	2,55	2,27	1,93	1,53	2,34	2,45	3,77	3,04
Lu	0,42	0,36	0,35	0,46	0,35	0,35	0,59	0,50
Hf	1,18	1,04	0,85	0,61	0,86	0,81	1,27	1,20
Ta	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pb	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45
Th	0,13	0,05	<0,05	0,15	0,06	<0,05	<0,05	<0,05
U	<0,04	<0,04	<0,04	0,20	0,23	0,23	<0,04	<0,04

České středohoří - Měrunice

Podkrkonoší - Vestřev



Obr. 21. Obsahy prvků REE v pyropech z Českého středohoří - Měrunice a Podkrkonoší - Vestřev. Normalizováno na C1 chondrit podle McDonough a Suna (1995). Jednotlivé linie představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.

4.2 Granáty z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku

4.2.1 Makroskopický popis a fyzikální vlastnosti

Zrna granátu z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku zcela postrádají svůj přirozený povrch. Ten je tvořen nahodilými štěpnými plochami nepodléhající žádnému krystalografickému zákonu. Zrna jsou navíc hluboce rozryta rýhami (trhlinami), trichitickými dutinami (které jsou obvykle důsledkem pohřbení materiálu, což zřejmě nebyl tento případ (Hanus ústní sdělení 2011)) a přítomny jsou i „díry“ kde chybí materiál. Tento fakt bude způsobovat nemalé problémy při dalším klenotnickém zpracování. Barva granátu je krvavě červená s jemným skořicovým odstínem. Hmotnost jednotlivých zrn se pohybuje mezi 4,1-15,6 g. Průměrná hmotnost je 6,2 g (Klečka et al. 2009). Hustotu zrn z této lokality stanovil Tröger (1971) in Ulrych a Ševčík (1986) v rozmezí 3,795-3,798 g/cm³.

Index lomu mongolských granátů uvádí tab. 13. Průměrná hodnota je vyšší, než je index lomu světla červených českých pyropů (index lomu pyropu bohatého Cr pocházejícího z Českého středohoří s typicky krvavě červenou barvou je v rozmezí 1,747 až 1,748 (Fiala a Kopecký 1964), což může posloužit jako diagnostický znak při jejich určování.

Tab. 13. Hodnoty indexu lomu světla granátu z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku (Klečka et al. 2009).

	hodnota indexu lomu světla
aritmetický průměr	1,76013
medián	1,760
modus	1,761
směrodatná odchylka	0,000879

4.2.2 Obsahy hlavních prvků

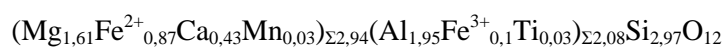
Chemické analýzy granátů z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku z mikrosondy jsou uvedeny v tab. 14.

Tab. 14. Chemická analýza granátů z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku (v hm. %) Vysoká směrodatná odchylka u TiO₂ a MnO je způsobena malým obsahem ve vzorku. Analýzy a-d ze čtyř různých zrn, e-l z jednoho velkého zrna.

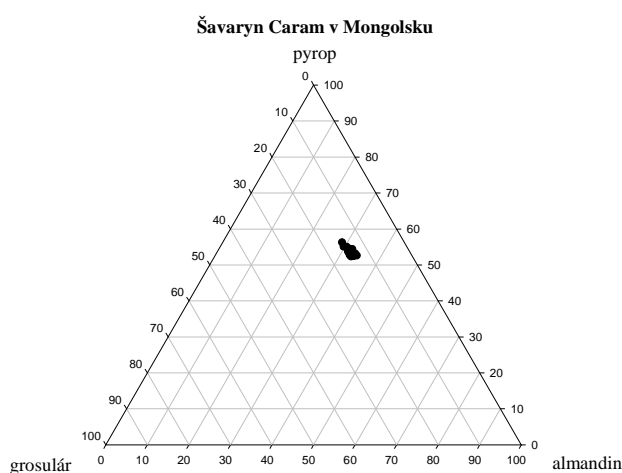
analýza	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	suma
1a	40,22	0,54	22,24	15,53	0,19	14,22	5,41	0,00	98,35
2a	40,20	0,53	22,21	14,59	0,50	14,09	5,32	0,02	97,46
3b	40,53	0,59	22,27	15,94	0,45	14,25	5,58	0,00	99,61
4b	40,81	0,55	22,64	15,27	0,43	14,13	5,45	0,00	99,28
5c	40,84	0,47	22,78	14,86	0,19	15,04	5,50	0,16	99,84
6c	40,60	0,53	22,31	13,50	0,44	14,83	5,48	0,09	97,78
7d	40,61	0,52	22,86	14,64	0,39	14,8	5,49	0,00	99,31
8d	40,15	0,52	22,36	13,99	0,38	14,56	5,60	0,02	97,58
9e	40,29	0,55	22,24	14,96	0,23	14,29	5,49	0,02	98,07
10e	39,61	0,53	21,59	15,28	0,60	14,04	5,37	0,02	97,04
11e	41,22	0,54	22,51	15,41	0,32	14,47	5,54	0,12	100,13
12e	40,23	0,50	22,39	15,59	0,49	14,21	5,51	0,00	98,92
13e	40,92	0,59	22,09	15,41	0,15	14,15	5,55	0,00	98,86
14g	40,12	0,51	22,46	15,97	0,49	15,04	5,26	0,00	99,89
15g	40,23	0,60	22,67	15,98	0,50	15,16	5,20	0,00	100,43
16g	40,03	0,61	22,54	16,84	0,29	15,09	5,33	0,00	100,94
17g	40,11	0,50	22,63	15,78	0,42	14,90	5,33	0,00	99,73
18h	40,39	0,54	22,78	15,79	0,43	15,16	5,35	0,04	100,62
19h	40,39	0,55	22,52	15,87	0,32	15,16	5,36	0,07	100,32
20h	40,35	0,57	22,90	17,42	0,52	15,07	5,28	0,00	102,16
21h	40,60	0,53	22,73	15,85	0,36	15,01	5,32	0,00	100,46
22i	40,12	0,54	22,87	15,79	0,46	14,65	5,55	0,01	100,03
23i	40,17	0,58	22,72	16,82	0,38	14,78	5,52	0,00	101,04
24i	40,40	0,51	22,90	15,36	0,43	14,61	5,57	0,00	99,84
25i	40,82	0,51	22,88	15,77	0,32	14,90	5,54	0,00	100,83
26j	40,33	0,54	22,48	16,29	0,38	15,20	5,37	0,00	100,66

27j	40,31	0,48	22,49	15,26	0,47	14,97	5,43	0,01	99,55
28j	40,61	0,52	22,67	16,78	0,47	14,95	5,23	0,00	101,36
29j	39,97	0,63	22,69	15,57	0,42	14,94	5,26	0,00	99,55
30k	40,43	0,47	23,02	15,93	0,30	14,88	5,49	0,00	100,60
31k	40,36	0,47	22,74	15,68	0,53	14,63	5,53	0,00	100,03
32k	40,33	0,50	22,83	16,09	0,54	14,77	5,47	0,00	100,65
33k	40,21	0,55	22,89	16,73	0,44	14,89	5,52	0,00	101,33
34l	40,17	0,60	22,62	16,02	0,33	14,91	5,29	0,08	100,10
35l	40,39	0,64	22,65	15,83	0,52	14,82	5,31	0,01	100,28
36l	40,14	0,65	22,71	15,78	0,56	14,83	5,44	0,01	100,23
37l	40,62	0,62	23,10	15,94	0,64	14,90	5,40	0,00	101,35
průměr	40,374	0,545	22,594	15,679	0,413	14,738	5,423	0,018	99,844
rel. sm. och.	0,74	8,68	1,29	4,81	27,28	2,32	2,02	n.a.	1,17

Empirický vzorec po přepočtu na 12 kyslíků vychází následovně (Fe rozpočítáno na Fe²⁺ a Fe³⁺ na základě dat z Mössbauerovy spektroskopie):

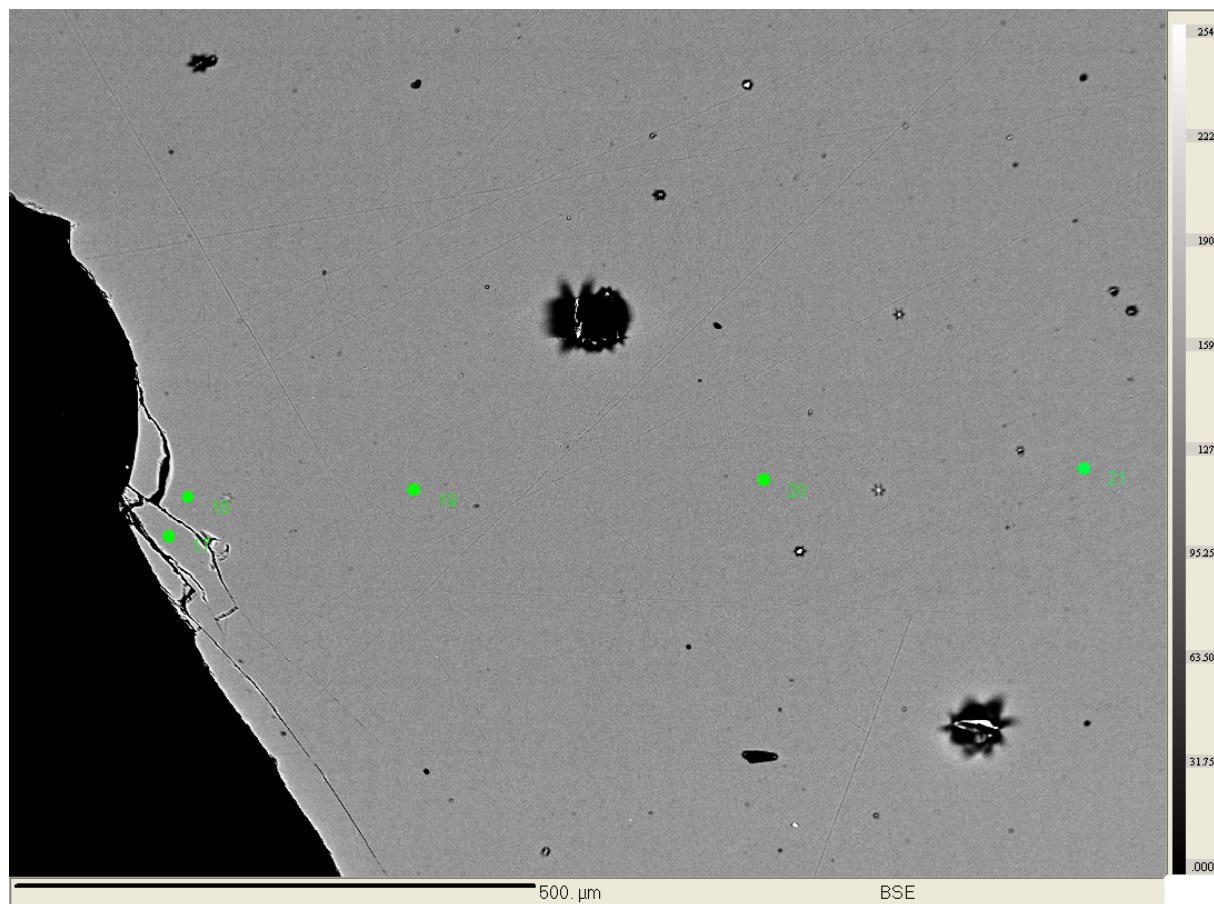


Pozici v ternárním diagramu vidíme na obrázku 22 (Fe uvažováno jako sumární FeO).



Obr. 22. Granáty z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku v ternárním diagramu pyrop-almandin-grosulár.

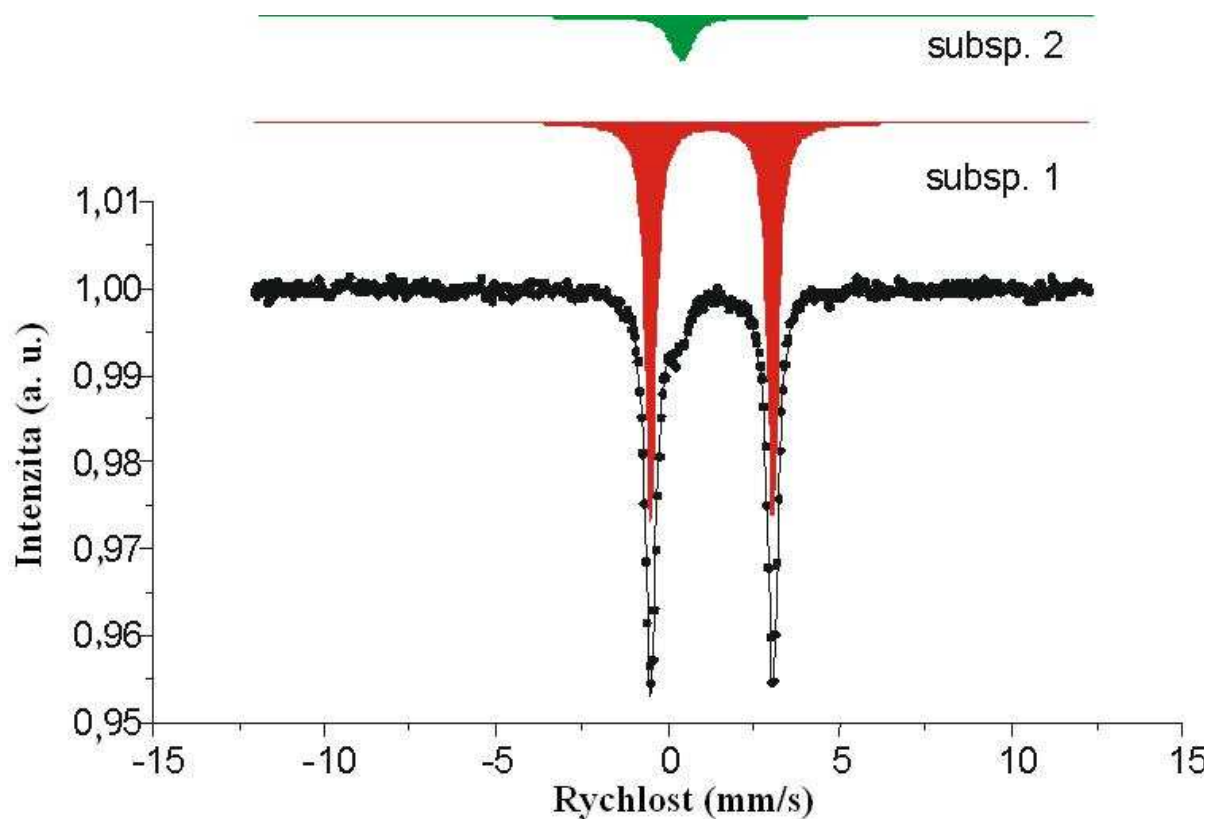
Analyzovaná zrna byla zcela homogenní, což je dobře vidět na snímku ve zpětně odražených elektronech (viz obr. 23) a potvrzují to i chemické analýzy.



Obr. 23. Granát z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku. Obrázek ve zpětně odražených elektronech s vyznačenými body analýz.

4.2.3 Stanovení poměru Fe^{2+} a Fe^{3+} Mössbauerovou spektroskopií

Mössbauerova spektroskopie poskytla záznam zobrazený v obr. 24.



Obr. 24. Záznam Mössbauerova spektra granátu z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku. Výrazný dublet představuje Fe^{2+} v dodekaedrické pozici, méně výrazný pík reprezentuje Fe^{3+} v oktaedrické pozici.

Výsledky matematického zpracování spektra jsou uvedeny v tab. 15.

Tab. 15. Interpretace výsledků Mössbauerovy spektroskopie.

	IS mm/s	QS mm/s	poměr plochy (%)	interpretace
subspektrum 1	1,28	3,55	90	Fe^{2+}
subspektrum 2	0,26	0,24	10	Fe^{3+}

Při porovnání s hodnotami v tabulce 4 odpovídají naměřené hodnoty u granátu z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku dvojmocnému železu v dodekaedrické pozici a trojmocnému železu v oktaedrické pozici.

4.2.4 Obsahy vedlejších a stopových prvků

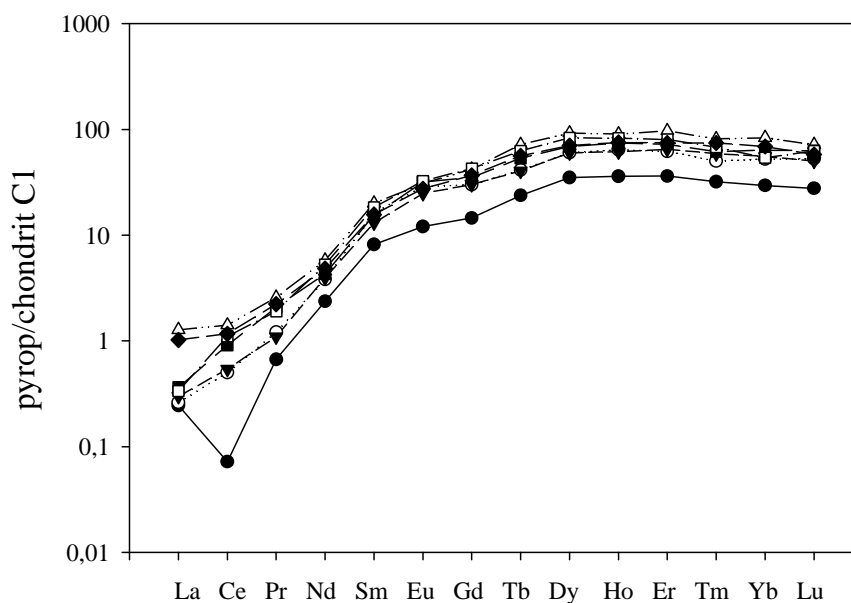
Obsah sodíku stanovený pomocí ICP OES je ve výši 0,16% (průměr ze čtyř stanovení, relativní směrodatná odchylka 19,7%).

Tab. 16. Obsahy vedlejších a stopových prvků (v ppm) v pyropu z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku. Měřeno na LA-ICP-MS. U hodnot pod detekčním limitem označeno „< hodnota detekčního limitu“. Jednotlivé sloupce představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.

prvek	obsah prvku v ppm						
Be	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sc	24	46	52	68	59	60	66
Ti	300	547	624	793	716	968	757
V	87	174	235	250	250	310	285
Cr	19	40	55	60	58	66	64
Mn	1771	3540	4352	4854	4926	4471	4826
Co	41	92	127	117	135	127	133
Ni	12	26	44	44	45	53	40
Cu	<2,0	2,4	<2,0	10,8	6,7	13,0	10,9
Zn	<1,0	2,6	4,0	9,1	9,1	9,8	9,2
Ga	5,8	12,1	15,6	15,0	15,4	17,9	15,0
Rb	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,28	<0,25	0,39
Sr	<0,85	2,24	2,01	9,19	6,09	11,19	8,44
Y	49,9	90,3	89,9	142,1	114,4	119,9	112,6
Zr	37,1	66,8	68,8	111,7	88,0	121,8	98,7
Nb	<0,05	<0,05	<0,05	0,12	<0,05	<0,05	<0,05
Sn	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,56	2,50
Cs	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,014
Ba	<0,09	<0,09	<0,09	0,15	0,10	0,13	0,14
La	<0,070	0,06	0,07	0,31	0,09	0,08	0,25
Ce	0,05	0,32	0,35	0,90	0,58	0,70	0,74
Pr	0,06	0,12	0,11	0,25	0,20	0,18	0,21
Nd	1,12	1,81	1,87	2,74	2,03	2,49	2,30
Sm	1,26	2,51	2,01	3,07	2,38	2,83	2,41
Eu	0,70	1,67	1,44	1,78	1,85	1,88	1,59
Gd	2,96	6,12	6,13	8,57	7,14	8,68	7,49

Tb	0,88	1,53	1,49	2,66	1,98	2,31	2,08
Dy	8,88	15,29	15,25	23,39	17,48	21,11	17,85
Ho	2,06	3,66	3,50	5,15	4,24	4,70	4,28
Er	6,02	10,30	10,76	16,08	12,00	13,28	12,34
Tm	0,83	1,30	1,53	2,11	1,60	1,76	1,93
Yb	4,87	8,64	9,14	13,75	10,46	8,87	11,36
Lu	0,69	1,32	1,26	1,79	1,57	1,56	1,44
Hf	0,57	1,35	1,38	1,84	1,36	2,29	1,93
Ta	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pb	<0,45	0,63	0,56	2,46	1,51	2,94	1,91
Th	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	<0,05	<0,05
U	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,05	0,05

Šavaryn Caram v Mongolsku



Obr. 25. Obsahy prvků REE v pyropu z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku. Normalizováno na C1 chondrit podle McDonougha a Suna (1995). Jednotlivé linie představují různé body v rámci jednoho analyzovaného zrna.

4.2.5 Struktura granátů

Na základě práškové rentgenové difrakce byla pomocí Rietveldova zpřesnění získána pro studovaný granát základní strukturní data. Jako výchozího modelu krystalové struktury bylo použito dat uvedených v práci Gibbs a Smith (1965). Byly upřesňovány následující parametry: škálovací faktor, parametry profilové funkce (pseudo-Voigtova funkce korigovaná na asymetrii), celkový teplotní faktor a kosinový člen korigující vyosení vzorku z roviny difraktometru. Pozadí bylo stanoveno manuálně. Velikost mřížkového parametru $a = 11,55014(2) \text{ \AA}$ a objem základní buňky $V = 1540,85(5) \text{ \AA}^3$. Velikost mřížkového parametru a je větší než rozpětí parametrů pyropu a almandinu (viz tab. 17). Tato skutečnost je způsobena přítomností grosulárové komponenty v průměrné výši 14,2 %. Konečné faktory shody pro zpřesnění jsou $R_p = 3,37$; $R_{wp} = 4,53$; $R_B = 12,0$; $R_F = 11,5$ a $\chi^2 = 14,1$. Graficky je ukázána dobrá shoda mezi měřeným záznamem a zpřesněnými daty v obr. 26. Frakční souřadnice atomů jsou v tab. 18.

Tab. 17. Mřížkový parametr a (\AA) koncových členů systému Pyrop-almandin-grosulár (podle Nobese et al. 2000).

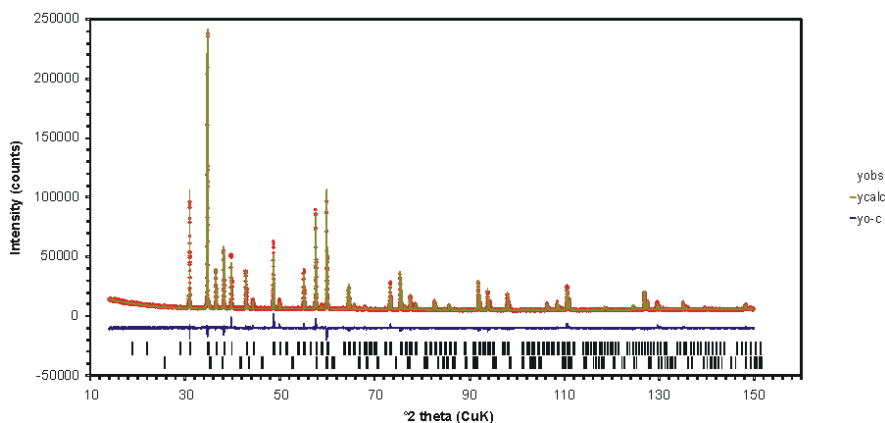
koncový člen	mřížkový parametr a (\AA)
pyrop	11,439
grosulár	11,837
almandin	11,507

Tab. 18. Strukturní data granátu ze Šavaryn Caram v Mongolsku.

pozice	x	y	z	multiplicita
X^{*3}	0,12500	0,00000	0,25000	24
Al	0,00000	0,00000	0,00000	16
Si	0,37500	0,00000	0,25000	24
O	0,03457(9)	0,05142(8)	0,65335(12)	96

$$X^{*3} = 0,532 \text{ Mg}, 0,312 \text{ Fe}, 0,156 \text{ Ca}; B_{ov} = 0,303(9) \text{ \AA}^2$$

V difrakční záznamu se také objevila kontaminace korundem představující 2,37% integrované intenzity. Korund se do vzorku dostal z korundové třecí misky při drcení vzorku.

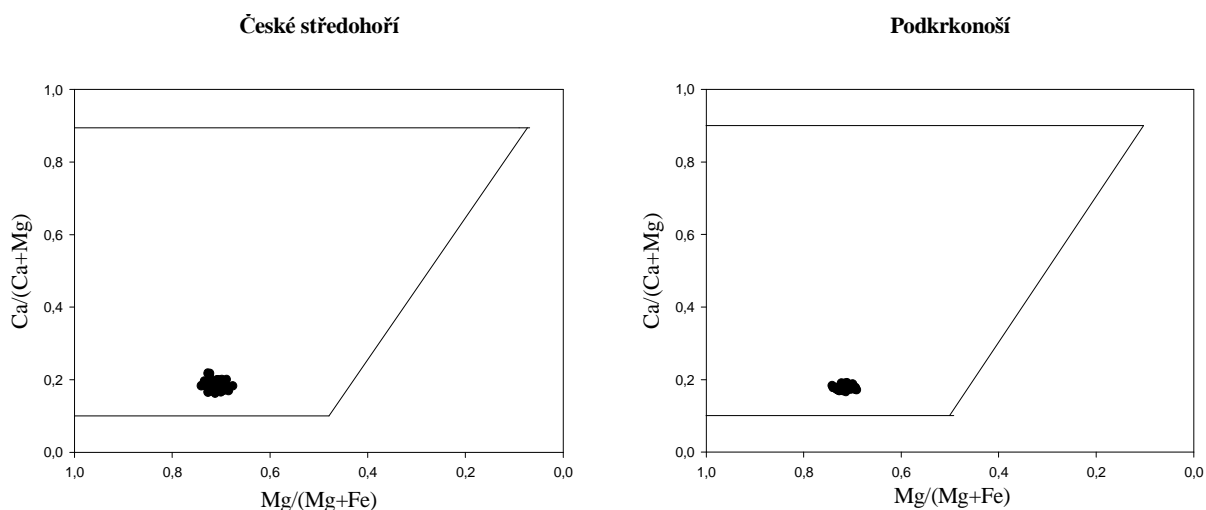


Obr. 26. Výsledek Rietveldova strukturního zpřesnění granátu z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku.

5. DISKUZE

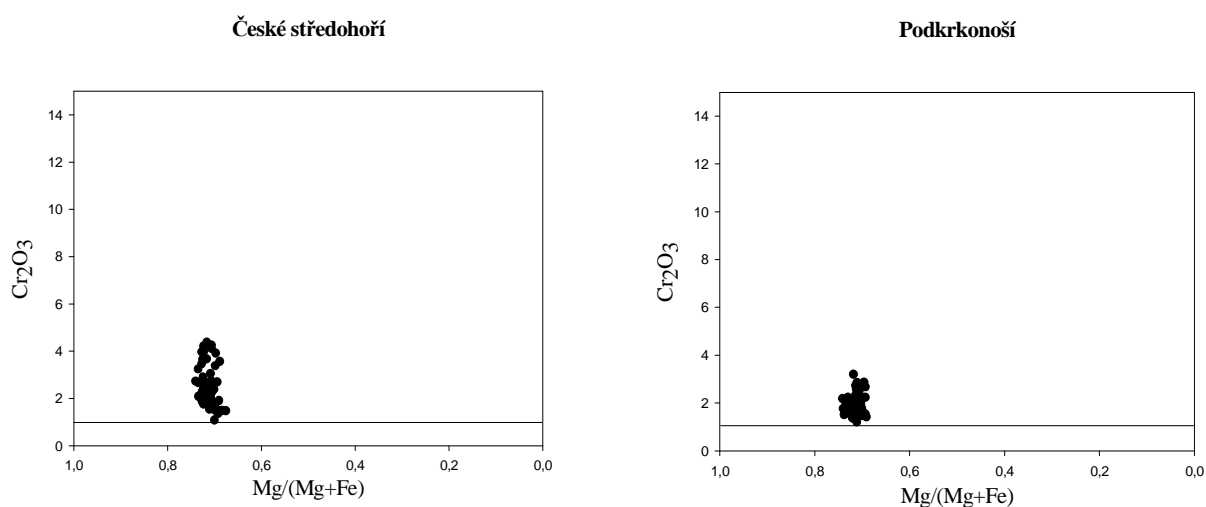
5.1 České granáty v klasifikačním schématu pro plášťové granáty

Původ českých granátů lze určit pomocí grafů podle Schulzeho klasifikace (Schulze 2003). Všechny analyzované české granáty jsou dle této klasifikace jednoznačně plášťového původu, jak vidíme v obr. 27.



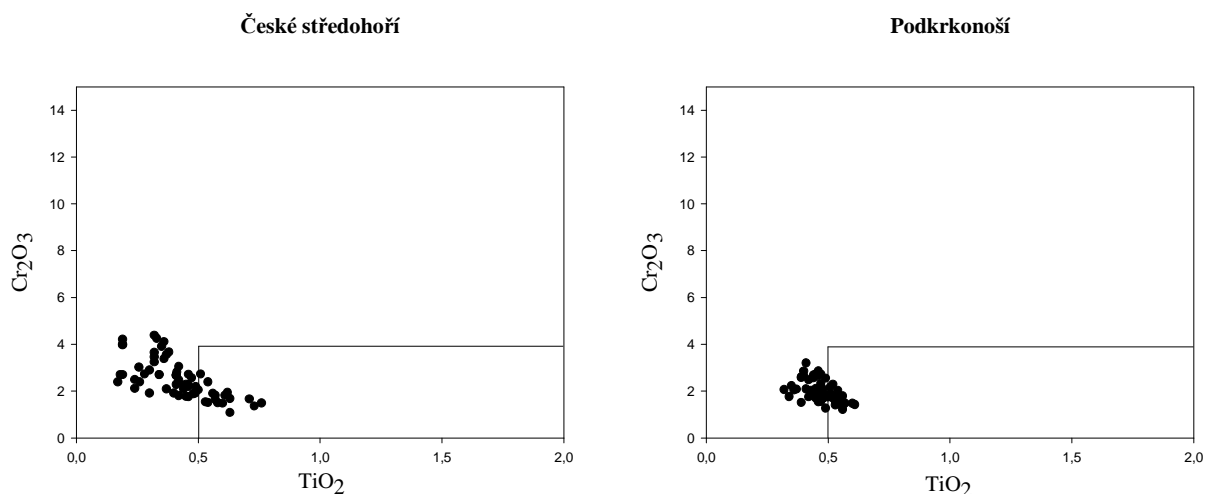
Obr. 27. Pozice českých granátů v rozlišovacím diagramu plášť/kůra podle Schulzeho klasifikace. Symboly Fe, Mg a Ca představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).

Vzhledem k poměrně vysokému obsahu chromu lze konstatovat, že studované české granáty jsou peridotitového a nikoli eklogitového původu. Jak ukazuje graf v obr. 28, všechny analýzy spadají do pole nad jednoprocenní hranicí. I když obsahy chromu stanovené mikrosondou jsou značně variabilní, což způsobuje vysoké hodnoty relativních směrodatných odchylek, je ve všech případech jeho obsah vyšší než hraniční hodnota 1 hm. %.



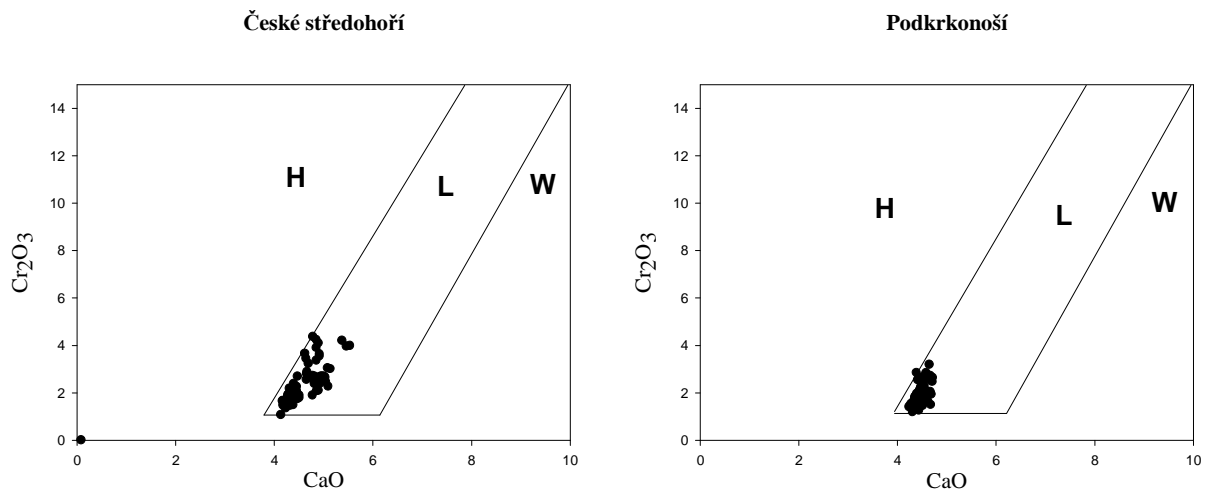
Obr. 28. České granáty. Pozice v rozlišovacím diagramu pro peridotitové a eklogitové granáty podle Schulzeho klasifikace. Jednotky na vertikální ose jsou v hmotnostních procentech. Symboly Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).

Podle obsahu Cr_2O_3 a TiO_2 lze granáty zařadit mezi granáty z megakrystů chudých na chrom a granáty z peridotitů. Hranici tvoří obsahy TiO_2 nad 0,5 hm. % a Cr_2O_3 pod 4 hm. % (viz obr. 29). České vzorky spadají převážně do oblasti peridotitových granátů.



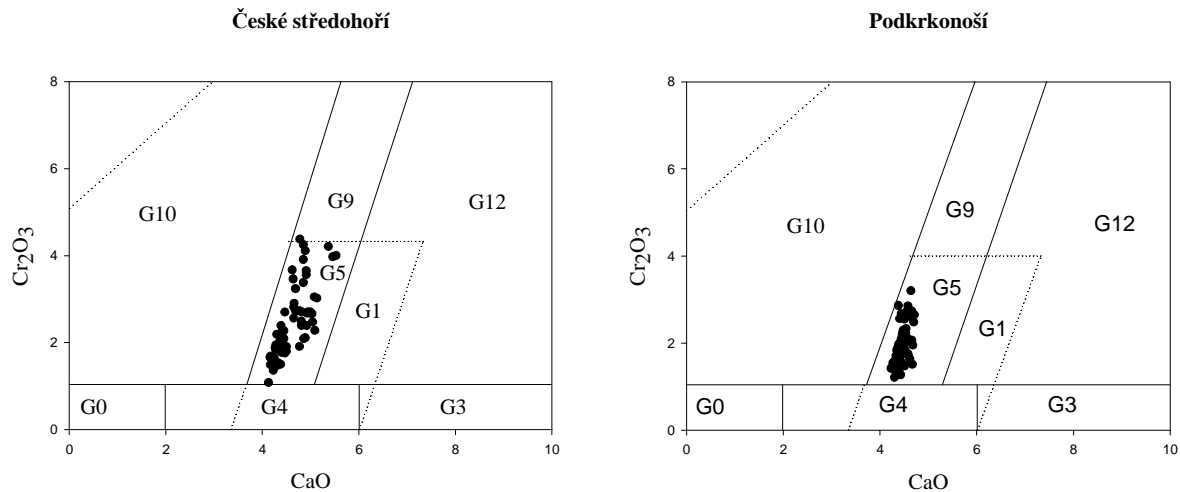
Obr. 29. České granáty. Pozice v rozlišovacím diagramu pro granáty z megakrystů a peridotitové granáty podle Schulzeho klasifikace. Jednotky na osách jsou v hmotnostních procentech (podle Schulzeho 2003).

Na základě pozice v grafu CaO vs. Cr_2O_3 lze určit, pocházejí-li peridotitové granáty z lherzolitů, harzburgitů nebo wehrlitů. Lze se také vyjádřit o jejich potenciální diamantonosnosti. Vzhledem k tomu, že české granáty nevystupují z lherzolitového pole, nelze předpokládat, že by byly doprovázeny diamanty (viz obr 30.)



Obr. 30. České granáty. Pozice v rozlišovacím diagramu pro granáty z harzburgitů, lherzolitů nebo wehrlitů podle Schulzeho klasifikace. Jednotky na osách jsou v hmotnostních procentech (podle Schulzeho 2003).

Podle Grütterovy klasifikace (Grütter 2004) padají analyzované české granáty do pole G9 (viz obr. 31) představující granáty lherzolitového původu. MGNUM pro ně vychází v případě vzorků z Českého středohoří v rozmezí 0,79 až 0,84 a Podkrkonoší 0,80 až 0,84. To je ve všech případech nad hraniční hodnotou 0,7 a potvrzuje se tak zařazení mezi granáty lherzolitové, nikoli pyroxenitové, což je ve shodě s klasifikací Schulzeho (Schulze 2003). Nespadají tak do žádného pole, které by zahrnovalo granáty potenciálně doprovázené diamanty.



Obr. 31. České granáty. Pozice v rozlišovacím diagramu podle Grütterera. Jednotky na osách jsou v hmotnostních procentech (podle Grütterera 2004).

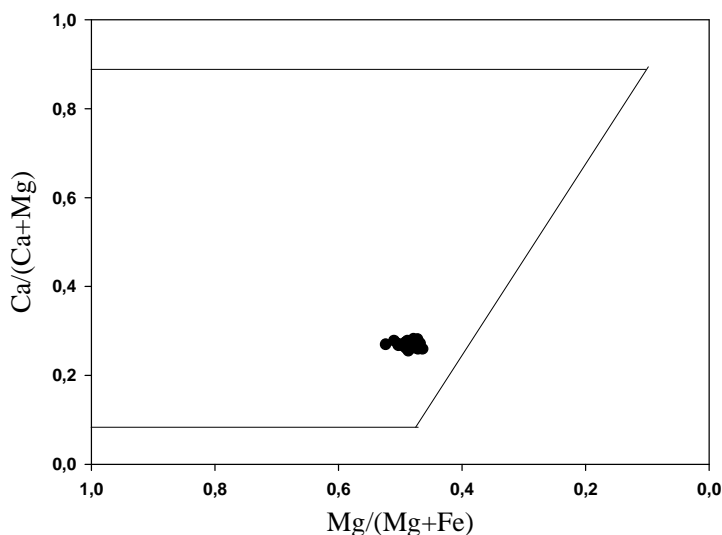
Trend obsahů REE ve vzorcích normalizovaný na CI chondrity vykazuje ochuzení o LREE, narůstající obsah MREE a vyrovnanou křivku HREE (viz obr. 21), což potvrzuje příslušnost ke granátům lherzolitového původu (cf např. se Stachelem et al. 2004).

V materiálu z českých lokalit sice bylo nalezeno několik makroskopických diamantů, nicméně jejich původ z hornin obsahujících granáty je sporný. Nelze vyloučit, že se jedná o kontaminaci zavlečenou do materiálu v průběhu jeho zpracování. (Hanus ústní sdělení 2011).

5.2 Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku v klasifikačním schématu pro plášťové granáty

Hodnoty poměrů $Mg/(Mg+Fe)$ a $Ca/(Ca+Mg)$ pro vzorky ze Šavaryn Caram spadají jednoznačně do pole plášťových granátů (viz obr. 32).

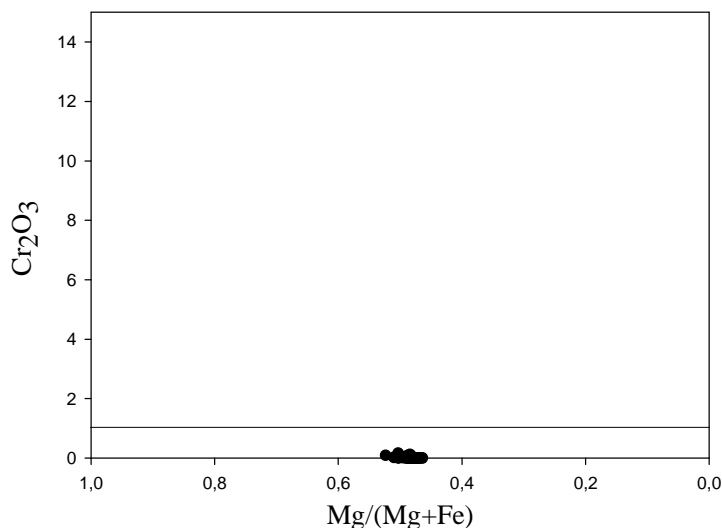
Šavaryn Caram v Mongolsku



Obr. 32. Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku. Pozice v rozlišovacím diagramu plášť/kůra podle Schulzeho klasifikace. Symboly Ca, Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).

Obsah Cr_2O_3 v granátech ze Šavaryn Caram v Mongolsku je velmi nízký, a můžeme je tak řadit mezi granáty eklogitového původu (viz obr. 33).

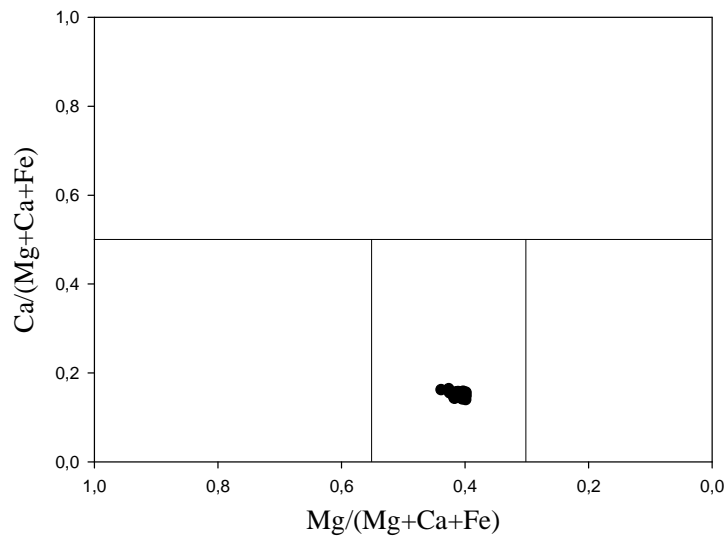
Šavaryn Caram v Mongolsku



Obr. 33. Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku. Pozice v rozlišovacím diagramu pro peridotitové a eklogitové granáty podle Schulzeho klasifikace. Jednotky na vertikální ose jsou v hmotnostních procentech. Symboly Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).

Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku spadají do pole „B“, tedy mezi potenciálně diamantonosné eklogity (viz obr. 34). Dosud však na lokalitě, pokud je známo, žádné diamanty nalezeny nebyly.

Šavaryn Caram v Mongolsku

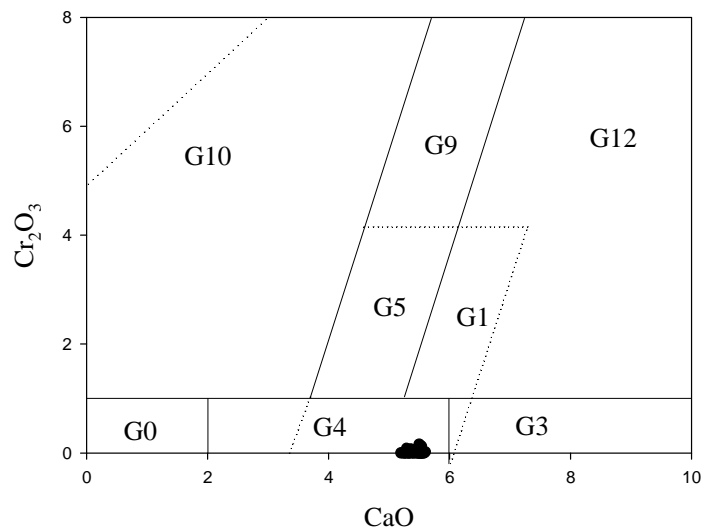


Obr. 34. Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku. Pozice v grafu poměrů $Mg/(Mg+Ca+Fe)$ a $Ca/(Mg+Ca+Fe)$ pro detailní rozdělení eklogitických granátů podle Schulzeho klasifikace. Symboly Ca, Fe a Mg představují hmotnostní procenta oxidů jim odpovídajících prvků (podle Schulzeho 2003).

Hodnota obsahu sodíku ve výši 0,16 % řadí vzorky do skupiny 1, tedy mezi eklogitové granáty s vysokým obsahem sodíku patřící mezi potenciálně diamantonosné (Schulze 2003).

Podle Grütterovy klasifikace (Grütter 2004) sice spadají analyzované granáty z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku do pole G4, tedy do pole granátů pyroxenitových, nicméně poměrně blízko hranice pole G3 (eklogitové granáty) (viz obr. 35). Tato dvě pole nahrazují dřívější kategorii „Eklogity skupiny 1“ MacGregorem a Carterem (1970) původně nazývanou „hrubozrnné eklogity“ (MacGregor a Carter 1970). Pole G3 reprezentuje granáty, které bývají v asociaci s diamanty (Grütter 2004).

Šavaryn Caram v Mongolsku



Obr. 35. Granáty ze Šavaryn Caram v Mongolsku. Pozice v grafu podle Grütterera. Jednotky na osách jsou v hmotnostních procentech (podle Grütterera 2004).

Trend obsahů REE ve vzorcích normalizovaný na CI chondrity vykazuje ochuzení o LREE, narůstající obsah MREE a výrazně nabohacené HREE (viz obr. 25), což potvrzuje příslušnost ke granátům eklogitového původu (cf např. se Stachelem et al. 2004).

6. ZÁVĚR

Hlavními cíli této práce bylo analyzovat pyropy z ložiska Šavaryn Caram v Mongolsku a zvážit možnost jejich využití jako šperkového kamene, analyzovat pyropy z lokalit Českého středohoří a Podkrkonoší již využívaných jako šperkařský kámen a na základě získaných dat se pokusit o definici pojmu „český granát“ a dále zhodnotit potenciální diamantonosnost zdrojových hornin pyropů z uvedených lokalit.

Byly provedeny chemické analýzy (s využitím elektronového mikroanalyzátoru, Mössbauerovy spektroskopie, LA-ICP-MS, ICP-EOS) granátů z osmi českých lokalit dvou zmiňovaných oblastí: Českého středohoří a Podkrkonoší a z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku. U vzorků z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku bylo také provedeno zpřesnění struktury Rietveldovou metodou na základě dat z rentgenové práškové difrakce.

V případě granátů z Čech jejich dominantní složku představuje pyropová komponenta a obsah chromu se pohybuje v rozsahu 1,08 až 4,38 hm. % Cr_2O_3 (České středohoří) resp. 1,21 až 3,2 hm. % Cr_2O_3 (Podkrkonoší). Po rozpočítání na koncové členy systému pyrop-almandin-grosulár získáme tyto hodnoty: $\text{Py}_{77,7}\text{Alm}_{17,3}\text{Gr}_{5,0}$ (České středohoří) a $\text{Py}_{78,4}\text{Alm}_{17,3}\text{Gr}_{4,3}$ (Podkrkonoší). Vzorek z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku má podstatně vyšší podíl almandinové složky: $\text{Py}_{53,7}\text{Alm}_{32,0}\text{Gr}_{14,3}$ a obsah chromu pod detekčním limitem elektronového mikroanalyzátoru. České granáty z různých lokalit jsou si chemicky navzájem velice blízké, ale jejich složení je zároveň značně odlišné od mongolských vzorků. Tato skutečnost se projevuje také v odlišnosti jejich fyzikálních vlastností.

Právě různé fyzikální vlastnosti (zejména barva a index lomu) mohou být dobrým odlišovacím znakem mezi granáty z Čech a z Mongolska, aniž by bylo nutné provádět komplikované chemické analýzy. Index lomu českých červeno-oranžových pyropů se pohybuje v rozmezí 1,740 až 1,745, u pyropů s typickou červenou barvou 1,747 až 1,748 a u fialových 1,762 až 1,765 (Fiala a Kopecký 1964; Seifert a Vrána 2005). Průměrný index lomu mongolských pyrop-almandinů je 1,759 až 1,762 (způsobeno vyšším podílem almandinové složky), což je výrazně víc než hodnoty indexu lomu červených českých granátů. Jejich barva se také liší, je krvavě červená s jemným skořicovým odstínem a jsou celkově tmavší (Klečka a kol. 2009). Chybí jim též pro české granáty typický „oheň“, který je podle Slavíka, Nováka a Kokty (1972) způsoben právě přítomností chromu. Granáty z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku tak mohou být jen těžko využity jako plnohodnotná náhražka za české granáty v klenotnictví.

Český granát tedy lze charakterizovat jako červený granát s indexem lomu 1,747 (+/- 0,001) s dominantní pyropovou složkou se složením $\text{Py}_{78}\text{Alm}_{17}\text{Gr}_5$ (+/- 5 mol. %) a obsahem Cr_2O_3 nad 1 hm. %.

Na základě údajů z chemických analýz byly jednotlivé vzorky zařazeny do klasifikačních schémat využívaných při určování možných zdrojových hornin a jejich potenciální diamantonosnosti (Schulze 2003; Grütter 2004). Po zařazení analyzovaných vzorků do těchto schémat lze konstatovat, že české pyropy pocházejí z lherzolitů. Granáty takového původu nebývají běžně doprovázeny diamanty. Granáty z lokality Šavaryn Caram v Mongolsku spadají mezi eklogitové granáty s vysokým obsahem sodíku. Takové granáty bývají často v asociaci s diamanty.

7. LITERATURA

- Bauer J., Králová M., 1960. Uzavřeniny zirkonu v pyropu. *Sb. VŠCHT v Praze*, str. 319-324.
- Bouška V., 1997. Mineralogie českého granátu. *Sb. Granát pyrop*, Okr. muzeum Č. ráje, str. 32-46.
- Bouška, V., Kouřimský, J., 1976.: Drahé kameny kolem nás. SPN, Praha, 352 str.
- Brand R. A., 1992. *NORMOS, Mössbauer fitting program*.
- Burzo E., 2004. Silicate garnets, 2711: Orthosilicates, Wijn, H.P.J. (ed.). *SpringerMaterials - The Landolt Börnstein Database*, str. 179-253.
- Cajz V., Vokurka K., Balgh K., Lang M., Ulrych J., 1998. Cenozoic volcanic complex of The České Středohoří Mts.: Volcanostratigraphy and Geochemistry of the central part. Magmatism and rift basin evolution, *Czech Geological Survey*.
- Cajz V., Vokurka K., Balgh K., Lang M., Ulrych J., 1999. The České Středohoří Mts.: Volcanostratigraphy and Geochemistry. *Geolines*, 9: 21-28.
- Černá K., Mašláň M., Martinec P., 2000. Mössbauer spectroscopy of garnets of almandine-pyrope series. *Materials Structure*, 7: 6-9.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., 1997. *Rock-forming minerals*, Volume 1A, Orthosilicates. The Geological Society, London, 696 str.
- Fiala J., 1965. Pyrope of some garnet peridotites of the Czech Massif. *Krystalinikum*, 3: 55-74.
- Fiala J., 1966. Mineralogický a geochemický výzkum pyropu a granátických peridotitů z Českého masivu v letech 1963-1965. *Zprávy o geol. výzk. v r. 1965*, str. 25-26.
- Fiala J., Kopecký L., 1964. Ke genezi pyropu a jiných granátů v třetihorní sopečné brekcii Velkého vrchu a Malého vrchu u Třtění. *Věstník ÚÚG*, str. 267-273.
- Fiala J., Paděra K., 1984. Eclogitic rocks from the basement of the České středohoří Mts. *Krystalinikum*, 17: 33-45.
- Gibbs G.V., Smith J.V., 1965. Refinement of the crystal structure of synthetic pyrope. *American Mineralogist*, 50: 2023-2039.
- Griffin W.L., Cousens D.R., Ryan C.G., Sie S.H., Suter G.F., 1989. Ni in chrome pyrope garnets: a new geothermobarometer. *Contr. Mineral. Petrology*, 103: 199-202.
- Griffin W.L., Ryan C.G., 1995. Trace Elements in Indicator Minerals: Area Selection and Target Evaluation in Diamond Exploration. *J. Geochem. Explor.*, 53: 311-337.
- Griffin W.L., Fisher N.I., Friedman J., Ryan C.G., O'Reilly S.Y., 1999. Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle. I. Compositional systematics and relations to tectonic setting. *J. Petrology*, 40: 679-704.
- Grütter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F., 2004. An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. *Lithos*, 77: 841-857.
- Hanus et al., in press. *Český granát – historie, geologie, mineralogie, geologie, šperkařství*.
- Hyršl J., 2001. New gemmological study of large garnets of supposedly Czech origin. – *Z. Dt. Gemmol. Gessel.*, 50, 1: 37-42.
- Chlupáč I., 2002. *Geologická minulost ČR*. Academia, Praha, 436 str.

- Chopin C., Sobolev N.V., 1995. Principle mineralogic indicators of UHP in crustal rocks. In: Coleman R. G., Wang X. (eds). *Ultrahigh-pressure metamorphism*. Cambridge University Press, Cambridge, str. 1-32.
- Ježek B., 1927. K nálezu diamantu v Čechách. *Horn. Věst.* 9: 433-437, 461-466.
- Kallistová A., 2010. *Krystalochemie pyroxenů a amfibolů z Českého středohoří*. Diplomová práce, ÚGMNZ, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Praha, 59 str.
- Klečka M., Matějka D., Frič Z., Šupíková M., Skála R., Soumar J., Vlček V., Hanus R., 2009. *Dílčí roční závěrečná zpráva - rok 2009 projektu: FR-TII/543 Výzkum a využití pyroalmandinů jako nového zdroje přírodního materiálu s možností komplexního využití v průmyslu. Gemologická charakteristika vybraných vzorků granátů pyrop almandinové série*. Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, 166 str.
- Kopecký L., Sattran V., 1962. Ke genezi pyropu v Českém středohoří. *Věst. ÚÚG*, str. 269-283.
- Kopecký L., Sattran V., 1966. Buried occurrences of pyrope-peridotite and the structure of the crystalline basement in the extreme SW of the České středohoří Mountains. *Krystalinikum*, 4: 65-86.
- Kopecký L., Píšová J., Pokorný L., 1967. Pyrope-bearing diatremes of the České středohoří Mountains. *Sbor. Geol. Věd*, 12: 81-130.
- Kopecký L., Paděra K., 1974. Bänderung der ultramafitischen Gesteine in der Bohrung T-7 Staré bei Třebenice (Nordböhmen). *Minerogenesis*. Bulgarian Academy of Sciences (Geological Institute), Sofia, str. 161-169.
- Kopecký L., 1978. Neoidic taphrogenetic evolution and young alkalin volcanism of the Bohemia Massif. *Sborník geol. věd*, 26: 91-107.
- Králová M., Bauer J., 1960. Světlé granáty z pyropových štěrků v Českém středohoří. *Sb. VŠCHT v Praze, Technol.*, str. 285-294.
- Locock A.J., 2008. *An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets*. *Computers & Geosciences* 34: 1769-1780.
- MacGregor I.D., Carter J.L., 1970. The chemistry of clinopyroxenes and garnets of eclogite and peridotite xenoliths from the Roberts Victor mine, South Africa. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 3: 391-397.
- McDonough W.F., Sun S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120: 223-253.
- Medaris L.G., Jelínek E., 2004. The Mohelno peridotite: a fragment of suboceanic mantle in the Náměšť granulite. In: *Int. workshop on petrogenesis of granulites and related rocks*, Náměšť nad Oslavou, Czech Republic, str. 13-16.
- Medaris L.G. Jr., Wang H.F., Mísař Z., Jelínek E., 1990. Thermobarometry, diffusion modelling and cooling rates of crustal peridotites: two examples from the Moldanubian zone of the Bohemian Massif. *Lithos* 25: 189-202.
- Medaris L.G. Jr., Wang H.F., Jelínek E., Jakeš P., 2003. Garnet peridotite in the Moldanubian Zone in the Czech Republic – a heat source for the Variscan metamorphism? *J. Czech Geol. Soc.*, 48: 92-93.
- Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O., 2004. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*, 3: 123-130.
- Moravec B., 2002. Zajímavé nerosty z granátových náplavů v Podkrkonoší. *Minerál*, roč. 10 č. 4: 262-268.

- Niglli P., 1927. *Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie*, Gebr. Borntraeger, Berlin, 300 str.
- Nobes R.H., Akhmatkaya E.V., Milman V., Winkler B., Pickard C.J., 2000. Structure and properties of aluminosilicate garnets and katoite: an ab initio study. *Computational Materials Science*, 17: 141-145.
- Pauliš P. (2000): *Nejzajímavější mineralogická naleziště Čech*. Kutná Hora: Kuttna, str. 64-65.
- Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R., Chenery S.P., 1997. A compilation of new and Publisher major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter: The journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21: 115-144.
- Petrov V.A., Kononova V.A., Drynkin V.I., Kerzin A.L., 1984. Redkozemelnyje elementy v bazaltech Zabajkalja i Mongolii v svjazi s voprosami petrogenezisa. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, 275: 471-475.
- Ponomarenko A.I., 1975. Alkremite, a new variety of aluminous ultramafic rock in xenoliths from the Udachnaya kimberlite pipe. *Dokl. Earth Sci.*, 225: 155-157.
- Roden M.F., Shimizu N., 2000. Trace element abundances in mantle-derived minerals which bear on compositional complexities in the lithosphere of the Colorado Plateau. *Chem. Geol.* 165: 283-305.
- Rodriguez-Carvajal J., 1993. The Program FULLPROF, *Physica B.*, 192: 55.
- Rohovec J., 2008. ICP EOS v geovědách. In: *Moderní analytické metody v geologii*. VŠCHT Praha, str. 33-44.
- Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J., 2000. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, str. 118-123.
- Růžička J., 2011. *Posouzení vlivu záměru na životní prostředí dle zákona č. 100/2001 Sb. Dokumentace dle přílohy č.4. Dobývací prostor Dolní Olešnice*. Granát, družstvo umělecké výroby, Turnov, 138 str.
- Řidkošil T., Langrová A., Kašpar P., 1997. Gemologická studie pyropů z Podsedic a Vestřevi. *Sb. Granát pyrop*, Okr. muzeum Č. ráje, str. 47-51.
- Seifert A.V., Vrána S., 2005. Bohemian garnet. *Bulletin of Geosciences*, 80: 113-124.
- Shrbený O., 1968. *Terciérní vulkanity střední části Českého středohoří*. Disertační práce. Archiv ČGÚ, Praha.
- Schmädicke E., Evans B.W., 1997. Garnet-bearing ultramafic rocks from the Erzgebirge, and their relation to other settings in the Bohemian Massif. *Contrib. Mineral. Petrology*, 127: 57-74.
- Schulze D.J., 2003. A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. *Lithos*, 71: 195-213.
- Skrbek J., 1987. K problematice výskytu pyropu v Podkrkonoší a Železných horách. *Zpravodaj Šperkařství* 4/87.
- Slavík F., Novák J., Kokta J., 1974. *Mineralogie*. Academia. Praha, 488 str.
- Stachel T., Aulbach S., Brey G.P., Harris J.W., Leost I., Tappert R., Viljoene (Fanus) K.S., 2004. The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review. *Lithos*. 77: 1-19.

Starý J. a kol., 2005. *Surovinové zdroje České republiky. Nerostné suroviny (stav 2004)*. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 240 str.

Strnad L., Mihaljevič M., Šebek O., 2005. Laser ablation and solution ICP-MS determination of rare earth elements in USGS BIR-1G, BHVO-2G and BCR-2G glass reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29: 303-314.

Strnad L., Mihaljevič M., Šebek O., 2008. Aplikace hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geovědách. In: *Moderní analytické metody v geologii*. VŠCHT Praha, str. 45-56.

Tröger W.E., 1971. *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 1*. Stuttgart, 188 str.

Ulrych J., Ševčík J., 1986. Garnet from the Shavarin-Caram Deposit, Mongolia. *Geologica Carpathica*, 37, 3: 387-395.

Ulrych J., Pivec E., 1997. Age-related contrasting alkaline volcanic series in North Bohemia. *Chem. Erde*, 57: 311-336.

Ulrych J., Cajz V., Adamovič J., 1998. Magmatism and rift basin evolution – excursion guide abstracts. *Czech Geol. Survey*, Praha, str. 1-10.

Ulrych J., Pivec E., Lang M., Balogh K., Kropáček V., 1999. Cenozoic intraplate volcanic rock series of the Bohemian Massif: a review. *Geolines*, 9: 123-129.

Ulrych J., 2000. *Intruzivní centra neoidního vulkanismu v Českém masívu: petrologická, geochemická a mineralogická charakteristika (s důrazem na centrum roztocké, čechenské a královédvorské)*. Autoreferát doktorské disertace v oboru geologie, Geologický ústav Akademie věd České republiky, Praha.

Ulrych J., Cajz V., Adamovič J., Bosák P., 2002. *Hibsch 2002 symposium – excursion guide abstracts*. Czech Geol. Survey, Praha, str. 10-28.

<http://www.tiararesort.com/location.htm>, 14.8.2011