

Kristalokemijska karakterizacija granata s lokaliteta Serrote Redondo, Pedra Lavrada, Paraiba, Brazil

Barbir, Karolina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:022822>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

KAROLINA BARBIR

**KRISTALOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA
GRANATA S LOKALITETA SERROTE
REDONDO, PEDRA LAVRADA, PARAÍBA,
BRAZIL**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Karolina Barbir

**KRISTALOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA
GRANATA S LOKALITETA SERROTE
REDONDO, PEDRA LAVRADA, PARAÍBA,
BRAZIL**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije

Mentor:
doc. dr. sc. Andrea Čobić

Zagreb, 2022.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, **KAROLINA BARBIR**, student/ica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi **DRAŽEVITIĆI 23, VRGORAC 21276**, OIB **85709800657**, JMBAG **0195032316**, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom odgovornošću da je moj završni/diplomski/doktorski rad pod naslovom: **KRISTALOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA GRANATA**
S LOKALITETA SERROTE REDONDO, PEDRA LAVRADA,
PARAÍBA, BRAZIL, isključivo moje autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, **29. kolovoza 2022. godine**

Karolina Barbir

Potpis

ZAHVALA

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj mentorici i uzoru, doc.dr.sc. Andrei Čobić, na ukazanom povjerenju, svom odvojenom vremenu, savjetima i strpljenju, iznimnom razumijevanju, te udijeljenoj mogućnosti samostalnog rada na instrumentima, mogućnosti primjene vlastitih ideja i, u konačnici, profesionalnom vođenju izrade ovog diplomskog rada.

Iznimno hvala pokojnom akademiku prof. dr. sc. Vladimiru Bermancu na pruženoj prilici rada na jedinstvenim, do sad nezabilježenim i neistraženim, uzorcima granata.

Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Sabini Strmić Palinkaš sa Odsjeka geoloških znanosti na UiT Arctic University of Norway (Tromsø), na suradnji i pomoći pri izvršavanju metode skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

Posebno hvala dipl. iur. Mariji Cindro, najdražoj „teti s referade“, na svoj pomoći sa svim zgodama i nezgodama tijekom studija. Hvala Vam što tako predano radite svoj posao i ljudski pristupate svakom problemu, svojom Ste pozitivom uljepšali važan dio mog života.

Veliku zahvalnost dugujem zaposlenicima Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka PMF-a, dipl. inž. Štefci Kampić i laboratorijskom tehničaru Dejanu Vončini, na pomoći pri izradi gravimetrijske metode, te pripremi uzoraka za optičku mikroskopiju i, naravno, svom strpljenju, odvojenom vremenu i uloženom trudu tijekom izrade ovog rada.

Također, veliko hvala svim profesorima, docentima i asistentima na svom pruženom znanju, kako iz geologije, tako i iz života. Svi ste vi dio ovog rada, svatko je od vas ostavio poseban trag tijekom mog studiranja. Sretna sam što sam imala čast slušati baš vaša predavanja i sudjelovati na baš vašim praktikumima i terenskim nastavama.

I ono najvažnije, najveću i najvrjedniju zahvalnost dugujem svojoj obitelji. Hvala na podršci u svakom pogledu sve ove godine! Nema riječi u svim riječnicima svijeta koja bi opisala što to znači.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

KRISTALOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA GRANATA S LOKALITETA SERROTE REDONDO, PEDRA LAVRADA, PARAÍBA, BRAZIL

Karolina Barbir

Rad je izrađen u: Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska u sklopu diplomskog studija Geologija

Sažetak:

Pegmatitska provincija Borborema (BPP) nalazi se u E – SE dijelu pojasa borâ Seridó i tektonskog područja Rio Grande do Norte, u saveznm državama Paraíba i Rio Grande do Norte. Lokalitet na kojem su uzorkovane nodule granata, Serrote Redondo, nalazi se 9 km južno od Pedra Lavrade. Cilj ovog istraživanja jest kristalografska karakterizacija granata koji se nalazi unutar poliminerale nodule. Uz pomoć metoda fazne i elementne analize (optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti, XRPD, FTIR, SEM-EDS, klasična kemijska analiza) analizirani su kristali granata i mineralna asocijacija samih nodulâ. Nakon sprovedenih analiza, može se zaključiti kako se radi o almandinu, koji se pojavljuje u vidu izomorfnih kristala centimetarskih dimenzija, a koji se nalazi unutar polimineralnog matriksa, uglavnom sastavljenog od feldspata, kvarca, sillimanita, opâkih minerala, te akcesornih mineralnih faza (npr. cirkon, monacit).

Ključne riječi: granat, XRPD, FTIR, SEM-EDS, formula, kristalokemija

Rad sadrži: 79+X stranica, 46 slika, 9 tablica i 63 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor: doc. dr. sc. Andrea Čobić

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Andrea Čobić, Geološki odsjek, PMF

prof. dr. sc. Nenad Tomašić, Geološki odsjek, PMF

doc. dr. sc. Kristina Pikelj, Geološki odsjek, PMF

Datum završnog ispita: 22. rujna 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

CRYSTALLOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF GARNETS FROM THE SITE OF SERROTE REDONDO, PEDRA LAVRADA, PARAÍBA, BRAZIL

Karolina Barbir

Thesis completed in: Division of Mineralogy and Petrography at the Department of Geology, Faculty of Science (PMF), University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republic of Croatia, as a part of graduate study of Geology

Abstract:

The Borborema Pegmatite Province (BPP) is located in the E – SE part of the Borâ Seridó belt and the Rio Grande do Norte tectonic area, in the federal states of Paraíba and Rio Grande do Norte. The locality where the garnet nodules were sampled, Serrote Redondo, is located 9 km south of Pedro Lavrada. The main goal of this research is the crystallographic characterization of the garnet found inside the polymineral nodule. With the help of phase and elemental analysis methods (transmitted light optical research, XRPD, FTIR, SEM-EDS, classical chemical analysis), garnet crystals and the mineral association of the nodules themselves were analyzed. After conducting the analyses, it can be concluded that the garnet mineral in question is almandine, which appears in the form of isomorphous crystals of centimeter dimensions, and which is located within a polymineral matrix, mainly composed of feldspar, quartz, sillimanite, opaque minerals, and accessory mineral phases (e.g. zircon, monazite).

Keywords: garnet, XRPD, FTIR, SEM-EDS, formula, crystallochemistry

Thesis contains: 79+X pages, 46 figures, 9 tables and 63 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

Supervisor: Andrea Čobić, PhD, Assistant professor, PMF, Zagreb

Reviewers: Andrea Čobić, PhD, Assistant professor, PMF, Zagreb

Nenad Tomašić, PhD, Full Professor, PMF, Zagreb

Kristina Pikelj, PhD, Assistant professor, PMF, Zagreb

Date of the final exam: 22nd of September 2022

SADRŽAJ

1.	Uvod.....	1
2.	Geologija područja i pregled dosadašnjih istraživanja	3
3.	Kristalokemija i petrologija granata.....	9
3.1.	Kristalokemija minerala supergrupe granata.....	9
3.2.	Petrologija granata.....	15
4.	Materijali i metode istraživanja	18
4.1.	Makroskopski pregled uzorka	18
4.2.	Optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti	20
4.2.1.	Priprema uzoraka.....	20
4.3.	Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD)	21
4.3.1.	Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti.....	22
4.3.2.	Izračun parametara jedinične ćelije.....	23
4.4.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	23
4.4.1.	Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti.....	24
4.5.	Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija s energetske-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS)	25
4.5.1.	Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti.....	26
4.6.	Klasična kemijska analiza	27
5.	Rezultati	28
5.1.	Rezultati optičkih istraživanja u prolaznoj svjetlosti.....	28
5.2.	Rezultati analize difrakcijom rentgenskih zraka na prahu (XRPD)	33
5.2.1.	Rezultati izračuna parametara jedinične ćelije.....	35
5.3.	Rezultati analize infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR)	36

5.4.	Rezultati analize pretražnom (skenirajućom) elektronskom mikroskopijom s energetske-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS).....	39
5.5.	Rezultati klasične kemijske analize i izračun kemijske formule granata	55
6.	Rasprava.....	56
7.	Zaključak	71
8.	Literatura.....	73
9.	Popis slika	V
10.	Popis tablica.....	IX
11.	Prilozi.....	X

Popis korištenih kratica

Kratice naziva minerala (prema SIIVOLLA & SCHMID, 2007) i njihove formule (prema SLOVENEK & BERMANEC, 2003):

NEZOSILIKATI	Grt – granat	$X_3Y_2[SiO_4]_3$ $X = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ i Ca^{2+} $Y = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$, ali i Ti^{4+}	Prp – pirop $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ Alm – almandin $Fe^{2+}_3Al^{3+}_2[SiO_4]_3$ Grs – grossular $Ca^{2+}_3Al^{3+}_2[SiO_4]_3$
	Zrn – cirkon	$ZrSiO_4$	
NEZOSUBSILIKATI	Sil – sillimanit	Al_2SiO_5 ili $Al^{VI}Al^{IV}[O]SiO_4$	
INOSILIKATI	Ast – astrofilit	Grupa astrofilita: $(K, Na)_3(Fe^{2+}, Mn)_7Ti_2Si_8O_{24}(O, OH)_7$ niobofilit $(K, Na)_3(Fe, Mn)_6(Nb, Ti)_2Si_8(O, OH, F)_{31}$	
FILOSILIKATI	Ms – muskovit	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	Ser – sericit $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Bt – biotit	Grupa biotita: $K(Fe^{2+}, Mg)_2(Al, Fe^{3+}, Mg, Ti)([Si, Al, Fe]_2Si_2O_{10})(OH, F)_2$ annit $KFe^{2+}_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	
	Kln – kaolinit	$Al_2[Si_2O_5](OH)_4$	
TEKTOSILIKATI	Qtz – kvarc	SiO_2	
	Fsp – feldspat	$KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$ Kfs – K-feldspat Or – ortoklas $K[AlSi_3O_8]$	Ab – albit $Na[AlSi_3O_8]$ Pl – plagioklas $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$
NESILIKATI	Op – opâki mineral	Ilm – ilmenit $Fe^{2+}TiO_3$	
		Rt – rutil TiO_2	
	Mnz – monacit	$(Ce, La, Nd, Th)(PO_4)$	

BPP – eng. *Borborema pegmatitic province* = pegmatitska provincija Borborema

θ – kut pod kojim dolazi do difrakcije

X, Y, Z – dodekaedarske, oktaedarske i tetraedarske kationske pozicije u kristalnoj strukturi granata

ATR – eng. *attenuated total reflection* = prigušena totalna (potpuna) refleksija

FTIR – eng. *Fourier-transform infrared spectroscopy* = infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

SEM-EDS – eng. *scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer* = pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija s energetske-disperzivnim spektrometrom

BSE – eng. *back-scattered electrons* = povratno raspršeni elektroni

XRPD – eng. *x-ray powder diffraction (analysis)* = difrakcija rentgenskih zraka na prahu

1. Uvod

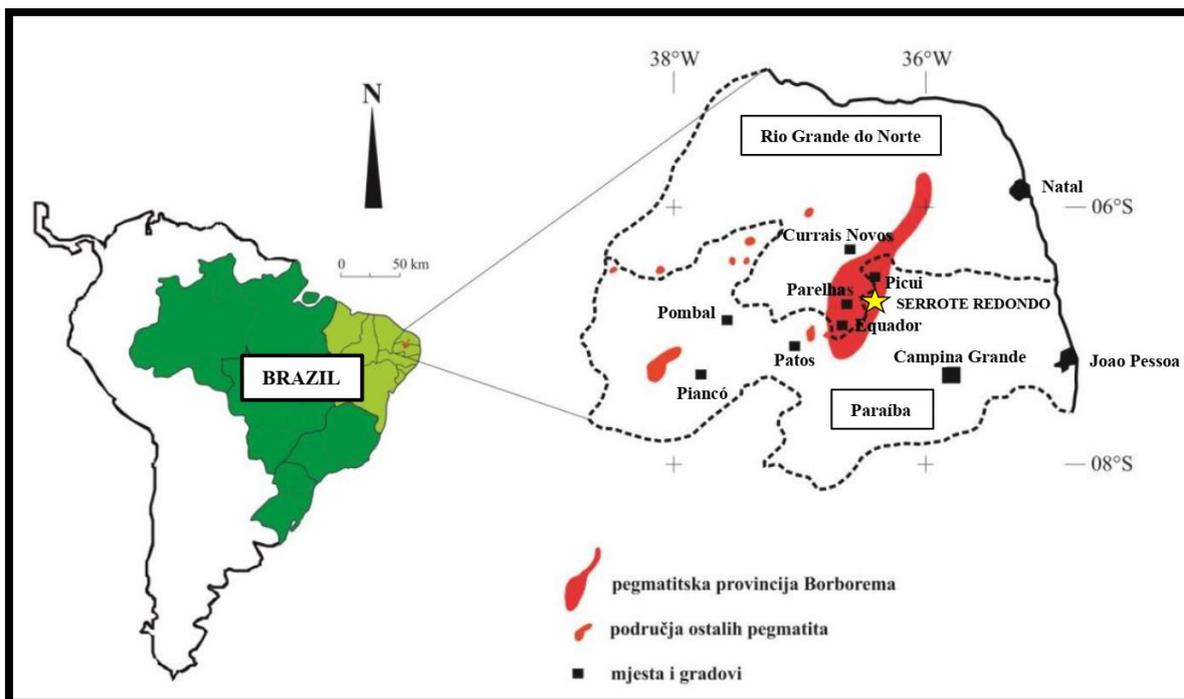
Područje Brazila zauzima prostor od 38° 45' južne i 5° 16' sjeverne geografske širine, a okarakterizirano je najvišim reljefnim oblicima na istoku i jugoistoku, sastavljenih od kristalinih stijena, dok u zaleđu, prema unutrašnjosti zemlje, prevladavaju sedimentni platoi srednjih nadmorskih visina.

Različite povijesne okolnosti dovele su do određene regionalne diferencijacije u razvoju gospodarstva i naseljavanja brazilskog dijela južnoameričkog kontinenta. Eksploatacija mineralnih sirovina na ovim je prostorima poznata od pamtivijeka. Iako primitivno, od neolitika te samih početaka drevnih civilizacija domorodačkog stanovništva iskapa se smaragd, žad, zlato, srebro i bakar. Već nakon prvih pokušaja kolonizacije dolazi do uspona u istraživanju raznih mineralnih ruda, prospekcije do tad poznatih ležišta, te procjenâ isplativosti njihove eksploatacije (CASSEDANNE & PHILIPPO, 2015).

Vrhunac eksploatacije važnih ruda i dragog kamenja, kao što su akvamarin, smaragd i turmalin, dogodio se tek nakon Drugog svjetskog rata. Tada su pronađena i danas najpoznatija mineralna ležišta smaragda, Goiás i Minas Gerais (BEURLEN et al., 2011).

Još od razdoblja Prvog svjetskog rata, BPP poznata je svijetu po eksploataciji tinjaca, dok je za vrijeme Drugog svjetskog rata bila jedan od vodećih proizvođača tantalata, a smatra se da je i tipski lokalitet određenih rijetkih tipova tantalata (BEURLEN et al., 2007). Također, vrlo je bitan izvor sirovina, važnih u brazilskoj industriji keramike, te dragog kamenja, od kojih su najznačajniji akvamarin, „Paraíba turmalin“, te morganit (BEURLEN et al., 2008). Svakako, elbait, varijetet „Paraíba turmalin“, najpoznatiji je proizvod pegmatitske provincije Borborema, i to zbog svoje karakteristične tirkiznoplave boje. Pojavljuje se samo u visoko frakcioniranim pegmatitima (BEURLEN et al., 2011).

Područje od značaja za ovaj rad, pegmatitska provincija Borborema (BPP), površinski se proteže na otprilike 75 × 150 kilometara u E – SE dijelu pojasa borâ Seridó i tektonskog područja Rio Grande do Norte. Nalazi se između 5° 45' – 7° 15' južne geografske širine i 35° 45' – 37° zapadne geografske duljine, u savezним državama Paraíba i Rio Grande do Norte. Lokalitet na kojem su uzorkovane nodule granata, Serrote Redondo, nalazi se 9 km južno od Pedra Lavrade (Slika 1).



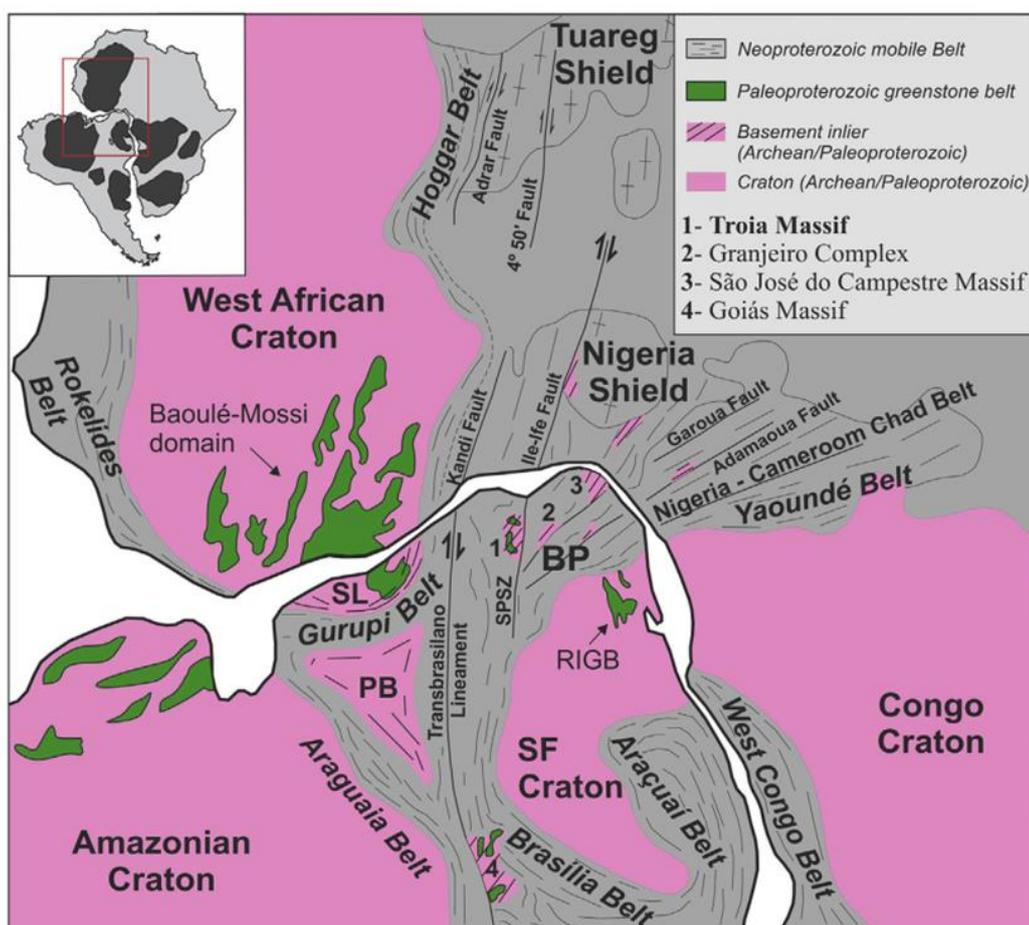
Slika 1. Geografski položaj istraživanog lokaliteta (oznaka: žuta zvjezdica; modificirano prema BEGIĆ, 2013)

Općenito, iz aspekta kristalokemije, petrologije, geokemije, te geotektonike, granati čine iznimno važnu skupinu petrogenih minerala. Cilj ovog istraživanja jest kristalografska karakterizacija granata koji se nalazi unutar polimineralne nodule, a koji je uzorkovan na lokalitetu Serrote Redondo. Uz pomoć metoda fazne i elementne analize biti će predložena kristalokemijska karakterizacija granata (XRPD, FTIR, SEM-EDS, klasična kemijska analiza), karakterizacija mineralne asocijacije same nodule (XRPD, FTIR, SEM-EDS), te definicija generalnog međudnosa granata i polimineralnog matriksa nodule.

Bitno je naglasiti da ovaj rad ujedno predstavlja prvi zapis o kristalokemiji vrlo rijetkih uzoraka brazilskih granata zarobljenih unutar polimineralne nodule, i to s gotovo savršeno formiranim i očuvanim kristalnim plohamama.

2. Geologija područja i pregled dosadašnjih istraživanja

Razvoj geološke povijesti brazilskog dijela južne Amerike, kakvu danas znamo, započinje još u arhaiku (Slika 2). Pojačana tektonska aktivnost u prekambrijskom periodu, sa fazama ekstenzije i kompresije, dovela je do nastanka kratonskog mozaika, sastavljenog od arhajskih jezgara i drevnih tektonskih fragmenata, te okruženog mobilnim proterozojskim pojasevima (DA SILVA et al., 1995).



Slika 2. Shematski prikaz predmezozojskog razdvajanja ploča – rekonstrukcija dijelova Afrike i Južne Amerike sa prikazom glavnih kratonskih domena, paleoproterozojske pojaseve greenstonea i Pan-Afričkih/Brasiliano provincija i njihovih neoproterozojskih mobilnih pojaseva. Oznake: BP = provincija Borborema; PB = blok Parnaíba; SF = São Francisco, SL = kraton São Luis, RIGB = pojas greenstonea Rio Itapicuru; SPSZ = smična zona Senador Pompeu (DA COSTA et al., 2019)

Na sjeveru, sjeveroistoku i istoku Brazila, kao i u kratonu zapadne i južne Afrike smješteni su fragmenti drevne kore, netaknute geološkim procesima tijekom nastanka Pangee. Donjeproterozojske jezgre i mobilni pojasevi uglavnom su prekriveni srednje- do gornje-proterozojskim sedimentima i vulkanskim stijinama, a koji su djelomično metamorfozirani. Tijekom donjeg proterozoika na vrhuncu je bila najstarija kratonska konsolidacija – transamazonska orogeneza, nakon koje su uslijedile orogeneze Uruaçuana i Brasiliana u srednjem i gornjem proterozoiku (DA SILVA et al., 1995; CASSEDANNE & PHILIPPO, 2015).

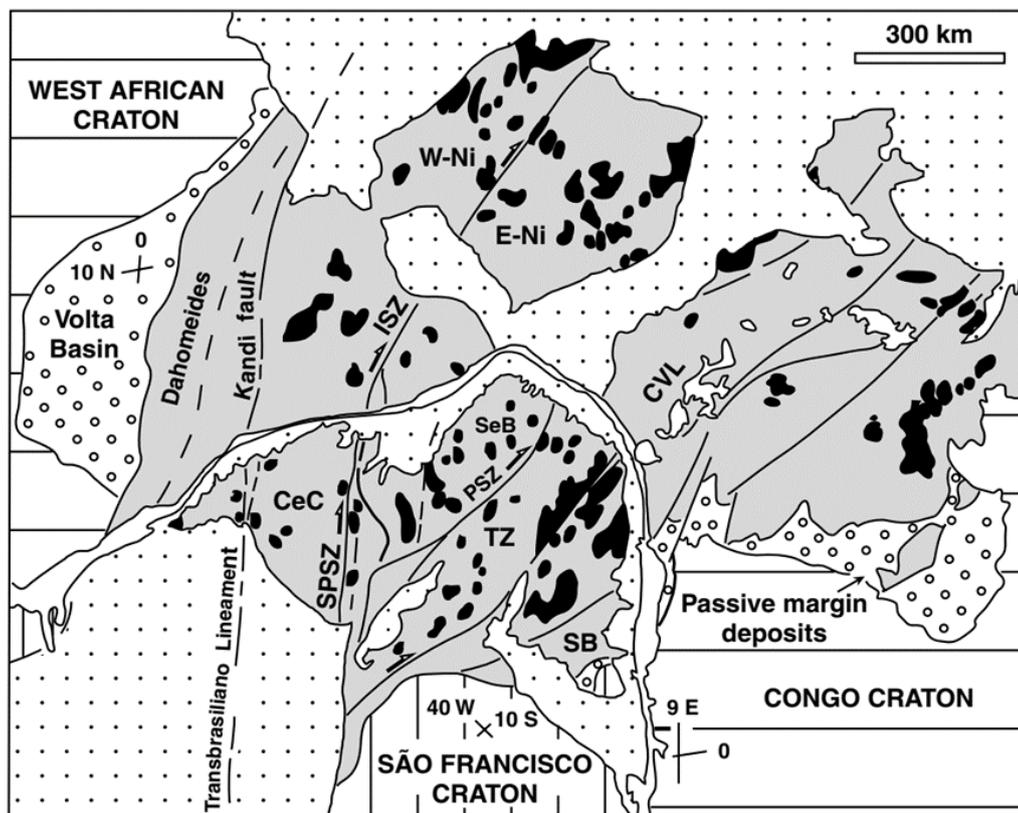
Tijekom fanerozoika, područje Brazila prvo je bilo podvrgnuto ekstenzijskoj tektonici, pri čemu su nakon ordovicija nastali intrakratonski bazeni, a njihova se aktivnost povećala tijekom jure i krede sa formacijom uskih bazena sličnih riftovima za vrijeme otvaranja Atlantskog oceana. Rubni bazeni mezozoika i kenozoika leže na Atlantskoj obali (CASSEDANNE & PHILIPPO, 2015).

Geotektonska jedinica u kojoj su smješteni pegmatiti, pegmatitska provincija Borborema (BPP), nalazi se na sjeveroistoku Brazila, a smještena je u pojasu borâ Seridó i tektonskom području Rio Grande do Norte, inače poznatim izvorima mineralnih sirovina (Slika 1) (ALMEIDA et al., 1981; BEURLLEN et al., 2007).

Stratigrafska podjela pojasa borâ Seridó (Slika 3) uključuje dva glavna prekambrijska litološka sklopa, a to su podina pojasa borâ Seridó, tzv. Caicó grupa, te suprakrustalna sekvencija, tzv. Seridó grupa.

Iako je pojas borâ Seridó geološki kartiran i projektno istražen više puta, stratigrafska podjela još uvijek nije razjašnjena, niti je dato objašnjenje o kompleksnoj regionalnoj geologiji tog područja.

BPP ispresijecana je skupovima smičnih zona velikih dimenzija. U predmezozojskom sklopu (Slika 3), ove zone smicanja protežu se od Brazila do Hoggara kroz podinu Igara/Jos-Adamawa u istočnoj Nigeriji. U istočnom dijelu provincije Borborema, istočno usmjerena zona smicanja Patos (PSZ; Slika 3) odvaja sjeverni blok paleoproterozojsko-arhajskih stijena koje tvore podinu pojasa Seridó, od južnog bloka koji se sastoji od mezo- do neoproterozojskih stijena transverzalne zone.

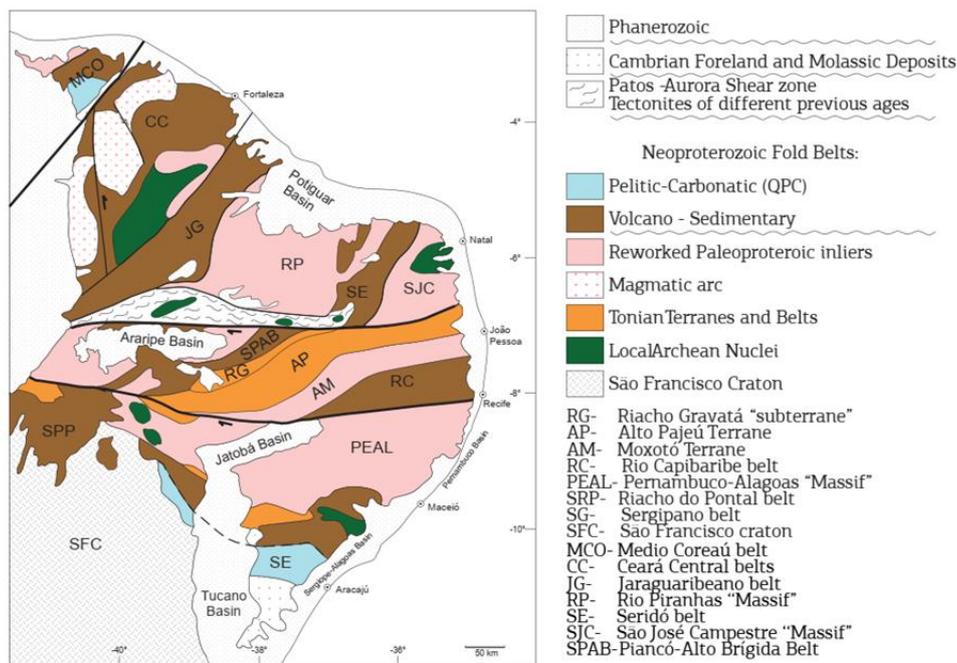


Slika 3. Predmezozojski položaj provincije Borborema u sjeveroistočnom dijelu Brazila: Nigerijski i Kamerunski štiti u Africi (osjenčana područja), prikaz glavnih granitnih stijena i smičnih zona. Oznake: W-Ni i E-Ni = zapadna i istočna nigerijska podina; CVL = kamerunska tercijska vulkanska linija. Provincija Borborema: CeC = Ceará Central; SeB = pojas Seridó; TZ = Transverzalna zona; SB = pojas Sergipano. SPSZ, ISZ i PSZ = smične zone Senador Pompeu, Ile-Ife i Patos (ARCHANJO et al., 2002)

Tijekom tonija, najstarijeg perioda neoproterozoika, terrani¹ zauzimaju široka područja unutar provincije Borborema (Slika 4), protežu se duž otprilike 1000 km sjeverno od João Pessoa do Piauí na jugozapadu, tvoreći pojas do približno 100 km širine (tzv. Alto Pajeú terrane + Riacho Gravatá subterrane), te u nekim drugim manjim pojavama u transverzalnom (srednjem) i južnom dijelu provincije.

¹ terrani (eng. *terrane*) – skupovi stijena regionalnog opsega unutar orogenog pojasa koji pokazuju unutarnju geološku konzistenciju i koji se značajno razlikuju od sklopova stijena u susjednim terranima (NELSON et al., 2013)

Na cijelom prostoru provincije Borborema prevladavaju vulkansko-sedimentne asocijacije, uključujući felzične, mafične i ultramafične asocijacije, kao i orogene i kolizijske granite (Slika 4). Lučni magmatizam u nekim slučajevima pokazuje juvenilne geokemijske i izotopne potpise (DOS SANTOS et al., 2010).



Slika 4. Geotektonski sklop pegmatitske provincije Borborema (preuzeto iz NEVES et al., 2014)

Ove su stijene nastale uglavnom između 1050 i 930 milijuna godina. Tonijske stijene također su izložene sjeverno (Belém do São Francisco, Cabrobó) i južno (Marrancó, Poço Redondo) od masiva Pernambuco Alagoas, u sjevernom dijelu pojasa Sergipana (NEVES et al., 2014). Vrlo je vjerojatno da su ove tonijske stijene prepoznate i na panafričkom području, od Kameruna do juga Sudana (DE WIT et al., 2008).

Pojas borâ Seridó na području Borboreme sastoji se od formacija Jucurutú, Ekvador i Seridó, koje čine neoproterozojsku Seridó grupu. Većina (oko 80 %) mineraliziranih pegmatita intrudirala je u granat-kordijeritne i/ili sillimanit-biotitne škriljavce gornje Seridó formacije. Manje od 10 % smješteno je u kvarcitima, meta-arkozama i metakonglomeratima formacije Ekvador, a koja se nalazi ili na vrhu Jucurutú grupe ili u podini Seridó grupe (BEURLLEN et al., 2009; DA SILVA et al., 1995).

Također, na prostoru pegmatitske provincije Borborema pojavljuju se četiri tipa granita (G1, G2, G3 i G4), koje je JARDIM DE SÁ (1984) prepoznao i dao pretpostavku kako su upravo ti tipovi granita mogući izvor za nastanak pegmatita, čime je poljuljao dotadašnju teoriju kako pegmatitske provincije uglavnom nastaju u blizini centralnog fertilnog granitnog tijela (fertilnost granitne magme).

Ostala su tijela uklopljena u gnajseve i skarnove formacije Jucurutú, kasne do posttektonske granite ili gnajseve, te migmatite paleoproterozojske podinske sekvencije. Regionalni metamorfizam Seridó grupe je tipa Abukuma, a postignut je amfibolitni facijes (BEURLEN et al., 2009).

Generalno, dostupna literatura uglavnom zastupa ideju o regionalno simetrično rasprostranjenoj zonaciji mineraliziranih pegmatita, a što podrazumijeva diskontinuiranu vanjsku zonu REE obogaćenih pegmatita, nakon koje slijedi zona pegmatita obogaćenih Sn, srednja zona u kojoj dominiraju berilni pegmatiti, te unutrašnja berilno-tantalitna pegmatitska zona (BEURLEN et al., 2007).

Ova se teorija ne poklapa sa nalazima u prirodi. Naime, u kositrenoj zoni nalaze se granitni pegmatiti koji su siromašni kasiteritom, ali se koriste zbog eksploatacije rude tantala. Također, kasiterit koegzistira sa mineralnom grupom kolumbita u unutrašnjoj tzv. Ta-Be zoni. Očekivani središnji izvorni pluton nije pronađen, ali su utvrđena 4 podtipa neoproterozojskih granita prema podjeli JARDIM DE SÁ (1984), nastalih za vrijeme ciklusa Brasiliano, tijekom transamazonske orogeneze, a pojavljuju se kao zasebne naizmjenično rasprostranjene intruzije (BEURLEN et al., 2007; DA SILVA et al., 1995).

Nije utvrđena poveznica između rasprostranjenosti mineraliziranih pegmatita i intruzija specifičnog granitnog tipa, a što je posljedično navelo autore da postoji mogućnost kako se radi o anatektičkom porijeklu mineraliziranih pegmatita provincije Borborema (BEURLEN et al., 2007). Na temelju unutrašnje zonacije, pegmatiti provincije Borborema dijele se na homogene i heterogene.

Homogeni pegmatiti uglavnom su sterilni, konkordantni, te bez određene unutarnje strukture. Heterogeni su pegmatiti uglavnom mineralizirani, sa definiranim zonama.

Od rubova prema unutra, razlikuju se:

- a) Zona I – sastavljena od listića muskovita češljaste teksture (zapaženi su također turmalin i biotit) proraštenog srednjeznatim kvarcom, Na- i K-feldspatom;

- b) Zona II – sastavljena od homogenog srednjezrnatog pegmatita, mineralnog sastava $Kfs + Qtz \pm Ab$, sa učestalom grafičkom strukturom proraštanja kvarca i pertita, a koja pokazuje povećanje veličine zrna prema unutrašnjosti;
- c) Zona III – skoro isključivo sastavljena od velikih pertitnih kristala (feldspatna blokovita zona);
- d) Zona IV – monomineralna jezgra masivnog kvarca (mliječnjak ili ružičnjak).

Da Silva et al. (1995) napravili su prvo geokemijsko istraživanje elemenata u tragovima u feldspatima i tinjcima mineraliziranih pegmatita BPP, a što je dovelo do paragenetske klasifikacije pegmatita BPP u berilni tip, odnosno beril-kolumbit-fosfatni podtip klase pegmatita sa elementima rijetkih zemalja, sa niskim do srednjim stupnjem diferencijacije.

Uzimajući u obzir unutarnju strukturu, mineralošku distribuciju i geokemijske podatke K-feldspata, bijelog tinjca, Nb-Ta oksida, turmalina, granata i spinela, postaje jasno da pegmatiti klasificirani kao "heterogeni" uključuju primjere nekoliko tipova i podtipova LCT pegmatita (LCT = Li – Cs – Ta).

Zonacija unutarnje strukture, oštri kontakti sa okolnim stijenama, izostanak svih geokemijskih anomalija (Ta, Rb, Cs), zajedno s ponašanjem elemenata velikog ionskog radijusa (LILE – K, Rb, Cs) u različitim zonama mineraliziranih pegmatita, ukazuju na istinitost pretpostavke kako su ovi pegmatiti nastali tijekom diferencijacije granitne magme (BEURLLEN et al., 2009; DA SILVA et al., 1995).

Analizom mineralnih parageneza, uzimajući u obzir i geokemijske dijagrame, te usporedbom sa ostalim pegmatitima iz svijeta, zaključili su da provincija Borborema ima srednju mineralizaciju Ta. Nemogućnost utvrđivanja granitne zonalne regionalne distribucije ovih tipova može biti rezultat činjenice da ne postoji jedan središnji izvorni pluton, nego nekoliko manjih granitnih intruzija unutar provincije, a zonacije oko njih mogu se međusobno preklapati (BEURLLEN et al., 2009; DA SILVA et al., 1995).

3. Kristalokemija i petrologija granata

3.1. Kristalokemija minerala supergrupe granata

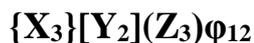
Supergrupa granata uključuje nekoliko kemijskih razreda, odnosno sve minerale koji su izostrukturalni sa granatom, bez obzira koji elementi zauzimaju četiri atomske pozicije (Slika 5).

Z charge	GROUP or species name	Class	X	Y	Z	φ
0	Katoite	Hydroxide	Ca ₃	Al ₂	□	(OH) ₁₂
3	Cryolithionite	Halide	Na ₃	Al ₂	Li ₃	F ₁₂
6	Yafsoanite	Oxide	Ca ₃	Te ⁶⁺	Zn ₃	O ₁₂
8	HENRITERMIERITE	Silicate				
	Holtstamite		Ca ₃	Al ₂	Si ₂ □	O ₈ (OH) ₄
	Henritermierite		Ca ₃	Mn ₂ ³⁺	Si ₂ □	O ₈ (OH) ₄
9	BITIKLEITE	Oxide				
	Bitikleite		Ca ₃	Sb ⁵⁺ Sn ⁴⁺	Al ₃	O ₁₂
	Usturite		Ca ₃	Sb ⁵⁺ Zr	Fe ₃ ³⁺	O ₁₂
	Dzhuluite		Ca ₃	Sb ⁵⁺ Sn ⁴⁺	Fe ₃ ³⁺	O ₁₂
	Elbrusite		Ca ₃	U _{0.5} ⁶⁺ Zr _{1.5}	Fe ₃ ³⁺	O ₁₂
10	SCHORLOMITE	Silicate				
	Kimzeyite		Ca ₃	Zr ₂	SiAl ₂	O ₁₂
	Irinarassite		Ca ₃	Sn ₂ ⁴⁺	SiAl ₂	O ₁₂
	Schorlomite		Ca ₃	Ti ₂	SiFe ₂ ³⁺	O ₁₂
	Kerimasite		Ca ₃	Zr ₂	SiFe ₂ ³⁺	O ₁₂
	Toturite		Ca ₃	Sn ₂ ⁴⁺	SiFe ₂ ³⁺	O ₁₂
12	GARNET	Silicate				
	Menzerite-(Y)		Y ₂ Ca	Mg ₂	Si ₃	O ₁₂
	Pyrope		Mg ₃	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
	Grossular		Ca ₃	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
	Spessartine		Mn ₃ ³⁺	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
	Almandine		Fe ₃ ²⁺	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
	Eringaite		Ca ₃	Sc ₂	Si ₃	O ₁₂
	Goldmanite		Ca ₃	V ₂ ³⁺	Si ₃	O ₁₂
	Momoiite		Mn ₃ ²⁺	V ₂ ³⁺	Si ₃	O ₁₂
	Knorringite		Mg ₃	Cr ₂ ³⁺	Si ₃	O ₁₂
	Uvarovite		Ca ₃	Cr ₂ ³⁺	Si ₃	O ₁₂
	Andradite		Ca ₃	Fe ₂ ³⁺	Si ₃	O ₁₂
	Calderite		Mn ₃ ²⁺	Fe ₂ ³⁺	Si ₃	O ₁₂
	Majorite		Mg ₃	SiMg	Si ₃	O ₁₂
	Morimotoite		Ca ₃	TiFe ²⁺	Si ₃	O ₁₂
15	BERZELIITE	Vanadate, arsenate				
	Schäferite		Ca ₂ Na	Mg ₂	V ₃ ⁵⁺	O ₁₂
	Palenzonaite		Ca ₂ Na	Mn ₂ ²⁺	V ₃ ⁵⁺	O ₁₂
	Berzeliite		Ca ₂ Na	Mg ₂	As ₃ ⁵⁺	O ₁₂
	Manganberzeliite		Ca ₂ Na	Mn ₂ ²⁺	As ₃ ⁵⁺	O ₁₂

Notes: Formulas are given in the form {X₃}[Y₂](Z₃) φ ₁₂. Group names are given in capitals.

Slika 5. Klasifikacija 32 priznate vrste minerala supergrupe granata (preuzeto iz GREW et al. 2013)

Najrecentnije postavljena opća formula minerala supergrupe granata glasi:



gdje X predstavlja dodekaedarske, Y oktaedarske i Z tetraedarske kationske pozicije, dok na anionsko mjesto ϕ mogu doći O, OH ili F (GREW et al., 2013).

Većina je granata kubične simetrije, te kristaliziraju u prostornoj grupi Ia $\bar{3}$ d. Od 32 priznate vrste minerala supergrupe granata, izuzetak su henritermierit $\{Ca_3\}[Mn^{3+}_2](Si_2)(\square)O_8(OH)_4$ i holtstamit $\{Ca_3\}[Al_2](Si_2)(\square)O_8(OH)_4$, dvije vrste granata sa OH skupinom. Kristaliziraju tetragonski, i to u prostornoj grupi I4 $_1$ /acd, a njihove su X, Z i ϕ pozicije razdijeljene u više simetrijski značajnih atomskih pozicija (Slika 5; GREW et al., 2013).

Simetrija i ukupni naboj na poziciji Z uvjeti su za razlikovanje grupa, dok su pravila koja podrazumijevaju najzastupljeniji sastavni dio i prevladavajuću valenciju bitna kod prepoznavanja vrsta. Svakako, u prirodnim se uvjetima granati pojavljuju kao minerali grupe nezosilikata, s izoliranom grupom $[SiO_4]^{4-}$ kao osnovnom građevnom jedinicom, a međusobno povezanih drugim kationima. Sintetski se mogu dobiti, odnosno proizvesti granati koji u svojoj strukturi mogu imati elemente koji se prirodno ne nalaze u granatima (npr. Ge ili Ga), ali da im se pritom očuva stupanj simetrije (GREW et al., 2013).

Kristalna struktura minerala supergrupe granata

Prema GREW et al. (2013), strukturu granata čine naizmjenični slojevi $Z\phi_4$ tetraedara i $Y\phi_6$ oktaedara, koji dijele vrhove, čineći tako trodimenzionalni kostur. Praznine koje nastaju formiranjem takvog kostura imaju oblik trokutastih dodekaedara koji okružuju atomske pozicije X.

Svaki je anion u koordinaciji sa jednim Z, jednim Y i dvama X kationima, a što rezultira većim postotkom dijeljenih bridova između dodekaedara te oktaedara i tetraedara. Međutim, oktaedri i tetraedri međusobno ne dijele bridove.

Pojednostavljena opća formula granata glasi:



gdje na dodekaedarsku poziciju X mogu doći čvrste otopine dvovalentnih elemenata Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} i Ca^{2+} , dok oktaedarsku poziciju Y mogu zauzeti trovalentni Fe^{3+} , Cr^{3+} ili

Al^{3+} (alumosilikatni granati), ali i Ti^{4+} (Slika 6). Si^{4+} i Al^{3+} zauzimaju poziciju Z. No, postoje i mnoge druge vrste krajnjih članova i zamjena elemenata u prirodnim granatima.

Minerali grupe granata dijele se u dvije serije, piralspite i ugrandite. Većina uzoraka skupine granata u prirodi se javlja u obliku višekomponentnih čvrstih otopina. Krajnji članovi čvrstih otopina, odnosno komponente, ovih dviju serija dati su u Tablici 1.

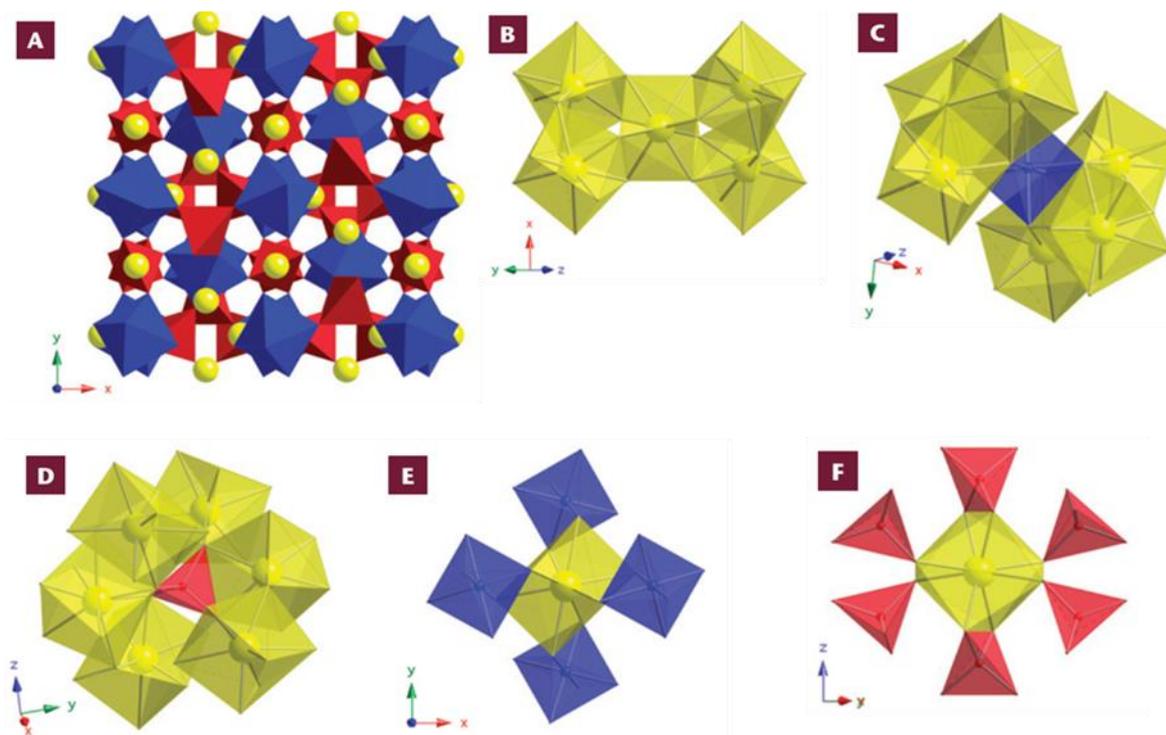
Tablica 1. Krajnji članovi serija piralspita i ugrandita (prema GREW et al., 2013; SLOVENEK & BERMANEC, 2003)

PIRALSPITI	UGRANDITI
PIROP, $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	UVAROVIT, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$
ALMANDIN, $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	GROSSULAR, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
SPESSARTIN, $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	ANDRADIT, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$

Kristalograf i mineralog Georg Menzer riješio je kristalnu strukturu granata grossulara, te je 1925. izvijestio Njemačko mineraloško društvo o svojim prvim rezultatima (GREW et al., 2013; NOVAK & GIBBS, 1971). S obzirom da je ovo bilo prvo određivanje kristalne strukture silikata, njegov je rad od referentne važnosti za mineralogiju i sve ostale znanosti o čvrstom stanju. G. Menzer je opisao strukturu koristeći kombinaciju difrakcijskih mjerenja rendgenskim zrakama i poznatih atomskih radijusa. Ovo je istraživanje proširio i na ostale granate, opisujući strukture šest uobičajenih granata: grossulara, andradita, uvarovita, almandina, spessartina i piropa. Time je pokazao da su svi krajnji članovi međusobno izostrukturalni (GREW et al., 2013; MEAGHER, 2018; NOVAK & GIBBS, 1971).

U današnje se vrijeme sintetiziraju kristali sa strukturom granata, i to uglavnom za industrijske svrhe, a među njima su najpoznatiji itrijsko-aluminijski granati (YAG) i itrijsko-željezoviti granati (YIG). Sintetski granati posjeduju svojstva koja ih čine jedinstvenima i vrlo korisnima u elektroindustriji (magnetizam), pri korištenju lasera, te pri izradi baterija (ionska vodljivost) (BERMANEC, 2003; KUANG et al., 2019).

Kristalna je struktura granata vrlo detaljno opisana, ali se još uvijek dolazi do novih spoznaja. Struktura se sastoji od tetraedara ZO_4 i oktaedara YO_6 koji dijele kutove, stvarajući tako trodimenzionalni kostur (Slika 6A). Kationi X koordinirani su s 8 atoma kisika u obliku trokutastog dodekaedra, tj. iskrivljenog heksaedra.



Slika 6. Prikazi modela poliedara kristalne strukture granata (prema GEIGER, 2013)

Zbog svoje visoke simetrije, osnovna kristalna struktura granata može se opisati samo pomoću parametra jedinične ćelije, a_0 , i atomskih koordinata aniona x , y i z . Lokalni strukturni odnosi između tri koordinacijska poliedra prikazani su na Slici 6, od B do F.

Poliedarski model granata i smjerova jedinične ćelije nalazi se na Slici 6, pod A. Tetraedri i oktaedri dijele vrhove, čineći tako spomenuti trodimenzionalni kostur. Kationi X pozicije (žute sfere) nalaze se u malim prazninama koordiniranih trokutastih dodekaedara. Različite lokalne koordinacije poliedara navedene su na prikazima od B do F.

Na modelu B uočava se kako susjedni dodekaedri (žuto) dijele bridove, dok je na modelu C prikazan središnji oktaedar (plavo) sa 6 dodekaedara s kojima dijeli bridove. Središnji tetraedar (crveno), sa 2 dodekaedra s kojima dijeli bridove i 4 dodekaedra s kojima dijeli vrhove, prikazan je na modelu D. Veza između središnjeg dodekaedra i 4 oktaedra s kojima dijeli bridove vidljiva je na modelu E, dok je veza između središnjeg dodekaedra, 2 tetraedra s kojima dijeli bridove i 4 tetraedra s kojima dijeli vrhove uočljiva na modelu F.

Petrogeni su granati zapravo višekomponentne supstitucijske čvrste otopine. Različiti kationi mogu se međusobno izmjenjivati na pozicijama X i Y. Na poziciji Z postoji

manja izmjena kationa, ali neki granati, poput onih iz skupine shorlomita, i ovdje pokazuju zamjene (GREW et al., 2013).

Newton H. Winchell i Alexander N. Winchell istraživali su 1927. godine ponašanje čvrstih otopina granata, te postavili klasifikaciju granata na 2 vrste i 6 podvrsta, piralspite (pirop – almandin – spessartin → zamjene kationa na X poziciji) i ugrandite (uvarovit – grossular – andradit → zamjene kationa na Y poziciji). U to se doba smatralo kako je čvrsta otopina između dvije vrste ograničena, dok je unutar vrste mnogo veća. Ova je klasifikacija standardna, ali njezina je uporaba ograničena i potencijalno obmanjujuća, jer postoje različite čvrste otopine između dviju vrsta i raznih podvrsta (GEIGER, 2008; GREW et al., 2013).

Alumosilikatni granat, $\{X_3\}[Al_2](Si_3)O_{12}$, zbog visoke simetrije i jedne kristalografske X pozicije, odličan je sustav za proučavanje čvrstih otopina i termodinamičkog ponašanja u silikatima. Na poziciji X mogu se nalaziti različiti dvovalentni kationi (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} i Ca^{2+}). Čvrste otopine u drugim silikatima pojavljuju se na 2 ili više pozicija i/ili u nižim simetrijama, otežavajući tumačenje eksperimentalnih rezultata (GEIGER, 2013).

Kemijski sastav minerala supergrupe granata

Granati se često pojavljuju kao prirodno prozirni pojedinačni kristali jarkih boja, sa vrlo dobro razvijenim mnogobrojnim plohami, te predstavljaju kemijski različite čvrste otopine s iznimnim rasponom boja, koje su u velikoj mjeri kontrolirane kristalokemijom prijelaznih elemenata (npr. Fe, Mn, Ti, Cr i V). Ta ista optička svojstva granatu daju važnu kulturnu i povijesnu važnost kao dragom kamenu.

Kao ključni petrogeni mineral u Zemljinoj kori i plaštu, granat je prisutan u različitim geološkim okruženjima i geografskim lokalitetima, što rezultira značajnim varijacijama u boji i veličini kristala. Zbog ljepote velikih euhedralnih kristala, granat privlači pažnju kao dragi kamen još od brončanog doba. Relativna tvrdoća granata (6,5 do 7 prema Mohsu) čini ga trajnim dragim kamenom koji može izdržati kušnje vremena, a koristio se i za praćenje drevnih trgovačkih puteva i rekonstrukciju podrijetla pojedinačnih kristala ili populacije dragog kamenja.

Varijacije u boji kristala granata obuhvaćaju bijelu, zelenu, narančastu, crvenu i rijetku plavu boju, a neki kristali granata čak pokazuju i efekt asterizma (unutarnji uzorak „zvjezdice“). Ova je varijacija povezana s prisutnošću prijelaznih elemenata kao što su Fe, Mn, Ti, Cr i V, te s optičkim efektima određenih mineralnih inkluzija.

Prirodni granati rijetko su bezbojni. Prijelazni elementi supstituirani na X i Y pozicijama kristalne strukture granata daju širok raspon boja, uključujući crvenu, zelenu, žutu, ružičastu i narančastu. Neki granati pokazuju efekt aleksandrita, tj. njihova se boja mijenja ovisno o uvjetima osvjetljenja. Rijetki plavi granati s efektom aleksandrita zabilježeni su u pokrajini Bekily na Madagaskaru.

Kristalokemijske interakcije prijelaznih elemenata unutar strukture granata prvenstveno su odgovorne za boje koje opažamo. Međutim, isti prijelazni element može uzrokovati različite boje u različitim granatima (npr. supstitucija Cr u piropu uzrokuje ružičasto-ljubičastu boju, dok Cr u andraditu uzrokuje zelenu boju). Dakle, kristalokemija granata može rasvijetliti uvjete njihova nastanka.

Granati bogatiji krajnjim članom piropom vrlo su rasprostranjeni u prirodi, a pojavljuju se kao crveni do smeđecrveni kristali, odražavajući povećanje sadržaja Fe zamjenom Fe^{2+} za Mg^{2+} na dodekaedarskoj X poziciji u strukturi. Na oktaedarskoj Y poziciji, Cr^{3+} supstitucijom sa Al^{3+} daje granatu ružičasto-ljubičastu boju, čiji intenzitet raste s povećanjem udjela Cr^{3+} . Crveno-smeđa boja almandina uzrokovana je prisutnošću oktaedarskog Ti^{4+} i Fe^{3+} . Asterizam se u nekim piropsko-almandinskim granatima vidi kao zvijezda s četiri ili šest radijalnih grana, koje mijenjaju intenzitet sa smjerom gledanja, a nastaje zbog raspršenja svjetlosti okomito na smjer inkluzija žutog rutila. Andradit je žuto-zelen, te postaje smaragdno zelen supstitucijom Cr^{3+} na Y poziciji (demantoid). Grossular se obično pojavljuje kao zeleni ili jarko narančasti do narančasto-smeđi kristal, kao i hessonit. Zeleni tsavorit sadrži i Cr^{3+} (do 1,2 wt. %) i V^{3+} (do 7,5 wt. %). Spektroskopskim i teorijskim izračunima određeni su supstitucijski karakter i oksidacijsko stanje V, koji ukazuju na potpunu strukturnu relaksaciju oko V^{3+} na supstituiranoj Y poziciji. Spessartin ima jarko narančastu boju, a vrlo se lako može zamijeniti s hessonitom, narančasto-zelenom varijantom grossulara. Mjestimična pojava Mn^{2+} na X pozicijama daje narančastu boju. Uvarovitni granati pojavljuju se samo zelenu boju, a što je povezano s prisutnošću Cr^{3+} na Y pozicijama (GALOISY, 2013).

Prema tome, kristalokemijska svojstva vezana za elastične deformacije, termodinamičko ponašanje i ponašanje granata pri supstituciji elemenata u tragovima, važna su za odredbu sastava, te termodinamičkih i fizikalnih svojstava stijena u srednje dubokoj kori i gornjem plaštu (KUANG et al., 2019).

3.2. Petrologija granata

Granat je jedan od ključnih petrogenih minerala. Granati su vrlo rasprostranjeni u raznim geološkim sredinama, a stabilni su u velikom rasponu uvjeta tlaka i temperature te geokemijskih okoliša. Primjerice, nalaze se u metamorfnim kontaktnim aureolama niskog tlaka, a pojavljuju se i kao sastavno složene čvrste otopine u prijelaznoj zoni Zemlje. Osim što je jedan od najvažnijih minerala u gornjem plaštu, granat je i važna mineralna faza u metamorfnim stijenama. Dakle, stabilan je u širokom rasponu tlakova i temperatura na Zemlji. Također, granat ima važnu ulogu u mnogim geotermobarometrima koji se koriste za izračunavanje tlaka i temperature plašta i metamorfnih stijena (GEIGER, 2013).

Granati su česti minerali metamorfnih stijena kore, te jedni od glavnih sastavnih dijelova plašta. U klastičnim sedimentnim stijenama pojavljuju se kao detritni materijal, dok se u magmatskim stijenama javljaju vrlo rijetko. Granati se pojavljuju u ultramafičnim do felzičnim cjelostijenskim sastavima, i to u temperaturnom intervalu od 300 do 2000 °C, a pri tlakovima u rasponu od atmosferskog do 25 GPa. Granati posjeduju specifična fizičko-kemijska svojstva koja omogućuju bilježenje utjecaja i međudjelovanja skupa tektonskih, metamorfnih i plaštnih procesa, a što ih stoga čini izuzetno korisnima u geoznanstvenim istraživanjima (BAXTER et al., 2013).

Granat se, kao jedan od glavnih sastojaka dubljih dijelova Zemlje, pojavljuje u granatnim granulitima i piroksenitima u donjim dijelovima kore te kroz gornji plašt, gdje predstavlja primarnog minerala domaćina aluminijska. Granat je stabilan na temperaturama do gotovo 2000 °C i tlakovima do 25 GPa, a raspada se na perovskit (CaTiO_3) i ostale mineralne produkte, te nestaje ispod seizmičkog diskontinuiteta na 670 km. U plaštnim uvjetima, unutar strukture granata mogu se uklapati razni elementi, odnosno može doći do raznih elementnih supstitucija/zamjena, uključujući Si na poziciji Y i Na na poziciji X, čime nastaje silicijem obogaćena, te aluminijem osiromašena majoritna mineralna faza ($\text{Mg}_3(\text{MgSi})(\text{SiO}_4)_3$). Uklapanje Fe^{3+} u strukturu granata koristi se za praćenje fugaciteta

kisika (fO_2) u plaštu. Također, vrlo su važna i fizička svojstva granata. Visoka gustoća granatom obogaćenih eklogita stvara primarnu pokretačku silu povlačenja tektonskih ploča (eng. *the slab-pull force*), dok se subducirana oceaska kora transformira u eklogit i tone u plašt. Gusti granatni pirokseniti u podlogama kontinenata na sličan način dovode do delaminacije ili tzv. kapanja gustog mafičnog materijala iz te iste podloge kontinentalne kore, a što doprinosi dugoročnoj stabilnosti i cjelokupnom kemijskom sastavu kontinenata. Visoka gustoća i cjelokupni modul granata (eng. *bulk modulus*) značajni su kod modifikacije brzina seizmičkih valova, a koje su korisne pri snimanju i prikazivanju slojevite unutrašnje građe Zemlje (BAXTER et al, 2013).

Granat može podnijeti uvjete ultravisokih temperatura i tlakova (eng. *UHT and UHP = ultrahigh temperature and ultrahigh pressure*) unutar najvrućih orogena ili najdubljih subduciranih materijala (unutar polja stabilnosti dijamanta, > 4 GPa). Također, granat može nastati kao posljedica anateksisa (parcijalno taljenje na visokim temperaturama tijekom metamorfizma), a pojavljuje se i kao magmatska faza u nekim peraluminoznim i S-tipovima granita kao rezultat taljenja Al-obogaćenih sedimentnih stijena. Kalcijski granati, andradit i grossular, mogu nastati u kalsilikatnim stijenama, uključujući kontaktnometamorfne stijene (skarn), te u hidrotermalnim sustavima (BAXTER et al, 2013).

Granat je generalno bezvodni mineral, odnosno voda (tj. hidroksilna grupa, OH^-) se ne pojavljuje u idealnoj formuli granata. Usprkos tome, granat ima značajnu ulogu u kontroli i utjecaju na Zemljin vodeni ciklus, kao i na kruženje ostalih važnih volatila (kisik). Granat u plaštu može biti „skladište“ značajne količine vode u tragovima, sa koncentracijama do 0,1 wt. %. Granat u kori može povremeno uklapati hidroksilne ione na tetraedarske pozicije u svojoj strukturi (hidrogranat). U tom će slučaju hidroksilna skupina sniziti razinu simetrije sa kubične na tetragonsku, a što ujedno mijenja i kristalografska svojstva od izotropije prema anizotropiji. Rast granata tijekom metamorfizma također obično prati dehidracija vodenih minerala kao što su klorit, tinjci, amfiboli i lawsonit, koji su reaktanti u mnogim reakcijama stvaranja granata. Rast granata može zabilježiti infiltraciju vanjskog fluida u metamorfnim ili hidrotermalnim sustavima, a što se može vidjeti na primjeru zoniranja glavnih elemenata ili u sastavu izotopa kisika (BAXTER et al, 2013).

Zahvaljujući jedinstvenim kemijskim i fizičkim svojstvima, granat može sadržavati dokaze o stijenskom putu kroz koru na granicama tektonskih ploča. Sastav granata i supstojećih mineralnih faza omogućuje određivanje metamornih p-T uvjeta, dok zoniranje sastava granata omogućuje ograničavanje evolucije tih parametara. Detaljna analiza granata

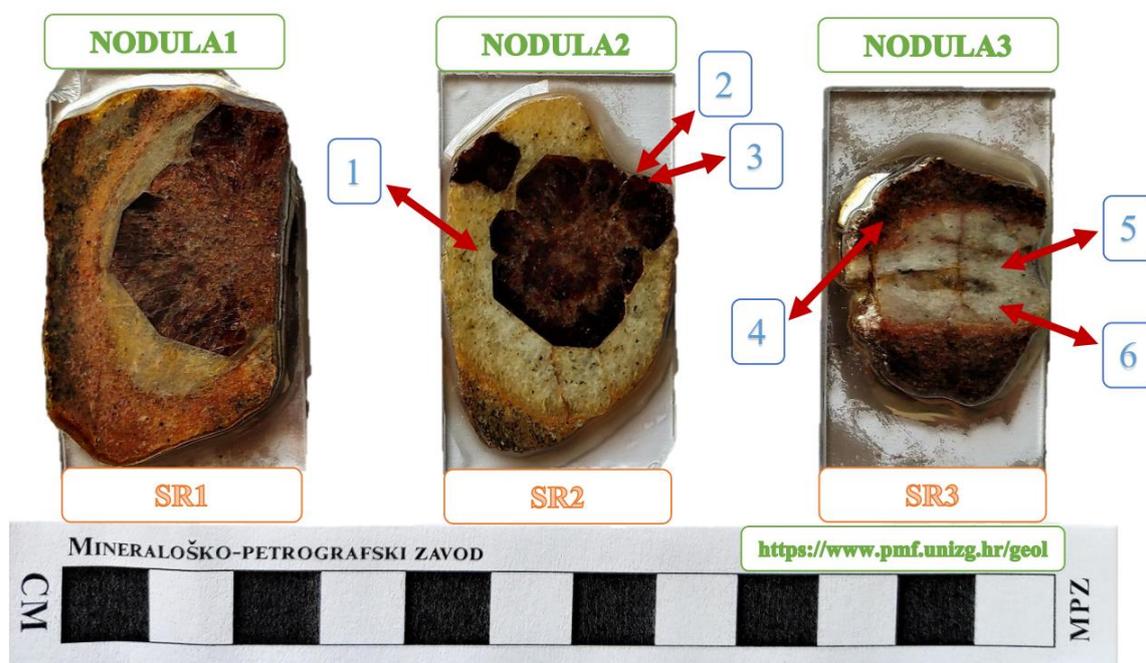
korisna je pri istraživanjima dehidracijske povijesti subducirane oceanske kore, određivanju dubina postignutih u najranijim stadijima kontinentalne kolizije, te istraživanju mehanizama koji uzrokuju protok topline i mase pri razvoju orogena. Ostali važni aspekti granata, uključujući elastična svojstva, izotopsko zoniranje i zoniranje elemenata u tragovima, i dalje su nedovoljno proučeni i obećavajuća su područja za buduća istraživanja orogenih procesa (CADDICK & KOHN, 2013).

Potencijal granata kao geokronometra tektonometamornih procesa i uvjeta prvi je put prepoznat prije više od 30 godina. Od tada su se kao najučinkovitiji geokronometri pojavili izotopni sustavi Sm–Nd i Lu–Hf, čija je preciznost starosti bolja od ± 1 milijuna godina, čak i na sićušnim uzorcima kao što su koncentrične zone rasta unutar pojedinačnih kristala. Važne razlike između sustava Sm–Nd i Lu–Hf s obzirom na podjelu, difuzivnost, faze onečišćenja i izotopnu analizu čine ova dva sustava vrlo komplementarnima tijekom istraživanja. Granat je posebno koristan jer je termodinamika koja kontrolira uvjete rasta granata tlak-temperatura-sastav (P-T-X) vrlo dobro shvaćena i interpretirana. Općenito, granat bilježi progradne tektonometamorfne procese, te raste u širokom rasponu P–T–X uvjeta koji obuhvaćaju različita tektonska okruženja i vrste stijena. Također, granat čuva kemijsku (tj. P–T–X) i starosnu zonaciju koja može obuhvaćati milijune godina (AGUE & CARLSON, 2013; BAXTER & SCHERER, 2013).

4. Materijali i metode istraživanja

4.1. Makroskopski pregled uzorka

Sa aluvijalnog nanosa na lokalitetu Serrote Redondo uzorkovane su tri nodule (Slika 7). Makroskopskim pregledom uzoraka Nodule1 i Nodule2 uočava se granat centimetarskih dimenzija, smeđe-crvene boje te idiomorfnog habitusa, koji se nalazi unutar sitnozrnatog zonalno obojenog polimineralnog matriksa. Uzorak Nodule3 ne sadrži granat, ali se uočava zonalna obojenost polimineralnog matriksa nodule.



Slika 7. Preparati korišteni pri izradi metode SEM-EDS na kojima su naznačeni dijelovi nodule izdvojeni za svaku pojedinačnu metodu analize

Za potrebe pojedine metode analize odvojeni su dijelovi granata, te dijelovi matriksa pojedine nodule, bijele, ružičaste i žutosive boje. Popis oznaka analiziranih uzoraka nodula i dijelova odvojenih za analize nalazi se u Tablici 2, dok se na Slici 7 nalazi prikaz izbrusaka korištenih pri SEM-EDS analizi, na kojima su naznačeni dijelovi nodula izdvojenih za svaku pojedinačnu metodu analize.

Tablica 2. Popis oznaka analiziranih uzoraka nodule i dijelova odvojenih za potrebe pojedine metode analize

Naziv uzorka/preparata		Metoda analize	Istraživanja u prolaznoj svjetlosti	XRPD	Izračun parametara jedinične ćelije	FTIR	SEM-EDS	Klasična kemijska analiza	Oznaka na Slici 7
NODULA2	SR2	SR1	+				+		
		SR2 – MA – žutosivo		+		+			1
		SR2 – GRT1	+	+	+	+	+	+	2
NODULA3	SR3	SR2 – GRT2		+	+	+		+	3
		SR3 – MA – ružičasto		+		+			4
		SR3 – MA – bijelo1	+	+		+	+		5
		SR3 – MA – bijelo2		+		+			6
NAPOMENA			SR = Serrote Redondo MA = mineralna asocijacija GRT = granat						

4.2. Optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti

Optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti skoro uvijek čine temelj kvalitetne analize i determinacije minerala i stijena pri istraživanju geoloških procesa. Pojave koje se opažaju prolaskom svjetlosti kroz mineral mogu biti dobri pokazatelji nekadašnjih uvjeta unutar određenog geološkog okoliša.

Optička fizička svojstva koja se promatraju pod polarizacijskim mikroskopom jedinstvena su za svaki mineral. Ukoliko je mineral proziran, bez uključenog analizatora promatraju se oblik minerala, tj. habitus presjeka, kalavost i sraslački odnosi. K tome, prozirnim se mineralima određuje i vlastita boja, moguća pojava pleokroizma (polikroizma), relativni indeks loma, reljef te moguća pojava pseudoapsorpcije. Neprozirni ili opâki minerali promatraju se pod reflektiranom svjetlošću.

S uključenim se analizatorom izotropni minerali određuju na temelju kalavosti, relativnog indeksa loma i vlastite boje. Kod istraživanja anizotropnih minerala, potrebno je odrediti red maksimalne interferencijske boje, uz pomoć koje se na Michel-Lévyjevom dijagramu može iščitati dvolom (podrazumijeva se da je poznata debljina izbruska). Anizotropnim se mineralima također određuje i kut potamnjenja, optički karakter, te je li mineral jednoosan ili dvoosan. Kod dvoosnih anizotropnih minerala potrebno je odrediti veličinu kuta između optičkih osi, kao i vrstu disperzije (SLOVENEK, 2011; VRKLJAN et al., 2018).

4.2.1. Priprema uzoraka

Mikroskopski su izbrusci izrađeni na način da je dio uzorka otpiljen dijamantnom pilom, izbrušen i ispoliran s jedne strane, te zalijepljen na objektno stakalce sintetskim ljepilom/smolom.

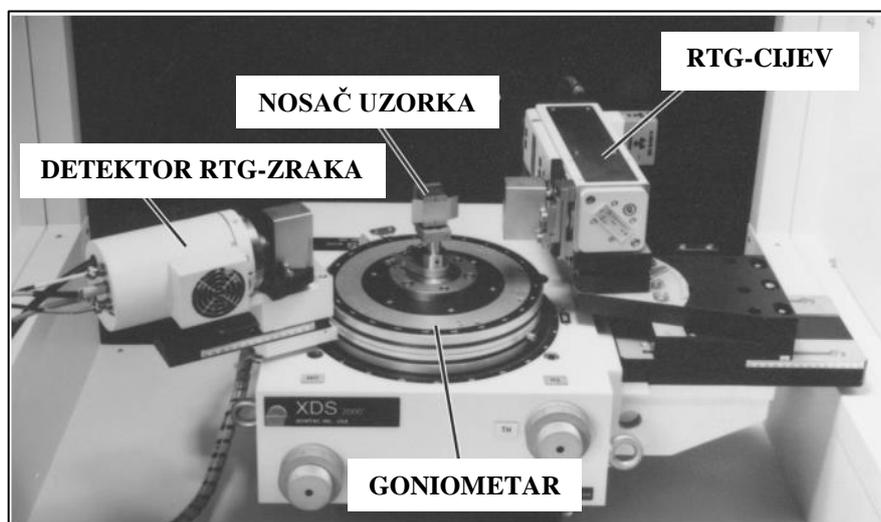
Zatim se preparati bruse na rotirajućoj metalnoj brusnoj ploči do debljine od otprilike 20-30 μm , koristeći pritom vodu i sitnozrnati brusni prah (različiti redovi veličina). Nakon brušenja na rotirajućoj metalnoj ploči, mikroskopski se preparati ravnaju na staklenoj ploči korištenjem vode i finozrnatog praha.

4.3. Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD)

Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD) jedna je od najznačajnijih metoda analize u geologiji, a koristi se kod istraživanja kristalne strukture, kemijskog i mineralnog sastava, te fizičkih karakteristika minerala. Difrakcijska slika praha svih kristaliziranih tvari je karakteristična, sukladno specifičnosti kristalne strukture minerala. Primjena rentgenskih zraka u proučavanju minerala imala je vjerojatno najvažniju ulogu u napretku mineralogije. Istraživanjima interakcije mineralnih struktura s rentgenskim zrakama može se dobiti detaljan raspored atoma, odnosno iona u određenoj kristalnoj strukturi (KLEIN, 2002).

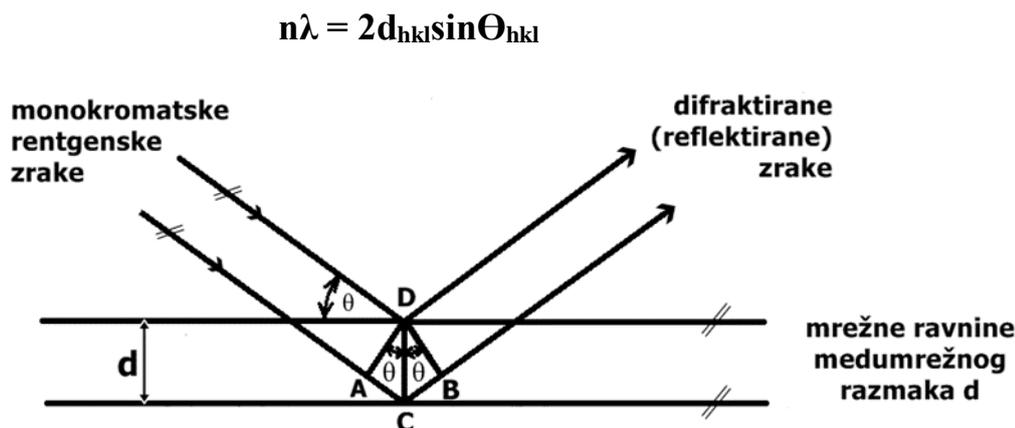
Može se koristiti za identifikaciju vrlo malih uzoraka nepoznatog minerala, ali i za mineralne uzorke kao što su gline i zeoliti, koji su inače previše sitnozrnati da bi se mogli ispitivati ručno ili optičkim mikroskopskim metodama (OOI, 2010; NESSE, 2017).

Difraktometar (Slika 9) se sastoji od rentgenske cijevi, nosača uzorka i detektora rentgenskih zraka. Uzorak i detektor postavljaju se na goniometar, koji omogućuje sinkronizirano rotiranje obje komponente za kuteve θ i 2θ . (KLEIN, 2002; SLOVENEK, 2011; NESSE, 2017).



Slika 8. Difraktometar rentgenskih zraka sa naznačenim glavnim dijelovima aparature (preuzeto i modificirano prema NESSE, 2017)

Na Slici 9 prikazane su zrake koje upadaju u slojeve atoma pod kutom θ . Da bi uopće došlo do difrakcije, moraju biti zadovoljeni određeni geometrijski uvjeti.



Slika 9. Geometrijski prikaz difrakcije paralelnih rentgenskih zraka – Braggov zakon (modificirano prema KLEIN, 2002)

Braggov zakon opisuje slučaj kada do difrakcije na mrežnim ravninama kristala (hkl), međumrežnog razmaka d_{hkl} , dolazi samo ukoliko na njih padaju paralelne rentgenske monokromatske zrake (koje moraju biti u fazi) pod određenim kutem θ_{hkl} (Slika 9). Zbog velike prodornosti, rentgenske zrake prolaze kroz unutrašnjost kristala, a zatim se dio njih reflektira, tj. difraktira na mrežnim ravninama pod jednakim kutem θ_{hkl} (KLEIN, 2002).

Stoga, do difrakcije će doći samo u slučaju upada paralelnih monokromatskih rentgenskih zraka na set međumrežnih ravnina pod kutem θ_{hkl} , čija razlika u hodu Δ mora biti jednaka cijelom broju valnih duljina λ (udaljenost ACB; Slika 9).

Objasnjeno je uvjet poznat kao Braggov zakon difrakcije u trodimenzijskoj rešetki kristala. Samim time, položaj difrakcijskih linija ukazuje na veličinu jedinične ćelije (KLEIN, 2002; SLOVENEK, 2011).

4.3.1. Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Nakon makroskopskog pregleda uzorka te proučavanja pod mikroskopskom lupom, odvojeni su dijelovi potrebni za rentgensku difrakcijsku analizu (Slika 7). Svaki je od njih pažljivo uzorkovan, te smrvljen u prah u ahatnom tarioniku.

Uzorci su snimljeni na difraktometru za prah *PHILLIPS PW 3040/60 X'Pert PRO*. Korišteno je bakreno zračenje ($\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.54060 \text{ \AA}$) pri 40 mA i 45 kV, u rasponu od 4 do 65 $^\circ 2\theta$. Difraktogrami su obrađeni u kompjuterskom programu *X'Pert HighScore Plus* (PANALYTICAL, 2004) sa bazom podataka (ICDD, 2004).

4.3.2. Izračun parametara jedinične ćelije

Utvrđivanje parametara jedinične ćelije kristaliničnih materijala iz podataka dobivenih rentgenskom difrakcijskom analizom na praškastim uzorcima učinjeno je uz pomoć kompjuterskog programa *UnitCell*, čiji je temelj regresijska dijagnostika (HOLLAND & REDFERN, 1997).

Ulazni podaci sadrže položaje pojedinih difrakcijskih maksimuma (2θ) i teoretskih vrijednosti indeksa hkl (PDF – 00-033-0658). Izlazni podaci sadrže parametre jedinične ćelije.

4.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvenom se spektroskopijom proučava međudjelovanje infracrvenog zračenja i tvari koja je podvrgnuta istome. Zasnovana je na apsorpciji IR zraka unutar analiziranog uzorka, a smatra se jednom od važnijih metoda u geologiji kojom se analiziraju i određuju molekule sastavljajuće nepoznatih tvari. S obzirom da svaka molekula, odnosno spoj, ima svoja karakteristična fizička svojstva, promatraju se promjene na tim tvarima nakon sudara i prodiranja infracrvenih zraka. Instrumentalno se bilježi ovisnost količine apsorpcije ili transmisije o valnoj duljini (λ), tj. valnom broju (w). Količina apsorpcije ovisi o vrsti kemijskih veza, njihovoj duljini, masi atoma, te simetriji kristala, tj. točnije o atomskim simetrijskim pozicijama unutar jedinične ćelije. Ovisnost količine apsorpcije ili transmisije o valnom broju (cm^{-1}) ili valnoj duljini (m) grafički se prikazuje krivuljama, a taj odnos predstavlja infracrveni spektar analizirane tvari.

Vibracije veza između atoma molekule mogu biti deformacijske ili *vibracije savijanja* i valentne ili *vibracije istezanja*. Vibracije savijanja (eng. *bending*) mogu biti simetrične i asimetrične u ili izvan ravnine (eng. *in- and out-of-plane*), u području nižih vrijednosti valnog broja ($1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Vibracije istezanja (eng. *stretching*) nalaze se u području većih vrijednosti valnog broja ($5000 - 800 \text{ cm}^{-1}$), a također mogu biti simetrične i asimetrične.

IR spektar može se podijeliti na područje grupnih frekvencija i područje otiska prsta (eng. *fingerprint region*). Apsorpcijske vrpce karakterističnih funkcionalnih grupa atoma u

molekuli nalaze se u području grupnih frekvencija (4000 do 1500 cm^{-1}), a područje otiska prsta predstavlja apsorpcijske vrpce između vrijednosti valnog broja od otprilike 1500 do 400 cm^{-1} (PAVIA et al., 2001; SLOVENEK, 2011).

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) brza je i efikasna nedestruktivna metoda analize velike osjetljivosti instrumenta, što znači da se i sa malom količinom uzorka mogu dobiti izvrsni rezultati. Shodno tome, preporuča se i korištenje ATR-FTIR tehnike snimanja zbog jednostavnosti pripreme uzoraka, te mogućnosti snimanja istih u svim agregatnim stanjima.

ATR (eng. *attenuated total reflection/reflectance*), tj. prigušena potpuna ili totalna refleksija, kontaktna je tehnika uzorkovanja koja uključuje optički proziran kristal sa visokim indeksom loma i izvrsnim transmisivnim svojstvima. Brza je i nedestruktivna metoda koja zahtjeva vrlo malu količinu uzorka, a omogućava izvrstan kontakt između uzorka i kristala, čime se dobivaju precizniji spektri (LARKIN, 2011).

Za tehniku ATR-FTIR potrebno je pripremiti praškasti uzorak, koji se potom stavlja na površinu kristala te pritisne mehaničkom prešom radi boljeg kontakta kristal-uzorak. Zatim se iz izvora propušta infracrveno zračenje koje prolaskom kroz uzorak djeluje na vibracije veza molekula sastavljačica analiziranog uzorka, te reflektira prema detektoru.

4.4.1. Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Područje razmatranja IR zračenja u ovom radu obuhvaća valne brojeve od 4000 do 400 cm^{-1} , a naziva se srednje područje IR spektroskopije (eng. *mid-IR* ili *MIR spectroscopy*). Korišten je spektrometar sa Fourier transformacijom spektra, uz metodu prigušene totalne ili potpune refleksije (ATR-FTIR).

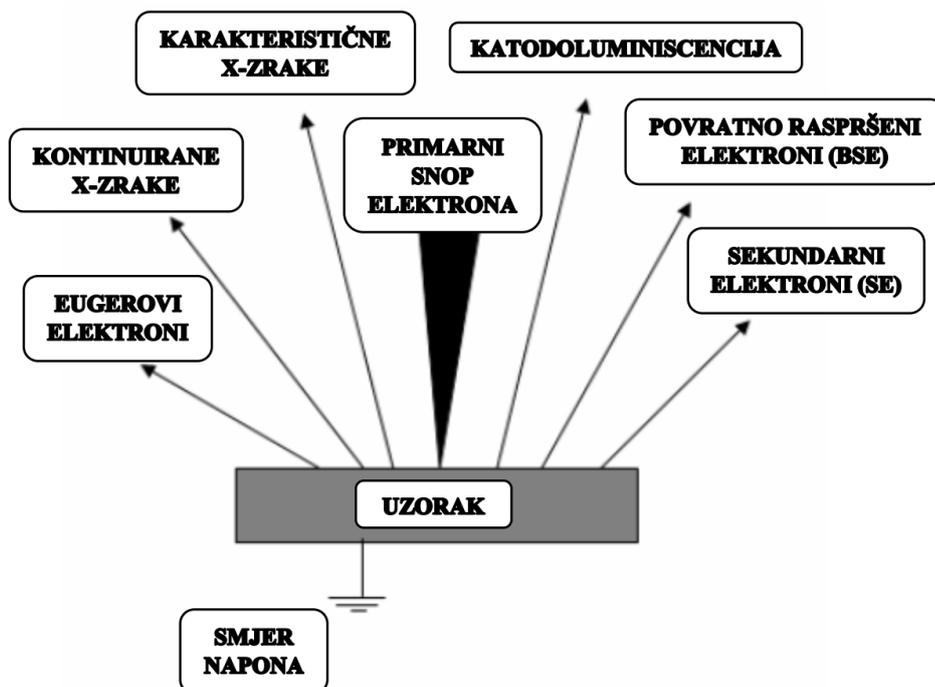
S obzirom da se za ovu metodu mogu koristiti i praškasti uzorci, analizi su podvrgnuti uzorci pripremljeni za XRPD (Tablica 2). Vrlo mala količina praha stavi se na površinu kristala, te pritisne mehaničkom prešom radi boljeg kontakta kristal-uzorak. Analiza FTIR provedena je spektrometrom *Bruker* model *Tensor 27*, a spektralni su rezultati obrađivani u kompjuterskom programu *Opus Version 6.5 Bruker* (BRUKER, 2009).

4.5. Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija s energetske-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS)

Pretražna ili skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) prvenstveno je dizajnirana za snimanje slika, a ne za analizu. Slike se proizvode na način da snop elektrona pogađa površinu uzorka koji zatim emitira energiju, dok se signal detektora elektrona prikazuje na monitoru računala. Omogućuje dobivanje slike površine uzorka u iznimno visokoj rezoluciji. Odabirom odgovarajućeg načina detekcije može se dobiti ili topografski ili kompozicijski kontrast (MOEN, 2006; Mrežni izvor [1]).

Skenirajući elektronski mikroskop sastoji se uglavnom od izvora elektrona, leće za njihovo fokusiranje na finu zraku, sredstva za pomicanje snopa u rasteru, uređaja za detektiranje elektrona (i moguće drugih signala) koje emitira uzorak, te sustava za prikaz slike.

Uobičajeni signali koji mogu biti detektirani na površini uzorka su katodoluminiscencija, karakteristične i kontinuirane rentgenske zrake, povratno raspršeni elektroni (BSE), sekundarni elektroni (SE), te Eugerovi elektroni (Slika 10).



Slika 10. Uobičajeni signali koji mogu biti detektirani pomoću SEM-a (MOEN, 2006)

Najčešće korištene vrste slika su one dobivene putem sekundarnih elektrona (SE), koje pokazuju topografske značajke uzorka. Slike dobivene putem povratno raspršenih elektrona (BSE) prvenstveno se koriste za otkrivanje varijacija sastava.

Spektrometar X-zraka je dodatak koji omogućuje korištenje SEM-a za mapiranje i analizu elemenata. Svaki element proizvodi jedinstven skup karakterističnih rentgenskih zraka pri bombardiranju elektronima. Svaka će X-zraka imati određenu energiju i valnu duljinu. Shodno tome, postoje različite vrste spektrometara. Energetski disperzivni spektrometri (EDS) razvrstavaju X-zrake na temelju njihove energije, dok spektrometri s disperzijom valnih duljina (WDS) razvrstavaju X-zrake na temelju njihovih valnih duljina. WDS sustavi koriste rendgensku difrakciju kao sredstvo kojim razdvajaju X-zrake različitih valnih duljina.

Najvažnije varijable koje utječu na rezoluciju i performanse su napon ubrzanja elektrona, struja snopa, veličina otvora i radna udaljenost između uzorka i leće objektiva (MOEN, 2006).

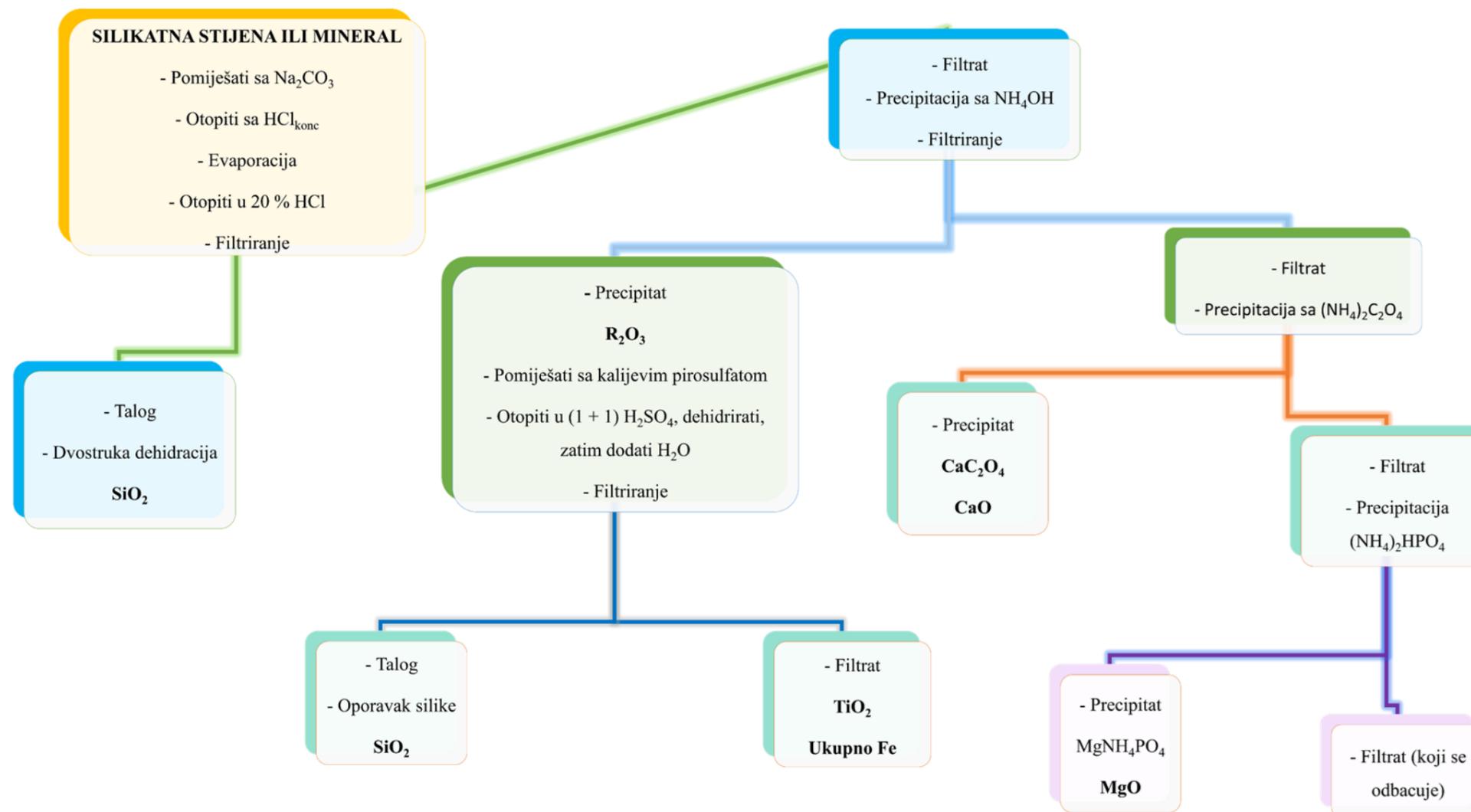
4.5.1. Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Prije same analize, u svrhu izbjegavanja akumuliranja elektrona na površini uzorka, isti je potrebno nepariti, odnosno presvući tankim filmom C, Au, Al ili Pt, i to u vakuumu. U slučaju da uzorak nije električni vodič, na taj se način povećava vodljivost uzorka.

Izvor elektrona u SEM instrumentima drži se na negativnom potencijalu (obično 10–30 kV), koji ubrzava elektrone prema uzorku. Analiza na SEM-EDS uređaju provedena je na Odsjeku geoloških znanosti na UiT Arctic University of Norway (Tromsø).

4.6. Klasična kemijska analiza

Klasična kemijska analiza silikatnog materijala (gravimetrijska analiza) temeljena je na mjerenju mase tvari, koja se tijekom analize izdvaja u obliku teško topljivog taloga poznatog kemijskog sastava. Iz mase dobivenog taloga i uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije, izračunava se količina tražene komponente. Postupak gravimetrijskog određivanja sastoji se od sljedećih operacija: taloženje, filtriranje i ispiranje, sušenje ili žarenje, vaganje, računanje rezultata analize (KIRSCHENBAUM, 1983). Ovisno o tome koje je okside metala potrebno računati, moguća je i upotreba kolorimetrije i spektrofotometrije. Na Slici 11 prikazana je skraćena shema redosljeda postupaka tijekom izvedbe klasične kemijske analize silikatnog materijala, uz općeniti opis svakog pojedinačnog koraka. Nakon provedene klasične kemijske analize, bilo je potrebno odrediti formulu granata (na bazi 12 atoma kisika).



Slika 11. Skraćena shema redosljeda postupaka tijekom izvedbe klasične kemijske analize (modificirano prema KIRSCHENBAUM, 1983)

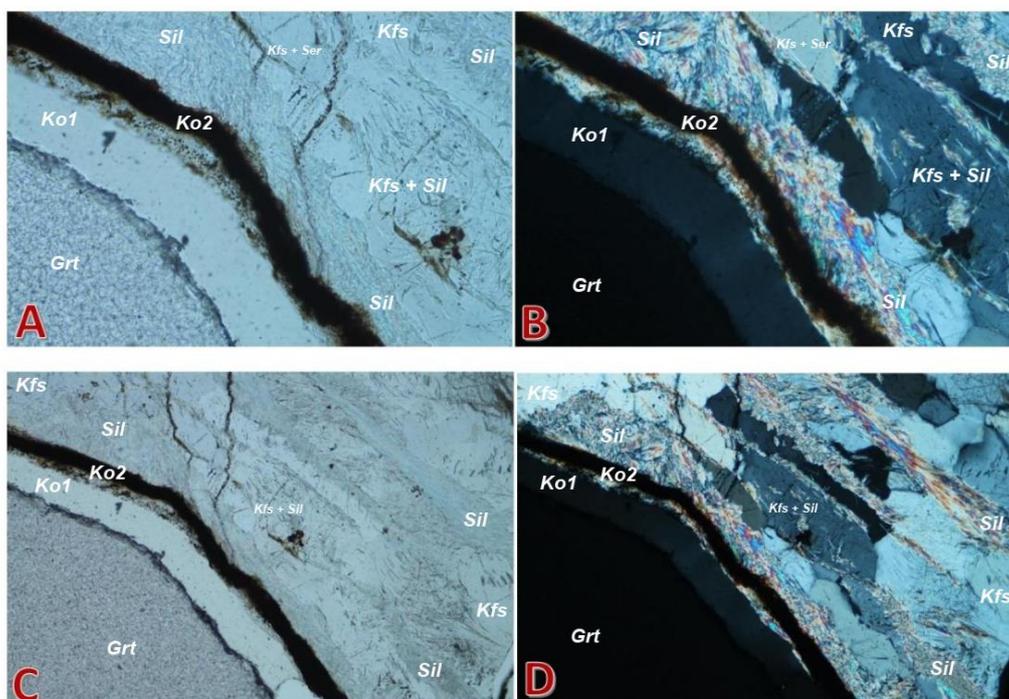
5. Rezultati

5.1. Rezultati optičkih istraživanja u prolaznoj svjetlosti

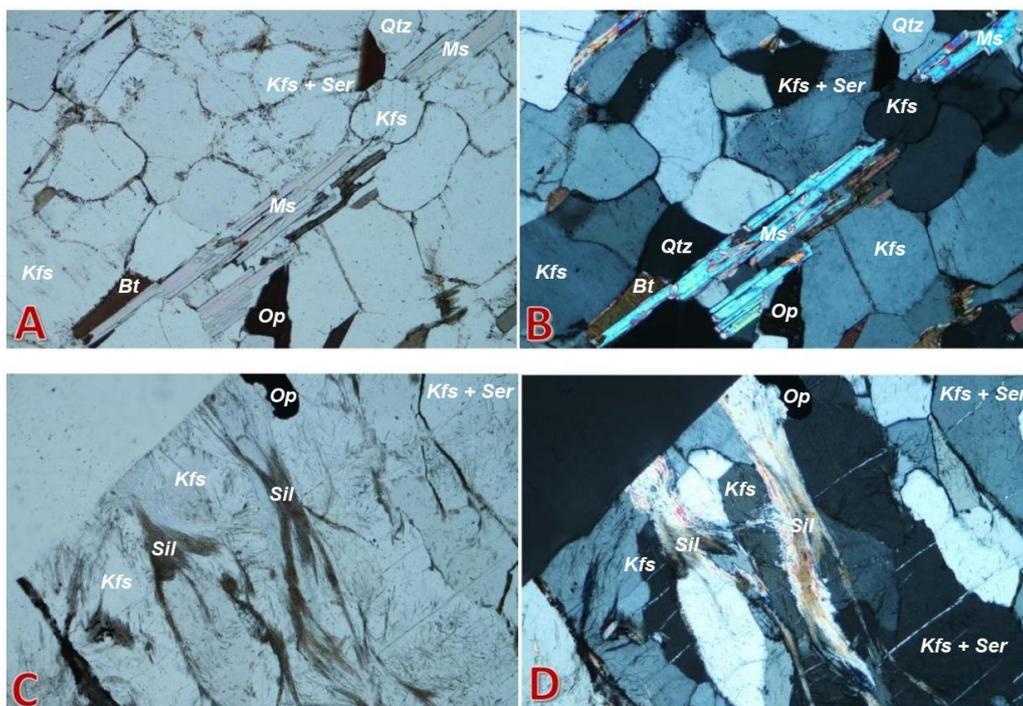
Podrobnim istraživanjem mikroskopskih preparata nodula u prolaznoj svjetlosti, kao glavne mineralne faze uočavaju se feldspati, granat, sillimanit, biotit, muskovit, kvarc, te opâki minerali. Rezultati istraživanja prikazani su uz pomoć fotomikrografija (Slike 12 – 18) i tablično (Tablica 3), gdje se uočavaju glavne sličnosti i razlike mikropreparata triju nodula. Korištene kratice preuzete su iz SIIVOLLA & SCHMID (2007), a popis istih nalazi se na početku rada. Osim što je uz svaki opis fotomikrografije navedeno radi li se o opažanju s ili bez analizatora (na slikama: bez A ili s A), naznačen je i broj povećanja objektivna mikroskopa, a širina vidnog polja na fotomikrografijama prema povećanju iznosi:

POVEĆANJE OBJEKTIVA	ŠIRINA VIDNOG POLJA NA FOTOMIKROGRAFIJI
2,5x	5,3 mm
10x	1,4 mm
20x	0,7 mm

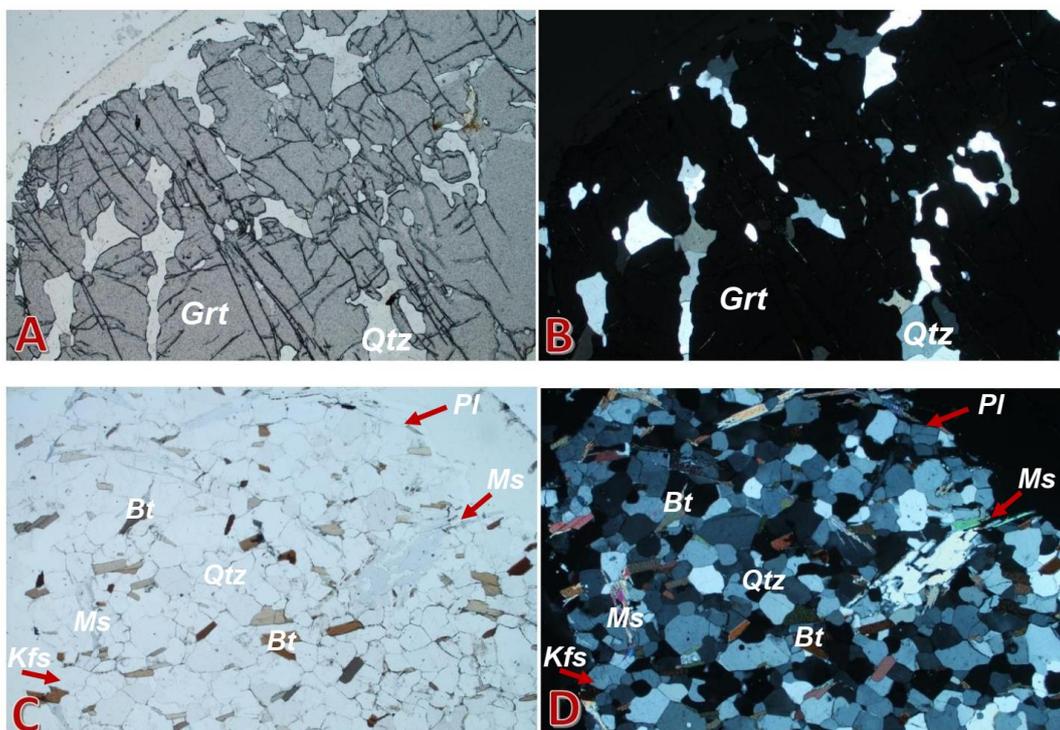
Mikroskopski preparat SR1



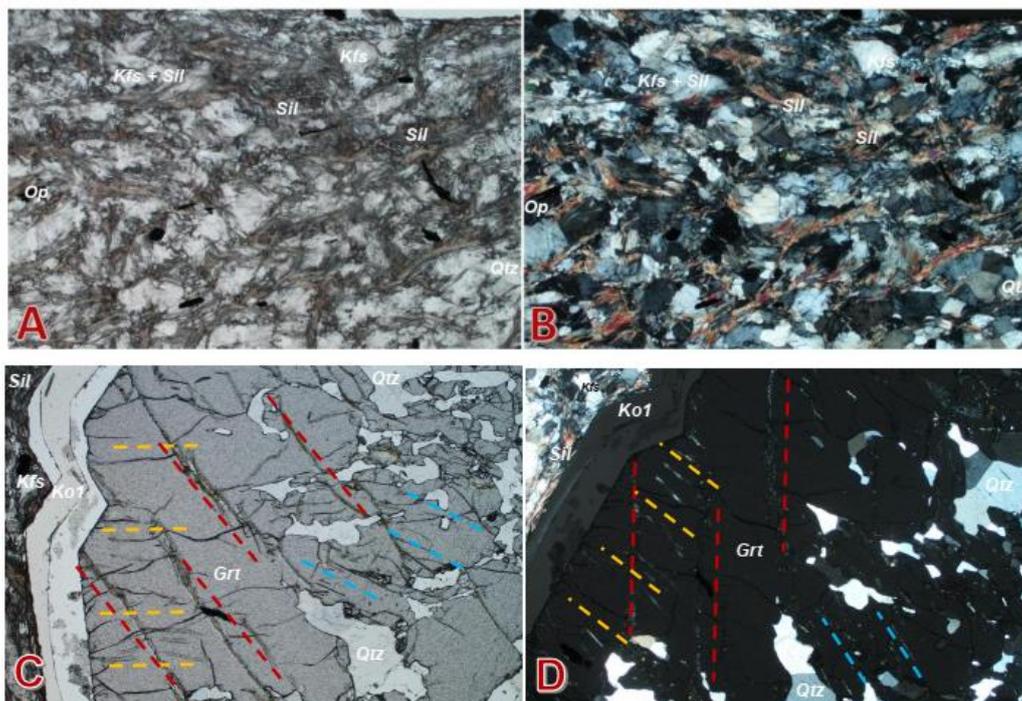
Slika 12. Mikroskopski preparat SR1: Fotomikrografije kelifitskih ovoja (Ko1 i Ko2 = Kelifitski ovoj 1 i 2) oko granata (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 10x (A i B), povećanje 2,5x (C i D) – za ostale kratice vidi *Popis korištenih kratica*



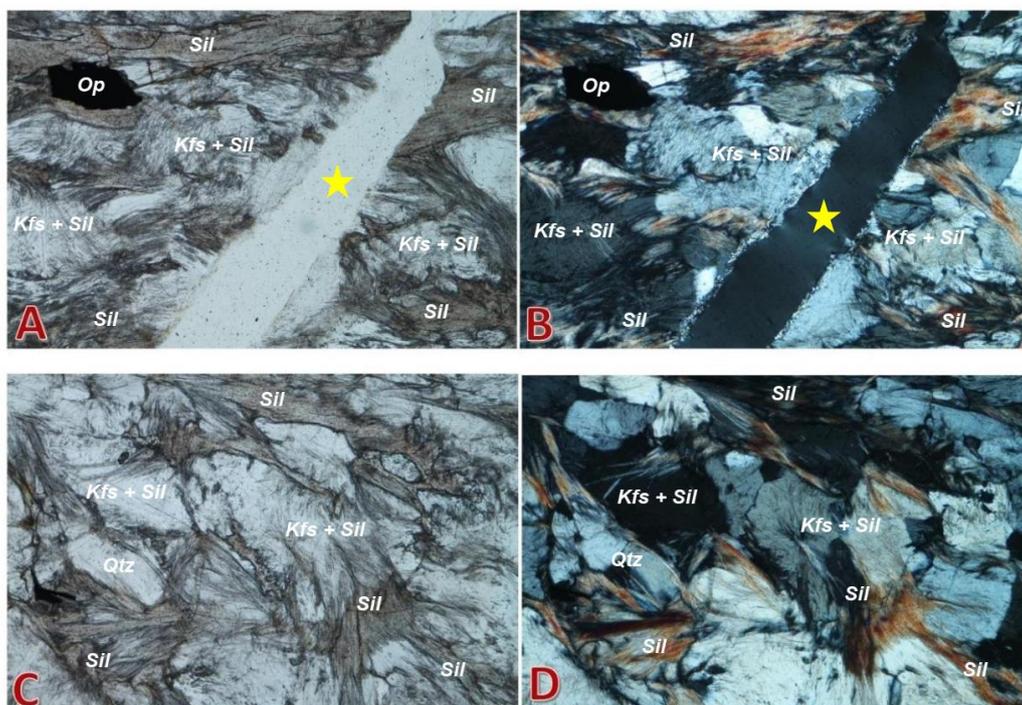
Slika 13. Mikroskopski preparat SR1: Fotomikrografije dijela matriksa nodule sa naznačenim glavnim mineralnim fazama (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 10x – za kratice vidi *Popis korištenih kratica*



Slika 14. Mikroskopski preparat SR1: Fotomikrografije granata sa uklopcima kvarca (A i B) i dijela matriksa nodule (C i D) (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 2,5x – za kratice vidi *Popis korištenih kratica*

Mikroskopski preparat SR2

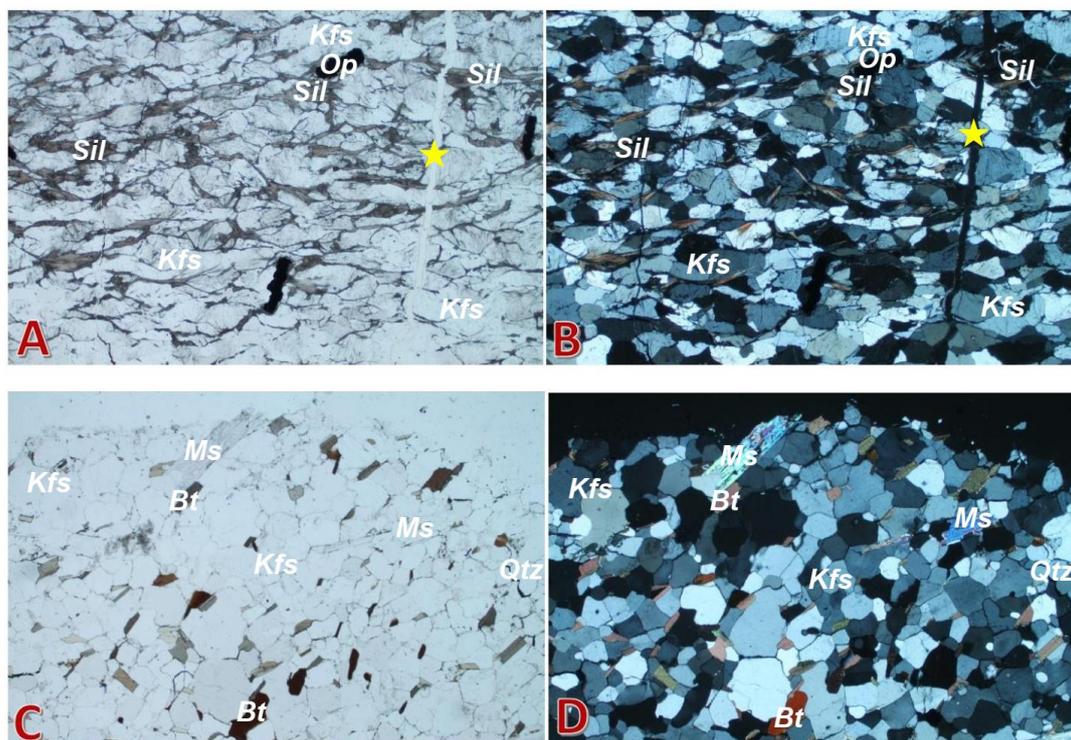
Slika 15. Mikroskopski preparat SR2: Fotomikrografije dijela matriksa nodule (A i B) i zrna granata (C i D) sa naznačenim kelifitskim ovojem (Ko1 = Kelifitski ovoj 1) i setovima subparalelnih pukotina (crvene, plave i žute iscrtkane linije) – presjek pod D zakrenut radi isticanja pukotina (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 2,5x – za kratice vidi *Popis korištenih kratica*



Slika 16. Mikroskopski preparat SR2: Fotomikrografije dijelova matriksa nodule (A i C – bez A; B i D – s A) – sa zvjezdicom je označena žila opisana u tekstu – povećanje 10x – za kratice vidi

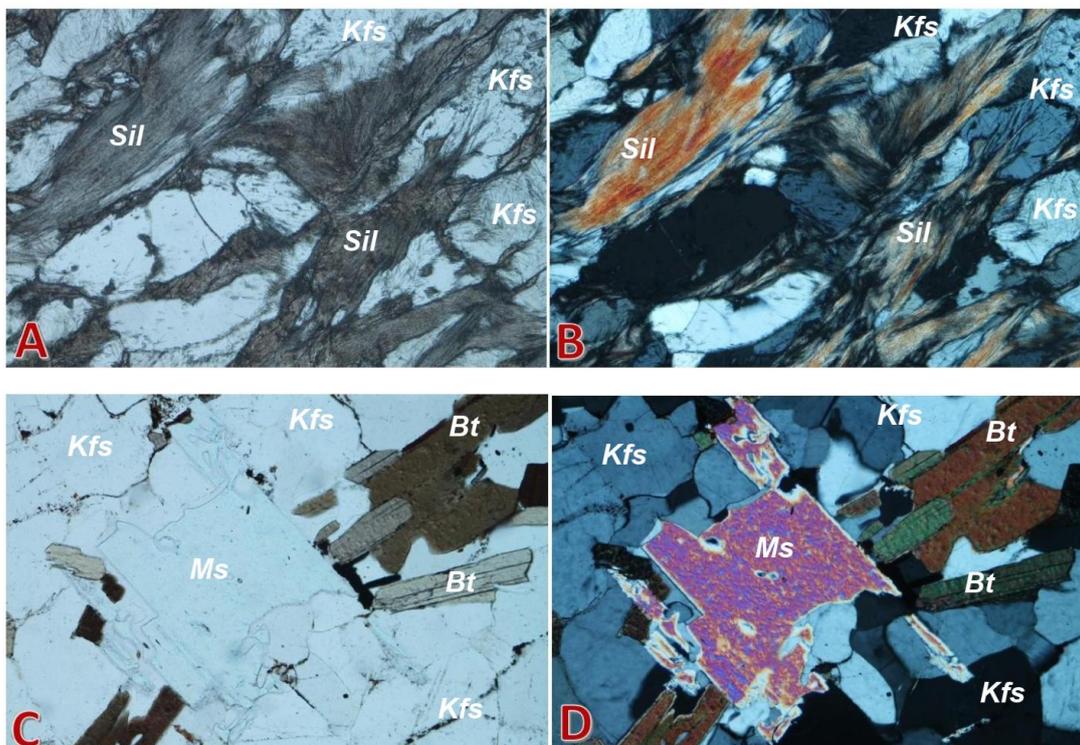
Popis korištenih kratica

Mikroskopski preparat SR3



Slika 17. Mikroskopski preparat SR3: Fotomikrografije dijelova matriksa nodule (A i C – bez A; B i D – s A) – zvjezdica: žila opisana u tekstu – povećanje 2,5x – za kratice vidi

Popis korištenih kratica



Slika 18. Mikroskopski preparat SR3: Fotomikrografije dijelova matriksa nodule (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 10x – za kratice vidi *Popis korištenih kratica*

Tablica 3. Sličnosti i razlike mineralnih preparata uzoraka nodula prema glavnim prisutnim mineralnim fazama i optičkim svojstvima istih

OZNAKA PREPARATA	SR1	SR2	SR3
MINERALNA FAZA			
GRANAT ALMANDIN [Grt]	→ PPL: idiomorfni presjeci, bez kalavosti, visok reljef, smeđasta vlastita boja, bez pleokroizma i pseudoapsorpcije → XPL: izotropan optički karakter		
KVARC [Qtz]	→ PPL: bezbojni, alotriomorfni presjeci, bez kalavosti, nizak reljef → XPL: bijela do siva boja I. reda, ponegdje žućkasta zbog debljine preparata, undulozno potamnjenje		
K-FELDSPATI [Kfs]	→ PPL: bezbojni, alotriomorfni presjeci, bez pleokroizma, slabo izražen reljef → XPL: bijela do žuta boja I. reda		
PLAGIOKLASI [Pl]	→ PPL: bezbojni, alotriomorfna zrna, nizak reljef, pravokutni (1 sustav kalavosti) i kvadratni (2 sustava kalavosti) habitusi, slab pleokroizam, izduženi po osi <i>a</i> ili <i>c</i> → XPL: polisintetske sraslačke lamele, koso potamnjenje		
MUSKOVIT [Ms]	→ PPL: bezbojna listićava, savijena i pločasta alotriomorfna zrna, izražena pseudoapsorpcija → XPL: žuta boja III. reda, gotovo paralelno potamnjenje		
BIOTIT [Bt]	→ PPL: alotriomorfna, pločasta zrna, žućkasta do svijetlo smeđa vlastita boja (pleokroizam: X – svijetlo smeđa; Y – smeđa), vrlo dobro izražena pseudoapsorpcija, nizak reljef → XPL: visoke interferencijske boje IV. reda, obično prekrivene vlastitom bojom		
SERICIT [Ser]	→ PPL: bezbojan, bez kalavosti, nalazi se kao alteracijski produkt feldspata → XPL: interferencijske boje II. i III. reda		
OPÂKI MINERALI [Op]	→ PPL: neprozirni, alotriomorfna zrna → XPL: potpuno tamni/crni/neprozirni		
SILLIMANIT [Sil]	→ PPL: vlaknasti, vrtložasti/svežnjasti agregati sillimanita = tzv. fibrolit, umjeren do visok pozitivan reljef, bezbojan, smeđast i plavkast, pleokroizam: X – smeđasta do žućkasta, Y – smeđa do zelena, Z – tamnosmeđa do plava → XPL: plavozelena boja II. reda, vlaknasti agregati pokazuju interferencijske boje do žute I. reda		

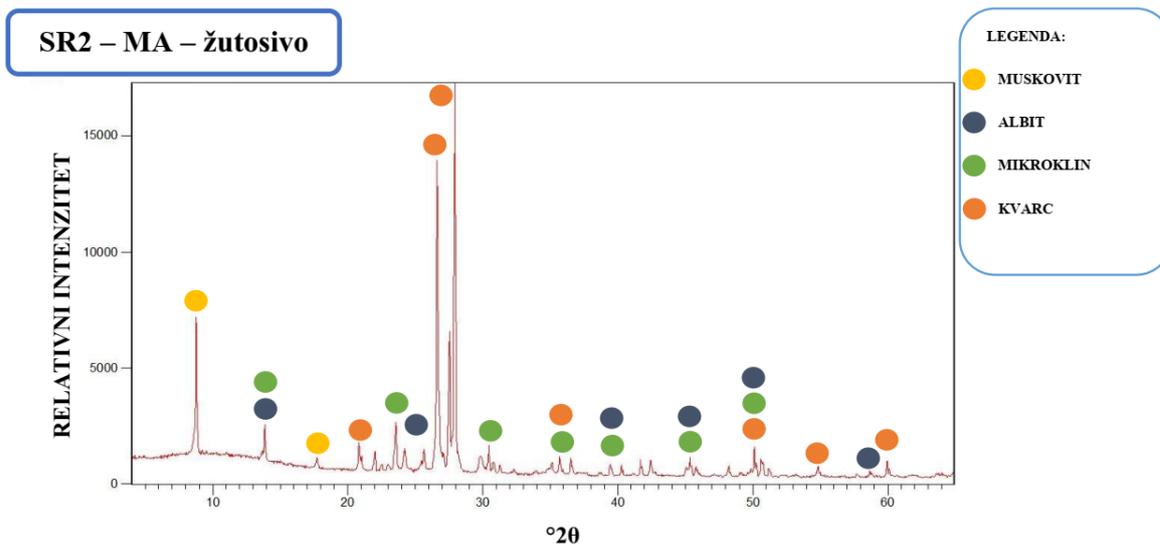
5.2. Rezultati analize difrakcijom rentgenskih zraka na prahu (XRPD)

Rezultati analize difrakcijom rentgenskih zraka na prahu (XRPD) prikazani su u obliku pojedinačnih i usporednih difraktograma (= dijagram difrakcije ili difrakcijska slika praha).

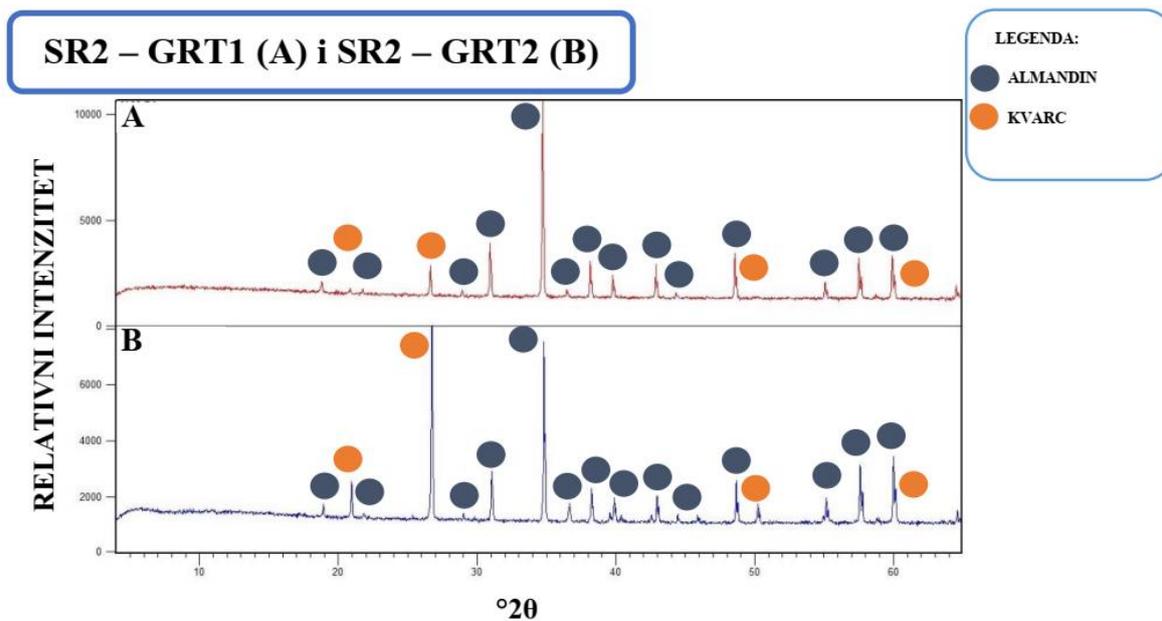
XRPD-om su analizirani dijelovi granata sa Nodule 2, te dijelovi polimineralnog matriksa Nodule 2 i 3. Dijelovi matriksa nodulâ imenovani su prema generalnoj boji zona nodule (Slika 7; Tablica 2). Prema tome, uzorak *SR2 – MA – žutosivo* (Slika 19) predstavlja žutosivi dio Nodule 2 (Slika 7), dok *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2* predstavljaju granate koji se nalaze unutar nodule. Usporedni difrakcijski dijagrami tih granata nalaze se na Slici 20.

Uzorak *SR3 – MA – ružičasto* (Slika 21) predstavlja ružičasti dio (Slika 7), a uzorci *SR3 – MA – bijelo1* i *SR3 – MA – bijelo2* (Slika 22) predstavljaju bijeli dio Nodule 3. Na difrakcijskim su dijagramima označene glavne pozicije kuteva 2θ za mineralne faze pojedinih uzoraka.

NODULA2

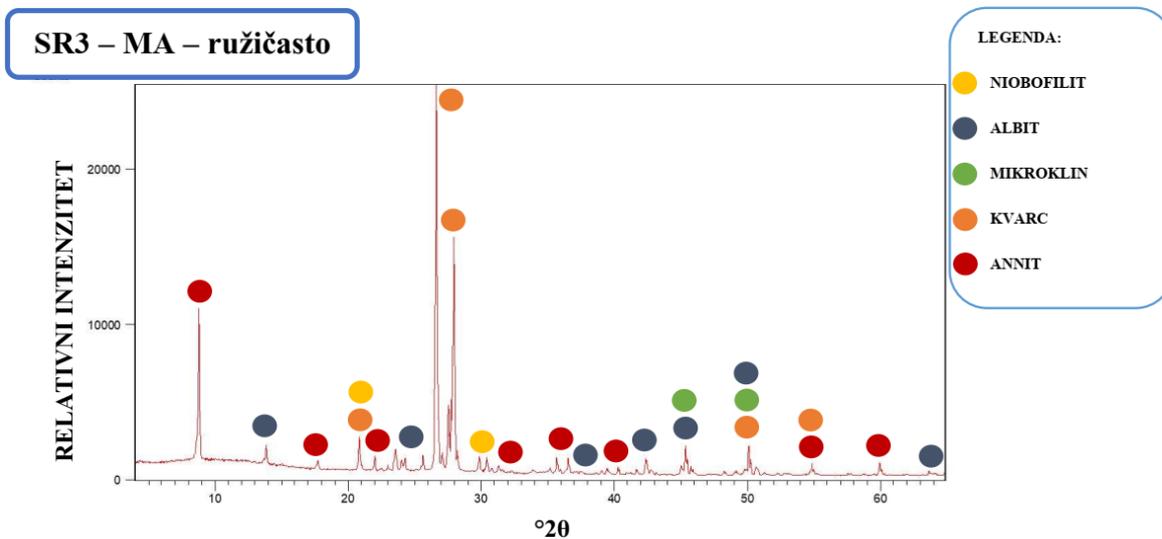


Slika 19. Difrakcijska slika praha uzorka *SR2 – MA – žutosivo*

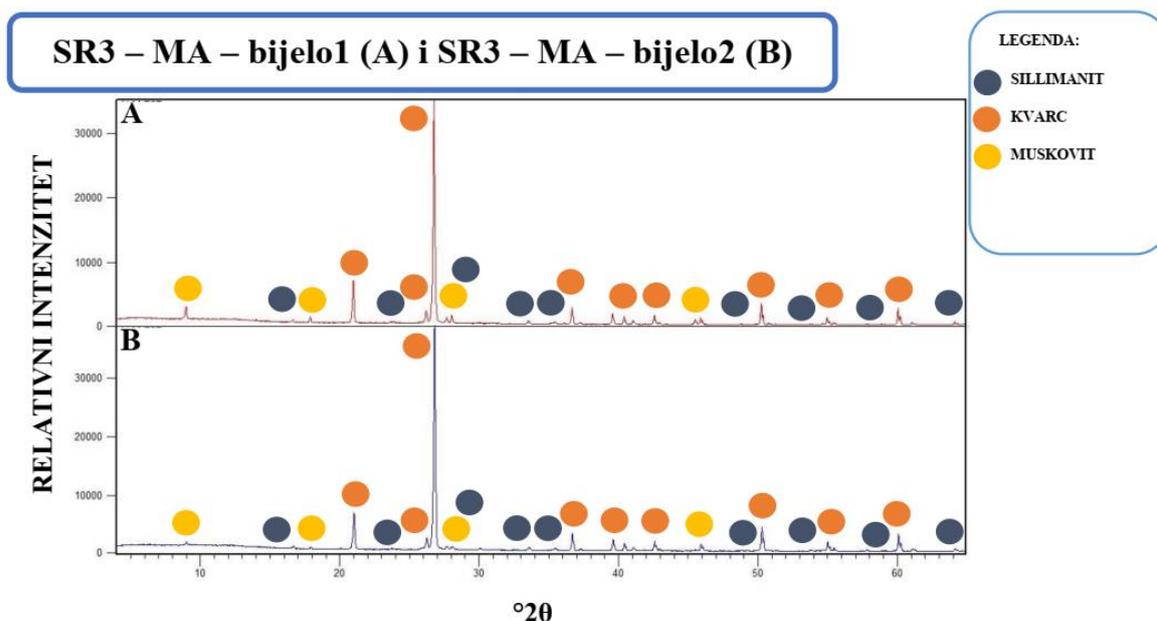


Slika 20. Usporedne difrakcijske slike praha za uzorak *SR2 – GRT1* (A) i *SR2 – GRT2* (B)

NODULA3



Slika 21. Difrakcijska slika praha uzorka *SR3 – MA – ružičasto*



Slika 22. Usporedne difrakcijske slike praha za uzorak *SR3 – MA – bijelo1 (A)* i *SR3 – MA – bijelo2 (B)*

5.2.1. Rezultati izračuna parametara jedinične ćelije

Na odabranim uzorcima XRPD analize izračunati su parametri jedinične ćelije uz pomoć kompjuterskog programa *UnitCell* (HOLLAND & REDFERN, 1997).

Ulazni podaci sadrže položaje pojedinih difrakcijskih maksimuma (2θ) i teoretskih vrijednosti indeksa hkl (PDF – 00-033-0658). Izlazni podaci sadrže parametre jedinične ćelije, vrijednosti perioda po kristalografskoj osi a , te volumen ćelije.

Zatim je krajnji izračun odabranih uzoraka uspoređen sa podacima iz PDF kartice (PDF – 00-033-0658), pri čemu se mogu uočiti znatna odstupanja (Tablica 4).

Tablica 4. Podaci parametara jedinične ćelije (a i V)

UZORAK	a [Å]	V [Å ³]
SR2 – GRT1	11,6 (1)	1542,4 (3)
SR2 – GRT2	11,5 (1)	1534,1 (5)
PDF – 00-033-0658	11,5630	1546,01

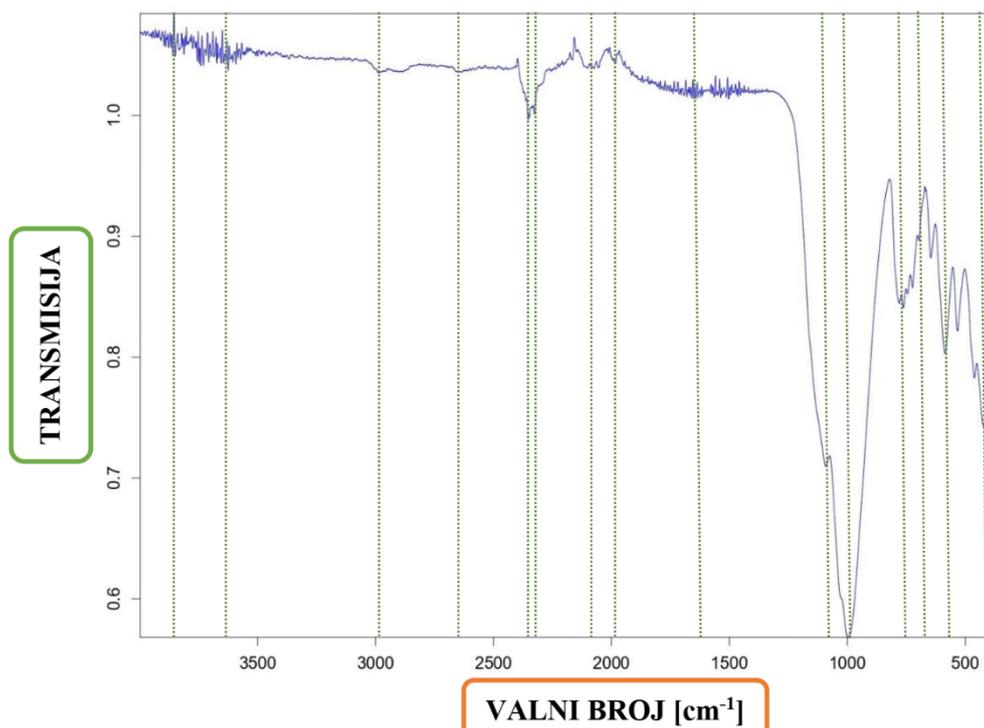
5.3. Rezultati analize infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR)

U nastavku je prikazana zbirna usporedba dobivenih rezultata prema pojavama karakterističnih funkcionalnih grupa određena pomoću različitih literaturnih podataka (CHUKANOV, 2014; COATES, 2000; SOCRATES, 2001; RODRIGUEZ-BLANCO et al., 2011, PAVIA et al., 2001). Rezultati analize FTIR prikazani su tablično, gdje su navedene prepoznate mineralne faze (Tablica 5) i popis svih determiniranih funkcionalnih grupa i anionskih skupina po uzorcima (Prilog 1), te u vidu pojedinačnih i usporednih IR spektara transmisije (Slike 23 – 26), na kojima su iscrtane glavne vibracijske vrpce prema uzorcima.

Tablica 5. Prikaz prepoznatih mineralnih faza po uzorcima uz navedene valne brojeve

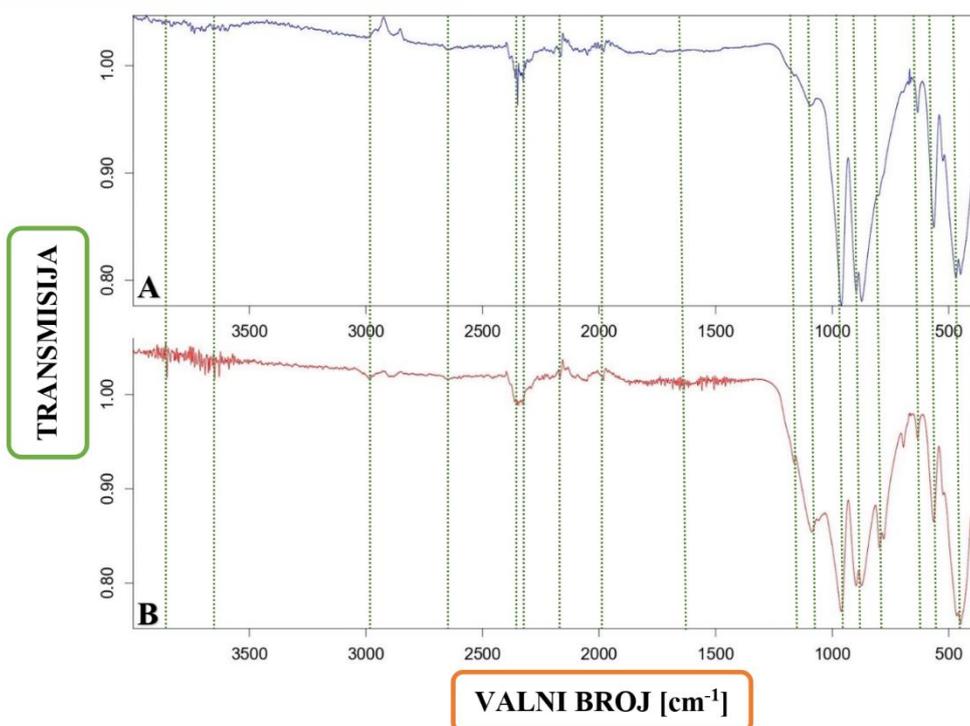
OZNAKA UZORKA PREPOZNATE MINERALNE FAZE	NODULA 2			NODULA 3					
	SR2 – MA – žutosivo	SR2 – GRT1	SR2 – GRT2	SR3 – MA – ružičasto	SR3 – MA – bijelo1	SR3 – MA – bijelo2			
KVARC	461.02, 779.02		694.63, 779.09, 797.53, 1086.10	462.17, 695.12, 778.50, 1089.07	693.29, 777.92, 1082.68	514.08, 693.17, 777.98, 1079.57			
ALBIT	416.94, 996.28		426.17, 532.69, 587.21, 723.59, 998.15						
ORTOKLAS	585.09, 723.01, 761.62		641.51						
MIKROKLIN	532.28, 645.56								
SILLIMANIT								455.32, 634.68, 904.90	452.40, 634.93, 903.72
MUSKOVIT	1090.46, 3571.79, 3624.79, 3644.10, 3695.21							796.27, 1056.93, 3631.53	796.22
ANNIT			759.94						
NIBOFILIT			667.68						
POLILITIONIT									~ 1626
ALMANDIN			449.83, 469.48, 525.16, 564.15, 633.44, 873.50, 897.16, 961.08					449.53, 564.71, 633.73, 873.94, 897.70, 961.73	
PIROP		664.61							
ILMENIT		1092.00							

SR2 – MA – žutosivo



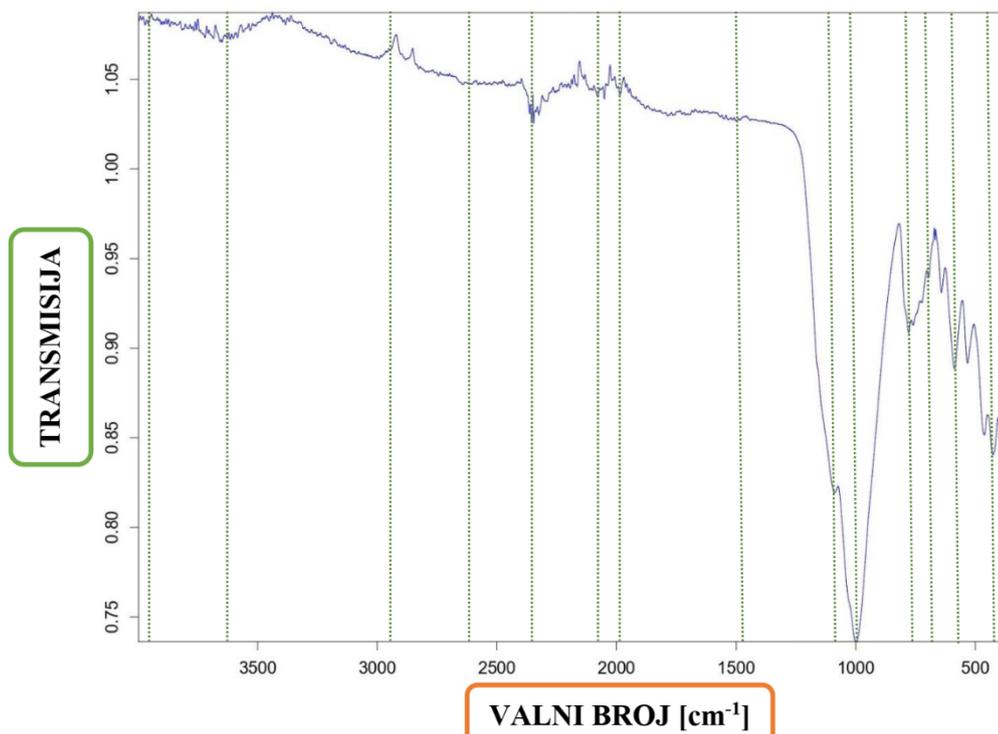
Slika 23. IR spekter transmisije za uzorak SR2 – MA – žutosivo

SR2 – GRT1 (A) i SR2 – GRT2 (B)



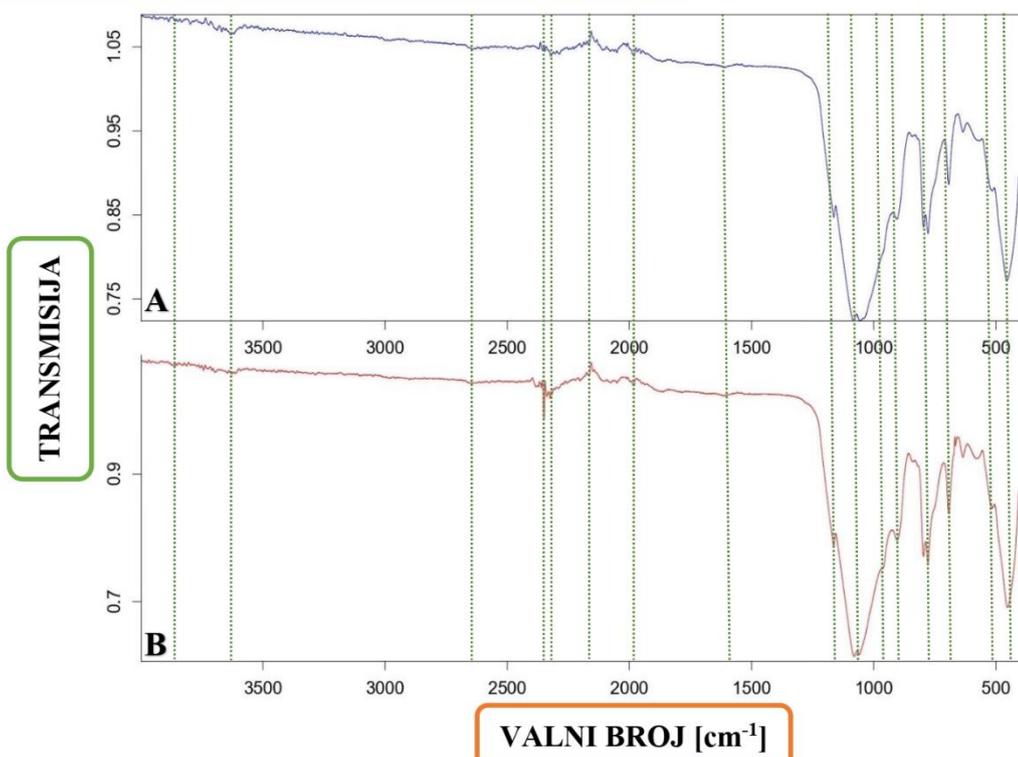
Slika 24. Usporedni IR spektri transmisije za uzorak SR2 – GRT1 (A) i SR2 – GRT2 (B)

SR3 – MA – ružičasto



Slika 25. IR spektar transmisije za uzorak SR3 – MA – ružičasto

SR3 – MA – bijelo1 (A) i SR3 – MA – bijelo2 (B)



Slika 26. Usporedni IR spektri transmisije za uzorak SR3 – MA – bijelo1 (A) i SR3 – MA – bijelo2 (B)

5.4. Rezultati analize pretražnom (skenirajućom) elektronskom mikroskopijom s energetske-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS)

Analizi SEM-EDS podvrgnuti su uzorci Nodule 1 (preparat SR1), Nodule 2 (preparat SR2) i Nodule 3 (preparat SR3).

Preparat SR1

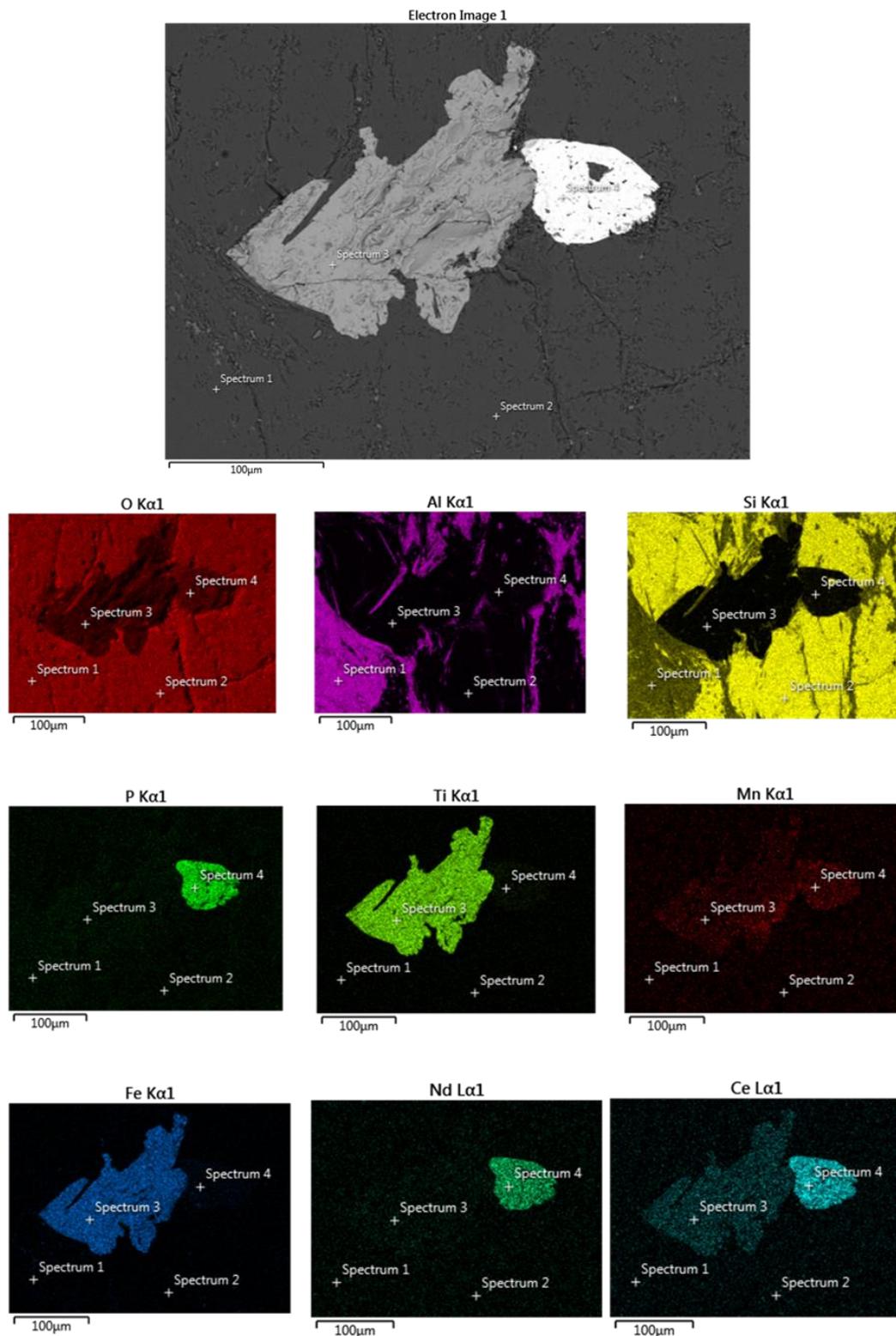
Na preparatu SR1 obuhvaćeno je područje van kristala granata, kelifitski ovoj oko granata, vanjski rub i sama jezgra granata (Slika 27 – 31). Snimljena je 21 točka (Tablica 6), kod kojih su određene iduće mineralne faze: **sillimanit** (Spectrum 1), **kvarc** (Spectrum 2), **ilmenit** (Spectrum 3, Spectrum 13, Spectrum 18), **monacit** (Spectrum 4 (monacit-Ce), Spectrum 20), **almandin** (Spectrum 5 – Spectrum 10, Spectrum 15 – Spectrum 17), **cirkon** (Spectrum 11, Spectrum 12, Spectrum 14, Spectrum 21) i **biotit** (Spectrum 19). Prema područjima snimanja uzorka (oznaka: *SR1 – PodručjeX*), prikazane su BSE slike, te EDS mape sa označenim točkama spektra.

Tablica 6. Rezultati točkaste analize SEM-EDS na preparatu SR1 [tež. %]

ELEMENT TOČKA SPEKTRA		O	P	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ag	Ba	Zr	Hf	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Th	Σ		
Područje 1	Spectrum 1	40,12		25,28	17,52																				82,93	
	Spectrum 2	52,24			47,76																					100,00
	Spectrum 3	26,97								25,09		28,62														80,68
	Spectrum 4	11,00	6,91														7,27	17,43	1,84	8,37	1,84	0,92	4,20			59,79
Područje 2	Spectrum 5	37,82		11,33	17,27		0,55		0,28		2,37	30,39														100,00
	Spectrum 6	34,79		11,37	17,48		0,76		0,38		3,60	31,62														100,00
	Spectrum 7	43,09		11,36	16,88		0,68		0,27		3,58	24,13														100,00
Područje 3	Spectrum 8	37,70		11,25	17,28		0,44		0,35		6,35	26,64														100,00
	Spectrum 9	37,56		11,36	17,48		0,49		0,25		6,55	26,32														100,00
	Spectrum 10	23,17		7,55	19,81		1,91		1,47		3,52	20,64														78,08
	Spectrum 11	37,45			12,98												45,32	1,35								97,01
Područje 4	Spectrum 12	15,75			7,88												26,85	0,76								51,23
	Spectrum 13	23,39								26,74	3,37	27,22														80,72
	Spectrum 14	14,07			7,37												22,93									44,36
Područje 5	Spectrum 15	36,57		11,37	17,32		0,51		0,28		6,84	27,11														100,00
	Spectrum 16	37,70		11,49	17,52		0,40		0,20		6,07	26,62														100,00
	Spectrum 17	37,33		11,46	17,44		0,41		0,21		6,23	26,93														100,00
	Spectrum 18	39,64								30,14	1,80	29,53														101,11
	Spectrum 19	43,77		20,62	23,16	0,60	0,14	8,64		0,30		1,86		0,91												100,00
	Spectrum 20	3,02	1,93	0,17	0,31					0,31			0,69	0,81				8,28	14,73	1,67	5,06	1,12				38,12
	Spectrum 21	8,38			6,39													20,33								35,10

SR1 – Područje1

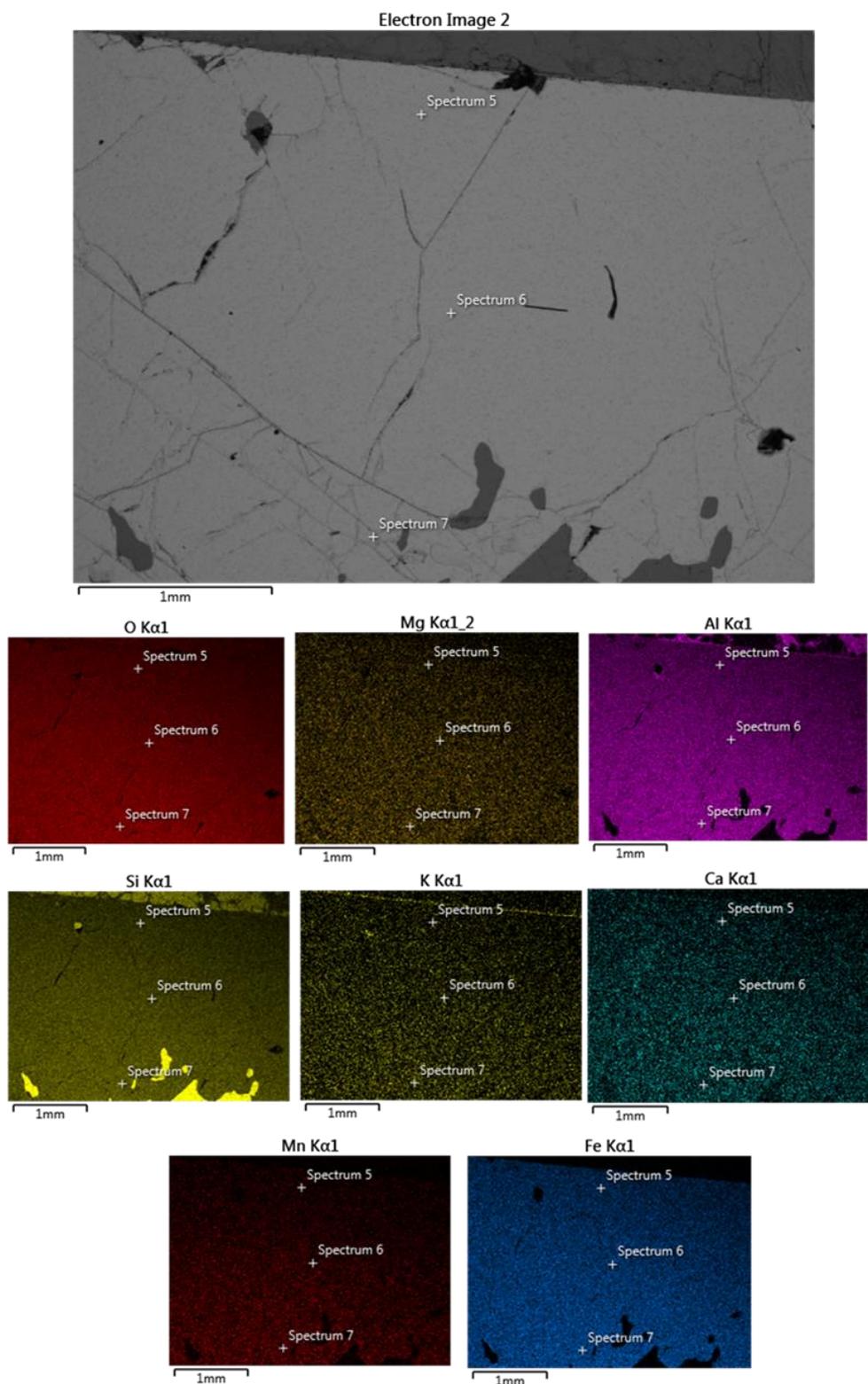
→ Područje van kristala granata (alteracijski halo = kelifitski ovoj)



Slika 27. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za *SR1 – Područje1* sa zasebnim mapama za O, Al, Si, P, Ti, Mn, Fe, Nd, Ce

SR1 – Područje2

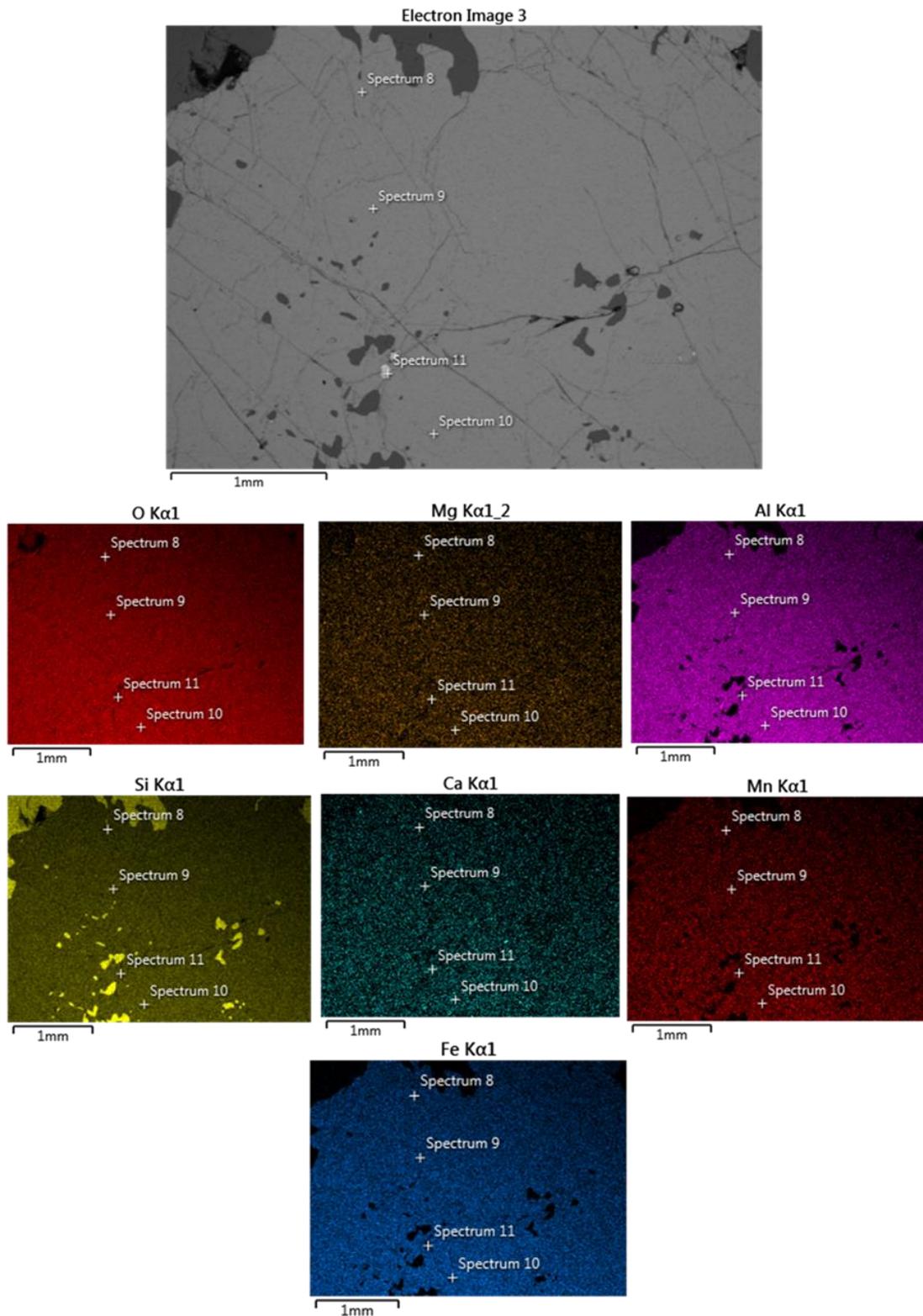
→ Vanjski rub kristala granata



Slika 28. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za SR1 – Područje2 sa zasebnim mapama za O, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe

SR1 – Područje3

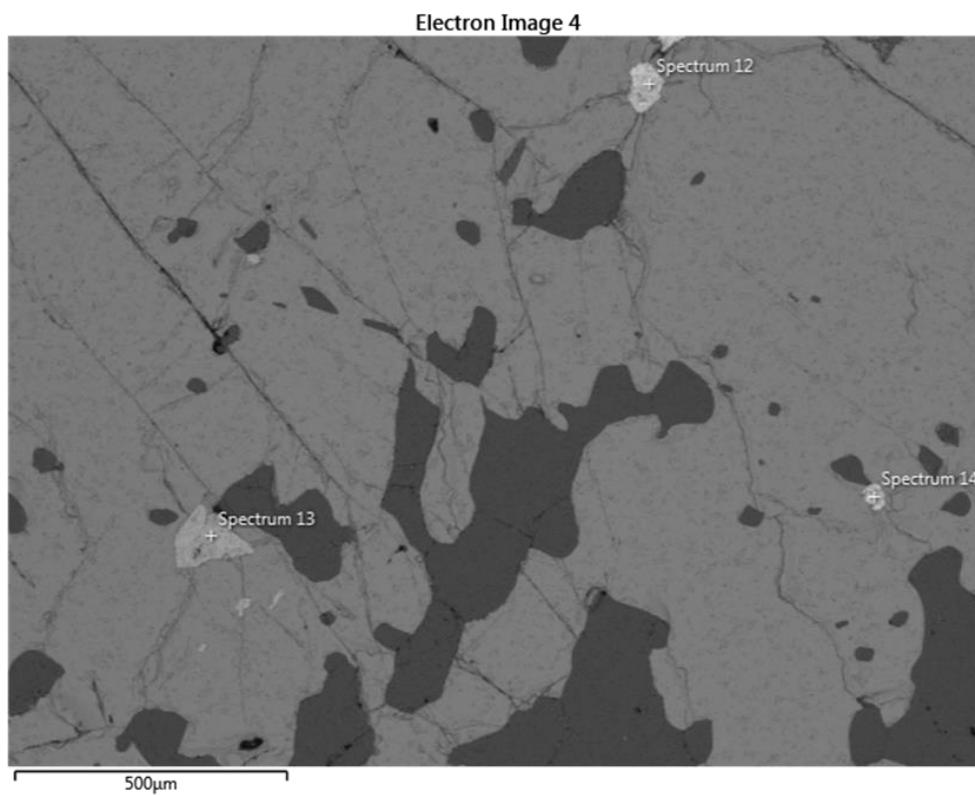
→ Područje između ruba i jezgre kristala granata



Slika 29. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za *SR1 – Područje3* sa zasebnim mapama za O, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe

SR1 – Područje4

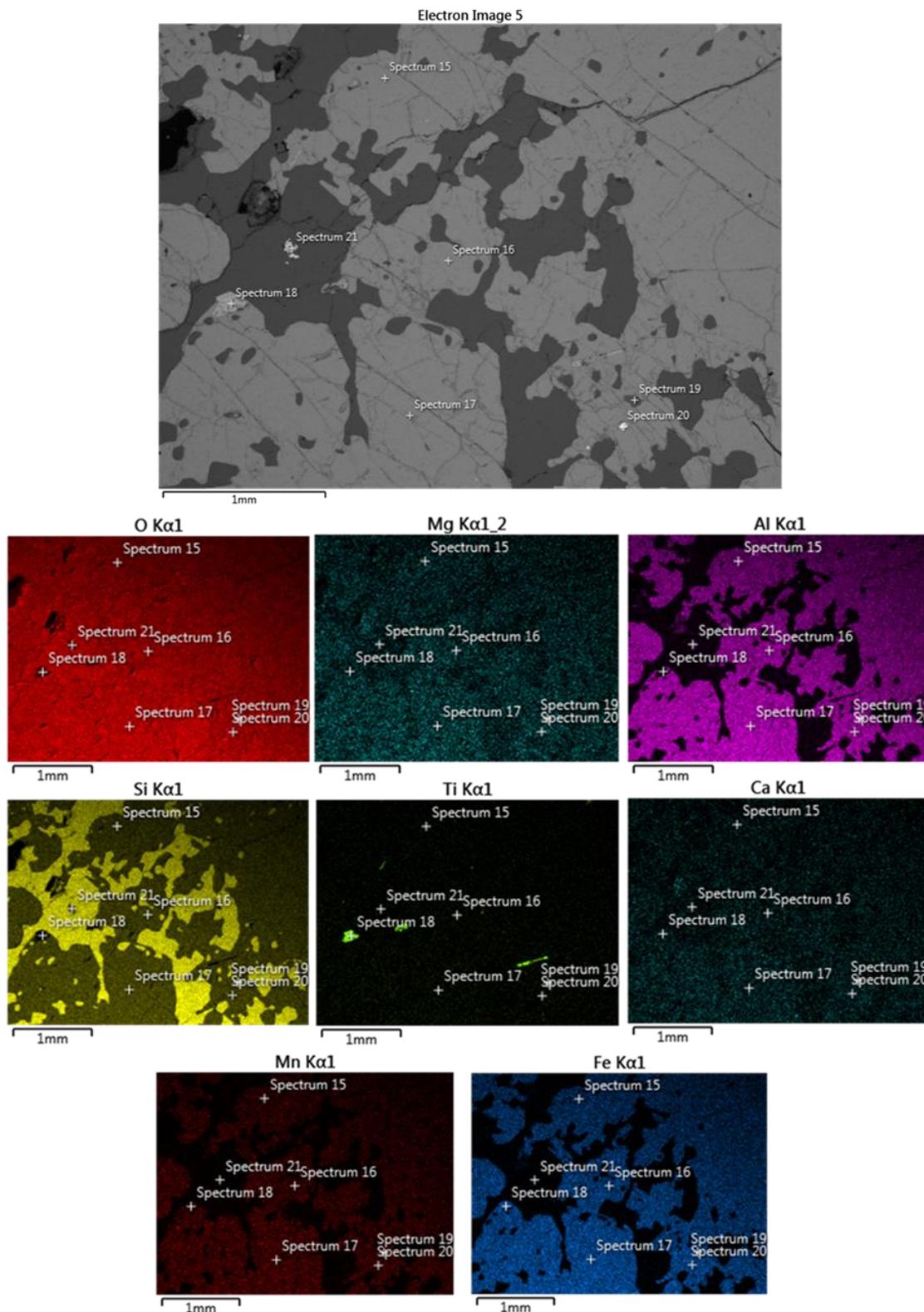
→ Jezgra kristala granata



Slika 30. BSE slika sa označenim točkama spektra za *SR1 – Područje4*

SR1 – Područje5

→ Jezgra kristala granata



Slika 31. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za SR1 – Područje5 sa zasebnim mapama za O, Mg, Al, Si, Ti, Ca, Mn, Fe

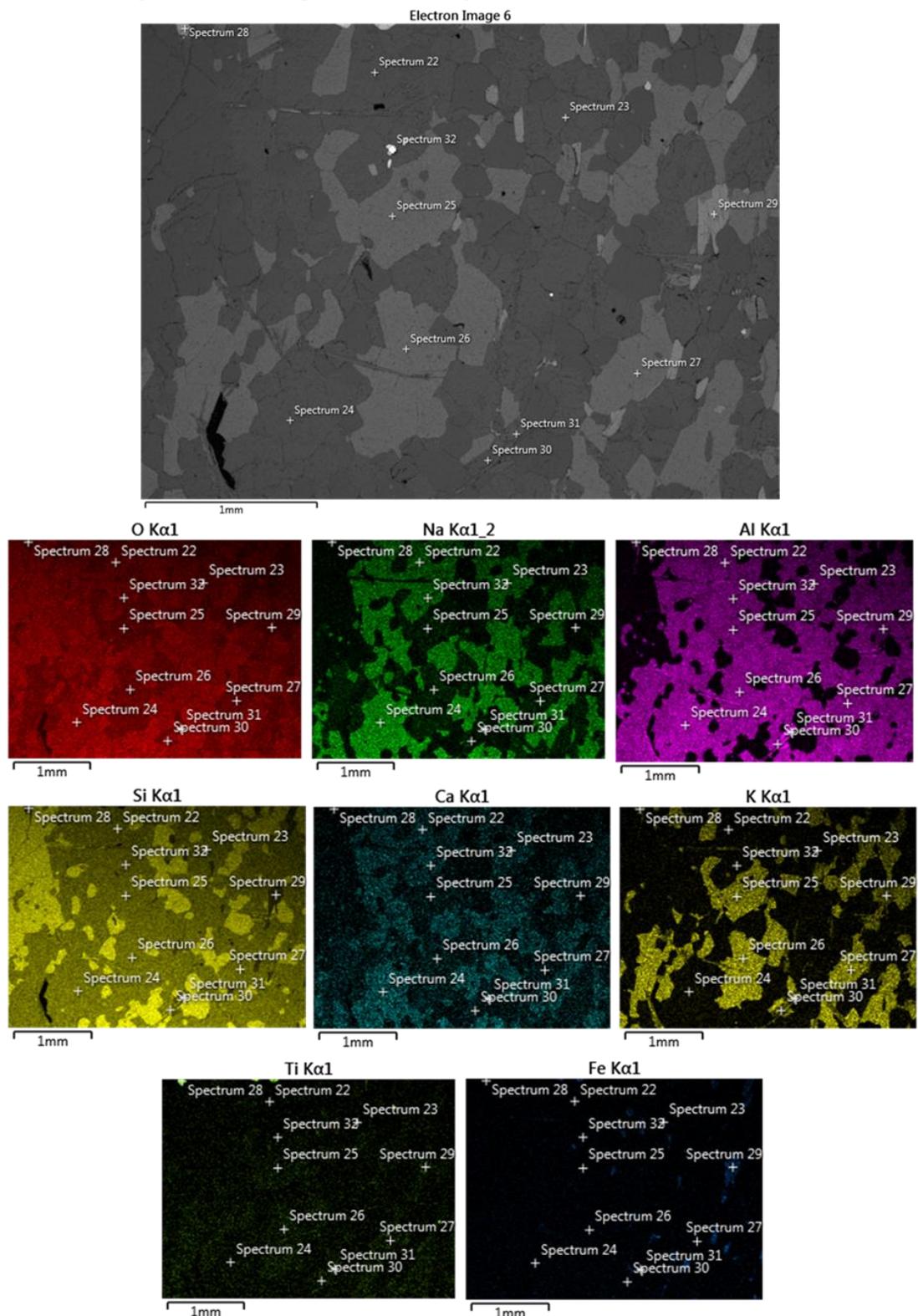
Preparat SR2**Tablica 7.** Rezultati točkaste analize SEM-EDS na preparatu SR2 [tež. %]

Na preparatu SR2 obuhvaćeno je područje van kristala granata, sastavljeno od kalijskih feldspata, plagioklasa i kvarca, područje van kristala granata u kontaktu sa rubom, sastavljeno uglavnom od kaolinita i kvarca, kontakt kristala granata i kelifitskog ovoja, te sama jezgra granata (Slika 32 – 36). Snimljeno je 29 točaka (Tablica 7), kod kojih su određene iduće mineralne faze: **feldspati** (Spectrum 22 – Spectrum 27, Spectrum 39), **rutil** (Spectrum 28), **tinjci** (Spectrum 29 – Spectrum 31), **cirkon** (Spectrum 32), **sillimanit** (Spectrum 33, Spectrum 34), **kvarc** (Spectrum 35, Spectrum 40, Spectrum 50), **monacit** (Spectrum 36, Spectrum 48, Spectrum 49), i **almandin** (Spectrum 37, Spectrum 38, Spectrum 41 – Spectrum 47). Prema područjima snimanja uzorka (oznaka: SR2 – PodručjeX), prikazane su BSE slike, te EDS mape sa označenim točkama spektra.

ELEMENT TOČKA SPEKTRA		O	P	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ba	Y	Zr	Hf	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Th	Σ	
Područje 1	Spectrum 22	21,00		5,80	14,60	3,40		0,10	1,00															45,90	
	Spectrum 23	21,30		5,60	14,10	3,40		0,10	1,10															45,60	
	Spectrum 24	43,20		13,10	33,50	7,10		0,40	2,60															99,99	
	Spectrum 25	30,20		7,10	20,50	0,90		7,40					1,50											67,60	
	Spectrum 26	42,30		10,80	31,30	1,60		11,20					2,80											100,00	
	Spectrum 27	39,30		11,20	32,30	0,90		13,10					3,20											100,00	
	Spectrum 28	16,50									25,90														42,40
	Spectrum 29	39,10		10,50	16,40		2,40	7,70		2,30		21,60													100,00
	Spectrum 30	49,60		20,20	22,50	0,50	0,20	8,20				0,90													102,10
	Spectrum 31	34,90		17,00	18,90	0,30	0,20	7,90		0,60		0,80													80,60
Područje 2	Spectrum 32	34,90			14,30										49,00	1,10		0,80						100,10	
	Spectrum 33	46,50		33,60	19,90																			100,00	
	Spectrum 34	46,70		32,00	21,30																			100,00	
Područje 3	Spectrum 35	51,70			48,30																			100,00	
	Spectrum 36	25,20	7,70	2,40	5,60		1,40		0,70			2,40					7,50	17,70	1,90	8,60			19,00	100,10	
	Spectrum 37	35,30		11,70	17,90		0,70		0,40		4,30	29,70												100,00	
	Spectrum 38	35,50		11,80	18,10		0,80		0,50		4,30	29,10												100,10	
	Spectrum 39	40,70		22,80	24,40	0,30		11,00				0,90												100,10	
Područje 4	Spectrum 40	50,60			49,40																			100,00	
	Spectrum 41	32,60		11,90	18,50		1,00		0,60		4,90	30,50												100,00	
	Spectrum 42	35,10		12,00	18,50		1,00		0,60		4,30	28,50												100,00	
	Spectrum 43	33,70		12,00	18,40		0,60		0,40		5,60	29,20												99,99	
Područje 5	Spectrum 44	16,70		1,10	1,50		0,60		0,30	36,80	3,30	39,60												99,99	
	Spectrum 45	33,60		12,40	18,90				0,40		5,80	28,90												100,00	
	Spectrum 46	33,10		12,20	18,90		0,70		0,40		5,90	28,90												100,10	
	Spectrum 47	33,60		12,20	18,70		0,50		0,50		5,80	28,70												100,00	
	Spectrum 48	15,50	13,20						0,70								18,20	29,60	2,70	9,90	2,30	1,50	6,40	100,00	
	Spectrum 49	21,40	13,60						0,50						2,10		18,10	28,90	1,90	8,40			5,60	100,50	
Spectrum 50	47,40			52,60																			100,00		

SR2 – Područje1

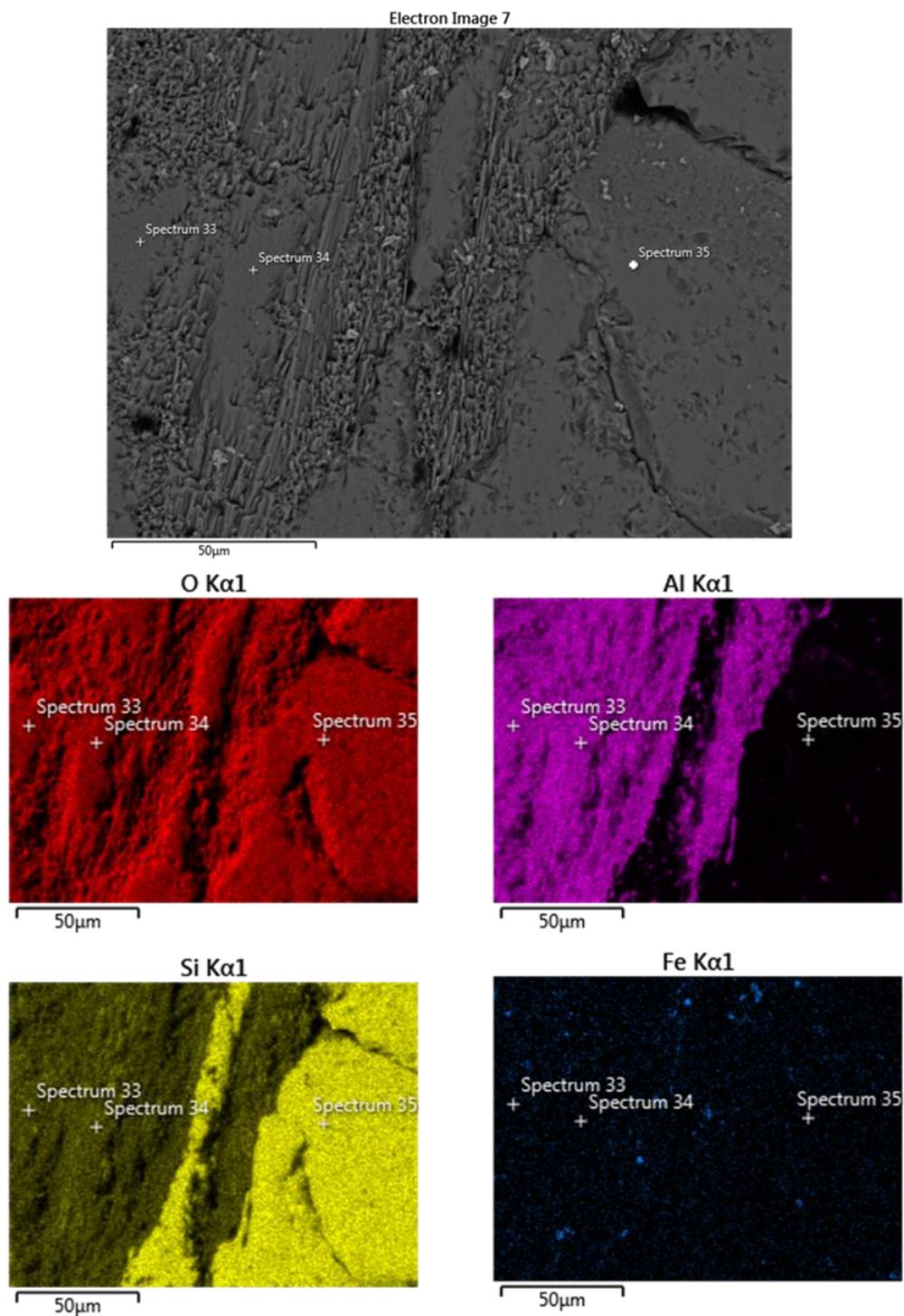
→ Područje van kristala granata (sastavljeno od Kfs, Pl i Qtz)



Slika 32. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za SR2 – Područje1 sa zasebnim mapama za O, Na, Al, Si, Ca, K, Ti, Fe

SR2 – Područje2

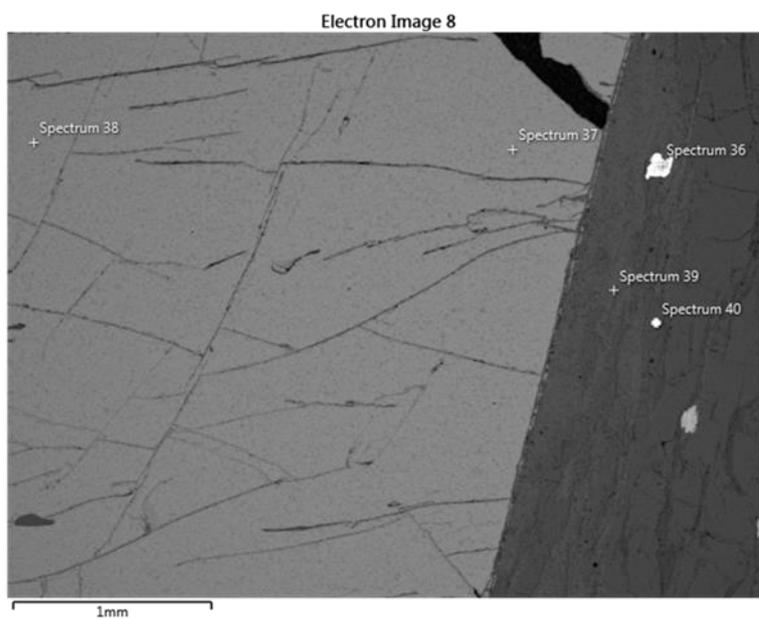
→ Područje van kristala granata (u kontaktu sa rubom, sastavljeno uglavnom od sillimanita i kvarca)



Slika 33. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za SR2 – Područje2 sa zasebnim mapama za O, Al, Si, i Fe

SR2 – Područje3

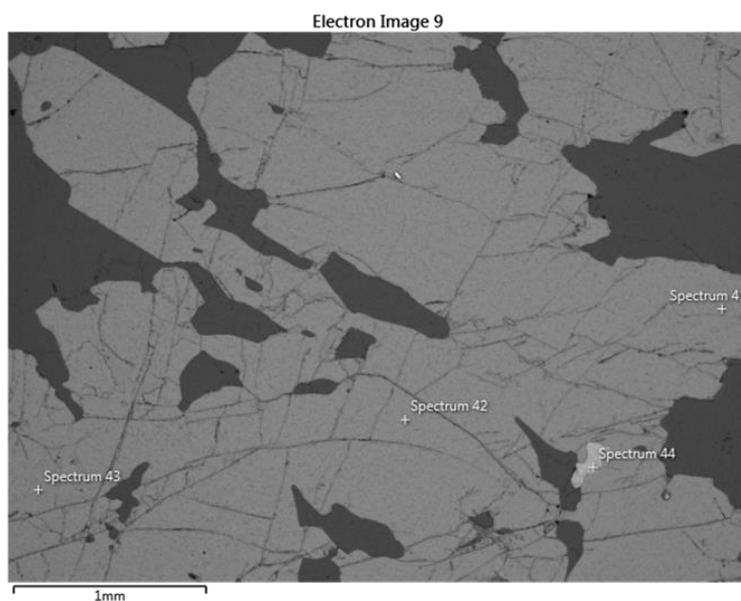
→ Kontakt kristala granata i kelifitskog ovoja



Slika 34. BSE slika sa označenim točkama spektra za SR2 – Područje3

SR2 – Područje4

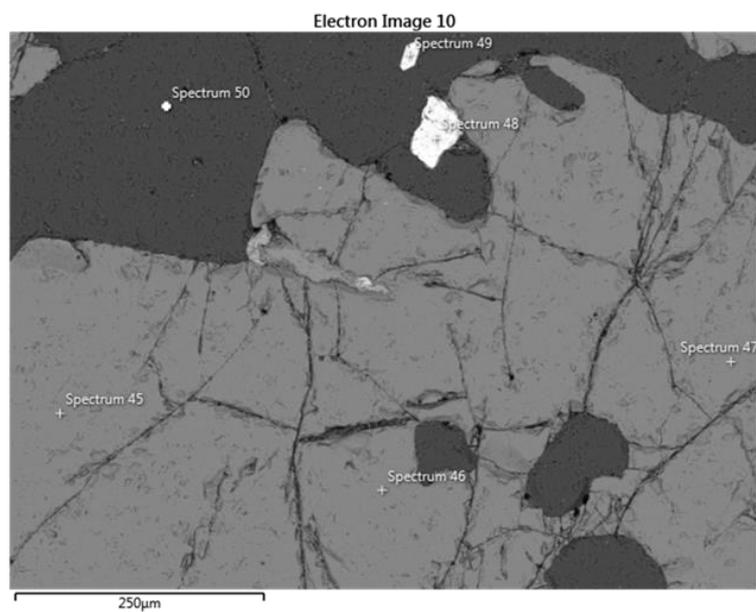
→ Područje između ruba i jezgre kristala granata



Slika 35. BSE slika sa označenim točkama spektra za SR2 – Područje4

SR2 – Područje5

→ Jezgra kristala granata



Slika 36. BSE slika sa označenim tačkama spektra za *SR2 – Područje5*

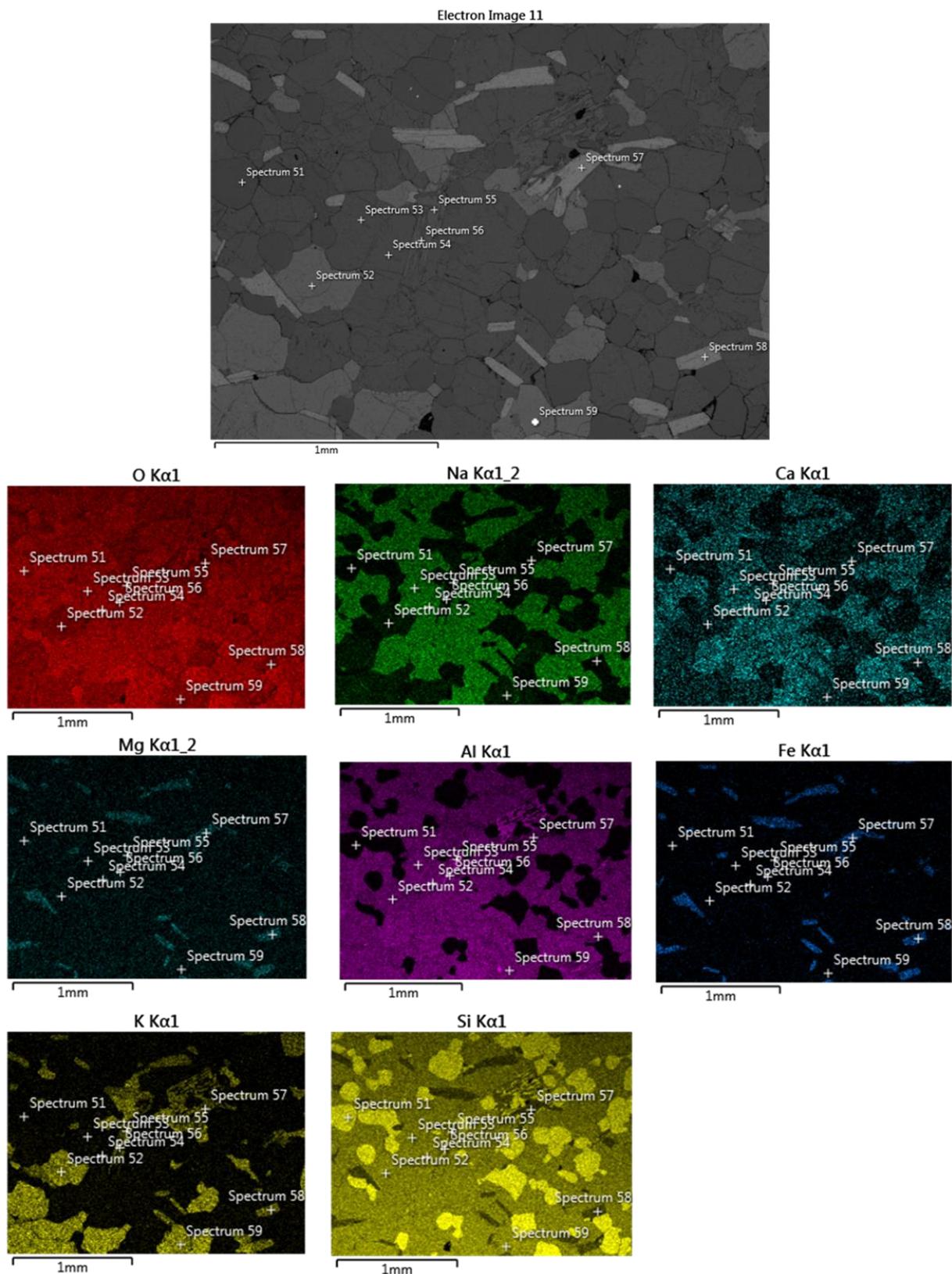
Preparat SR3

Na preparatu SR3 obuhvaćeno je područje matriksa nodule (Slika 37 – 42). Snimljeno je 38 točki (Tablica 8), kod kojih su određene iduće mineralne faze: **kvarc** (Spectrum 51, Spectrum 61, Spectrum 70, Spectrum 75, Spectrum 79), **feldspati** (Spectrum 52 – Spectrum 54, Spectrum 56, Spectrum 59, Spectrum 62 – Spectrum 65, Spectrum 68, Spectrum 69, Spectrum 72, Spectrum 74, Spectrum 78, Spectrum 80, Spectrum 82, Spectrum 83), **tinjci** (Spectrum 55), **sillimanit** (Spectrum 60), **ilmenit** (Spectrum 73, Spectrum 77), **cirkon** (Spectrum 87, Spectrum 88), **rutil** (Spectrum 76), i **Fe-oksid** (Spectrum 71). Mineralne faze predstavljene točkama Spectrum 57, Spectrum 58, Spectrum 66, Spectrum 67, Spectrum 81, Spectrum 85, te Spectrum 86, vrlo vjerojatno pripadaju mineralnoj fazi nekog od tinjaca, **biotita ili polilitionita**, ili inosilikata **niobofilita**. Prema područjima snimanja uzorka (oznaka: SR3 – PodručjeX), prikazane su BSE slike, te EDS mape sa označenim točkama spektra.

Tablica 8. Rezultati točkaste analize SEM-EDS na preparatu SR3 [tež. %]

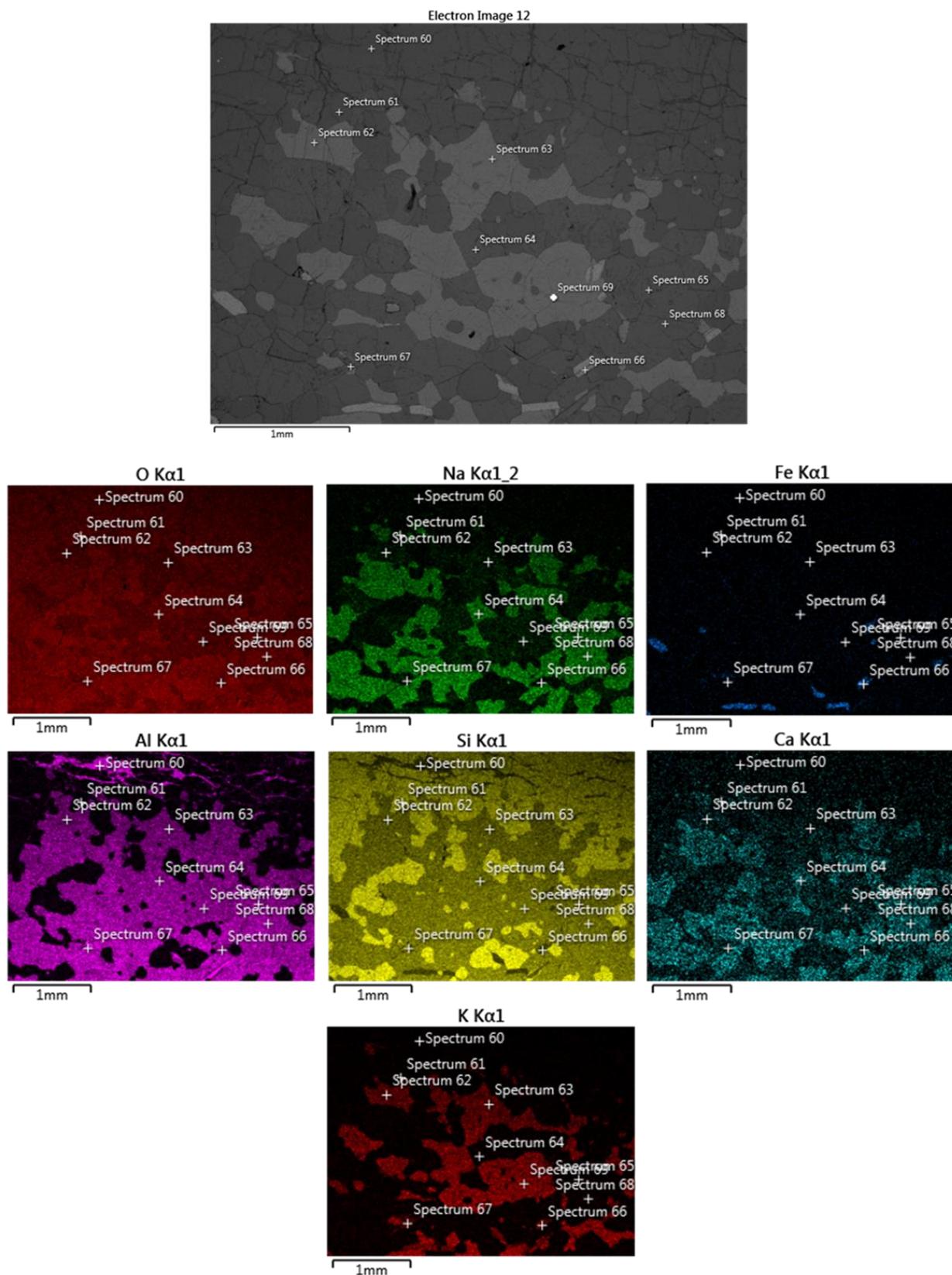
ELEMENT TOČKA SPEKTRA		O	Cl	P	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Zn	Ba	Zr	Ce	Th	Σ
Područje 1	Spectrum 51	49,40				50,60														100,00
	Spectrum 52	41,40			11,00	31,90	1,10		12,20							2,40				100,00
	Spectrum 53	43,20			13,20	33,40	7,50		0,20	2,50										100,00
	Spectrum 54	47,10			12,30	30,70	7,60		0,20	2,20										100,10
	Spectrum 55	45,30			20,40	23,20	0,50	0,20	8,40		0,40			0,80		0,80				100,00
	Spectrum 56	43,70			11,40	36,20	6,40		0,10	2,10										99,90
	Spectrum 57	35,80			10,90	17,30		3,20	8,20		2,90			21,70						100,00
	Spectrum 58	41,30	0,10		11,50	17,00		3,10	7,20		2,20		2,20	17,30						101,90
	Spectrum 59	43,50			10,90	31,40	2,30		9,50							2,40				100,00
Područje 2	Spectrum 60	45,20			31,80	23,00														100,00
	Spectrum 61	49,10				50,90														100,00
	Spectrum 62	41,30			10,90	32,40	1,20		12,10							2,10				100,00
	Spectrum 63	41,10			11,00	32,50	1,20		12,20							2,10				100,10
	Spectrum 64	43,40			13,20	33,10	7,50		0,20	2,60										100,00
	Spectrum 65	43,50			13,20	33,50	7,20			2,60					0,0					99,90
	Spectrum 66	31,60			11,80	19,00		3,30	8,50		3,00		0,30	22,60						100,10
	Spectrum 67	36,90			13,90	40,80	0,40	0,20	7,00					0,90						100,10
	Spectrum 68	42,50			13,20	34,10	7,50		0,30	2,40										100,00
Spectrum 69	43,00			10,60	31,00	1,00		11,60							2,70				99,90	
Područje 3	Spectrum 70	48,60				51,40														100,00
	Spectrum 71	3,70				0,40							3,90	92,00						100,00
	Spectrum 72	43,10			21,60	23,70	0,50	0,20	8,90					0,80		1,20				100,00
	Spectrum 73	28,60									33,90		1,30	36,20						100,00
Područje 4	Spectrum 74	43,30			21,30	23,50	0,50	0,20	9,10					0,90		1,20				100,00
	Spectrum 75	49,00				51,00														100,00
	Spectrum 76	35,90									64,10									100,00
	Spectrum 77	22,30									36,50	0,30	1,40	39,50						100,00
	Spectrum 78	47,10			18,60	33,90				0,30										99,90
Područje 5	Spectrum 79	49,30				50,70														100,00
	Spectrum 80	35,70			11,60	34,70	1,10		13,80							3,10				100,00
	Spectrum 81	38,40			11,50	17,40		3,10	7,60		2,20			19,70						99,90
	Spectrum 82	43,30			13,10	33,30	7,50		0,20	2,50										99,90
	Spectrum 83	37,80			11,40	33,60	1,00		13,40							2,80				100,00
	Spectrum 84	35,70			11,40	17,50		3,00	8,30		2,40			21,60						99,90
	Spectrum 85	35,30			11,60	17,80		3,10	8,30		2,50			21,30						99,90
	Spectrum 86	41,50			11,20	16,80		3,10	7,20		2,10			18,10						100,00
	Spectrum 87	30,10		1,10	0,90	14,60		0,20		0,90				1,00			49,80	0,60	0,80	100,00
Spectrum 88	32,70		0,80	1,10	12,50				0,60				11,30			40,00		1,00	100,00	

SR3 – Područje1

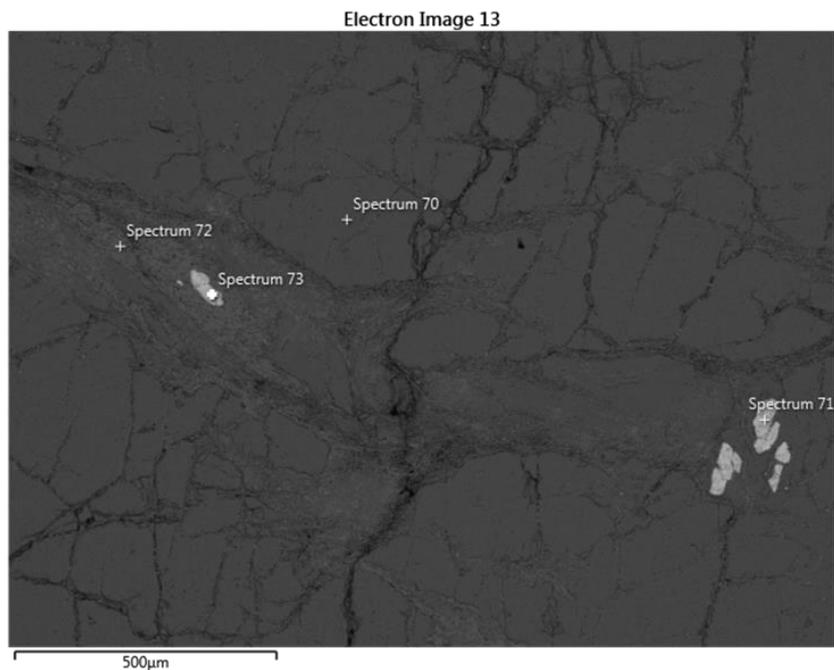


Slika 37. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za SR3 – Područje1 sa zasebnim mapama za O, Na, Mg, Al, K, Si, Ca, Fe

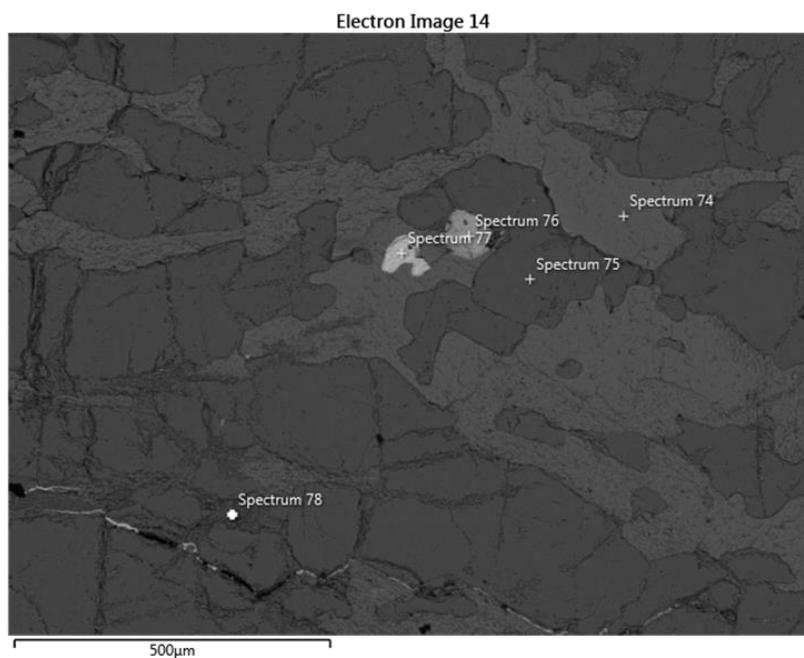
SR3 – Područje2



Slika 38. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za SR3 – Područje2 sa zasebnim mapama za O, Na, Al, Si, Ca, K, Fe

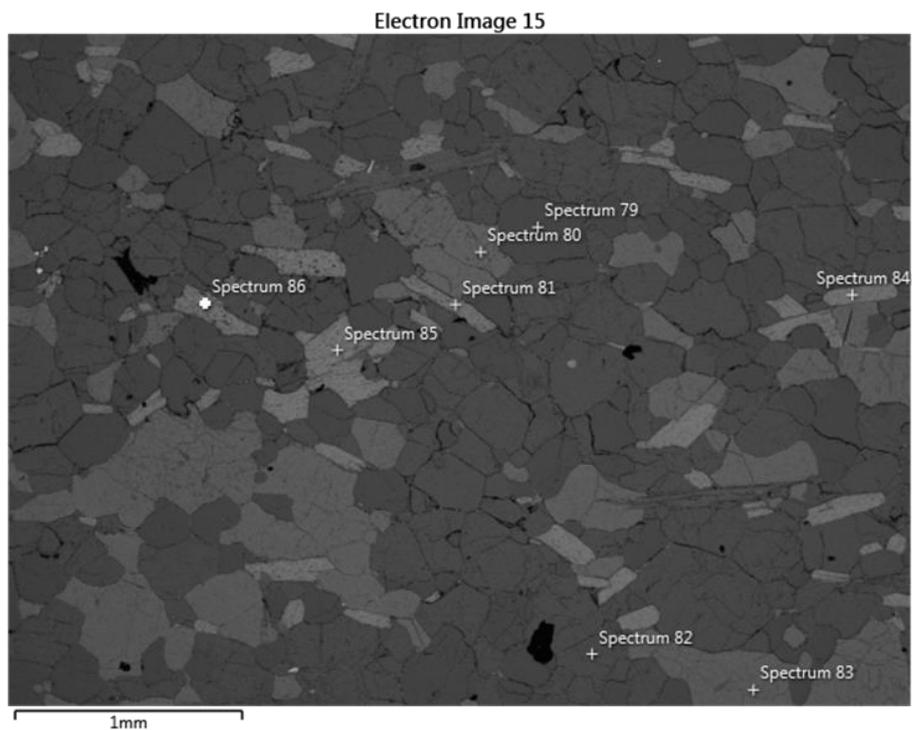
SR3 – Područje3

Slika 39. BSE slika sa označenim točkama spektra za *SR3 – Područje3*

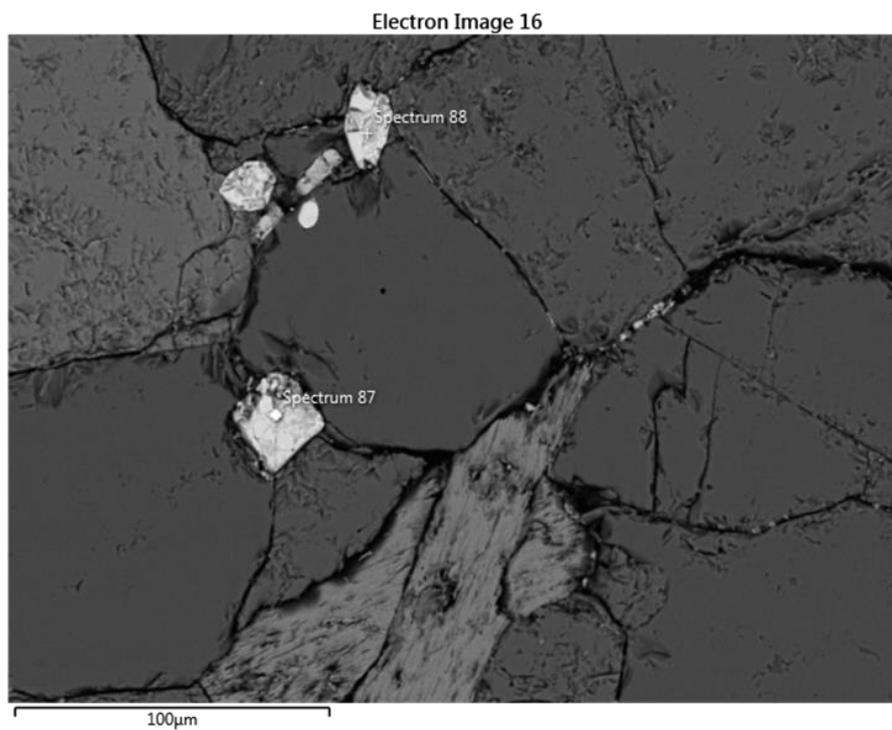
SR3 – Područje4

Slika 40. BSE slika sa označenim točkama spektra za *SR3 – Područje4*

SR3 – Područje5



Slika 41. BSE slika sa označenim točkama spektra za SR3 – Područje5



Slika 42. BSE slika sa označenim točkama spektra za SR3 – Područje5 (zoom)

5.5. Rezultati klasične kemijske analize i izračun kemijske formule granata

Završetkom izvedbe klasične kemijske analize, odnosno, nakon izračuna masenih udjela oksida analiziranog granata, potrebno je pristupiti izračunu kemijske formule minerala. U Tablici 9 prikazan je izračun kemijske formule analiziranog granata, a potrebni koraci (SLOVENEK, 2011) su sljedeći:

1. Podaci kemijske analize
2. Maseni postoci
3. Molekulske mase (M) oksida izračunate prema atomskim masama kationa i kisika
4. Broj molova svakog oksida dobiven dijeljenjem vrijednosti masenog postotka s pripadnom molekulskom masom
5. Molovi kisika u svakom oksidu (npr. broj molova kisika u SiO_2 veći je dva puta od broja molova SiO_2 , jer SiO_2 sadrži dva atoma kisika)
6. Molovi kationa u svakom oksidu (npr. broj molova Al je dva puta veći od broja molova Al_2O_3 , jer Al_2O_3 sadrži dva atoma Al)
7. Da se izračuna broj kationa prvo treba izračunati faktor koji se dobije dijeljenjem zbroja molova (stupac 5) s brojem kisika po formulskoj jedinici, tj. s brojem 12. Kada se broj molova kationa (stupac 6) podijeli s faktorom, dobije se broj kationa (stupac 7).
8. Broj kationa pomnožen nabojem kationa

Tablica 9. Izračun kemijske formule analiziranog granata na bazi 12 atoma kisika

1	2	3	4	5	6	7	8
	MASENI POSTOCI (%)	MOLEKULSKA MASA (M)	MOLOVI OKSIDA	MOLOVI KISIKA	MOLOVI KATIONA	BROJ KATIONA NA BAZI 12 ATOMA KISIKA	NABOJ KATIONA
SiO_2	37,73	60,08	0,627996	1,255992	0,627996	3,114	12,456
Al_2O_3	16,05	101,96	0,157415	0,472245	0,314830	1,561	4,683
FeO	39,59	71,85	0,551009	0,551009	0,551009	2,732	5,464
MnO	1,77	70,94	0,024951	0,024951	0,024951	0,124	0,248
MgO	3,92	40,30	0,097270	0,097270	0,097270	0,482	0,964
CaO	1,05	56,08	0,018723	0,018723	0,018723	0,093	0,186
Σ	100,11			2,42019		Faktor: 0,2016825	24,001

Grt	IZRAČUN	MOLOVI GRANATA (%)
Alm	$100 \text{ Fe} / (\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}) = 100 \times 2,732 / 3,431$	79,627
Py	$100 \text{ Mg} / (\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}) = 100 \times 0,482 / 3,431$	14,048
Sp	$100 \text{ Mn} / (\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}) = 100 \times 0,124 / 3,431$	3,614
Gro	$100 \text{ Ca} / (\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}) = 100 \times 0,093 / 3,431$	2,711
FORMULA ANALIZIRANOG GRANATA		
$(\text{Mg}_{0,482} \text{Fe}^{2+}_{2,732} \text{Mn}_{0,124} \text{Ca}_{0,093}) \text{Al}_{1,561} [\text{Si}_{3,114} \text{O}_{12}]$		
KOMPONENTNI SASTAV GRANATA		
$\text{Py}_{14,048} \text{Alm}_{79,627} \text{Sp}_{3,614} \text{Gro}_{2,711}$		

6. Rasprava

Uzorci nodula sa lokaliteta Serrote Redondo (Slika 7, Tablica 2) podvrgnuti su optičkim istraživanjima u prolaznoj svjetlosti, metodi difrakcije rentgenskih zraka na prahu (XRPD), izračunu jedinične ćelije, metodi infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), metodi pretražne (ili skenirajuće) elektronske mikroskopije s energetsko-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS), te klasičnoj kemijskoj analizi. U nastavku su odvojeno opisane determinacije triju nodula prema svakoj pojedinoj metodi analize.

NODULA 1

Optičkim istraživanjima u prolaznoj svjetlosti podvrgnut je mikroskopski preparat Nodule1, *SRI*. Zabilježena su opažanja s jednim nikolom, polarizatorom (tj. bez uključenog analizatora; na slikama: bez A) i sa ukriženim nikolima, odnosno sa uključenim analizatorom (na slikama: s A). U mikroskopskom preparatu *SRI* uočava se granat s kelifitskim ovojima (kelifitski ovoj 1 i 2 = *Ko1* i *Ko2*; Slika 12), oko kojih se nalazi vrtložasti, vlaknasti agregat sillimanita (*Sil*), tzv. fibrolit. U uvjetima pod polarizatorom (Slika 12A i 12C), granat je smeđaste vlastite boje, relativno idiomorfno presjeka, bez kalavosti, visokog reljefa, te bez pleokroizma i pseudoapsorpcije. S obzirom da je granat u ovom slučaju u potpunosti izotropan mineral, u uvjetima pod analizatorom uvijek je crn.

Bilo kakva promjena interferencijske boje granata ukazivala bi na poremećaj uređenja kristalne strukture granata i samim time smanjenja stupnja simetrije sa kubične na tetragonsku. Do poremećaja uređenja kristalne strukture granata može doći zbog unutrašnjeg naprezanja uzrokovano promjenom uvjeta u geološkom okolišu. Također, smatra se kako granat zapravo prvotno kristalizira tetragonski, a tek naknadno prelazi u kubičnu simetriju (CESARE et al., 2019).

Prema uočenim pojavama, može se pretpostaviti kako je riječ o granatu almandinu (*Alm*). Andradit u uvjetima pod polarizatorom pokazuje sličnu smeđastu do žućkasto-zelenkastu vlastitu boju, uzrokovanu supstitucijom Cr^{3+} na Y poziciji. No, može se zaključiti kako ovdje nije riječ o andraditu, jer se mora uzeti u obzir udio Fe, odnosno Ti, koji utječe na intenzitet vlastite boje kod almandina.

Crveno-smeđa boja almandina inače je uzrokovana prisutnošću Ti^{4+} i Fe^{3+} na oktaedarskoj poziciji u kristalnoj strukturi (GALOISY, 2013).

Pod polarizatorom, kelifitski ovoj *Ko1* (Slika 12A i 12C) bezbojan je i niskog reljefa, bez pseudoapsorpcije, te nema iznimno jasno izražene granice zrnâ unutar samog ovoja, već se blijedo uočavaju radijalno-igličaste i vlaknaste mineralne faze. Pod analizatorom pokazuje uglavnom interferencijske boje bijele do sive I. reda, te djelomično undulozno potamnjenje. Stoga, može se pretpostaviti kako je *Ko1* zapravo simplektit, odnosno taj kelifitski ovoj predstavlja proraštanje više mineralnih faza.

Simplektiti predstavljaju mikrometerska do submikrometerska proraštanja više mineralnih faza, koji pokazuju radijalnu teksturu, a gotovo uvijek su rezultat metamorfnih reakcija (POKHILENKO, 2021). U ovom bi se slučaju moglo raditi o fino-zrnatom proraštanju klinopiroksena, ortopiroksena i spinela, uz moguću pojavu amfibola, klorita, kvarca, kaolinita, te K-feldspata, no za to je potrebna ciljana analiza.

Simplektiti mogu nastati kao rezultat retrogradne metamorfoze, odnosno smanjenjem tlaka i temperature pri sporom izdizanju, uz dotok fluida u stijenski sustav, dolazi do reakcija rehidracije i razložavanja postojećih mineralnih faza. Uglavnom nastaju na samom kontaktu između zrna ili kao kelifitski ovoj, tj. reakcijski ili alteracijski rub oko zrna (korona/halo) (VRKLJAN et al., 2018).

Kelifitski je ovoj prvi put opisan u 19. stoljeću (DELESSE, 1850; MÜLLER, 1846; HOCHSTETTER, 1854). Uglavnom nastaje kao rezultat dekompresije, odnosno radi se o izokemijskom raspadu pri brzom povećanju temperature i smanjenja tlaka. Predstavlja reakcijski rub između obavijenog zrna i okolnih mineralnih faza (POKHILENKO, 2021).

Osim što predstavlja dokaz dekompresije, kelifitski ovoj može nastati tijekom interakcije minerala i vodenog fluida pri ekshumaciji stijenskog materijala prema površini (MARTIN, 2018).

Nadalje, kelifitski ovoj *Ko2* (Slika 12) u potpunosti je smeđ do crn u oba slučaja promatranja. Također, u oba slučaja promatranja može se uočiti smeđasta zona difuzije između ruba *Ko1* i *Ko2*, kao i između *Ko2* i fibrolita (*Sil*). Prema tome, vrlo je vjerojatno kako je *Ko2* sastavljen od Fe-oksida (vjerojatno spinel magnetit, $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$), koji su vjerojatno tijekom retrogradne metamorfoze nastali kao produkt reakcije između granata almandina i sillimanita.

Vrtložasti, vlaknasti visokotemperaturni agregat sillimanita (Slika 12), tzv. fibrolit, pod polarizatorom pokazuje umjeren do visok pozitivan reljef, a pojavljuje se u obliku bezbojnih, smeđastih i plavkastih vlakana, s pleokroizmom po X od smeđaste do žućkaste, po Y od smeđe do zelene, te po Z od tamnosmeđe do plave boje. Unutar zrna granata nalaze se alotriomorfni uklopci kvarca (*Qtz*) (Slika 14A i 14B.).

Sillimanit uobičajeno interferira u plavozelenoj boji II. reda, no vlaknasti agregati pod analizatorom pokazuju interferencijske boje do žute I. reda (VRKLJAN et al., 2018).

U preostalom dijelu matriksa nodule (Slika 13A – D; Slika 14C i 14D) mogu se uočiti kalijski feldspati, koji su pod polarizatorom bezbojni, alotriomorfni presjeka, bez pleokroizma, te slabo izraženog reljefa, dok pod analizatorom pokazuju interferencijske boje bijele do žute I. reda.

Iako u manjem volumenu, mogu se zamjetiti i plagioklasi (Slika 14C i 14D), koji su pod polarizatorom bezbojni, alotriomorfni zrna, niskog reljefa, relativno pravokutnih (1 sustav kalavosti) i kvadratnih (2 sustava kalavosti) habitusa, te slabog pleokroizma. Uglavnom su izduženi po osi a ili c, a pod analizatorom su vidljive polisintetske sraslačke lamele, uz koso potamnjenje. Na nekim je zrnima kalijskih feldspata prisutna kaolinitizacija-sericitizacija (*Kfs + Ser*; Slika 13A – D). Pojavljuje se kao alteracijski produkt feldspata, odnosno kao rezultat izmjena tijekom prolaska fluida. Sericit interferira u bojama II. i III. reda.

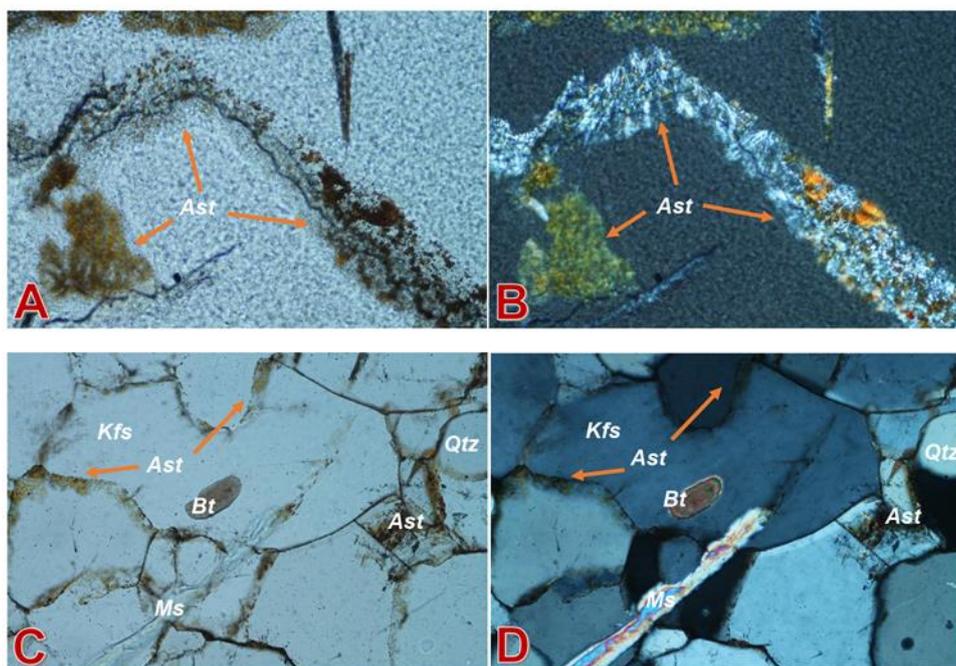
Ostale mineralne faze matriksa nodule čine tinjci; biotit (*Bt*) i muskovit (*Ms*) (Slika 13, Slika 14). Biotit se pod polarizatorom pojavljuje u obliku alotriomorfni, pločastih zrna, žućkaste do svijetlo smeđe vlastite boje, s pleokroizmom po X u svijetlo smeđoj i po Y u smeđoj boji, te s vrlo dobro izraženom pseudoapsorpcijom i niskim reljefom. Pod analizatorom pokazuje visoke interferencijske boje IV. reda, koje su obično prekrivene vlastitom bojom.

Razlike u boji mineralnih zrna biotita odražavaju razlike u kemijskom sastavu, odnosno koncentraciji kationa Fe i vjerojatno Ti u kristalnoj strukturi biotita (BISDOM et al., 1982).

Muskovit (Slika 13A i 13B; Slika 14C i 14D) se pod analizatorom zamjećuje kao bezbojna mineralna faza, listićavih i pločastih alotriomorfni zrna, izražene pseudoapsorpcije. Pod ukriženim nikolima interferira u žutoj boji III. reda, te pokazuje gotovo paralelno potamnjenje. Kao najmanje zastupljena mineralna faza pojavljuju se opâki

minerali (*Op*; Slika 13), ilmenit (*Il*) i najvjerojatnije rutil (*Rt*), iako nije sa sigurnošću određen optičkim istraživanjem u prolaznoj svjetlosti.

Nadalje, bitno je naglasiti kako se mjestimično unutar matriksa, na samim kontaktima zrna, nalaze sferične mineralne faze, brončano-žute do zlatno-žute i smeđaste do crvenkaste vlastite boje, s jakim pleokroizmom po X u duboko narančasto-crvenoj boji, po Y u narančasto-žutoj, te po Z u limun-žutoj boji. Ova optička svojstva ukazuju kako se radi o mineralu iz grupe astrofilita (*Ast*; Slika 43). Astrofilit ujedno predstavlja uzrok obojenosti ružičaste zone matriksa Nodule1.



Slika 43. Mikroskopski preparat SR1: Fotomikrografije sferičnih mineralnih faza (*Ast*) na kontaktima zrna u matriksu – povećanje 20x – za kratice vidi *Popis korištenih kratica*

Rezultati metode pretražne (skenirajuće) elektronske mikroskopije s energetske disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS) dali su uvid u prostorni raspored pojedinih mineralnih faza na površini neprovidnih izbrusaka/preparata nodulâ.

U preparatu *SR1* (Slika 27 – 31) analizirano je područje van kristala granata, tj. dio matriksa nodule, kelifitski ovoj oko granata, vanjski rub i sama jezgra granata, a određene su iduće mineralne faze: sillimanit, kvarc, ilmenit, monacit, almandin, cirkon i biotit.

Prema područjima snimanja izbruska *SR1* prikazane su BSE slike, te EDS mape sa označenim točkama spektra (Slike 27 – 31), a tablično su prikazane dobivene vrijednosti za

elemente (Tablica 6). U mineralnoj fazi monacita obogaćenog elementima rijetkih zemalja (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Th), zabilježena je manja količina Ag (0,81 tež. %; Slika 31).

Snimanjem područja kelifitskog ovoja granata i okolnog matriksa utvrđeni su sillimanit, kvarc, ilmenit, monacit i cirkon. Cirkon se također nalazi između jezgre i ruba granata. Osim cirkona, kao uklopci u granatu mogu se uočiti ilmenit, biotit i monacit (Slika 27; Slika 29; Slika 30). Na Slici 28 prikazane su BSE slika i EDS mape vanjskog ruba granata almandina.

Općenito, struktura Nodule1 je zrnata, dok je tekstura homogena. Može se zaključiti kako se radi o intruzivnom stijenskom materijalu koji je prošao kroz određene metamorfne procese. Struktura ukazuje kako je postojala relativno jednaka mogućnost rasta mineralnih zrna matriksa, ali ne i granata. Djelomično je uočljivo magmatsko uslojavanje, odnosno istovremena segregacija mineralnih vrsta „taloženjem“, odnosno „plutanjem“ prema dnu magmatske komore, tj. u ovom slučaju prema zidovima/rubovima nodule. To je ujedno i dokaz frakcijske kristalizacije.

Optičkim istraživanjem u prolaznoj svjetlosti i analizom SEM-EDS u Noduli1 utvrđeno je kako se radi o granatu almandinu, koji se nalazi u polimineralnom matriksu, kojeg čine sillimanit (*Sil*), feldspati (*Kfs* i *Pl*), kvarc (*Qtz*), biotit (*Bt*), muskovit (*Ms*), te monacit (*Mnz*), cirkon (*Zrn*) i opâki minerali (*Op*) kao akcesorne mineralne faze.

Također su analizirani i kelifitski ovoji oko granata, a utvrđeno je da se radi o simplektitu, kojeg isprepletenu sačinjavaju najvjerojatnije pirokseni, spineli, kalijski feldspati, kaolinit, kvarc i slične mineralne faze koje su mogle biti produkt alteracije, odnosno reakcije između granata i okolnog stijenskog materijala nodule.

Što se same mineralne parageneze Nodule1 tiče, iz navedenih se rezultata može izvući sveobuhvatan zaključak. Pojava sillimanita (*Sil*), sericitizacije (*Ser*) i niobofilita – astrofilita (*Ast*) ukazuje na moguće postojanje alteracijskih procesa koji su naknadno utjecali na stvaranje sekundarnih, tj. izmjene postojećih mineralnih faza. Također, na postojanje alteracijskih procesa ukazuju i kelifitski ovoji oko granata. Determinirani su i uklopci unutar granata. Najzastupljeniji uklopak je kvarc, zatim cirkon, monacit i biotit.

Ciljanom analizom tih uklopaka mogli bi se dobiti podaci o p-T uvjetima, kao i koeficijentima distribucije elemenata rijetkih zemalja (REE) između granata i npr. monacita (WARREN et al., 2018).

NODULA 2

Optičkim istraživanjima u prolaznoj svjetlosti utvrđeno je kako u mikroskopskom preparatu *SR2* (Slika 15A i 15B; Slika 16A – D) matriks čine sillimanit, kvarc i kalijski feldspati. Agregat sillimanita (*Sil*), fibrolit, u ovom je preparatu generalno nešto tamnije vlastite boje, smeđaste do žućkaste, a to bi se moglo objasniti općom orijentacijom mineralnih zrna, odnosno vlakana sillimanita unutar matriksa ili koncentracijom Fe-iona u kristalnoj strukturi sillimanita (Slika 15A i 15B).

Sillimanit je inače stres mineral, odnosno indeks mineral visokih tlakova i srednjih do visokih temperatura dinamsko-termalne metamorfoze (WINTER, 2020). Uočena boja, odnosno pleokroizam, ukazuje kako se većinski radi o smjeru X osi, što ujedno daje privid tamnije vlastite boje (VRKLJAN et al., 2018).

Granat (Slika 15C i 15D) u ovom preparatu pokazuje ista optička svojstva kao u prethodnom, s tim da se u ovom presjeku jasno vide tri seta subparalelnih pukotina niskih interferencijskih boja. Za nastanak orijentiranih pukotina unutar zrna granata, kao jednog od rezistentnijih minerala, potrebna je velika sila, odnosno postoji mogućnost da se radi o uvjetima visokog tlaka i temperature.

Takvo bi razaranje zrna moglo biti uzrokovano seizmičkim promjenama u geotektonskom sklopu. Također, retrogradnom metamorfozom, odnosno prolaskom fluida također može doći do alteracija unutar zrna (HAWEMANN et al., 2019; PERCHUK, 2010).

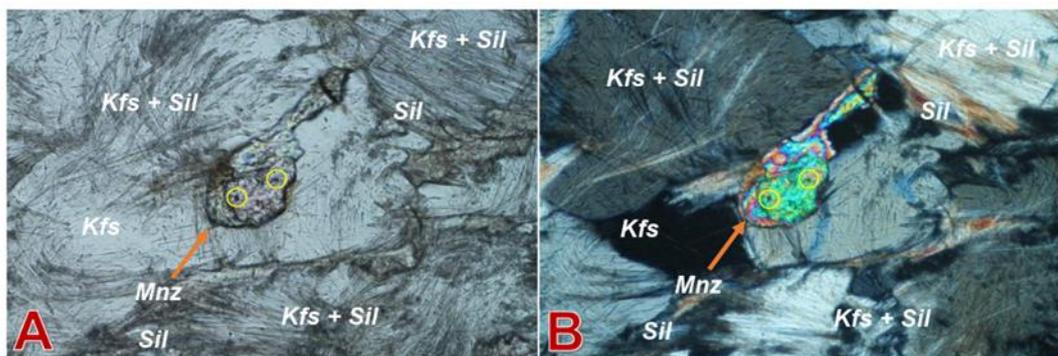
Kvarc se nalazi unutar zrna granata u obliku alotriomorfni uklopaka (Slika 15C i 15D). Kalijski su feldspati uglavnom intergranularno ispresijecani vlaknima sillimanita (*Kfs* + *Sil*; Slika 16A – D). Sillimanit, tzv. fibrolit, je generalno u nekakvom obliku kontakta sa svim fazama, a posebno se ističe proraštanje s kalijским feldspatom i ponegdje kvarcom.

Kroz dio preparata prolazi žila (*žuta zvjezdica*; Slika 16A i 16B), koja ima vrlo slična, ako ne i jednaka, optička svojstva kao kelifitski ovoj *KoI* oko granata almandina. Prema oblicima zrna oko žile, koja većinski izgledaju kao da su prepolovljena, može se pretpostaviti kako je ona nastala naknadno, ulaskom fluida u sustav pukotina nodule.

Kao akcesorne mineralne faze javljaju se monacit (*Mnz*) i opâki minerali (*Op*). Monacit (Slika 44) je pod analizatorom bezbojan do svijetlozelen, sa slabim svijetlozelenim pleokroizmom, dok se pod analizatorom prepoznaje po vrlo visokom reljefu te visokim interferencijskim bojama. Opâki minerali ne propuštaju svjetlost optičkog mikroskopa, stoga

se u uvjetima pod polarizatorom i analizatorom ponašaju jednako, odnosno reflektiraju svjetlost u jednakim pravcima, pokazujući tako svoj izotropan karakter. U oba slučaja opažaju se kao crne mineralne faze subhedralnih oblika.

Upravo su na monacitu uočeni uklopci nepoznatog minerala naizgled pravilnog, idiomorfnog habitusa (Slika 44).



Slika 44. Mikroskopski preparat SR2: Fotomikrografije monacita (*Mnz*) sa uklopcima nepoznatog minerala (zaokruženo žuto) – povećanje 20x – za kratice vidi *Popis korištenih kratica*

Struktura Nodule2 je lepidogranonematoblastična, odnosno sastoji se od prvenstveno listićavih, zrnatih i pločastih zrna. Tekstura je homogena.

Uzorci Nodule2 i Nodule3 analizirani metodama XRPD i FTIR, izuzev granata, imenovani su prema općoj boji zona nodule (Slika 7; Tablica 2).

Difrakcijom rentgenskih zraka na prahu (XRPD) analizirani su dijelovi granata i žutosivog polimineralnog matriksa Nodule2 (Slika 7, Tablica 2). Uzorak *SR2 – MA – žutosivo* predstavlja žutosivi dio Nodule2, a uzorci granata koji se nalazi u središtu nodule označeni su sa *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2*. Od navedenih uzoraka, parametri jedinične ćelije izračunati su samo za uzorke granata *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2*.

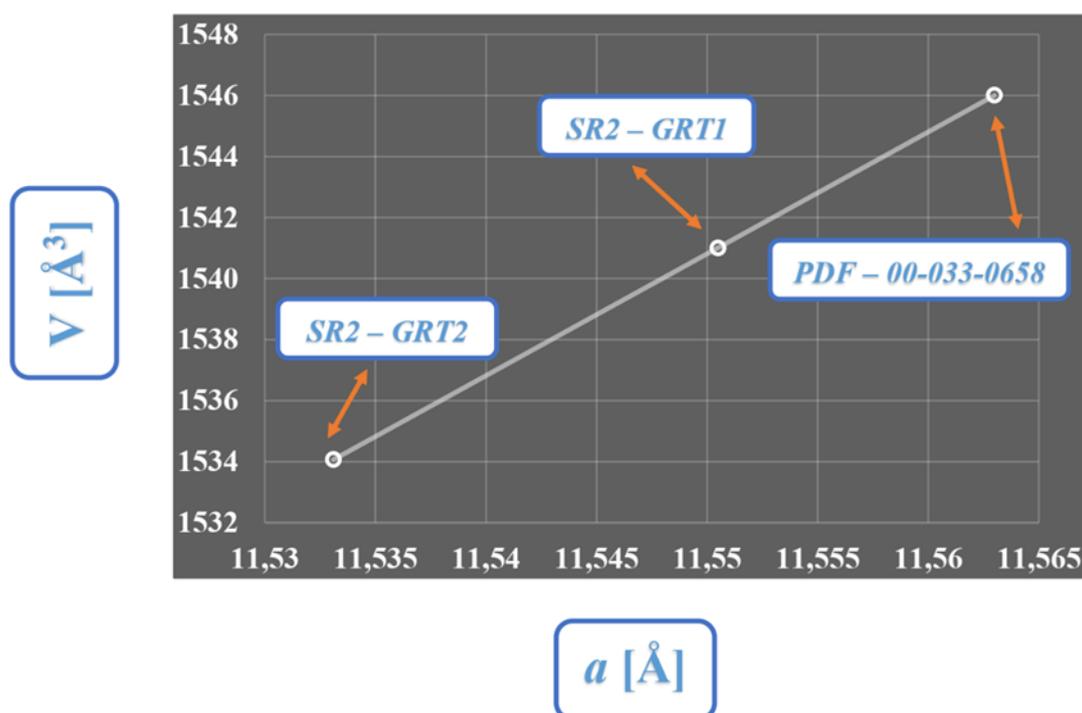
Za uzorak *SR2 – MA – žutosivo* (Slika 19) utvrđeni su feldspati (mikroclin, albit), kvarc i muskovit. Na usporednim difrakcijskim slikama praha za uzorke granata *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2* (Slika 20), utvrđene su mineralne faze kvarca i Fe-Mn-almantina (PDF – 00-033-0658). Dijagrami se u potpunosti podudaraju jedan s drugim. Jedina je vidljiva razlika ona u jačini intenziteta pojedinih difrakcijskih maksimuma.

Mineralni sastav žutosivo obojene zone Nodule2 čine kvarc, feldspati i muskovit, a koji su ujedno i uzrok takve obojenosti (prvenstveno muskovit (žuto) i kvarc (sivo)). Na uzorcima granata utvrđeni su uklopci kvarca, a sâm granat definiran je kao Fe-Mn-almandin.

Izračunom parametara jedinične ćelije uz pomoć kompjuterskog programa *UnitCell* (HOLLAND & REDFERN, 1997), dobiveni su podaci za uzorke granata *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2* (Tablica 4). Vrijednosti parametara jedinične ćelije za uzorak *SR2 – GRT1* iznose $a = 11,6$ (1) Å i $V = 1542,4$ (3) Å³, dok za uzorak *SR2 – GRT2* iznose $a = 11,5$ (1) Å i $V = 1534,1$ (5) Å³.

Vrijednosti parametara jedinične ćelije referentnog almandina iznose $a = 11,5630$ Å i $V = 1546,01$ Å³. Na prvi se pogled uočavaju male razlike između parametara jedinične ćelije uzorka *SR2 – GRT1* i referentnog almandina. Nešto se veće razlike mogu uočiti između parametara jedinične ćelije uzorka *SR2 – GRT2* i referentnog almandina.

Iste se razlike mogu uvidjeti i na dijagramu ovisnosti volumena jedinične ćelije o veličini periode po kristalografskoj osi a (Slika 45).



Slika 45. Dijagram ovisnosti volumena jedinične ćelije o veličini periode po kristalografskoj osi a prema Tablici 4

Rezultati analize FTIR za uzorke Nodule2 dani su u vidu tablice (Tablica 5, Prilog 1), gdje su navedene prepoznate mineralne faze, popis svih determiniranih funkcionalnih

grupa i anionskih skupina po uzorcima, te u vidu pojedinačnih i usporednih IR spektara transmisije, na kojima su naznačene glavne vibracijske vrpce prema uzorcima (Slika 23, Slika 24).

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), u uzorcima Nodule2 (Slika 7, Tablica 2), *SR2 – MA – žutosivo* (Slika 23), *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2* (Slika 24), utvrđene su apsorpcijske vrpce Si – O u intervalu od otprilike 1120 do 700 cm^{-1} . Općenito, u području otiska prsta (eng. *finger-print region*) na IR spektru uzorka *SR2 – MA – žutosivo* uočava se skup apsorpcija Si – O za slojeve 1:1 u strukturi filosilikatnih mineralnih faza u intervalu od 1120 do 950 cm^{-1} . Također se može zamijetiti vibracija istezanja za diotaedrijske filosilikate na otprilike 1010 cm^{-1} . Na IR spektrima uzoraka granata *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2* istaknute su vibracijske vrpce Si – O u intervalu od 1000 – 700 cm^{-1} . Vibracijske vrpce Al – O uočljive su u intervalu od 1100 – 350 cm^{-1} , dok su one Fe – O i FeO – H istaknute na intervalima od 3400 do 3000, te od 900 do 700 cm^{-1} .

U uzorcima granata *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2* (Slika 24) voda se nalazi u obliku O – H iz kristalizacijske vode, i to u intervalu od 1640 do 1600 cm^{-1} , te u obliku O – H iz karboksilne kiseline u intervalu od 2500 do 2300 cm^{-1} . Na IR spektrima *SR2 – MA – žutosivo*, *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2* utvrđene su vibracije istezanja C = O, vibracije istezanja O = C = O, vibracijske vrpce C \equiv C i C = C = C, te vibracije istezanja C = C.

Od anionskih skupina, na IR spektrima uzoraka granata *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2* pojavljuje se MnO_4^- na otprilike 900 cm^{-1} .

Iz podataka IR spektara uzoraka nodule, mogu se prepoznati i mineralne faze, čiji su konstituenti prethodno opisane funkcionalne grupe i anionske skupine. Na uzorku *SR2 – MA – žutosivo* (Slika 23) zapažene su vibracijske vrpce mineralnih faza kvarca (~ 779, 461 cm^{-1}), albita (~ 1000, 416 cm^{-1}), ortoklasa (~ 761, 723, 585 cm^{-1}), mikroklina (~ 645, 532 cm^{-1}), te muskovita (~ 3695 – 3571, 1090 cm^{-1}).

Na IR spektru uzorka granata *SR2 – GRT1* utvrđene su mineralne faze almandina (~ 961 – 449 cm^{-1}), piropa (~ 664 cm^{-1}), te ilmenita (~ 1092 cm^{-1}), dok su na drugom uzorku granata *SR2 – GRT2* utvrđene isključivo mineralne faze kvarca (~ 1086 – 694 cm^{-1}) i almandina (~ 961 – 449 cm^{-1}) (Slika 24).

Jedina je razlika među spektrima granata rastezanje vibracijskih vrpce u području od 1100 do 400 cm^{-1} . U tom se području nalaze vibracijske vrpce kationa koji se nalaze na X

poziciji u kristalnoj strukturi granata, stoga je vjerojatan uzrok razlici veličina kationa koji zauzima tu poziciju.

Dakle, žutosivo obojena zona Nodule2 sastoji se iz kvarca, feldspata i muskovita, dok uzorci granata pokazuju vibracijske vrpce almandina, piropa i ilmenita.

Analizom SEM-EDS na izbrusku SR2 obuhvaćeno je područje van kristala granata, sastavljeno od kalijjskih feldspata, plagioklasa, kvarca, rutila, cirkona i tinjaca (Slika 32), područje van kristala granata u kontaktu sa rubom, sastavljeno uglavnom od sillimanita i kvarca (Slika 33), kontakt kristala granata i kelifitskog ovoja (Slika 34), te sama jezgra granata (Slika 35). Na kontaktu granata i kelifitskog ovoja određeni su feldspati, kvarc i monacit. U samoj jezgri granata kao uklopici se nalaze monacit i kvarc (Slika 36).

Prema područjima snimanja izbruska SR2 prikazane su BSE slike, te EDS mape sa označenim točkama spektra (Slika 32 – 36), a tablično su prikazane dobivene vrijednosti za elemente (Tablica 7). U mineralnoj fazi monacita zabilježene su zamjetne količine elemenata rijetkih zemalja (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Th).

Metoda klasične kemijske analize odrađena je usporedno na dva praškasta uzorka granata iz Nodule 2 (Slika 7), a zbog izričite sličnosti izračuna kao rezultat je prikazana srednja vrijednost.

Determiniran je komponentni sastav granata, a izračunata je i kemijska formula granata na bazi 12 atoma kisika (Tablica 9).

Kemijska formula granata glasi:



dok komponentni sastav granata glasi:



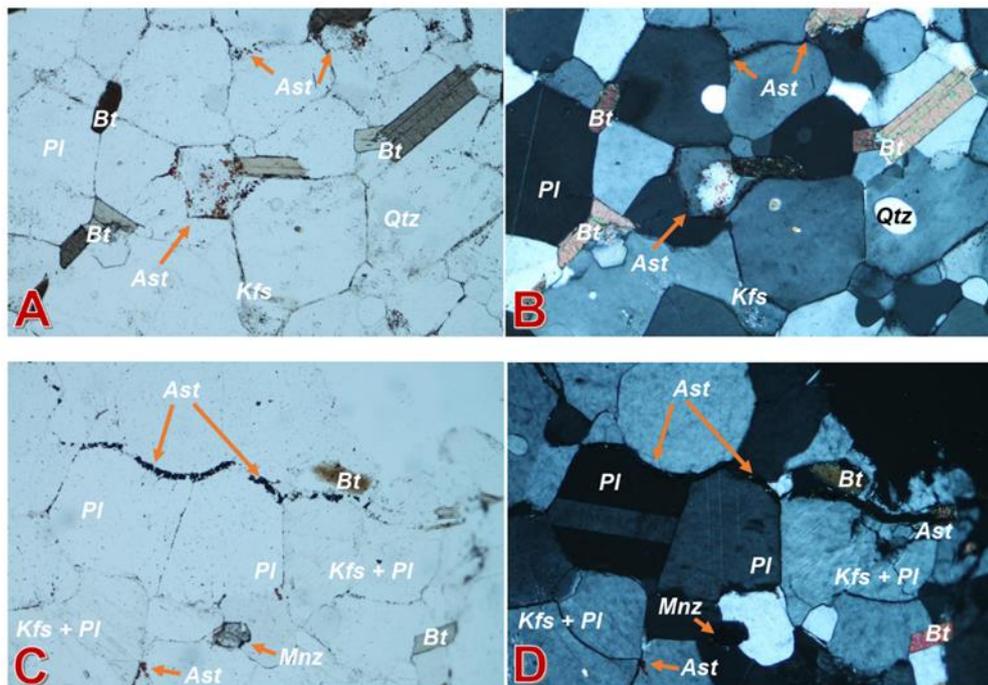
gdje *Py* označava piropnu, *Alm* almandinsku, *Sp* spessartinsku, te *Gro* grossularnu komponentu granata.

U literaturnim se podacima može pronaći podatak kako grossularna komponenta u piralspitima može utjecati na varijacije u parametrima jedinične ćelije piralspita (WANG et al., 2019). Također, grossularna komponenta u piralspitima, u ovom slučaju almandinu, indikator je visokog tlaka (CRESSEY et al., 1978).

Točkastom analizom zrna granata almandina Nodule2 metodom SEM-EDS i metodom klasične kemijske analize utvrđen je vrlo sličan mineralni sastav almandina.

NODULA 3

Matriks u mikroskopskom preparatu SR3 (Slika 17A – D; Slika 18A – D; Slika 46) čine iste mineralne faze; kalijski feldspati (*Kfs*), sillimanit (*Sil*), kvarc (*Qtz*), muskovit (*Ms*), biotit (*Bt*) i opâki minerali (*Op*).



Slika 46. Mikroskopski preparat SR3: Fotomikrografije sferičnih crvenkastih mineralnih faza (*Ast*) i reprezentativnih zrna K-feldspata s pertitnim izdvajanjem, te plagioklasa s jasno izraženim polisintetskim sraslačkim lamelama – povećanje 10x – za kratice vidi *Popis korištenih kratica*

Uočava se žila koja presijeca dio matriksa nodule (Slika 17A i 17B), a koja također pokazuje vrlo slična optička svojstva kao i kelifitski ovoj *Ko1*.

Na zrnima kalijskih feldspata jasno je vidljiva pojava eksolucijskih lamela pertita, odnosno izdvajanje Na-komponente (albitne) iz K-feldspata (*Kfs + Pl*), dok se na zrnima plagioklasa jasno uočavaju polisintetske sraslačke lamele i albitni zakon sraštanja (Slika 46C – D).

Pertit, odnosno mikropertit, predstavlja izdvajanje, tj. subsolidusnu eksoluciju, natrijske komponente iz kalijske (najkiseliji plagioklasi (alkalijski feldspat) i kalijski feldspat) pri smanjenju temperature. Minerali koji pokazuju potpunu čvrstu otopinu na višim temperaturama, ne pokazuju tu istu čvrstu otopinu na nižim temperaturama. Prilikom otapanja i sporog hlađenja, alkalni feldspati imaju dovoljno vremena da „prilagode“ strukture koje su stabilnije na nižim temperaturama. Pojavljuje se u obliku lamela (SLOVENEK, 2011).

Struktura Nodule3 je lepidogranoblastična, a tekstura je uglavnom homogena. Kao i u mikroskopskom preparatu *SR1*, i u ovom se presjeku uočavaju sferične crvenkaste mineralne faze na kontaktima zrna (*Ast*; Slika 46A – D).

XRPD-om su analizirani zonalno obojeni dijelovi matriksa Nodule3 (Slika 7, Tablica 2). Uzorak *SR3 – MA – ružičasto* predstavlja, makroskopski gledano, ružičasti dio, a uzorci *SR3 – MA – bijelo1* i *SR3 – MA – bijelo2* predstavljaju bijeli dio Nodule 3.

Na difrakcijskoj slici praha za uzorak *SR3 – MA – ružičasto* (Slika 21) zabilježene su slijedeće mineralne faze: biotit (annit), feldspati (mikroclin, tj. $K[AlSi_3O_8]$), i albit, tj. $Na[AlSi_3O_8]$), kvarc i niobofilit (grupa astrofilita, $(K, Na)_3(Fe^{2+}, Mn)_7Ti_2Si_8O_{24}(O, OH)_7$).

Na usporednim difrakcijskim slikama praha za uzorke *SR3 – MA – bijelo1* i *SR3 – MA – bijelo2* (Slika 22A i 22B) utvrđeni su sillimanit, kvarc i muskovit. Uočavaju se neznatna odstupanja difrakcijskih maksimuma pojedinih mineralnih faza, no općenito se radi o podudarnoj difrakcijskoj slici, odnosno položaji difrakcijskih maksimuma jednog i drugog nalaze se na skoro potpuno jednakim vrijednostima 2θ . Odstupanja se mogu protumačiti postojanjem različitih kationa metala u kristalnim strukturama tinjaca, koji imaju različite ionske radijuse, i samim time nešto drugačije položaje difrakcijskih maksimuma.

Mineralni sastav ružičasto obojene zone Nodule3 čine annit (biotit), feldspati, kvarc, te niobofilit (grupa astrofilita). Bijelo obojene zone Nodule3 sačinjavaju sillimanit, kvarc i muskovit. Mineral iz grupe astrofilita uzročnik je obojenosti ružičaste zone, dok su sillimanit, kvarc i muskovit zaslužni za naoko bijelo obojenu zonu Nodule3.

Rezultati analize FTIR za uzorke Nodule3 dani su u vidu tablicâ (Tablica 5, Prilog 1), gdje su navedene prepoznate mineralne faze, popis svih determiniranih funkcionalnih grupa i anionskih skupina po uzorcima, te u vidu pojedinačnih i usporednih IR spektara

transmisije, na kojima su naznačene glavne vibracijske vrpce prema uzorcima (Slika 25, Slika 26).

Na IR spektrima uzoraka Nodule3, *SR3 – MA – ružičasto* (Slika 25), *SR3 – MA – bijelo1* i *SR3 – MA – bijelo2* (Slika 26), utvrđene su apsorpcijske vrpce Si – O u intervalu od otprilike 1120 do 700 cm^{-1} . Općenito, u području otiska prsta (eng. *finger-print region*) na IR spektrima uzoraka *SR3 – MA – ružičasto*, *SR3 – MA – bijelo1* i *SR3 – MA – bijelo2*, uočava se skup apsorpcija Si – O za slojeve 1:1 u strukturi filosilikatnih mineralnih faza u intervalu od 1120 do 950 cm^{-1} .

Može se zamijetiti vibracija istežanja za diotaedrijske filosilikate na otprilike 1010 cm^{-1} . Vibracijske vrpce Al – O uočljive su u intervalu od 1100 – 350 cm^{-1} , dok su one Fe – O i FeO – H istaknute na intervalima od 3400 do 3000, te od 900 do 700 cm^{-1} . Voda se na IR spektrima pojavljuje u obliku slobodnog O – H. Vibracije istežanja O – H nalaze se u intervalu od 3900 do 3600 cm^{-1} (*medium, sharp*) i od 3000 do 2800 cm^{-1} (*weak, broad*), dok se vibracije savijanja O – H nalaze u intervalu od 1500 do 1430 cm^{-1} (*medium*).

Vibracije istežanja C – O, C = O, O = C = O, C = C, C \equiv C, C = C = C i N – O nalaze se u Prilogu 1. U uzorku *SR3 – MA – ružičasto* utvrđena je vibracijska vrpca C – O, koja u ostalim uzorcima nedostaje. Vibracije istežanja O = C = O, te vibracijske vrpce C \equiv C i C = C = C utvrđene su na svim IR spektrima. Od anionskih skupina, na IR spektrima *SR3 – MA – bijelo2* pojavljuju se PO_4^{3-} (P – O, P = O), na otprilike 1160 cm^{-1} .

Iz podataka IR spektara uzoraka nodule, mogu se prepoznati i mineralne faze, čiji su konstituenti prethodno opisane funkcionalne grupe i anionske skupine.

Prema tome, u uzorku *SR3 – MA – ružičasto* (Slika 25) utvrđene su vibracijske vrpce mineralnih faza kvarca (~ 1090 – 460 cm^{-1}), feldspata albita (~ 1000 – 426 cm^{-1}) i ortoklasa (~ 640 cm^{-1}), biotita, tj. annita (~ 760 cm^{-1}), te niobofilita (~ 670 cm^{-1}).

Na usporednim IR spektrima (Slika 26) naznačene su glavne zajedničke vibracijske vrpce uzoraka *SR3 – MA – bijelo1* i *SR3 – MA – bijelo2*. Utvrđene su vibracijske vrpce mineralnih faza kvarca (~ 1090 – 514 cm^{-1}), sillimanita (~ 904 – 452 cm^{-1}), muskovita (~ 3631, 1056, 796 cm^{-1}), te polilitionita, $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ (~ 1626 cm^{-1}).

Dakle, ružičasto obojena zona Nodule3 pokazuje vibracijske vrpce kvarca, feldspata, annita i niobofilita, dok bijelo obojena zona pokazuje vibracijske vrpce sillimanita, kvarca, muskovita i polilitionita.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom s energetska-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS) na izbrusku *SR3* obuhvaćeno je područje matriksa nodule, kojeg sačinjavaju kvarc, feldspati, tinjci (biotit (annit) ili polilitionit), niobofilit, sillimanit, ilmenit, cirkon, rutil i Fe-oksidi (Slika 37 – 42).

Prema područjima snimanja uzorka *SR3* prikazane su BSE slike, te EDS mape sa označenim točkama spektra (Slika 37 – 42), a tablično su prikazane dobivene vrijednosti za elemente (Tablica 8).

Pogledom na rezultate metode FTIR na uzorcima nodule, može se uvidjeti sličnost sa rezultatima istraživanja u prolaznoj svjetlosti i metode XRPD. Također, rezultati istraživanja u prolaznoj svjetlosti, metode XRPD i FTIR ukazuju na sličan postanak triju nodula. Sličnosti i razlike mineralnog sastava među nodulama vidljive su i iz Tablice 3, Tablice 5, te Priloga 1.

Vibracijske vrpce svih determiniranih funkcionalnih grupa i anionskih skupina podudaraju se sa onima iz literature (CHUKANOV, 2014; COATES, 2000; SOCRATES, 2001; RODRIGUEZ-BLANCO et al., 2011, PAVIA et al., 2001), odnosno nisu zabilježena nikakva značajna odstupanja.

Razlike između vibracijskih vrpce pojedinih mineralnih faza mogu se objasniti razlikom u duljini veza i veličini kationa koji zauzimaju određene pozicije u strukturi tih istih mineralnih faza (LI et al., 2022).

Na razlike među difrakcijskim slikama praha mogu utjecati koncentracije pojedinih mineralnih faza. Razlike se mogu očitovati kao razlike u širini i visini pikova, te u veličini površine pika, koja ovisi o kristalnoj strukturi i koncentraciji mineralne faze. Oblik, odnosno površina pika ovisi o veličini kristalita i defektima u kristalnoj strukturi, a pozicija pika ovisi o međumrežnom razmaku d_{hkl} , odnosno parametrima jedinične ćelije (KLEIN, 2002).

Usporedbom rezultata metode SEM-EDS sa prodiskutiranim rezultatima metoda istraživanja u prolaznoj svjetlosti, XRPD i FTIR, može se potvrditi podudarnost istih.

Granat unutar Nodule2 obavijen je kelifitskim ovojem, identičnih optičkih svojstava kao i spomenuti iz Nodule1. Rezultati SEM-EDS metode nalažu kako se radi o simplektitu.

Žutosivi polimineralni matriks čine kvarc, feldspati i muskovit, a presijeca ga žila istih optičkih svojstava kao i kelifitski ovoj oko granata.

Ružičasti dio matriksa Nodule3 čine niobofilit, kvarc, feldspati, te biotit, dok bijeli dio čine kvarc, sillimanit, muskovit i polilitionit. Matriks presijeca žila istih optičkih svojstava kao i prethodne.

Na kraju, s obzirom da su nodule nađene u aluvijalnom nanosu, postavlja se pitanje njihovog postanka, provenijencije, te uvjeta metamorfizma.

S obzirom na strukturu, teksturu, te pojavu astrofilita – niobofilita u Noduli1 i Noduli3, postoji mogućnost kako je riječ o istovrsnim nodulama, odnosno nodulama koje su nastale u istim geološkim uvjetima, a što je rezultiralo gotovo identičnim karakteristikama.

Nodula2 se od ostalih razlikuje samo po odsustvu astrofilita, odnosno ružičasto obojene zone, a što je utvrđeno svim metodama analize. U toj noduli prevladavaju listićavi minerali, koji su zaslužni za obojenje matriksa nodule.

Prema svim rezultatima istraživanja, može se zaključiti kako granat i okolni matriks nisu kristalizirali istovremeno i u ravnoteži. Na to ukazuje pojava reakcijskog ruba, odnosno kelifitskog ovoja oko granata, a i sama veličina zrna istih. Također, pojava unduloznog potamnjenja kvarca ukazuje na povišenje temperature.

Pojava vlaknastog agregata sillimanita, fibrolita, može ukazivati na metastabilne uvjete visokih temperatura i tlakova. Dokazano je kako to ovisi o kinetičkim faktorima, stoga je potrebno biti oprezan pri donošenju takvih zaključaka. Iznimno je potrebno provesti detaljno istraživanje kako bi se bolje utvrdio odnos među zrnima, odnosno samim time i način postanka sillimanita-fibrolita (SASSI et al., 2004; VERNON, 1975).

Potrebna su daljnja istraživanja u vidu geotermobarometrije, izotopne geokemije i kristalografije kako bi se točno opisala provenijencija, nastanak i evolucija nodulâ i granata unutar njih.

7. Zaključak

Pažljivim istraživanjem i usporedbom rezultata analiza nodulâ može se zaključiti kako sve tri posjeduju relativno sličan mineralni sastav.

NODULA1: Matriks Nodule1 čini mineralna parageneza kalijevih feldspata, plagioklasa, biotita (annita), muskovita, sillimanita, kvarca, te monacita, niobofilita i opâkih minerala kao akcesornih mineralnih faza. Uzrok obojenosti ružičaste zone jest mineral iz grupe astrofilita – niobofilit. Granat je izotropnog karaktera, što potvrđuje kubičnu simetriju. Oko zrna granata razvijeni su kelifitski ovoji (*Ko1* i *Ko2*) kao odgovor na reakciju između granata i okolnog materijala te vodenog fluida, odnosno kao rezultat metamorfnih procesa.

NODULA2: U Noduli2 granat, obavijen kelifitskim ovojem (*Ko1*) sadrži setove subparalelnih pukotina niskih interferencijskih boja, koje ukazuju na određen stupanj narušavanja ravnoteže sustava. Matriks čini mineralna asocijacija feldspata, kvarca, muskovita i polilitionita, koji su i uzročnici žutosive obojenosti matriksa. Kao akcesorne mineralne faze pojavljuju se rutil, cirkon i monacit. Izračunom parametara jedinične ćelije dobiveni su podaci za uzorke granata *SR2 – GRT1* i *SR2 – GRT2*. Vrijednosti parametara jedinične ćelije za uzorak *SR2 – GRT1* iznose $a = 11,6$ (1) Å i $V = 1542,4$ (3) Å³, dok za uzorak *SR2 – GRT2* iznose $a = 11,5$ (1) Å i $V = 1534,1$ (5) Å³. Parametri jedinične ćelije granata iz Nodule2 potvrđuju kubičnu simetriju, uz neznatna odstupanja od referentnih podataka, a što može biti uzrokovano različitom veličinom kationa koji se zamjenjuju na X i Y pozicijama u kristalnoj strukturi granata. Klasičnom kemijskom analizom i primjenom izračuna kemijske formule minerala određena je kemijska formula granata Nodule2, koja glasi:



Određen je i komponentni sastav granata, koji glasi: $\text{Py}_{14,048} \text{Alm}_{79,627} \text{Sp}_{3,614} \text{Gro}_{2,711}$.

NODULA3: Zonu bijele boje, *SR3 – MA – bijelo1* i *SR3 – MA – bijelo2*, čine kvarc, sillimanit i muskovit, dok ružičasti dio, *SR3 – MA – ružičasto*, sačinjavaju kvarc, feldspati, biotit, niobofilit, sillimanit, ilmenit, cirkon, rutil i Fe-oksidi. Mineral iz grupe astrofilita, niobofilit, uzrok je obojenosti ružičaste zone matriksa Nodule3.

Determinacijom mineralnih asocijacija triju nodula, dolazi se do zaključka kako su sve tri vrlo vjerojatno nastale u sličnim, ako ne i istim, geološkim uvjetima, odnosno da se radi o istovrsnim nodulama djelomično različitog mineralnog sastava.

Potrebna su daljnja istraživanja kako bi se utvrdio nastanak i evolucija nodula.

8. Literatura

1. AGUE, J. & CARLSON, W. (2013): Metamorphism as Garnet Sees It: The Kinetics of Nucleation and Growth, Equilibration, and Diffusional Relaxation. *Elements*, 9, 439–445. DOI: 10.2113/gselements.9.6.439.
2. ALMEIDA, F.F., HASUI, Y., BRITO DE NEVES, B.B., FUCK R.A. (1981): Brazilian structural provinces. *Earth Sciences Review*, 17, 1–29.
3. ARCHANJO, C. J., TRINDADE, R. I. F., BOUCHEZ, J. L., ERNESTO, M. (2002): Granite fabrics and regional-scale strain partitioning in the Seridó belt (Borborema Province, NE Brazil). *Tectonics*, 21 (1), DOI:10.1029/2000TC001269.
4. BAXTER, E. & SCHERER, E. (2013): Garnet Geochronology: Timekeeper of Tectonometamorphic Processes. *Elements*, 9, 433–438. DOI: 10.2113/gselements.9.6.433.
5. BAXTER, E., CADDICK, M. J. & AGUE, J. J. (2013): Garnet: Common Mineral, Uncommonly Useful. *Elements*, 9, 415–419. DOI: 10.2113/gselements.9.6.415
6. BEGIĆ, V. (2013): Kristalografska određivanja euklasa s područja Rio Grande del Norte, Brazil. diplomski rad, diplomski, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 81 str.
7. BEURLLEN H., DE MOURA, O. J. M., SOARES, D. R., DA SILVA, M. R. R., RHEDE, D. (2011): Geochemical and geological controls on the genesis of gem-quality “Paraíba Tourmaline” in granitic pegmatites from northeastern Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 49 (1), 277–300. DOI: 10.3749/canmin.49.1.277.
8. BEURLLEN, H., BARRETO, S., MARTIN, R., MELGAREJO, J., RHEDE, D., DA SILVA, M. R. R., SUOZA NETO, J. (2007): The Borborema Pegmatitic Province in Northeast Brazil: the state of the art. *Granitic pegmatites: the state of the art – 3rd International Symposium, Porto (Portugal) 2007*.
9. BEURLLEN, H., BARRETO, S., MARTIN, R., MELGAREJO, J., SILVA, M., SOUZA NETO, J. (2009): The Borborema Pegmatite Province, NE Brazil Revisited. *Estudos Geológicos*, 19 (2), 62–66. DOI: 10.18190/1980-8208/estudosgeologicos.v19n2p62-66.
10. BEURLLEN, H., DA SILVA, M. R. R., THOMAS, R., SOARES, D. R., OLIVIER, P. (2008): Nb-Ta-(Ti-Sn)-oxide mineral chemistry as tracers of rare-element granitic

- pegmatite fractionation in the Borborema Province, Northeast Brazil. *Mineralium Deposita*, 43, 207–228. DOI:10.1007/s00126-007-0152-4.
- 11. BISDOM, E. B. A., STOOPS, G., DELVIGNE, J., CURMI, P. & ALTEMÜLLER, H. J. (1982):** Micromorphology of weathering biotite and its secondary products. *Pedologie*. 32 (2), 225–252.
- 12. BRUKER (2009):** OPUS version 6.5, Billerica, Massachusetts, United States, Bruker Optik GmbH
- 13. CADDICK, M. & KOHN, M. (2013):** Garnet: Witness to the Evolution of Destructive Plate Boundaries. *Elements*, 9, 427–432. DOI: 10.2113/gselements.9.6.427.
- 14. CASSEDANNE, J., & PHILIPPO, S. (2015):** Mineral and gem deposits of eastern Brazilian pegmatites, Volume 1. *Musee national d'histoire naturelle Luxembourg*. Luxembourg, 378 str.
- 15. CESARE, B., NESTOLA, F., JOHNSON, T., MUGNAIOLI, E., VENTURA, G., PERUZZO, L., BARTOLI, O., VITI, C. & ERICKSON, T. (2019):** Garnet, the archetypal cubic mineral, grows tetragonal. *Scientific Reports*. 9. DOI: 10.1038/s41598-019-51214-9.
- 16. CHUKANOV, N. V. (2014):** Infrared spectra of mineral species – Extended library, Volume 1, *Springer Geochemistry/Mineralogy*, Springer Science+Business Media Dordrecht, 1726 str.
- 17. COATES, J. (2000):** Interpretation of Infrared Spectra: a Practical Approach. U: Meyers, R.A. (ur.): *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2000, 10815–10837 str.
- 18. CRESSEY, G., SCHMID, R. & WOOD, B.J. (1978):** Thermodynamic properties of almandine-grossular garnet solid solutions. *Contr. Mineral. and Petrol.* 67, 397–404. DOI: 10.1007/BF00383299
- 19. DA COSTA, F. G., LUIZ KLEIN, E., GALARZA, M. A., PINEO, T. R. G. (2019):** Structural features and age of gold mineralization in the Troia Massif, Borborema Province, NE Brazil: A Paleoproterozoic (~2029 Ma) hypozonal orogenic gold deposit overprinted by the late Neoproterozoic Brasiliano/Pan–African orogeny. *Journal of South American Earth Sciences*, 93, 119–139. DOI: 10.1016/j.jsames.2019.05.003.

20. DA SILVA, M.R.R., HÖLL, R. & BEURLEN, H. (1995): Borborema Pegmatitic Province: geological and geochemical characteristics. *Journal of South American Earth Sciences*, 8, 355–364. DOI: 10.1016/0895-9811(95)00019-C.
21. DE WIT, M.J., STANKIEWICZ, J., REEVES, C. (2008): Restoring Pan-African Brasiliano connections: more Gondwana control, less Trans-Atlantic comparison. U: Pankhurst, R. J., Trouw, R. A. J., de Brito Neves, B. B., de Wit, M. J. (ur.): *West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations Across the South Atlantic Region*, The Geological Society of London 2008, Special Publications, 294, 399–412. DOI: 10.1144/SP294.20
22. DELESSE, A. (1850): Mémoire sur la constitution minéralogique et chimique des roches des Vosges. *Serpentine des Vosges. Ann. Mines* 1850, 18, 309–356.
23. DOS SANTOS, E.J., VAN SCHMUS, W.R., KOZUCH, M., DE BRITO NEVES, B.B. (2010): The Cariris Velhos tectonic event in Northeast Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 29, 61–76. DOI:10.1016/j.jsames.2009.07.003
24. GALOISY, L. (2013): Garnet: From Stone to Star. *Elements*, 9, 453–456. DOI: 10.2113/gselements.9.6.453.
25. GEIGER, C. (2008): Silicate garnet: A micro to macroscopic (re)view. *American Mineralogist*, 93, 360–372. DOI: 10.2138/am.2008.2588.
26. GEIGER, C. (2013): Garnet: A Key Phase in Nature, the Laboratory, and Technology. *Elements*, 9, 447–452. DOI: 10.1002/chin.201452216.
27. GREW, E. S., LOCOCK, A. J., MILLS, S. J., GALUSKINA, I. O., GALUSKIN, E. V., HÅLENIUS, U. (2013): Nomenclature of the garnet supergroup. *American Mineralogist*, 98, 785–811.
28. HAWEMANN, F., MANCKTELOW, N., WEX, S., PENNACCIONI, G. & CAMACHO, A. (2019): Fracturing and crystal plastic behavior of garnet under seismic stress in the dry lower continental crust (Musgrave Ranges, Central Australia). *Solid Earth Discussions*. 1-27. DOI: 10.5194/se-2019-110.
29. HOCHSTETTER, F. (1854): *Geognostische Studien aus dem Böhmerwalde. Jahrb. K. K. Geol. Reichsanst.* 1854, 5, 1–67.
30. HOLLAND, T. J. B. & REDFERN, S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 61, 65–77.

31. JARDIM DE SÁ, E.F. (1984): Evolução policíclica e contexto tectônico da Faixa Seridó, NE do Brasil. Anais 33° Congresso Brasileiro Geologia, SBG, Rio, 3, 319–324.
32. KIRSCHENBAUM, H. (1983): The classical chemical analysis of silicate rocks: the old and the new. United States Department of the Interior, 1983, Geological Survey Bulletin 1547, 55 str. DOI: 10.3133/b1547, <https://pubs.usgs.gov/bul/1547/report.pdf>
33. KLEIN, C., DANA, J. D., HURLBUT, C. S. (2002): The 22nd edition of the Manual of Mineral Science (after James D. Dana). J. Wiley, New York, 641 str.
34. KUANG, Y., XU, J., LI, B., YE, Z., HUANG, S., CHEN, W., ZHANG, D., ZHOU, W., MA, M. (2019): Crystal-Chemical Properties of Synthetic Almandine-Pyrope Solid Solution by X-Ray Single-Crystal Diffraction and Raman Spectroscopy. Crystals 2019, 9, 541. DOI: 10.3390/cryst9100541.
35. LARKIN, P. J. (2011): Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation, 1st edition. Elsevier, USA, 230 str.
36. LI, W., JINYU, Z., PEI, J., XU, X. & CHEN, T. (2022): Correlations between Garnet Species and Vibration Spectroscopy: Isomorphous Substitution Implications. Crystals. 12. DOI: 10.3390/cryst12010104.
37. MARTIN, C. (2018): P – T conditions of symplectite formation in the eclogites from the Western Gneiss Region (Norway). Geological Society, London, Special Publications. 478. SP478.18. DOI: 10.1144/SP478.18.
38. MEAGHER, E. P. (2018): Chapter 2. Silicate Garnets. Orthosilicates, edited by Roger G. Burns, Berlin, Boston: De Gruyter, 2018, 25–66. DOI: 10.1515/9781501508622-007
39. MOEN, K. (2006): Quantitative Measurements of Mineral Microstructures: Development, implementation and use of methods in applied mineralogy. Doctoral dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Engineering, Science and Technology, Trondheim, 120 str. (https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/bitstream/handle/11250/235833/123341_FULLTEXT01.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
40. MÜLLER, H. (1846): Geognostische Skizze der Greifendorfer Serpentin Partie. In Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefaktenkunde;

- Schweizerbarfscke Verlagshandlung und Druckerei: Stuttgart, Germany, 1846; 257–288.
41. NELSON, J. L., COLPRON, M., ISRAEL, S. (2013): The Cordillera of British Columbia, Yukon, and Alaska: tectonics and metallogeny. U: Colpron, M., Bissig, T., Rusk, B. G., Thompson, J. F. H. (ur.): Tectonics, Metallogeny and Discovery: The North American Cordillera and Similar Accretionary Settings, Littleton: Society of Economic Geologists. Special Publication 2013, 17, 53–103.
42. NESSE, W. D. (2017): Introduction to mineralogy, Third Edition. Oxford University Press, New York, 512 str.
43. NEVES, B., FUCK, R., PIMENTEL, M. (2014): The Brasiliano collage in South America: A review. Brazilian Journal of Geology, 44, 493–518. DOI: 10.5327/Z2317-4889201400030010.
44. NOVAK, G. A. & GIBBS, G. V. (1971): The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets. American Mineralogist. 56 (5-6). 791–825 str.
45. OOI, L.-L. (2010): Principles of X-ray crystallography. Oxford University Press, Oxford, 208 str.
46. PANALYTICAL (2004): X'Pert HighScore Plus, version 2.1, Almelo, Nizozemska, Panalytical
47. PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. (2001): Introduction to spectroscopy – a guide for students of organic chemistry, 3rd edition. Brooks/Cole – Thomson Learning, Australia, 579 str.
48. PERCHUK, A. (2010): Mineral inclusions in garnet crystals and their application in studies of high and ultrahigh pressure rocks. Geophysical Research Abstracts. 12, EGU2010-882, EGU General Assembly 2010.
49. POKHILENKO, Ly. (2021): Kelyphite Rims on Garnets of Contrast Parageneses in Mantle Xenoliths from the Udachnaya-East Kimberlite Pipe (Yakutia). Minerals. 11. 615. 10.3390/min11060615.
50. REED, S. J. B. (2005): Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, 2nd edition. Cambridge University Press, Cambridge, 192 str. DOI: 10.1017/CBO9780511610561.
51. SASSI, R., MAZZOLI, C., SPIESS, R., & CESTER, T. (2004): Towards a better understanding of the fibrolite problem: the effect of reaction overstepping and surface energy anisotropy. Journal of Petrology. 45. 1467–1479.

52. SIIVOLA, J. & SCHMID, R. (2007): A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 12. List of mineral abbreviations. Recommendations by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks. Recommendations, web version of 01.02.2007.
53. SLOVENEK, D. & BERMANEC, V. (2003): Sistematska mineralogija – mineralogija silikata. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu = Manualia Universitatis studiorum Zagrabiensis, Denona, Zagreb, 359 str.
54. SLOVENEK, D. (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu = Manualia Universitatis studiorum Zagrabiensis, Denona, Zagreb, 350 str.
55. SMITH, B.C. (2011): Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, 207 str. DOI: 10.1201/b10777
56. SOCRATES, G. (2001): Infrared and Raman characteristic group frequencies – Tables and Charts, 3rd edition, Wiley & Sons, Chichester, 366 str.
57. VERNON, R. (1975): Microstructural Interpretation of some Fibrolitic Sillimanite Aggregates. *Mineralogical Magazine*. 40. 303–306. DOI: 10.1180/minmag.1975.040.311.10.
58. VRKLJAN, M., BOROJEVIĆ ŠOŠTARIĆ, S., TOMAŠIĆ, N. (2018): Optička mineralogija – određivanje minerala polarizacijskim mikroskopom. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu = Manualia Universitatis studiorum Zagrabiensis, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet – Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 331 str.
59. WANG, Y., SUN, Q., DUAN, D., BAO, X., LIU, X. (2019): The Study of Crystal Structure on Grossular–Andradite Solid Solution. *Minerals* 2019, 9, 691. DOI: 10.3390/min9110691
60. WARREN, C., GREENWOOD, L., ARGLES, T., ROBERTS, N., PARRISH, R. & HARRIS, N. (2018): Garnet-monazite rare earth element relationships in sub-solidus Metapelites: A case study from Bhutan. Geological Society, London, Special Publications. 478. SP478.1. DOI: 10.1144/SP478.1.
61. WINTER, J. (2020): Metamorphic Grades, Zones, Facies and Facies Series. DOI: 10.1016/B978-0-08-102908-4.00034-5.
62. WOOD, B. J., KISEEVA, E. S. & MATZEN, A. (2013): Garnet in the Earth's Mantle. *Elements*, 9, 421–426. DOI: 10.2113/gselements.9.6.421.

Mrežni izvori

[1] https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf

(pristupljeno 13. 12. 2021.)

9. Popis slika

Slika 1. Geografski položaj istraživanih lokaliteta (oznaka: žuta zvjezdica; modificirano prema BEGIĆ, 2013).....	2
Slika 2. Shematski prikaz predmezozojskog razdvajanja ploča – rekonstrukcija dijelova Afrike i Južne Amerike sa prikazom glavnih kratonskih domena, paleoproterozojske pojaseve greenstonea i Pan-Afričkih/Brasiliano provincija i njihovih neoproterozojskih mobilnih pojaseva. Oznake: BP = provincija Borborema; PB = blok Parnaíba; SF = São Francisco, SL = kraton São Luis, RIGB = pojas greenstonea Rio Itapicuru; SPSZ = smična zona Senador Pompeu (DA COSTA et al., 2019).....	3
Slika 3. Predmezozojski položaj provincije Borborema u sjeveroistočnom dijelu Brazila: Nigerijski i Kamerunski štit u Africi (osjenčana područja), prikaz glavnih granitnih stijena i smičnih zona. Oznake: W-Ni i E-Ni = zapadna i istočna nigerijska podina; CVL = kamerunska tercijarna vulkanska linija. Provincija Borborema: CeC = Ceará Central; SeB = pojas Seridó; TZ = Transverzalna zona; SB = pojas Sergipano. SPSZ, ISZ i PSZ = smične zone Senador Pompeu, Ile-Ife i Patos (ARCHANJO et al., 2002).....	5
Slika 4. Geotektonski sklop pegmatitske provincije Borborema (preuzeto iz NEVES et al., 2014).....	6
Slika 5. Klasifikacija 32 priznate vrste minerala supergrupe granata (preuzeto iz GREW et al. 2013).....	9
Slika 6. Prikazi modela poliedara kristalne strukture granata (prema GEIGER, 2013) .	12
Slika 7. Preparati korišteni pri izradi metode SEM-EDS na kojima su naznačeni dijelovi nodule izdvojeni za svaku pojedinačnu metodu analize.....	18
Slika 8. Difraktometar rentgenskih zraka sa naznačenim glavnim dijelovima aparature (preuzeto i modificirano prema NESSE, 2017).....	21
Slika 9. Geometrijski prikaz difrakcije paralelnih rentgenskih zraka – Braggov zakon (modificirano prema KLEIN, 2002).....	22
Slika 10. Uobičajeni signali koji mogu biti detektirani pomoću SEM-a (MOEN, 2006).....	25

Slika 11. Skraćena shema redoslijeda postupaka tijekom izvedbe klasične kemijske analize (modificirano prema KIRSCHENBAUM, 1983).....	27
Slika 12. Mikroskopski preparat SR1: Fotomikrografije kelifitskih ovoja (Ko1 i Ko2 = Kelifitski ovoj 1 i 2) oko granata (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 10x (A i B), povećanje 2,5x (C i D) – za ostale kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	28
Slika 13. Mikroskopski preparat SR1: Fotomikrografije dijela matriksa nodule sa naznačenim glavnim mineralnim fazama (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 10x – za kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	29
Slika 14. Mikroskopski preparat SR1: Fotomikrografije granata sa uklopcima kvarca (A i B) i dijela matriksa nodule (C i D) (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 2,5x – za kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	29
Slika 15. Mikroskopski preparat SR2: Fotomikrografije dijela matriksa nodule (A i B) i zrna granata (C i D) sa naznačenim kelifitskim ovojem (Ko1 = Kelifitski ovoj 1) i setovima subparalelnih pukotina (crvene, plave i žute iscrtkane linije) – presjek pod D zakrenut radi isticanja pukotina (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 2,5x – za kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	30
Slika 16. Mikroskopski preparat SR2: Fotomikrografije dijelova matriksa nodule (A i C – bez A; B i D – s A) – sa zvjezdicom je označena žila opisana u tekstu – povećanje 10x – za kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	30
Slika 17. Mikroskopski preparat SR3: Fotomikrografije dijelova matriksa nodule (A i C – bez A; B i D – s A) – zvjezdica: žila opisana u tekstu – povećanje 2,5x – za kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	31
Slika 18. Mikroskopski preparat SR3: Fotomikrografije dijelova matriksa nodule (A i C – bez A; B i D – s A) – povećanje 10x – za kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	31
Slika 19. Difrakcijska slika praha uzorka SR2 – MA – žutosivo	33
Slika 20. Usporedne difrakcijske slike praha za uzorak SR2 – GRT1 (A) i SR2 – GRT2 (B).....	34
Slika 21. Difrakcijska slika praha uzorka SR3 – MA – ružičasto	34
Slika 22. Usporedne difrakcijske slike praha za uzorak SR3 – MA – bijelo1 (A) i SR3 – MA – bijelo2 (B).....	35

Slika 23. IR spektar transmisije za uzorak SR2 – MA – žutosivo.....	37
Slika 24. Usporedni IR spektri transmisije za uzorak SR2 – GRT1 (A) i SR2 – GRT2 (B)	37
Slika 25. IR spektar transmisije za uzorak SR3 – MA – ružičasto.....	38
Slika 26. Usporedni IR spektri transmisije za uzorak SR3 – MA – bijelo1 (A) i SR3 – MA – bijelo2 (B).....	38
Slika 27. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za <i>SR1 – Područje1</i> sa zasebnim mapama za O, Al, Si, P, Ti, Mn, Fe, Nd, Ce.....	40
Slika 28. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za <i>SR1 – Područje2</i> sa zasebnim mapama za O, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe.....	41
Slika 29. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za <i>SR1 – Područje3</i> sa zasebnim mapama za O, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe.....	42
Slika 30. BSE slika sa označenim točkama spektra za <i>SR1 – Područje4</i>	43
Slika 31. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za <i>SR1 – Područje5</i> sa zasebnim mapama za O, Mg, Al, Si, Ti, Ca, Mn, Fe.....	44
Slika 32. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za <i>SR2 – Područje1</i> sa zasebnim mapama za O, Na, Al, Si, Ca, K, Ti, Fe.....	46
Slika 33. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za <i>SR2 – Područje2</i> sa zasebnim mapama za O, Al, Si, i Fe.....	47
Slika 34. BSE slika sa označenim točkama spektra za <i>SR2 – Područje3</i>	48
Slika 35. BSE slika sa označenim točkama spektra za <i>SR2 – Područje4</i>	48
Slika 36. BSE slika sa označenim točkama spektra za <i>SR2 – Područje5</i>	49
Slika 37. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za <i>SR3 – Područje1</i> sa zasebnim mapama za O, Na, Mg, Al, K, Si, Ca, Fe.....	51
Slika 38. BSE slika (gore) i EDS mape (dolje) za <i>SR3 – Područje2</i> sa zasebnim mapama za O, Na, Al, Si, Ca, K, Fe.....	52
Slika 39. BSE slika sa označenim točkama spektra za <i>SR3 – Područje3</i>	53
Slika 40. BSE slika sa označenim točkama spektra za <i>SR3 – Područje4</i>	53

Slika 41. BSE slika sa označenim točkama spektra za <i>SR3 – Područje5</i>	54
Slika 42. BSE slika sa označenim točkama spektra za <i>SR3 – Područje5 (zoom)</i>	54
Slika 43. Mikroskopski preparat SR1: Fotomikrografije sferičnih mineralnih faza (<i>Ast</i>) na kontaktima zrna u matriksu – povećanje 20x – za kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	59
Slika 44. Mikroskopski preparat SR2: Fotomikrografije monacita (<i>Mnz</i>) sa uklopcima nepoznatog minerala (zaokruženo žuto) – povećanje 20x – za kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	62
Slika 45. Dijagram ovisnosti volumena jedinične ćelije o veličini periode po kristalografskoj osi a prema Tablici 4	63
Slika 46. Mikroskopski preparat SR3: Fotomikrografije sferičnih crvenkastih mineralnih faza (<i>Ast</i>) i reprezentativnih zrna K-feldspata s pertitnim izdvajanjem, te plagioklasa s jasno izraženim polisintetskim sraslačkim lamelama – povećanje 10x – za kratice vidi <i>Popis korištenih kratica</i>	66

10. Popis tablica

Tablica 1. Krajnji članovi serija piralspita i ugrandita (prema GREW et al., 2013; SLOVENEK & BERMANEC, 2003)..... 11

Tablica 2. Popis oznaka analiziranih uzoraka nodule i dijelova odvojenih za potrebe pojedine metode analize 19

Tablica 3. Sličnosti i razlike mineralnih preparata uzoraka nodula prema glavnim prisutnim mineralnim fazama i optičkim svojstvima istih 32

Tablica 4. Podaci parametara jedinične ćelije (a i V) 35

Tablica 5. Prikaz prepoznatih mineralnih faza po uzorcima uz navedene valne brojeve36

Tablica 6. Rezultati točkaste analize SEM-EDS na preparatu SR1 [tež. %] 39

Tablica 7. Rezultati točkaste analize SEM-EDS na preparatu SR2 [tež. %] 45

Tablica 8. Rezultati točkaste analize SEM-EDS na preparatu SR3 [tež. %] 50

Tablica 9. Izračun kemijske formule analiziranog granata na bazi 12 atoma kisika 55

11. Prilozi

Prilog 1. Prikaz prepoznatih funkcionalnih grupa i anionskih skupina po uzorcima

OZNAKA UZORKA FUNKCIONALNE GRUPE	NODULA2			NODULA3		
	SR2 – MA – žutosivo	SR2 – GRT1	SR2 – GRT2	SR3 – MA – ružičasto	SR3 – MA – bijelo1	SR3 – MA – bijelo2
Si – O	1120 – 950 cm ⁻¹ → skup apsorbancija za slojeve 1:1 u strukturi filosilikatnih mineralnih faza ~ 1010 cm ⁻¹ → vibracije istezanja za diotaedrijske filosilikate	1000 – 700 cm ⁻¹		1120 – 950 cm ⁻¹ → skup apsorbancija za slojeve 1:1 u strukturi filosilikatnih mineralnih faza ~ 1010 cm ⁻¹ → vibracije istezanja za diotaedrijske filosilikate		
Al – O	1100 – 350 cm ⁻¹					
Fe – O, FeO – H	3400 – 3000, 900 – 700 cm ⁻¹					
O – H	Slobodni O – H → vibracije istezanja (<i>medium, sharp</i>) → 3900 – 3600 cm ⁻¹ Slobodni O – H → vibracije istezanja (<i>weak, broad</i>) → 3000 – 2800 cm ⁻¹ → vibracije savijanja O – H (<i>medium</i>) → 1500 – 1430 cm ⁻¹	→ O – H iz kristalizacijske vode → 1640 – 1600 cm ⁻¹ → O – H iz karboksilne kiseline → 2500 – 2300 cm ⁻¹		Slobodni O – H → vibracije istezanja (<i>medium, sharp</i>) → 3900 – 3600 cm ⁻¹ Slobodni O – H → vibracije istezanja (<i>weak, broad</i>) → 3000 – 2800 cm ⁻¹ → vibracije savijanja O – H (<i>medium</i>) → 1500 – 1430 cm ⁻¹		
C – O				2500 – 2300 cm ⁻¹		
C = O	→ vibracije istezanja (<i>strong</i>) → 1740 – 1600 cm ⁻¹	→ vibracije istezanja (<i>strong</i>) → 1870 – 1670 cm ⁻¹				
O = C = O	~ 2345 cm ⁻¹ → vibracije istezanja (<i>strong</i>)	→ vibracije istezanja (<i>strong</i>) → 3000 – 2300 cm ⁻¹		~ 2345 cm ⁻¹ → vibracije istezanja (<i>strong</i>)		
C = C	1570 – 1400 cm ⁻¹	→ vibracije istezanja (<i>medium – weak</i>) → 1665 – 1640 cm ⁻¹				
C ≡ C	2170 – 2050 cm ⁻¹	2200 – 2000 cm ⁻¹	2215 – 2050 cm ⁻¹	2170 – 2050 cm ⁻¹	~ 2320 cm ⁻¹	~ 2050 cm ⁻¹
C = C = C	~ 1985 cm ⁻¹ → vibracije istezanja (<i>medium</i>)	~ 1980 cm ⁻¹ → vibracije istezanja (<i>medium</i>)		~ 1985 cm ⁻¹ → vibracije istezanja (<i>medium</i>)		
N – O				1580 – 1500 cm ⁻¹		
ANIONSKE SKUPINE						
PO ₄ ³⁻ (P – O, P = O)						~ 1160 cm ⁻¹
MnO ₄ ⁻	970 – 890, ~ 873 cm ⁻¹					