

Chrómom a vanádom obohatený grossulár zo skarnu Dubová v Malých Karpatoch (Slovensko)

Chromium- and vanadium-rich grossular from Dubová skarn, Malé Karpaty Mountains (Slovakia)

PAVEL UHER*, PETER RUŽIČKA A VLADIMÍR BILOHUŠČIN

*Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Illkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; *e-mail: puher@fns.uniba.sk*

UHER P., RUŽIČKA P., BILOHUŠČIN V. (2015) Chrómom a vanádom obohatený grossulár zo skarnu Dubová v Malých Karpatoch (Slovensko). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 23, 1, 19-25. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Grossular garnet, enriched in Cr and V, forms rare subhedral crystals (up to 40 μm in size) with diopside, albite, K-feldspar, titanite and clinozoisite in Ca-skarn near Dubová, Malé Karpaty Mts., Western Carpathians (SW Slovakia). The skarn is situated along the contact between Devonian limestones and Carboniferous granitic rocks. Grossular crystals shows two distinct zones: Cr-V enriched core and Cr-V poor rim with sharp boundary between the zones. The Cr,V-rich grossular cores contain 0.9 to 5.3 wt. % Cr_2O_3 (0.06 to 0.33 *apfu* Cr) and 0.5 to 2.0 wt. % V_2O_5 (0.03 to 0.13 *apfu* V), whereas the rims exhibit ≤ 0.5 wt. % Cr_2O_3 (≤ 0.03 *apfu* Cr) and ≤ 0.3 wt. % V_2O_5 (≤ 0.02 *apfu* V). The garnet cores and rims show (in mol.%): 60 - 73 and 75 - 94 grossular, 11 - 19 and 2 - 19 andradite, 3 - 18 and 0 - 2 uvarovite, 1 - 7 and 0 - 1 goldmanite, 1 - 4 and 0 - 5 almandine, and 0.5 - 1.4 and 0.4 - 1.6 spessartine, respectively. The garnet cores usually corresponds to $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{V}$ (*apfu*) composition, a new type in chemical classification of V,Cr-rich grossular (tsavorite). Adjacent dark, graphite-rich phyllites were probably the source of Cr and V. The Cr,V-rich grossular cores precipitated probably during the early contact-metamorphic stage, whereas the Cr,V-poor rims originated during later, main evolution stage of the skarn formation.

Key words: chromium-vanadium-rich garnet, grossular, skarn, chemical composition, Dubová, Western Carpathians

Obdrženo: 16. 6. 2015; přijato: 14. 7. 2015

Úvod

Grossulár ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) patrí medzi bežné horninotvorné minerály metamorfovaných hornín, obohatených vápnikom. Častý je najmä vo vápenatých skarnoch (Ca skarnoch) na kontaktoch medzi karbonátmi a intrudujúcimi magmatickými horninami. Výskyty Ca skarnov vystupujúce v oblasti medzi Modrou a Dubovou v kryštaliniku Malých Karpát patria medzi klasické mineralogické lokality v Západných Karpatoch. Ich minerálne zloženie a genetické podmienky študovali viacerí autori (Cambel 1954; Čajková, Šamajová 1960; Šimová, Šamajová 1979; Cambel et al. 1989; Šipka 1989; Smetanová 2004; Gawęda, Kohút 2007; Ružička et al. 2013; Dyda et al. 2014). Napriek týmto výsledkom nie sú variácie chemického zloženia minerálov Ca skarnov Malých Karpát dosiaľ dostatočne spracované. Preto sme pristúpili k detailnému štúdiu minerálneho zloženia týchto hornín. V rámci súčasného výskumu sme okrem bežného hrubokryštalického grossuláru identifikovali aj doteraz neznámy typ chrómom a vanádom obohateného grossuláru. Jeho charakteristika je náplňou tohto príspevku.

Geologická charakteristika

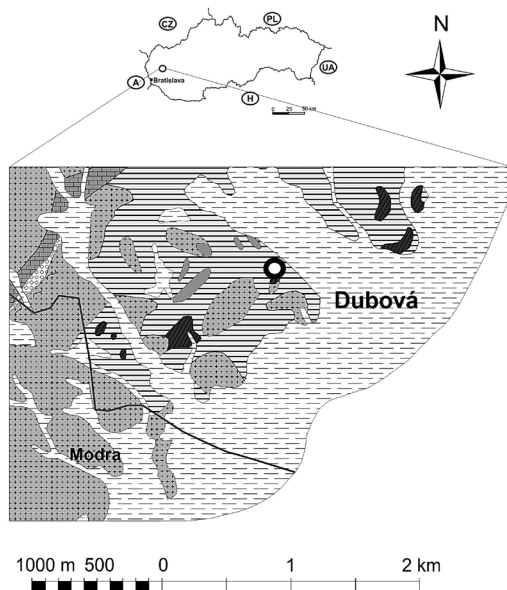
Typické výskyty metakarbonátov a Ca skarnov v kryštaliniku Malých Karpát sú situované v oblasti medzi Modrou - Harmóniou a Dubovou, najmä v oblasti Dolin-

kovského vrchu a na študovanej lokalite Horné Trávniky (obr. 1). Vápenaté skarny sú sivozelené horniny s červenohnedými granátickými polohami s laminovanou až škvrnitou textúrou a granoblastickou štruktúrou. Metakarbonátové telesá a Ca skarny tvoria stratiformné polohy situované v prostredí čiernych bituminózných bridlíc, lokálne s prímiesou metamorfovaných bazických tufov a hyaloklastitov v nadloží metapsamitov, fylitov až kontaktných cordieritických rohovcov (Cambel 1954; Krist et al. 1992; Putiš et al. 2004). Protolitom skarnov sú slienité, nízkohorečnaté vápence morského pôvodu, ktoré na základe sporadických nálezov fosílií (Chlupáč in Buday et al. 1962; Cambel, Planderová 1985) sedimentovali v spodnom devóne až spodnej časti stredného devónu (Putiš et al. 2004). Uvedené devónske súvrstvie bolo spočiatku pomenované ako harmónska séria (Cambel 1954), v súčasnosti je jeho vrchná časť, cca 150 m hrubé súvrstvie s karbonátmi a skarnami, zaradené do dubovskej formácie v rámci kuchynského príkrovu (Putiš et al. 2004), respektíve do pezinskej skupiny (Kohút et al. 2012).

Celé súvrstvie devónskych sedimentov a bazických vulkanitov podľahlo počas varínskej (hercýnskej) metamorfózy najskôr nízkostupňovej regionálnej metamorfóze a následne aj kontaktnej metamorfóze v dôsledku intrúzie tonalitov, granodioritov až granitov modranského masívu (Cambel, Viliňovič 1987; Krist et al. 1992; Putiš et al. 2004). Vek intrúzie a solidifikácie granitických hornín

Vysvetlivky

-  Kvartérne sedimenty
-  Dolomity, vápence, ílovlito-piesčité bridlice, kremeňce, kremenné pieskovce, zlepenec (trias)
-  Polymiktné arkózové brekcie, zlepenec, arkózové pieskovce (perm)
-  Granitoidné horniny modranského masívu (paleozoikum)
- PEZINSKÁ SKUPINA (silúr - devón)
-  Aktinolitické amfibolity
-  Fylity, biotitické metapieskovce a metadroby s polohami grafitických bridlic
-  Metakarbonáty a Ca-skarny
-  Označenie lokality
-  Hranice mesta



Obr. 1 Geologická mapa okolia Modry (Polák et al. 2011, upravené) s lokalizáciou skarnu v Dubovej.

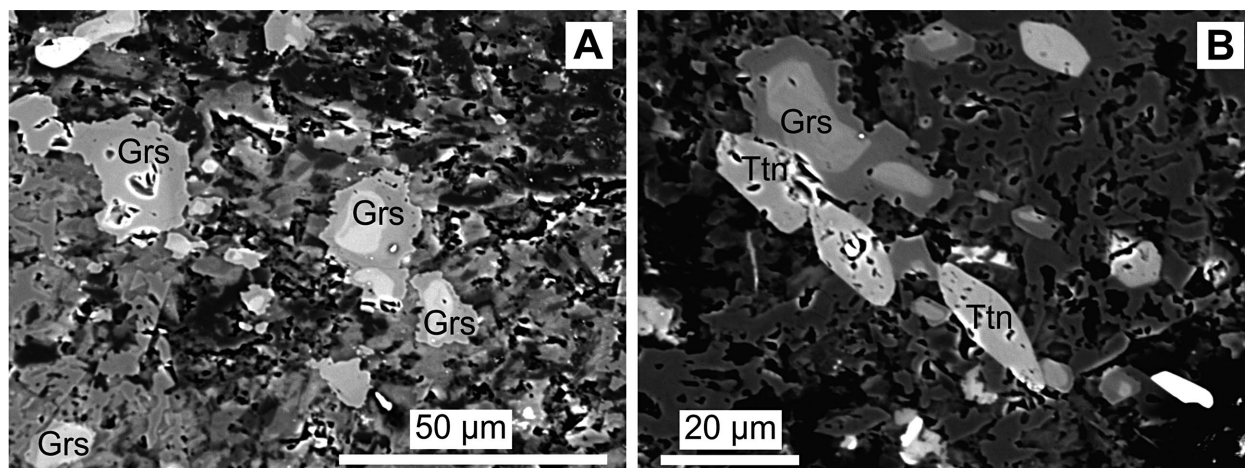
modranského masívu a tým aj vzniku skarnov bol na základe U-Th-Pb datovania zirkónu metódou SHRIMP stanovený na 347 ± 4 Ma (Kohút et al. 2009), čo zodpovedá spodnej časti karbónu (mississip). Maximálna šírka kontaktnej aureoly modranských granitov s prvými príznakmi mramorizácie vápencov dosahuje 50 až 100 m, pričom výskytu skarnov s grossulárom, vesuvianitom, diopsidom, epidotom, wollastonitom a titanitom sú viazané na úzku kontaktnú zónu so šírkou maximálne cca 10 m od intruzívneho kontaktu s granitickými horninami modranského masívu (Cambel et al. 1989).

Hlavné minerály Ca skarnov sú kalcit, diopsid a grossulár, v menšej miere vesuvianit, wollastonit, titanit a epidot (Cambel 1954; Čajková, Šamajová 1960; Šimová, Šamajová 1979; Cambel et al. 1989; Šipka 1989; Smetanová 2004; Gawęda, Kohút 2007). Horninu tvoria páskované agregáty kalcitu a grossulárovo-vesuvianito-diopsidové agregáty, respektíve grossulár a vesuvianit rozptýlený v kalcite. Hrubokryštalický grossulár tvorí kompaktné agregáty alebo samostatné kryštály o veľkosti do 2 cm v asociácii s kalcitom, diopsidom, vesuvianitom, wollastonitom a ostatnými minerálmi (Čajková, Šamajová 1960; Cambel et al. 1989; Šipka 1989; Smetanová 2004). Grossulár je relatívne chemicky homogénny, pričom obsah grossulárovej molekuly sa zvyšuje smerom ku kontaktu skarnu s granitmi od 79 - 91 do 94 mol. %, obsah

andraditovej zložky klesá v tomto smere od 7 - 19 do 5 mol. %, obsah almandínu, spessartínu, a pyropu je do 1-2 mol. % a uvarovitu (Cambel et al. 1989). Rozsah až do 37 mol. % andraditu a 63 mol. % grossuláru v granatoch z lokality Modra - Dolinkovský vrch uvádzajú Gawęda, Kohút (2007).

Maximálne tlakovo-teplotné podmienky varískej kontaktnej metamorfózy v aureole modranského masívu boli na základe minerálnej asociácie skarnov a chemického zloženia almandínových granátov v okolitých metapelitech vypočítané na 150 - 200 MPa (1.5 - 2 kbar) a 570 - 650°C (Korikovský et al. 1985; Cambel et al. 1989; Krist et al. 1992; Gawęda, Kohút 2007).

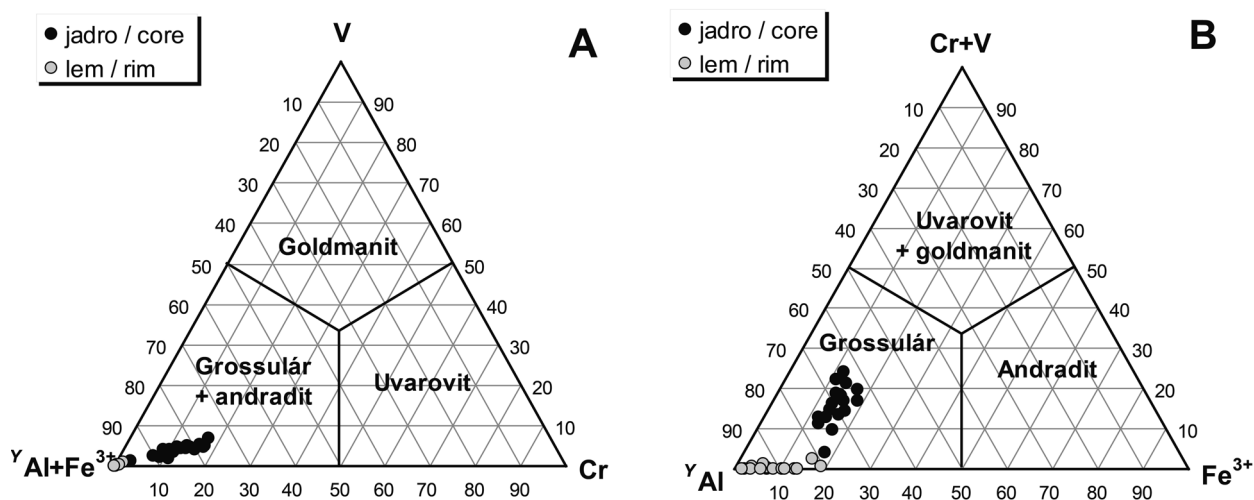
Študovaná lokalita Ca skarnu Dubová - Horné Trávniky (miestnymi obyvateľmi nazývaná aj Sekerka) vytvára malý, morfológicky nápadný zalesnený vršok (kóta 315 m n. m.) medzi vinohradmi, približne 1250 m z. od kostola v obci Dubová pri Modre. Geografické súradnice lokality sú $48^{\circ}22'02''$ severnej zemepisnej šírky a $17^{\circ}19'30''$ východnej zemepisnej dĺžky. Selektívne zvetrávajúci vršok indikuje prítomnosť tvrdých a masívnych vápenato-silikátových hornín, amfibolitov a granitov uprostred rýchlejšie zvetrávajúcich devónskych bridlic harmónskej skupiny. Na samotnej lokalite vystupujú drobné skalné odkryvy Ca skarnov a leukokrátnych granitov modranského masívu.

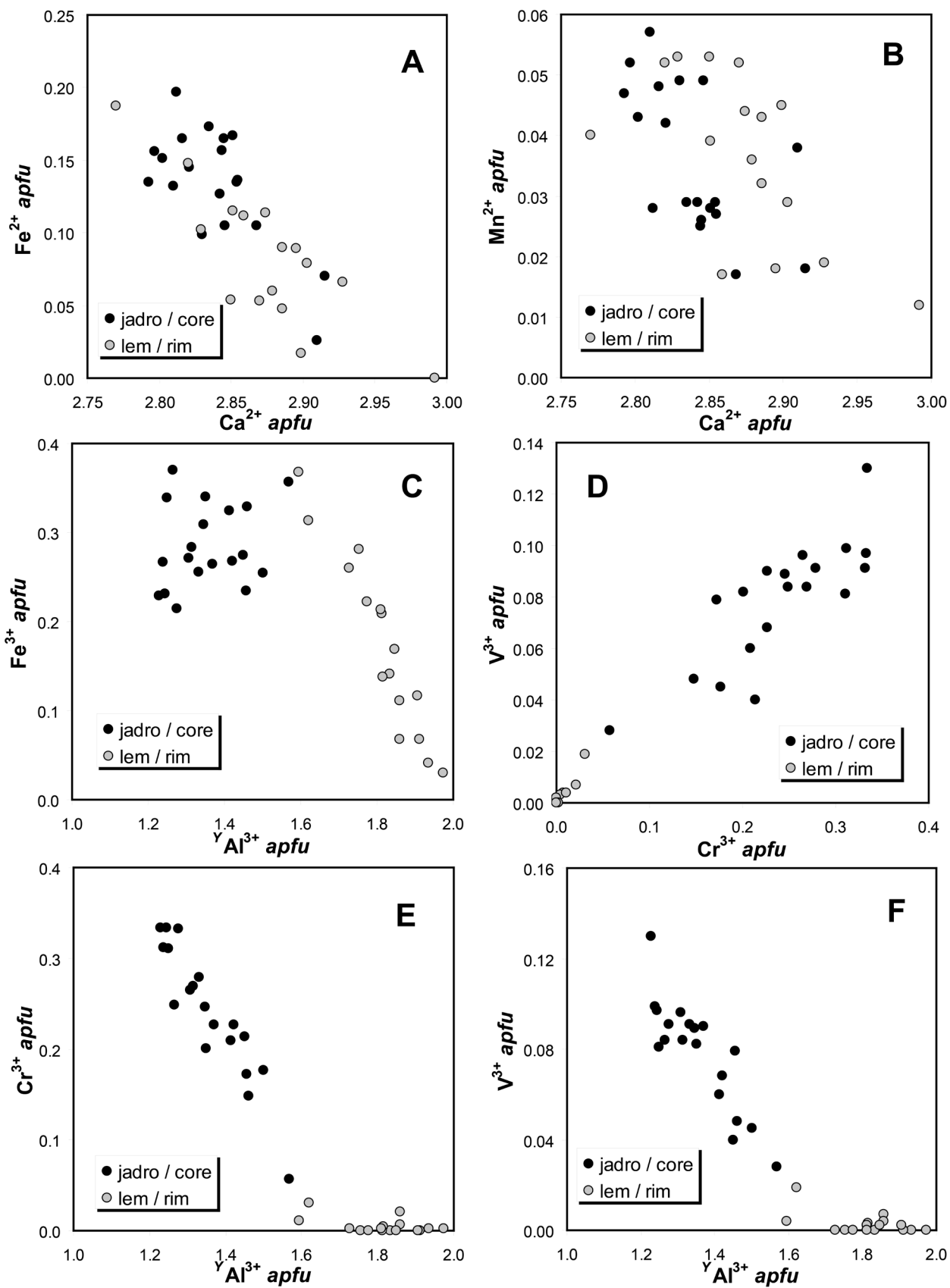


Obr. 2A-B BSE mikrofotografie grossuláru s jadrami obohatenými Cr a V zo skarnu Dubová. Skratky minerálov: Grs grossulár, Ttn - titanit. Foto: V. Kollárová.

Tabulka 1 Chemické zloženie grossuláru z Dubovej (hm. %); bdl - koncentrácie pod detekčným limitom

Anal.	1	2	3	4	5	6	7	8
Pozícia	jadro	jadro	jadro	jadro	lem	lem	lem	lem
Position	core	core	core	core	rim	rim	rim	rim
SiO ₂	37.78	38.13	38.50	37.94	38.23	39.14	38.86	39.31
TiO ₂	0.39	0.45	0.40	0.31	0.30	0.03	0.09	0.00
Al ₂ O ₃	13.05	14.53	14.92	16.04	17.88	20.58	18.97	22.36
V ₂ O ₃	2.03	1.45	1.44	0.77	0.31	0.12	bdl	bdl
Cr ₂ O ₃	5.29	4.50	3.69	2.38	0.51	0.34	0.04	0.03
Fe ₂ O ₃	3.80	4.33	4.52	5.57	5.34	1.92	4.48	0.52
FeO	2.48	2.21	2.07	2.30	2.87	1.38	1.78	0.00
MnO	0.38	0.64	0.44	0.65	0.60	0.27	0.60	0.18
MgO	0.03	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	33.26	33.59	34.18	33.32	33.18	35.26	34.47	36.87
Σ	98.49	99.89	100.21	99.28	99.22	99.04	99.29	99.27
Si	3.016	2.989	3.000	2.977	2.979	3.000	3.000	2.977
Al Z	0.000	0.011	0.000	0.023	0.021	0.000	0.000	0.023
Σ Z	3.016	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Ti	0.023	0.027	0.023	0.018	0.018	0.002	0.005	0.000
Al Y	1.228	1.332	1.370	1.461	1.621	1.859	1.726	1.973
V	0.130	0.091	0.090	0.048	0.019	0.007	0.000	0.000
Cr	0.334	0.279	0.227	0.148	0.031	0.021	0.002	0.002
Fe ³⁺	0.229	0.256	0.265	0.329	0.313	0.111	0.260	0.030
Mg	0.004	0.007	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ Y	1.948	1.992	1.981	2.004	2.002	2.000	1.993	2.005
Fe ²⁺	0.165	0.145	0.135	0.151	0.187	0.089	0.115	0.000
Mn	0.026	0.042	0.029	0.043	0.040	0.018	0.039	0.012
Ca	2.845	2.821	2.854	2.802	2.770	2.895	2.851	2.992
Σ X	3.036	3.008	3.018	2.996	2.997	3.002	3.005	3.004
Grs mol.%	59.9	63.8	66.4	68.8	75.5	89.7	82.4	98.0
Adr mol.%	11.9	13.1	13.6	16.6	15.8	5.6	13.1	1.5
Uvr mol.%	17.4	14.2	11.6	7.5	1.6	1.1	0.1	0.1
Gld mol.%	6.8	4.6	4.6	2.4	1.0	0.4	0.0	0.0
Alm mol.%	3.5	3.3	3.1	3.7	5.1	2.8	3.3	0.0
Sps mol.%	0.5	0.9	0.7	1.1	1.1	0.6	1.1	0.4

**Obr. 3A-B** Trojuholníkové klasifikačné diagramy grossuláru z Dubovej (apfu).



Obr 4A-F Substitučné diagramy grossuláru z Dubovej (apfu).

Analytické metódy

Minerály boli analyzované vo vzorkách leštených výbrusov zo skarnu pomocou elektrónového mikroanalyzátora Cameca SX-100 (ŠGÚDŠ Bratislava) vo vlnovodisperznom režime. Pri meraní bolo použité urýchľovacie napätie 15 kV, merací prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 3 až 5 μm , čas merania prvku: 10 až 30 s a nasledovné syntetické a prírodné štandardy: ortoklas (Si $K\alpha$), TiO_2 (Ti $K\alpha$), Al_2O_3 (Al $K\alpha$), kovový V (V $K\alpha$), kovový Cr (Cr $K\alpha$), fayalit (Fe $K\alpha$), rodonit (Mn $K\alpha$), forsterit (Mg $K\alpha$), wollastonit (Ca $K\alpha$). Koncentrácie ostatných sledovaných prvkov v granáte (P, Nb, Zr, Sn, Sc, Y, Na, K, F, Cl) boli pod mezou detekcie prístroja. Namerané hodnoty prvkov boli upravené korekciou PAP. Kryštalochemické vzorce grossuláru boli normalizované na 12 atómov kyslíka a prepočtom valencie železa (Fe^{3+} a Fe^{2+}), kationy boli rozpočítané na pozície X, Y a Z (Grew et al. 2013).

Výsledky

Cr-V obohatený grossulár bol identifikovaný ako relatívne vzácny minerál v Ca skarne Dubová. Vyskytuje sa v podobe drobných hypidiomorfných kryštálov o veľkosti cca 5 až 40 μm v relatívne jemnozrnej matrix tvorenej titanitom, albitom, K-živcom a klinozoisitom (obr. 2A-B), v blízkosti väčších agregátov diopsidu. V BSE mikrofotografiách študovaných kryštálov grossuláru možno vzájomne odlíšiť dve ostro od seba ohraničené zóny: svetlé Cr a V bohatšie jadro a tmavšie okrajové partie (obr. 2A-B). Jadrá kryštálov obsahujú 0.9 - 5.3 hm. % Cr_2O_3 (0.06 - 0.33 *apfu* Cr) a 0.5 - 2.0 hm. % V_2O_3 (0.03 - 0.13 *apfu* V). Naopak okrajové zóny (lemy) kryštálov obsahujú len do 0.5 hm. % Cr_2O_3 (≤ 0.03 *apfu* Cr) a maximálne 0.3 hm. % V_2O_3 (≤ 0.02 *apfu* V). Po prepočte na koncové členy jadrá a lemy granátu obsahujú (v mol. %): 60 - 73 (jadro) a 75 - 94 (lem) grossuláru, 11 - 19 a 2 - 19 andraditu, 3 - 18 a 0 - 2 uvarovitu, 1 - 7 a 0 - 1 goldmanitu, 1 - 4 a 0 - 5 almandínu, 0.5 - 1.4 a 0.4 - 1.6 spessartínu (tab. 1, obr. 3A-B).

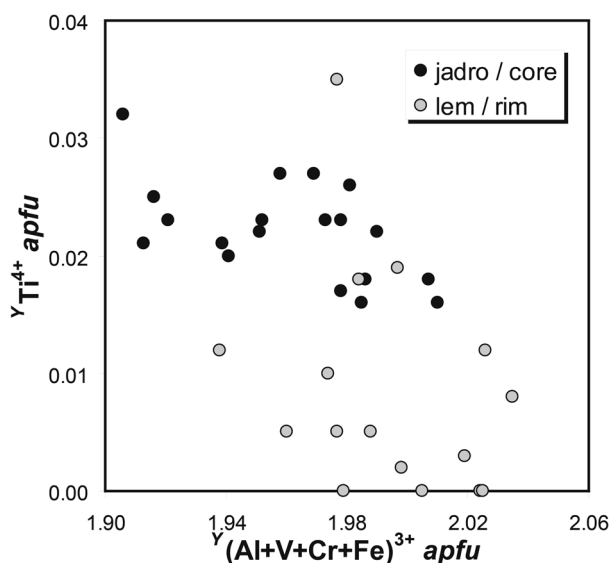
Variácie chemického zloženia grossuláru indikujú viaceré izovalentné kationové substitúcie v rámci štruktúr-

nych pozícií X a Y: $^X\text{Fe}^{2+} = ^X\text{Ca}^{2+}$, $^X\text{Mn}^{2+} = ^X\text{Ca}^{2+}$, $^Y\text{Fe}^{3+} = ^Y\text{Al}^{3+}$, $^Y\text{Cr}^{3+} = ^Y\text{Al}^{3+}$ a $^Y\text{V}^{3+} = ^Y\text{Al}^{3+}$, pričom V^{3+} a Cr^{3+} súčasne vykazujú vzájomnú pozitívnu koreláciu (obr. 4A-F). Negatívna korelácia medzi $^X\text{Mn}^{2+}$ a $^X\text{Ca}^{2+}$ je celkovo relatívne slabá (obr. 4B), zrejme z dôvodu nízkych koncentrácií Mn a tým aj vyššej relatívnej chyby merania. Substitúcia $^Y\text{Fe}^{3+} = ^Y\text{Al}^{3+}$ funguje len pre Cr a V obohatené jadrá kryštálov grossuláru, nie pre lemy chudobné Cr a V (obr. 4C). Prítomnosť titánu v granáte pravdepodobne indikuje heterovalentnú kationovú substitúciu $^Y\text{Ti}^{4+} + ^Z\text{Al}^{3+} = ^Y(\text{Al,Fe,Cr,V})^{3+} + ^Z\text{Si}^{4+}$, avšak nízke koncentrácie Ti (max. 0.05 *apfu*) spôsobujú relatívne slabú negatívnu koreláciu medzi kationmi (obr. 5).

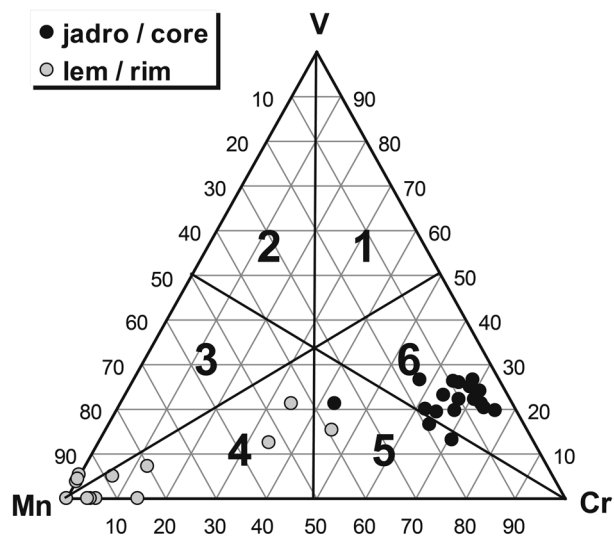
Diskusia a závery

Chrómom a vanádom obohatený grossulár patrí medzi relatívne vzácne minerály Ca skarnu na lokalite Dubová - Horné Trávniky pri Modre. Študovaný grossulár s jadrami bohatými na Cr a V sa vyskytuje v relatívne malých kryštáloch (do cca 40 μm), vystupuje v relatívne jemnokryštalickej matrix s titanitom, albitom, K-živcom a klinozoisitom, v blízkosti veľkých jedincov diopsidu, ale nie v blízkosti dominantného hrubokryštalickeho grossuláru. Opísaný Cr-V obohatený grossulár sa líši od hrubokryštalickeho grossuláru, ktorý patrí medzi dominantné minerály skarnových výskytov harmónskej sekvencie medzi Modrou a Dubovou. Obsah Cr v hrubokryštalickej type grossuláru je nízky, maximálne 0.35 hm. % Cr_2O_3 , čo zodpovedá len 1.1 mol. % uvarovitej molekuly (Cambel et al. 1989; Šipka 1989; Smetanová 2004; nepublikované analýzy autorov) a obsahy V zrejme dosahujú koncentrácie pod mezou stanoviteľnosti elektrónovej mikrosondy. Chemické zloženie tohto hrubokryštalickeho granátu je pritom podobné grossulárovým lemom narastajúcim na Cr-V obohatené jadrá.

Trojmocný vanád a chróm sú výrazné chromofóry, ktoré spôsobujú jemnú až sýtu zelenú farbu grossuláru (odroda tsavorit) v koncentráciách od desiatin hm. % (Feneyrol et al. 2014). Výslednú farbu grossuláru však zásadným spôsobom ovplyvňuje aj koncentrácia žele-



Obr. 5 ^YTi vs. $^Y(\text{Al}+\text{V}+\text{Cr}+\text{Fe})^{3+}$ substitučný diagram grossuláru z Dubovej (*apfu*).



Obr. 6 V-Mn-Cr trojuholníkový klasifikačný diagram grossuláru (*apfu*). Polia - typy 1-5 podľa Feneyrola et al. (2014) - pozri text, typ 6 ($\text{Cr} > \text{Mn} > \text{V}$) vyčlenený na základe zloženia grossuláru z Dubovej.

za vo forme Fe^{2+} a Fe^{3+} , respektíve pomer $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ (Adamo et al. 2012). Farbu grossuláru z Dubovej sa síce nepodarilo priamo vizuálne pozorovať makroskopicky ani v polarizačnom mikroskope z dôvodu malých rozmerov kryštálov (cca 5 až 40 μm), avšak relatívne nízky hmotnostný pomer $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ v jadrách grossuláru (0.5 - 1.8) môže indikovať zelené sfarbenie minerálu. Na druhej strane lemy grossuláru s hodnotou $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ nad 6 a nízkymi obsahmi Cr a V môžu mať pravdepodobne svetložlté až žltozelené, svetlohnedé sfarbenie.

Vanádom a chrómom obohatené grossuláry (tsavority) možno na základe pomeru V : Cr : Mn (v atónoch na vzorcovú jednotku - *apfu*) klasifikovať do 5 základných typov, indikujúcich ich provenienciu: 1. V > Cr > Mn, 2. V > Mn > Cr, 3. Mn > V > Cr, 4. Mn > Cr > V a 5. Cr > Mn > V. (Feneyrol et al. 2014). Cr-V obohatené jadrá grossuláru z Dubovej sa však odlišujú od opísaných svetových výskytov tsavoritov a 85 % našich analýz predstavuje nový 6. typ s Cr > V > Mn, pričom 3 analýzy (~ 15 %) patria k 5. typu (Cr > Mn > V), avšak tiež v blízkosti poľa 6 (obr. 6). Najbližšie týmto charakteristikám sú tsavority z distriktu Kuranze v Keni, najmä ložisko Dickham, ktoré majú podobné pomery V : Cr : Mn, ako aj hmotnostný pomer V/Cr v intervale 0.2 - 1.0 (Giuliani et al. 2011; Feneyrol et al. 2014). Ložiská tsavoritov najmä v Keni a Tanzánii sú viazané na horizonty grafitických rúl a bridlic, často s polohami dolomitických mramorov, metaevaporitov a bázických vulkanických hornín v metapelitických až metapsamitických horninách, metamorfovaných vo vyššej amfibolitovej až granulitovej facií, cca 500 - 900 MPa a 600 - 740°C (Feneyrol et al. 2013, 2014). Analogické typy hornín, najmä grafitické metasedimenty a metakarbonáty (nezriedka skarnového typu), často v blízkosti intruzívnych hornín sú materskými horninami V \pm Cr obohateného grossuláru až goldmanitu ($\text{Ca}_3\text{V}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) na takmer všetkých známych svetových výskytoch (Shepel, Karpenko 1970; Filippovskaya et al. 1972; Karev 1974; Suwa et al. 1979; Litochleb et al. 1985; Benkerrou, Fonteilles 1989; Mueller, Delor 1991; Černý et al. 1995; Jeong, Kim 1999; Canet et al. 2003; Makrygina et al. 2004). Navyše V-Cr obohatený grossulár až goldmanit a uvarovit boli opísané aj z kryštalinika Malých Karpát, v metamorfovaných amfibolických bridliciach perneckej skupiny s vysokým podielom organického uhlíka, pyritu a pyrotitu na lokalitách severne od Pezinka: Rybníček, Michal a Dolný Augustín (Uher et al. 1994, 2008).

V metamorfovaných sedimentárnych horninách harmónskej sekvencie boli zaznamenané zvýšené koncentrácie V a Cr, kde obsah V dosahuje v priemere 260 ppm a obsah Cr 73 ppm, pričom na niektorých lokalitách v tesnej blízkosti študovaného skarnu (Harmónia, Dolínkovský vrch, západne od Dubovej, kóta Kukla, oblasť Fúgelky) obsahujú tmavé bituminózne fylity a bridlice 500 - 980 ppm V a 100 - 295 ppm Cr (Cambel, Khun 1983). Je preto pravdepodobné, že zdroj Cr a V v grossulároch Ca skarnu pri Dubovej pochádza z týchto hornín, ktoré tvoria bezprostredné okolie metamorfovaných vápencov a skarnov.

Chrómom a vanádom obohatené jadrá grossuláru zrejme vznikali počas iniciálnej etapy kontaktnej metamorfózy v dôsledku difúznej skarnizácie a infiltrácie na styku metakarbonátov s okolitými bituminóznymi fylitmi a bridlicami, ktoré boli zdrojom Cr a V. Počas neskoršej, hlavnej etapy kontaktnej metamorfózy, zrejme došlo k rastu infiltrácie H_2O a rozriedeniu Cr a V v skarnizačných fluidách, respektíve vyčerpaniu zdroja Cr a V a kryštalizácií

grossulárových lemov a hlavnej masy hrubokryštalického grossuláru, spolu s ďalšími kontaktno-metamorfnými minerálmi (najmä vesuvianit, wollastonit, diopsid atď.).

Podakovanie

Autori ďakujú P. Konečnému, I. Holickému a V. Kollárovej za asistenciu pri analyzovaní na elektrónovej mikroskope, ako aj V. Šreinovi a anonymnému recenzentovi za ich posudky, ktoré skvalitnili text článku. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0081-10 a APVV-0546-11, agentúrou VEGA č. 1/0079/15 a grantom UK/289/2015.

Literatúra

- Adamo I., Diella V., Pezzotta F. (2012) Tsavorite and other grossulars from Itrafo, Madagascar. *Gems Gemol.* 48, 178-187.
- Benkerrou C., Fonteilles M. (1989) Vanadian garnets in calcareous metapelites and skarns at Coat-an Noz, Belle-Isle-en-Terre (Côtes du Nord), France. *Am. Mineral.* 74, 852-858.
- Buday T., Cambel B., Maheľ M. (1962) Vysvetlivky k prehľadnej geologickej mape ČSSR 1:200 000, list Wien - Bratislava. 1-248, Geofond, Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.
- Cambel B. (1954) Geologicko-petrografické problémy severovýchodnej časti kryštalinika Malých Karpát. *Geol. Práce Zošit* 36, 3-74.
- Cambel B., Khun M. (1983) Geochemical characteristics of black shales from the ore-bearing complex of strata of the Malé Karpaty Mts. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 34, 255-382.
- Cambel B., Korikovskiy S. P., Mikláš J., Boronikhin V. A. (1989) Calc-silicate hornfelses (erlans and skarns) in the Malé Karpaty Mts. region. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 40, 281-304.
- Cambel B., Planderová E. (1985) Biostratigraphic evaluation of metasediments in the Malé Karpaty Mts. region. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 36, 683-700.
- Cambel B., Vilinovič V. (1987) Geochémia a petrológia granitoidných hornín Malých Karpát. 1-248, Veda, Bratislava.
- Canet C., Alfonso P., Melgarejo J. C., Sorge S. (2003) V-rich minerals in contact-metamorphosed Silurian SEDEX deposits in the Poblet area, southwestern Catalonia, Spain. *Can. Mineral.* 41, 561-579.
- Čajková M., Šamajová E. (1960) Príspevok k topografickej mineralógii Malých Karpát. *Acta Geol. Geogr. Univ. Comen. Geol.* 4, 51-67.
- Černý P., Litochleb J., Šrein V. (1995) Chrom-vanadové granáty z grafitového ložiska Domoradice u Českého Krumlova. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 3, 205-209.
- Dyda M., Ružička P., Hain M. (2014) Crystal size distribution (CSD) of titanite inclusions in grossular from the calc-silicate skarn in Malé Karpaty Mts., Slovakia. *Buletini i Shkencave Gjeologjike.* 2, Sp. Iss., s. 180. *Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Tirana.*
- Feneyrol J., Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A. E., Martelat J. E., Monié P., Dubessy J., Rollion-Bard C., Le Goff E., Malisa E., Rakotondrazafy A. F. M., Pardiou V., Kahn T., Ichang'i D., Venance E., Voarintsoa N. R., Ranatsenho M. M., Simonet C., Omiteo E., Nyamai C., Saul M. (2013) New aspects and perspectives on tsavorite deposits. *Ore Geol. Rev.* 53, 1-25.

- Feneyrol J., Giuliani G., Ohnenstetter D., Rondeau B., Fritsch E., Fallick A. E., Ichang'i D., Omoto E., Rakotondrazafy M., Ranatsenho M., Lallier F. (2014) New typology and origin of tsavorite based on trace-element chemistry. *Eur. J. Mineral.* 26, 293-308.
- Filippovskaya T. B., Shevnin A. N., Dubakina L. S. (1972) Vanadian garnets and hydrogarnets from Lower Paleozoic carbon- and silica-rich schists of Ishimskaya Luka (Northern Kazakhstan). *Dokl. Akad. Nauk SSSR Earth Sci. Sect.* 203, 1173-1176.
- Gawęda A., Kohút M. (2007) Calc-silicate rocks from the Malé Karpaty Mts. & the Považský Inovec Mts., Western Carpathians, Slovakia: a comparative study. *Mineral. Polon. Spec. Pap.* 31, 119-124.
- Giuliani G., Fallick A. E., Feneyrol J., Ohnenstetter D., Pardieu V., Saul M. (2011) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and V/Cr ratios in gem tsavorites from the Neoproterozoic Mozambique metamorphic belt: a clue towards their origins? *Miner. Deposita* 46, 671-676.
- Jeong G. Y., Kim, Y. H. (1999) Goldmanite from the black slates of the Ogcheon belt, Korea. *Mineral. Mag.* 63, 253-256.
- Karev M. E. (1974) New findings of vanadium-bearing minerals in metamorphic rocks of the Kuzneck Alatau. *Geol. Geofiz.* 11, 141-143.
- Kohút M., Putiš M., Hraško L., Németh Z., Bezák V. (2012) Kryštalínium tatrika. In: Polák M. (ed.): *Vysvetlivky ku geologickej mape regiónu Malé Karpaty 1:50 000*, 29-46. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.
- Kohút M., Uher P., Putiš M., Ondrejka M., Sergeev S., Larionov A., Paderin I. (2009) SHRIMP U-Th-Pb zircon dating of the granitoid massifs in the Malé Karpaty Mountains (Western Carpathians): evidence of Meso-Hercynian successive S- to I-type granitic magmatism. *Geol. Carpath.* 60, 345-350.
- Korikovsky S. P., Cambel B., Boronikhin V. A., Putiš M., Mikláš J. (1985) Phase equilibria and geothermometry of metapelitic hornfels around the Modra granite massif (Malé Karpaty). *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 36, 51-74.
- Krist E., Korikovskij S. P., Putiš M., Janák M., Faryad S. W. (1992) Geology and petrology of metamorphic rocks of the Western Carpathian crystalline complexes. 1-324, *Comenius University, Bratislava*.
- Litochleb J., Novická Z., Burda J. (1985) Vanadové granáty v proterozoických metasilicitech ze Struhadla u Klatov. *Čas. Nár. Muz., Řada Přírodověd.* 154, 31-34.
- Makrygina V. A., Petrova Z. I., Koneva A. A., Suvorova L. F. (2004) Finding of Cr-V-containing minerals in marbles and quartzites of the Svyatoi Nos Peninsula (Lake Baikal). *Rus. Geol. Geophys.* 45, 1441-1449.
- Mueller A. G., Delor C. P. (1991) Goldmanite-rich garnet in skarn veins, Southern Cross greenstone belt, Yilgarn Block, Western Australia. *Mineral. Mag.* 55, 617-620.
- Polák M., Plašienka D., Kohút M., Putiš M., Bezák V., Filo I., Olšavský M., Havrila M., Buček S., Maglay J., Elečko M., Fordinál K., Nagy A., Hraško L., Németh Z., Ivanička J., Broska I. (2011) Geologická mapa Malých Karpát 1 : 50 000. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.
- Putiš M., Hrdlička M., Uher P. (2004) Litológia a granitoidný magmatizmus staršieho paleozoika Malých Karpát. *Miner. Slov.* 36, 183-194.
- Ružička P., Hain M., Bačík P., Milovská S., Juhász P. (2013) 3D distribúcia titanitových inklúzií v granáte z lokality Modra-Harmónia (Malé Karpaty, Slovensko). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 2, 131-142.
- Shepel' A. B., Karpenko M. V. (1970) The first occurrence of goldmanite in SSSR. *Dokl. Akad. Nauk SSSR Earth Sci. Sect.* 193, 906-908.
- Smetanová I. (2004) Vápenato-silikátové rohovce z oblasti Dolinkovského vrchu (Malé Karpaty). *MS, Diplom. práca. Prírodovedecá fakulta Univerzity Komenského, Bratislava*.
- Suwa K., Suzuki K., Miyakawa K., Agata T. (1979) Vanadian and vanadium grossulars from the Mozambique metamorphic rocks, Mgama Ridge, Kenya. *Prelim. Rep. African Stud. Nagoya Univ.* 4, 87-96.
- Šimová M., Šamajová E. (1979) Prejavy kontaktnej metamorfózy v oblasti Dolinkovského vrchu v Malých Karpatoch. In: *Sympóziu o petrogenéze a geochemii geologických procesov (Smolenice)*, 223-229. Veda, Bratislava.
- Šipka F. (1989) Petrológia a geochemia vápenato-silikátových rohovcov a čiernych bridlic harmónskej série, Malé Karpaty. *MS, Diplom. práca. Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava*.
- Uher P., Chovan M., Majzlan J. (1994) Vanadian-chromian garnet in mafic pyroclastic rocks of the Malé Karpaty Mts., Western Carpathians, Slovakia. *Can. Mineral.* 32, 319-326.
- Uher P., Kováčik M., Kubiš M., Shtukenberg A., Ozdín D. (2008) Metamorphic vanadian-chromian silicate mineralization in carbon-rich amphibole schists from the Malé Karpaty Mountains, Western Carpathians, Slovakia. *Am. Mineral.* 93, 63-73.