

## 3D distribúcia titanitových inklúzií v granáte z lokality Modra-Harmónia (Malé Karpaty, Slovensko)

### 3D distribution of titanite inclusions in garnet from the locality Modra-Harmónia (Malé Karpaty Mts., Slovakia)

PETER RUŽIČKA<sup>1)\*</sup>, MIROSLAV HAIN<sup>2)</sup>, PETER BAČÍK<sup>1)</sup>, STANISLAVA MILOVSKÁ<sup>3)</sup> A PAVOL JUHÁSZ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; \*e-mail: ruzicka@fns.uniba.sk

<sup>2)</sup>Ústav merania, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

<sup>3)</sup>Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica

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.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 2, 131-142. ISSN 1211-0329.*

#### Abstract

The examined sample of Ca-skarn (calc-silicate rock) from the locality Dolinkovský Hill of Modra-Harmónia is geologically incorporated into Pezinok group crystalline basement of Malé Karpaty Mts. It represents a contact metamorphism product of granite intrusion Modra massif. 3D distribution of titanite inclusions was studied in 6 mm garnet porphyroblast. X-ray microtomography method and other supporting identification methods (polarized light microscopy, scanning electron microscopy, electron microprobe analysis and microRaman spectroscopy) were used for 3D visualization and volume distribution of titanite inclusions in garnet. Garnet grain has typical rhombic dodecahedron crystal shape. In terms of composition it's dominantly represented by grossular component with a lower share of andradite component. Faint chemical zoning is reflected by the increase in the share of andradite component at the expense of grossular component. Slightly variable chemical composition of titanite is affected by the substitution REE(Al, Fe<sup>3+</sup>) (CaTi)<sub>1-x</sub>. From the 1800 projections in 2D virtual sections, the three orthogonal planes created 3D visualization of garnet. Visualization procedure of 3D distribution of titanite inclusions was based on the different absorption of X-ray radiation between the host garnet and titanite inclusions. Based on the higher local X-ray radiation absorption of titanite inclusions at spatial mapping it was possible to extract individual inclusions with their natural boundaries. 3D visualization provided a realistically distributed picture of the 116 identified titanite inclusions in garnet. After 3D visualization of titanite inclusions in garnet had been created, a statistics representation of inclusions was made.

**Key words:** X-ray microtomography, 3D distribution, titanite inclusions, garnet, Modra-Harmónia, Malé Karpaty Mts., Slovak Republic

Obdrženo: 7. 10. 2013; přijato: 6. 11. 2013

#### Úvod

Rtg. mikrotomografia je v základnom mineralogicko-petrologickom výskume na Slovensku nová analytická metóda so širokým aplikačným potenciálom. V súčasnosti patrí táto nedeštruktívna metóda k najdokonalejším priestorovým zobrazovacím technikám používaným vo svetovom výskume. V článku na príklade titanitových inklúzií v granáte je rtg. mikrotomografia začlenená do metodologickej schémy v rámci štandardne používaných identifikačných metód, ktorá poskytuje štatistické výstupy zamerané na kvantitatívne charakteristiky objemovej distribúcie jednotlivých fáz v priestorovom zobrazení. Na 3D rekonštrukciu distribúcie titanitových inklúzií v granáte boli použité podporné identifikačné metódy (polarizačná a elektrónová mikroskopia, elektrónová mikroanalýza a mikroRamanova spektroskopia). V texte pre označenie počítačovej tomografie sa používa aj jej skrátená forma CT. Slovenské názvy minerálov sú upravené podľa Ozdína, Uhera (2002) a skratky minerálov podľa Siivola, Schmid (2007).

#### Geologický a metamorfny vývoj kryštalinika Malých Karpát

Malé Karpaty spájajú Východné Alpy so Západnými Karpami (Maheľ 1986; Kováčik in Maglay et al. 2011). Predstavujú najzápadnejšie jadrové pohorie tatransko-fatranského pásma centrálnych Západných Karpát (Polák et al. 2012). Na geologickej stavbe kryštalinika (paleozoikum) Malých Karpát sa podieľali geologické procesy, ktoré boli prepojené pri formovaní západokarpatskej kôry. Hercýnsky cyklus bezprostredne nadväzuje na vývoj kadomskej kontinentálnej kôry. Po kolíznom zhrubnutí a delaminácii počas formovania hercýnskej molasy prostredníctvom riftogenézy nastúpil alpínsky cyklus. Kryštalinikum Malých Karpát je tvorené komplexom staropaleozoických metabazitov a metasedimentov, ako aj karbónskymi granitoidmi formujúcimi bratislavský a modranský masív.

Metamorfovaný komplex pozostáva z amfibolitov, aktinolitických bridlíc, fylitov, rúl, kontaktných rohovcov a metakarbonátov. K špecifikám kryštalinika Malých Karpát oproti ostatným jadrovým pohoriam patria:

1) prítomnosť relatívne slabšie metamorfovaných hornín; 2) zachované sedimentárne textúry v metasedimentoch; 3) relatívne veľké rozšírenie čiernych bridlíc; 4) preukázaný intruzívny vzťah granitoidov k metamorfovanému plášťu; 5) rozšírené prejavy kontaktnej a periplutonické metamorfózy (Cambel et al. 1989). Rozhodujúcu pečať zanecháva periplutonická metamorfóza, ktorá vytvára pomerne úzke, zvyčajne niekoľko 100 metrové zóny (Kováčik in Maglay et al. 2011).

Vek metamorfovaného vulkanicko-sedimentárneho komplexu kryštalinika Malých Karpát bol biostratigraficky stanovený ako vrchnodevónsky až karbónsky (Cambel, Čorná 1974) a vrchnosilúrsky až spodnodevónsky (Cambel, Planderová 1985). V spodnokarbónskom období bol komplex intrudovaný granitoidmi bratislavského a modranského masívu (Kohút et al. 2009). Polyštádiálny charakter metamorfózy opísal Cambel in Buday et al. (1962) ako kombináciu regionálnej predgranitovej metamorfózy s naloženou periplutonickou metamorfózou počas intrúzie granitov, ktorá bola doplnená lokálnym prejavom alpínskej retrográdnej metamorfózy.

Geologický vývoj kryštalinika Malých Karpát sa začal v staršom paleozoiku (ordovik - silúr?) sedimentáciou hornín, ktoré v súčasnosti predstavujú ruly spodnej stavby. Klastický materiál rúl pochádzal pravdepodobne z kambricko-ordovických kyslých magmatitov aktívneho kontinentálneho oblúka severného okraja Gondwany. Pôvodné drobovo-peliticke (flyšoidné) horniny boli v devónskom období prekryté mladšími sedimentmi a vulkanicko-sedimentárnymi horninami z Rheického oceánu Paleotetydy sedimentujúcimi na pasívnom (v neskorších fázach aktivizovanom) okraji kontinentu v rámci zaoblúkového bazénu, do ktorých pred 370 mil. rokov intrudovali gabroidné horniny (Putiš et al. 2004, 2009). Horninový súbor tvoriaci sa v tomto období reprezentujú nízko metamorfované horniny pezinskej a perneckej skupiny (fylity, metadroby, čierne bridlice, silicity, metakarbonáty, Ca-skarny, amfibolity a metagabrá).

Litologické zastúpenie pezinskej skupiny pozostáva z flyšových sekvencií s postupným zjemňovaním zrnitosti spojeným s prechodom do pelitickej a karbonátovej sedimentácie (Ivan et al. 2001). Spodnú časť pezinskej skupiny tvoria rytmicky sa striedajúce ílovité bridlice a drobové pieskovce s vrstvami kvarcitickej bridlice až kvarcitolov s variabilným obsahom organickej hmoty a tufogénnej prímеси s najvrchnejším horizontom litickej droby.

V najvyšších častiach flyšoidného súvrstvia sú prítomné laminy a preplástky bázického tufu, súvrstvie čiernych bridlíc s medzivrstvami tmavosivých kvarcitolov a čiernych silicitolov (lydity) s polohami karbonátov. Regionálne metamorfovaným ekvivalentom uvedených horninových typov sú parabridlice, ktoré sú aj kontaktne metamorfované v cordieritovo-andaluzitovej zóne. Tento horninový súbor sa v starších štádiách označoval ako harmónska séria. Neskôr bola séria redefinovaná na súvrstvie, sukcesiu alebo formáciu. Putiš et al. (2004) vyčlenili dubovskú formáciu, tvorenú súborom čiernych bridlíc s polohami vápencov, ktoré obsahujú preplástky bázického tufu a hyaloklastity.

Vzhľadom na skutočnosť, že skúmané granáty v Ca-skarnoch (vápenato-silikátové horniny často označované ako erlány) sú geologicky začlenené do harmónskej série pezinskej skupiny, litológia perneckej skupiny nebola podrobne v tomto článku charakterizovaná. Pernecká skupina tvorí vejárovitú štruktúru medzi bratislavským a modranským masívom v tektonickej pozícii nad pezin-

skou skupinou (Polák et al. 2012).

Počas mezozóického obdobia (devón - starší karbón) prebiehali kolízne procesy spojené s tvorbou kôrových príkrovov a kolíznych, najmä peraluminóznych intrúzií granitov. Do tohto obdobia je zaradený aj vznik vulkanicko-sedimentárnej harmónskej a perneckej série. Staropaleozoické, varisky metamorfované vulkanicko-sedimentárne komplexy sa označovali ako pezinsko-pernecké kryštalinikum (Cambel 1958). Metamorfovaná a litologicky pestrá časť kryštalinika areálovo viazaná na modranský granodiorit je známa ako harmónska séria (Cambel 1954).

Pezinská skupina predstavuje relikť výplne riftogénneho bazénu, ktorý sa otvoril pravdepodobne v tle magmatického oblúka (Ivan et al. 2001; Kohút et al. 2008). Zdrojom sedimentov pezinskej skupiny bola vrchná kontinentálna kôra a pravdepodobne acidné až intermediárne magmatity. Sedimentácia magmatitov čiastočne flyšoidného charakteru prebiehala v distálnej časti bazénu. V období spodného karbónu pezinská aj pernecká skupina boli v tektonickom (príkrovovom) styku intrudované bratislavskými a modranskými granitoidmi. Nízko- až strednostupňová metamorfóza obidvoch skupín sa viaže na výstup granitoidných telies a má charakter kontaktnej až periplutonické metamorfózy. Harmónska séria (sukcesia) je integrálnou súčasťou pezinskej skupiny podľa tradične zadefinovaného členenia.

### Charakteristika metakarbonátov a Ca-skarnov

Metamorfované slienité vápence a Ca-skarny tvoria stratiformné polohy uprostred fylitov až kontaktných rohovcov harmónskej sukcesie. Sivozelené horniny s červenohnedými granátickými polohami majú laminovanú až škvritú textúru a granoblastickú štruktúru. Lokálne obsahujú značné množstvo uhlikaťej substancie a nadobúdajú tmavosivú farbu.

Vápence morského pôvodu sedimentovali v spodnom až strednom devóne, čo bolo potvrdené na základe sporadických nálezov článkov krinoidov, goniatitov a zvyškov tentakulitov (Chlupáč in Buday et al. 1962). Vekové zaradenie do stredného devónu indikuje ich stratigrafická pozícia nad spodno-devónskymi litickými metadroby vo vrchnej časti harmónskej sukcesie (Cambel, Čorná 1974; Cambel, Planderová 1985). Typickou lokalitou výskytu metakarbonátov a Ca-skarnov je oblasť Dolinkovského vrchu.

Metakarbonátové teleso má hrúbku cca 20 m a je situované v prostredí čiernych bridlíc s medzivrstvami bázických tufov a hyaloklastitov. Priestorové rozšírenie metakarbonátov a Ca-skarnov je obmedzené na povrchové výskyt šošoviek medzi Harmóniou pri Modre, Dubovou a Pílou (obr. 1).

V spomínanej oblasti je zároveň charakteristický výskyt amfibolitických hornín a zvýšené množstvo polôh obohatených o organickú hmotu vo forme čiernych bridlíc v okolí karbonátov. Pozorovateľné sú prechodné vzťahy medzi čiernymi bridlicami a tmavosivými vápencami, ako aj medzivrstvy bázických tufov vo vápencových horizontoch. Tieto skutočnosti poukazujú na plytkovodné prostredie vývoja vápencov ako aj čiernych bridlíc, ktoré asociujú s viac-menej synchronným bázickým vulkanizmom (Kováčik in Maglay et al. 2011; Polák et al. 2012). Podrobné opisy jednotlivých odkryvov metakarbonátov a Ca-skarnov uvádza Cambel (1954).

Na priamom kontakte s granitoidnými horninami modranského masívu, ktoré občas prenikajú aj pozdĺž vrstvo-



vitej odlučnosti vápence, je vyvinutá aureola masívnych Ca-skarnov. Identifikovanú kontaktnú minerálnu asociáciu tvorí: kalcit, grosulár, vesuvianit, wollastonit, diopsid až hedenbergit, epidot, klinozoisit, plagioklas, K-živce, kremeň, titanit a rutil (Cambel et al. 1989; Gaweda, Kohút 2007).

S intenzitou termálneho účinku granitoidov v čistých doménach vápence vzrastá veľkosť kalcitových zŕn od cca 0.05 mm až po niekoľko mm veľké kryštály. Kontaktným premenám podliehajú najmä svetlé typy slienitých vápencov. Vápencové vrstvy s uhlíkovou prímесou nebývajú výrazne rekrystalizované (Kováčik in Maglay et al. 2011). Metamorfóza vápencov s ílovitým podielom (slieňe) dosiahla hodnotu tlaku 350 MPa a maximálnu teplotu 550 až 560 °C (Polák et al. 2012). Gaweda a Kohút (2007) uvádzajú mierne odlišné údaje kontaktnej metamorfózy vápencov v rámci teplotného rozsahu od 590 do 600 °C pri tlakoch 150 - 200 MPa, čo je v zhode s prácami Korikovsky et al. (1985) a Cambel et al. (1989). Súhrn poznatkov o vápenato-silikátových horninách z Malých Karpát spracoval Ružička (2010).

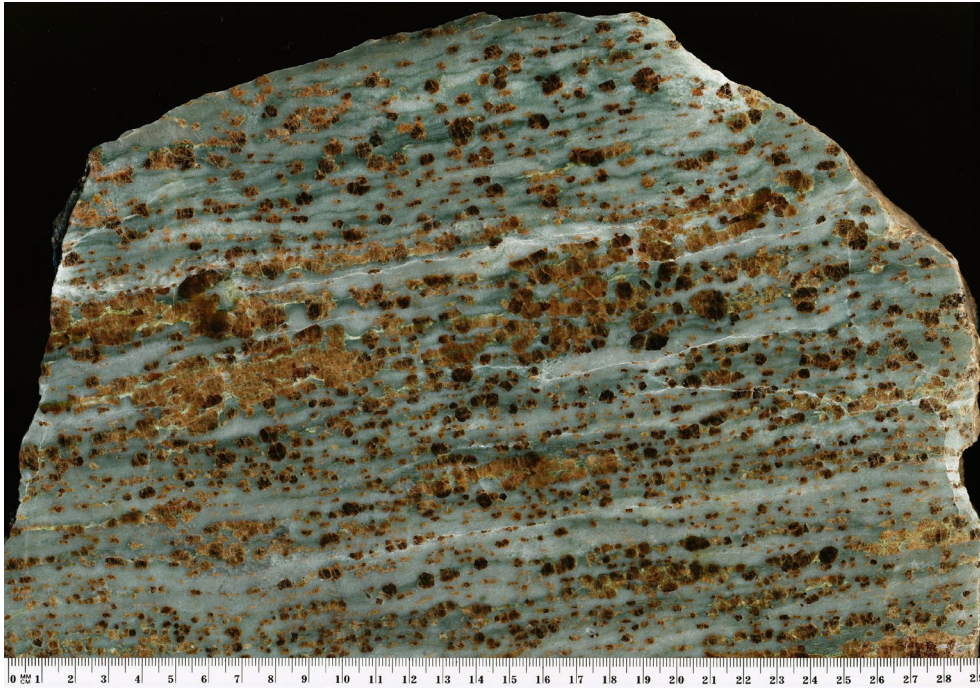
Maximálna šírka kontaktnej aureoly dosahuje 50 až 100 m. Intenzívne prejavy metamorfnej rekrystalizácie prebiehali v Ca-skarnoch z Dubovej na rozdiel od Ca-skarnov z oblasti Dolinkovského vrchu, čo potvrdzuje zastúpenie silikátových minerálov. Vo vápenato-silikátových horninách boli vyčlenené zóny podľa poradia vzniku silikátových minerálov v závislosti od vzdialenosti kontaktnej aureoly. V najexternejšej zóne prevláda kalcit nad novovznikajúcimi silikátovými minerálmi. Postupným približovaním sa ku kontaktu stúpa obsah silikátových minerálov nad kalcitom.

Vznik silikátových minerálov je spojený s priebehom metamorfných reakcií (tab. 1), ktoré produkovali indexové minerály charakteristické pre jednotlivé metamorfné zóny (Cambel et al. 1989).

Uher a Ondrejka (2009) identifikovali na lokalite Horné Trávniky pri jz. okraji obce Dubová v apliticko-pegmatitových žilách leukokrátnych granodioritov modranského masívu, ktoré prerážajú vápenato-silikátové horniny, P-Al-Th-REE obohatený zirkón a fázu blízku cheralitu.

**Tabuľka 1** Metamorfné reakcie viazané na kontaktnú aureolu modranského masívu prebiehajúce pri vzniku indexových minerálov v Ca-skarnoch harmónskej série. Z podkladov Cambel et al. (1989) vytvoril P. Ružička

Reakcia	Vzdialenosť od kontaktu (m)	Indexové minerály
1 $Act + 3Cal + 2Qtz \rightarrow 5Cpx + 3CO_2 + H_2O$	50 - 60	Klinopyroxény
1a $Cal + SiO_2 + (Mg, Fe) \rightarrow Cpx + CO_2$		
2 $2Czo(Zo) + 5Cal + 3Qtz \rightarrow 3Grt + H_2O + 5CO_2$	10 - 12	Granáty
2a $Cal + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow Grt + CO_2$		(grosulár - andradit)
3 $Gr + 4Cpx + 2Czo + 9Cal + (Spn) + 3H_2O + Qtz \rightarrow 2Ves + 9CO_2$	3 - 5	Vesuvianit
3a $Cal + Cpx + Gr + (Spn) + Al_2O_3 + H_2O \rightarrow Ves + CO_2$		
4 $Cal + Qtz \rightarrow Wo + CO_2$	2 - 3	Wollastonit
5 $2Gr + 2Cpx + 5Cal + 2H_2O + 2Qtz \rightarrow Ves + Wo + 5CO_2$		Vesuvianit + wollastonit



Obr. 2 Prierez vyleštenej plochy Ca-skarnu z Dolínkovského vrchu s usmerneným usporiadaním granátov. Scan P. Ružička.

### Charakteristika granátov

Granáty hnedej farby z Ca-skarnov v okolí Dolínkovského vrchu (obr. 2) na rozhraní viníc a lesa majú grosulárové zloženie s obsahom inklúzií poikiloblastického charakteru tvorené pyroxénmi, vesuvianitom, kalcitom a kremeňom (Cambel 1954; Buday et al. 1962). Usmerené a početné pukliny v granátoch a vesuvianite vyplnené kalcitom a kremeňom dokumentujú tlakové pôsobenie, ktoré podľa Cambela (1954) prebiehalo po vytvorení hlavných minerálov kontaktnej aureoly. Granáty vytvárajú hypidiomorfné alebo xenomorfné porfyroblasty s veľkosťou 1 až 2 cm (Buday et al. 1962).

Z hľadiska tvaru tvoria granáty v Ca-skarnoch izolované, izometrické zrná aj kompaktné šošovkovité alebo pruhované zóny (Čajková, Šamajová 1960). Granáty sa vyvíjali počas účinkov kontaktnej metamorfózy vápencov (Cambel 1954). Typický zonálny až sektorový vývoj granátových zrastov je spojený s prejavmi opticky anomálnej anizotropie.

Granát podľa habitu patrí k dodekaedrickému typu, je dvojosový, opticky pozitívny, so slabým dvojlomom (Šímová, Šamajová 1979). Grosulárový poikiloblastický granát prejavuje nevýraznú chemickú zonálnosť s poklesom obsahu Fe a Ti od jadra porfyroblastu smerom k okraju. V granáte boli identifikované inklúzie diopsidu, kalcitu, kremeňa a titanitu (Kohút et al. 2008).

### Metodika

Štúdium priestorovej distribúcie titanitových inklúzií v granáte pomocou rtg. mikrotomografie prebiehalo podľa metodického schémy (obr. 3). V schéme je zobrazený postup mineralogického štúdia granátu od terénneho výskumu cez spektrum podporných identifikačných metód pre vytvorenie reálnej 3D vizualizácie a objemovej kvantifikácie titanitových inklúzií.

Z odoberatej vzorky Ca-skarnu bol vyseparovaný reprezentatívny granátový porfyroblast veľkosti 6 mm v 30 % kyseline chlorovodíkovej.

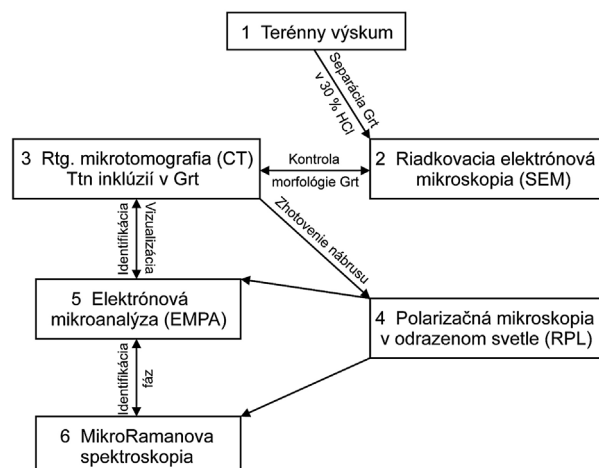
Následne uhlíkom naparené granátové zrno bolo podrobené morfológickému štúdiu pomocou riadkovacieho

elektrónového mikroskopu JEOL JXA 840A na Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave.

Na Ústave merania SAV v Bratislave bol granát priestorovo skenovaný na rtg. mikrotomografe Nanotom 180 (GE Phoenix). Prístroj je vybavený bodovým zdrojom rtg. žiarenia (transmisný volfrámový terčik) s nanofokusáciou, maximálnym urýchľovacím napätím 180 kV a výkonom 15 W. Detektor rtg. žiarenia je scintilačného typu (CsI) s maticovým fotodetektorom, má rozlíšenie 2300 x 2300 pixelov, pričom jeden pixel má rozmer 50 x 50  $\mu\text{m}$ . Technické parametre prístroja umožňujú dosiahnuť voxelové rozlíšenie na úrovni až 0.5  $\mu\text{m}$  pri 3D rekonštrukcii obrazu 1 mm veľkých objektov. Podmienky mikrotomografického merania granátu boli nasledovné: urýchľovacie napätie 150 kV, prúd 90 mA, akumulácia čas detektora 500 ms.

Mikrotomografické meranie prebiehalo podľa troch fáz:

1) fáza snímania a vytvorenie 1800 röntgenových 2D projekcií granátu v kužeľovom rtg. zväzku na plošný 2D detektor postupnou rotáciou granátu okolo svojej osi o 360°



Obr. 3 Šesť metodických krokov použitých pri štúdiu titanitových inklúzií v granáte. Schému vytvoril P. Ružička.

s definovaným krokom uhlového otáčania o  $0^{\circ}12'$ ;  
 2) fáza počítačovej rekonštrukcie 3D obrazu zo súboru nameraných 2D rtg. projekcií pomocou klastra ôsmich vysokovýkonných počítačov s využitím *rekonštrukčného softvéru* Datas|x 1;  
 3) fáza objemovej kvantifikácie distribúcie titanitových inklúzií v granáte pomocou *softvéru* VG StudioMAX 2.1 na počítačové spracovanie, 3D vizualizáciu a analýzu objemových voxelových dát.

Po mikrotomografickej analýze bol z granátu vyhotovený nábrus pre pozorovanie v polarizačnom mikroskope Leica DM2500P na Katedre mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK. Na základe mikroskopického pozorovania optických vlastností v odrazenom polarizovanom svetle boli v granáte vyznačené titanitové inklúzie pre identifikáciu pomocou elektrónového mikroanalýzátora a mikroRamanovej spektroskopie.

Chemické zloženie granátu a titanitu bolo identifikované pomocou elektrónového mikroanalýzátora Cameca SX100 na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Meranie bodových chemických analýz minerálov prebiehalo pri urýchľovacom napätí 15 kV a prúde 20 nA. Priemer elektrónového lúča bol 5  $\mu\text{m}$ . Chemické zloženie minerálov bolo merané WDS spektrometrami. Mikroštruktúrne znaky sme pozorovali v spätne rozptýlených elektrónoch (BSE - back scattered electron). Na meranie silikátov boli použité štandardy: Si, Ca - wollastonit, Na - albit, K - ortoklas, Mg - forsterit, Al -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe - fayalit, Mn - rodonit, Sr -  $\text{SrTiO}_3$ , Cr - Cr, V - V, Ni - Ni, Ti -  $\text{TiO}_2$ , F - LiF, Cl - NaCl, Ba, S - barit, Y -  $\text{YPO}_4$ , Th -  $\text{ThO}_2$ , U -  $\text{UO}_2$ , Pb -  $\text{PbCO}_3$ , La -  $\text{LaPO}_4$ , Ce -  $\text{CePO}_4$ , Pr -  $\text{PrPO}_4$ , Nd -  $\text{NdPO}_4$ , Sm -  $\text{SmPO}_4$ , Eu -  $\text{EuPO}_4$ , Gd -  $\text{GdPO}_4$ , Tb -  $\text{TbPO}_4$ , Dy -  $\text{DyPO}_4$ , Ho -  $\text{HoPO}_4$ , Er -  $\text{ErPO}_4$ , Tm -  $\text{TmPO}_4$ , Yb -  $\text{YbPO}_4$ , Lu -  $\text{LuPO}_4$ .

MikroRamanova spektroskopía bola použitá na potvrdenie prítomnosti titanitových inklúzií v granáte. Spektrá boli snímané pri izbovej teplote zariadením LabRAM-HR 800 (Horiba Jobin-Yvon). Súčasťou prístroja je optický mikroskop Olympus BX51 s detektorom Synapse a termoelektricky chladená CCD. Prístroj je vybavený konfokálnou štrbinou (1  $\mu\text{m}$  - 1.2 mm). Na snímanie vzoriek bol použitý excitačný laser 532 nm/300 mW (Nd-YAG) a spektrometer s difrakčnou mriežkou 600 /mm. Výsledné

spektrá sú priemerom niekoľkých po sebe nasledujúcich snímaní, ktoré boli získané na dosiahnutie vysokého pomeru signál/šum. Rozsah snímania granátu a titanitu: 50 - 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Na spracovanie spektier bol použitý softvér LabSpec5. Merania prebehli na Geologickom ústave SAV v Banskej Bystrici.

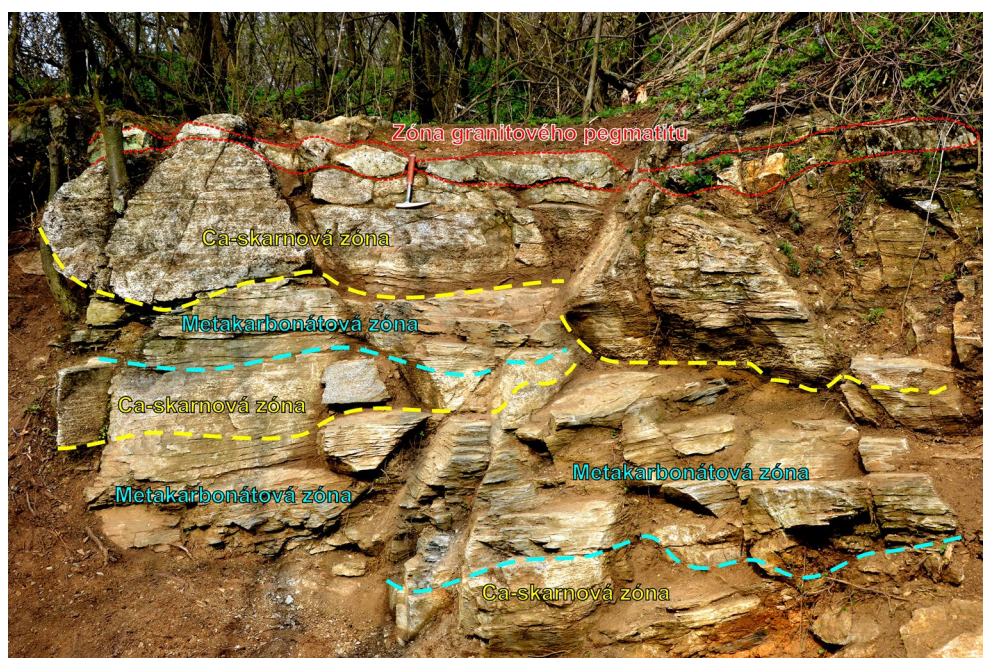
## Výsledky

Z lokality Dolinkovský vrch v oblasti Modra-Harmónia (obr. 4) bola odobratá vzorka Ca-skarnu s granátom. Vyseparované a uhlíkom pokovené reprezentatívne granátové zrno si z hľadiska morfológie zachováva typický rombododekaédrický kryštálový tvar (obr. 5).

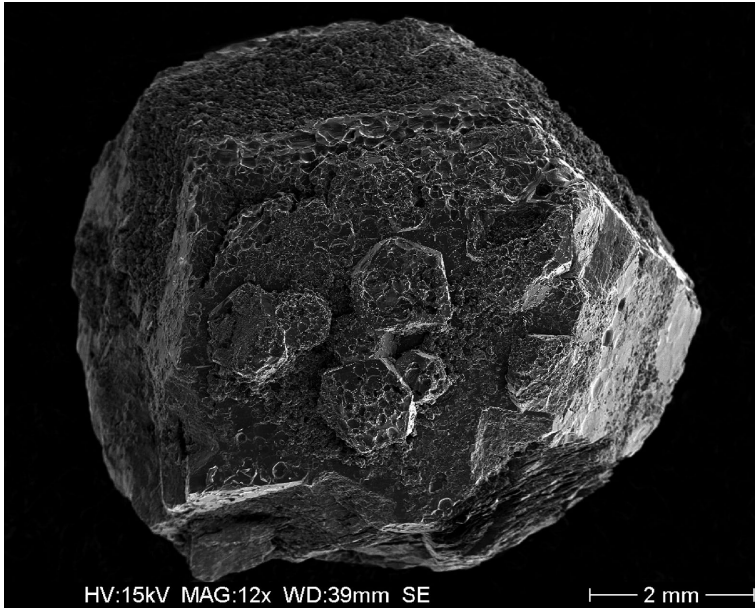
Grafickými výstupmi mikrotomografického merania granátu po 3D rekonštrukcii z 1800 projekcií sú 2D virtuálne rezy v rôzne zvolených rovinách (obr. 6a) a 3D vizualizácia granátového zrna (obr. 6b). Postup vizualizácie 3D distribúcie titanitových inklúzií vychádzal z rozdielnej absorpcie meracieho zväzku rtg. žiarenia medzi hostiteľským granátom a titanitovými inklúziami. Inklúzie prejavovali najvyššiu absorpciu, pretože v chemickom zložení obsahujú podiel titánu, ktorý má vyššie atómové číslo ako ostatné chemické prvky v granáte a tým aj vyššiu absorpciu. Na základe vyššej lokálnej absorpcie rtg. žiarenia v oblasti titanitových inklúzií bolo možné v 3D rekonštruovanom obraze vyextrahovať jednotlivé inklúzie s ich prirodzeným ohraničením. Výsledná 3D vizualizácia poskytla reálny distribučný obraz objemového zastúpenia titanitových inklúzií v granáte (obr. 7a, b).

Po 3D vizualizácii distribúcie titanitových inklúzií v granáte bola matematickými operáciami v rámci softvéru VG StudioMAX 2.1 vytvorená štatistika objemového zastúpenia jednotlivých inklúzií. Pre účely grafickej prezentácie objemovej distribúcie inklúzií v analyzovanom granáte bolo použité pseudofarebné rozlíšenie jednotlivých veľkostných skupín titanitových inklúzií zastúpených v granáte (obr. 8).

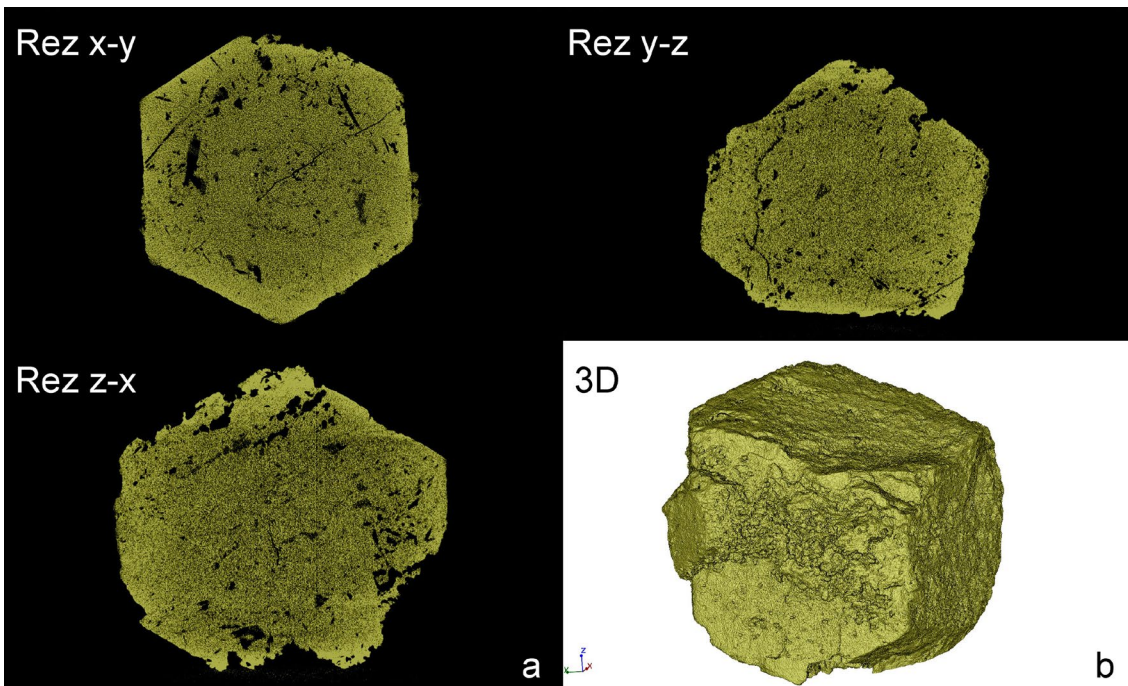
V granáte bolo identifikovaných 116 titanitových inklúzií s rôznym objemovým zastúpením (tab. 2). Na základe získaných voxelových údajov vyjadrujúcich objem každej titanitovej inklúzie zastúpenej v granáte bol vytvo-



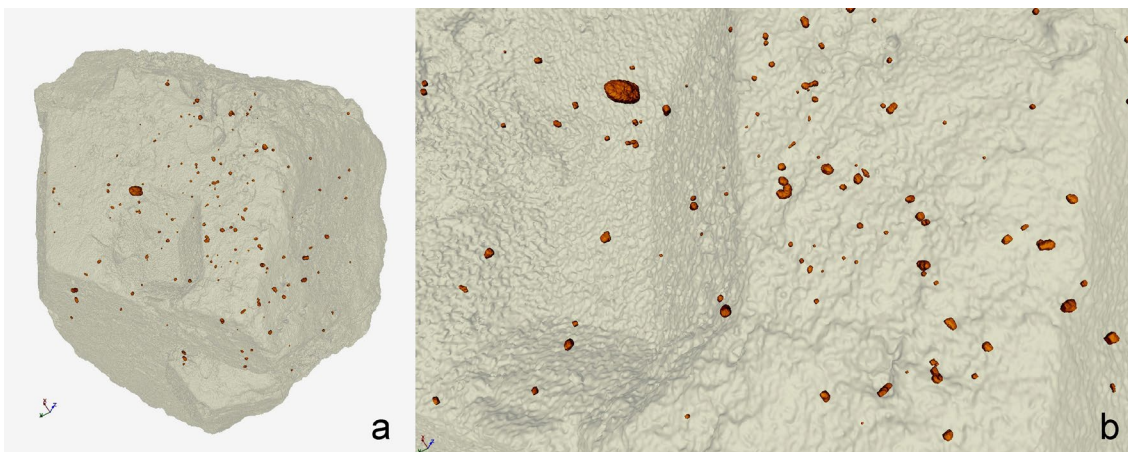
Obr. 4 Litologický profil skúmaného odkryvu na lokalite Modra-Harmónia. Foto P. Ružička, apríl 2013.



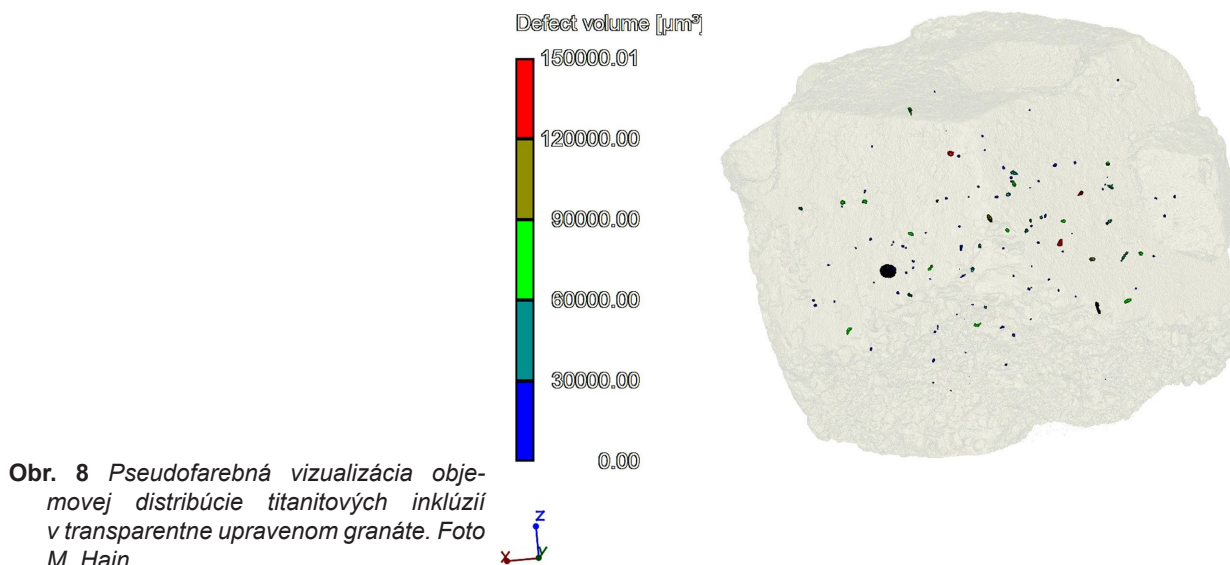
Obr. 5 Rombododekaéder granátu. Foto M. Čaplovičová.



Obr. 6 Výsledky nedeštruktívneho, mikrotomografického skenu granátu: a) 2D virtuálne rezy v troch kolmých rovinách; b) 3D vizualizácia. Foto M. Hain.



Obr. 7 Priestorová distribúcia titanitových inklúzií v granáte: a) celkový pohľad; b) farebne zvýraznený detail inklúzií v transparentne upravenom hostiteľskom granáte. Foto M. Hain.



**Obr. 8** Pseudofarebná vizualizácia objemovej distribúcie titanitových inklúzií v transparentne upravenom granáte. Foto M. Hain.

**Tabuľka 2** Objemová distribúcia titanitových inklúzií v granáte na základe softvérového výstupu z rtg. mikrotomografu Nanotom 180

Inklúzia Ttn	Objem ( $\mu\text{m}^3$ )	Inklúzia Ttn	Objem ( $\mu\text{m}^3$ )	Inklúzia Ttn	Objem ( $\mu\text{m}^3$ )	Inklúzia Ttn	Objem ( $\mu\text{m}^3$ )	Inklúzia Ttn	Objem ( $\mu\text{m}^3$ )	Inklúzia Ttn	Objem ( $\mu\text{m}^3$ )
1	1 850 633	40	26 217	79	9477	21	54 621	60	17 685	99	4698
2	154 170	41	24 624	80	9207	22	52 758	61	17 658	100	4671
3	140 751	42	23 976	81	9126	23	49 194	62	17 253	101	4428
4	132 489	43	23 814	82	8991	24	48 789	63	16 740	102	4077
5	129 789	44	22 950	83	8937	25	46 413	64	16 065	103	3780
6	100 953	45	22 329	84	8856	26	45 306	65	15 525	104	3753
7	99 036	46	22 194	85	8829	27	42 525	66	13 932	105	3726
8	89 046	47	21 816	86	8343	28	42 336	67	13 905	106	3348
9	87 777	48	21 600	87	8127	29	39 825	68	12 852	107	3213
10	85 401	49	21 033	88	7344	30	39 771	69	12 663	108	3051
11	84 754	50	20 304	89	7101	31	39 447	70	12 528	109	2916
12	82 593	51	19 062	90	7047	32	38 691	71	12 366	110	2835
13	80 352	52	18 981	91	6831	33	35 127	72	12 258	111	2376
14	70 416	53	18 711	92	6588	34	33 615	73	11 799	112	1242
15	69 579	54	18 414	93	5859	35	31 887	74	11 610	113	891
16	67 959	55	18 306	94	5616	36	29 889	75	11 124	114	594
17	65 556	56	18 225	95	5130	37	29 160	76	11 097	115	540
18	63 018	57	18 090	96	5076	38	27 000	77	10 287	116	378
19	59 184	58	18 009	97	4860	39	26 622	78	9720		
20	59 130	59	17 739	98	4806						

rený distribučný graf, v ktorom sú inklúzie kategorizované. Zo skupinového grafického rozdelenia (obr. 9) vyplýva, že najväčšie zastúpenie majú titanitové inklúzie s objemom v rozsahu od 10 000 do 50 000  $\mu\text{m}^3$ , ktoré reprezentuje 55 inklúzií z celkového počtu 116 inklúzií.

Informácie o plošnom rozsahu zastúpenia titanitových inklúzií v granáte poskytlo štúdium nábrusu v odrazenom polarizovanom svetle a následné stanovenie chemického zloženia pomocou elektrónovej mikroanalýzy a mikroRamanovej spektroskopie. Reprezentatívne mikrosondové analýzy granátu a titanitu sú uvedené v tabuľkách 3 a 4. Detail minerálnych inklúzií v granáte znázorňuje BSE obrázok 10. Granát má dominantne zastúpenú grosulárovú zložku s nižším podielom andraditovej zložky a minimálnou prímiesou ostatných zložiek (tab. 3; obr. 11). Lokál-

na chemická zonálnosť sa prejavuje nárastom podielu andraditovej zložky na úkor grosulárovej zložky. Titanit má mierne variabilné chemické zloženie, pričom je dominantne ovplyvňované substitúciou  $\text{REE}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})(\text{CaTi})_2$  (tab. 4).

Na potvrdenie prítomnosti titanitových inklúzií v granáte boli vytvorené Ramanove spektrá. Na obrázku 12 je uvedené spektrum grosuláru a na obrázku 13 spektrum titanitu.

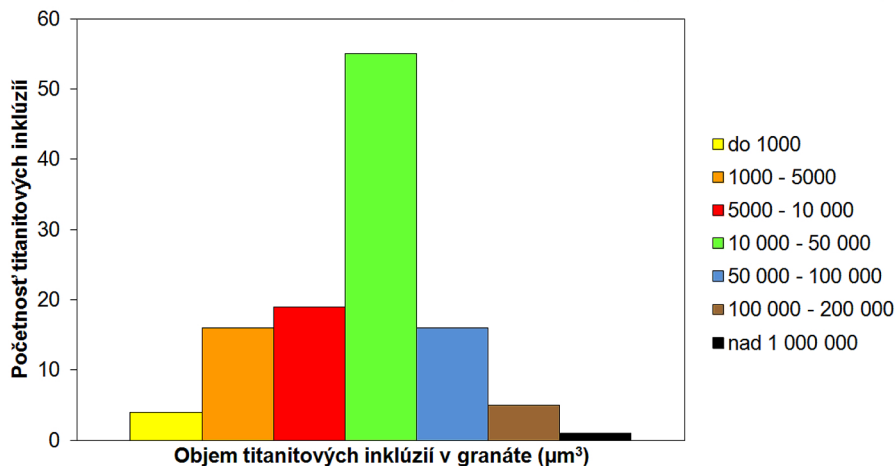
Z teórie grúp a faktorových analýz granátov vyplýva, že v prípade ideálnej symetrie s priestorovou grupou  $Ia\bar{3}d$  sa v Ramanovom spektre prejavuje 25 vibrácií:  $3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$  (Kroumova et al. 2003; Downs, Hall-Wallace 2003) z celkových 240 vibrácií. Z nich 14 patrí interným vibráciám  $\text{ZO}_4$  tetraédu ( $2A_{1g} + 5E_g + T_{2g}$ ), 4 rotáciám

**Tabuľka 3** Reprezentatívne mikrosondové analýzy granátu (hm. %)

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	38.90	38.78	38.68	38.82	38.67	38.54
TiO <sub>2</sub>	0.96	1.08	1.11	0.79	0.92	1.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.08	18.85	19.02	18.31	18.00	18.78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.10	4.15	4.52	5.14	5.52	4.44
FeO	1.14	1.19	0.63	1.43	1.46	1.01
MnO	0.21	0.17	0.20	0.15	0.12	0.24
MgO	0.30	0.33	0.31	0.30	0.30	0.33
CaO	35.51	35.44	35.66	35.10	35.02	35.44
Suma	100.20	99.99	100.13	100.04	100.01	100.15
Si <sup>4+</sup>	2.969	2.968	2.953	2.978	2.972	2.947
Al <sup>3+</sup>	0.031	0.032	0.047	0.022	0.028	0.053
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Ti <sup>4+</sup>	0.055	0.062	0.064	0.046	0.053	0.079
Al <sup>3+</sup>	1.685	1.667	1.664	1.633	1.603	1.639
Fe <sup>3+</sup>	0.236	0.239	0.260	0.297	0.319	0.256
Fe <sup>2+</sup>	0.024	0.031	0.012	0.023	0.024	0.025
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Fe <sup>2+</sup>	0.049	0.045	0.029	0.068	0.070	0.039
Mn <sup>2+</sup>	0.014	0.011	0.013	0.009	0.008	0.016
Mg <sup>2+</sup>	0.034	0.038	0.035	0.034	0.034	0.037
Ca <sup>2+</sup>	2.904	2.906	2.918	2.885	2.884	2.903
Σ	3.000	3.000	2.995	2.996	2.996	2.995
Prp	1.12	1.26	1.18	1.14	1.14	1.25
Sps	0.46	0.38	0.43	0.32	0.26	0.52
Alm	1.62	1.50	0.96	2.28	2.35	1.31
Adr	11.78	11.94	13.00	14.85	15.97	12.81
Uvt	0.00	0.00	0.01	0.05	0.07	0.04
Grs	85.03	84.92	84.42	81.37	80.22	84.08

**Tabuľka 4** Reprezentatívne mikrosondové analýzy titanitu (hm. %)

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	31.36	30.97	31.41	31.13	31.01	31.29
TiO <sub>2</sub>	34.45	34.93	33.50	34.80	34.76	34.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.27	3.10	3.78	3.03	2.93	3.48
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.20	0.19	0.14	0.16	0.12
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.10	0.27	0.15	0.16	0.31
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.12	0.12	0.10	0.09	0.06
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.17	0.18	0.13	0.14	0.03
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.02	0.10	0.09	0.05	0.09
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.08	0.05	0.03	0.09	0.07
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.15	0.02	0.17	0.00	0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	0.43	0.74	0.47	0.60	0.58
CaO	28.65	28.78	28.56	28.91	28.61	28.64
Suma	99.00	99.05	98.92	99.15	98.60	99.54
Si <sup>4+</sup>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ti <sup>4+</sup>	0.826	0.849	0.802	0.841	0.843	0.836
Al <sup>3+</sup>	0.123	0.118	0.142	0.115	0.111	0.131
Fe <sup>3+</sup>	0.011	0.010	0.018	0.011	0.015	0.014
Σ	0.960	0.977	0.962	0.967	0.969	0.981
Ce <sup>3+</sup>	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001
Pr <sup>3+</sup>	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.004
Eu <sup>3+</sup>	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Er <sup>3+</sup>	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000
Tm <sup>3+</sup>	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Yb <sup>3+</sup>	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
Lu <sup>3+</sup>	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.001
Ca <sup>2+</sup>	0.979	0.996	0.974	0.995	0.988	0.981
Σ	0.988	1.005	0.983	1.004	0.996	0.990

**Obr. 9** Distribučný graf vyjadrujúci početnosť zastúpenia titanitových inklúzií vo vzťahu k ich objemu.

(1A<sub>1g</sub> + 1E<sub>g</sub> + 2T<sub>2g</sub>), 4 translačným módom tetraédrov (1E<sub>g</sub> + 3T<sub>2g</sub>) a 3 zahŕňajú dvojmočný kation na pozícii X (1E<sub>g</sub> + 2T<sub>2g</sub>). Vibrácie oktaédricky koordinovaných Y kationov sú Raman-neaktívne.

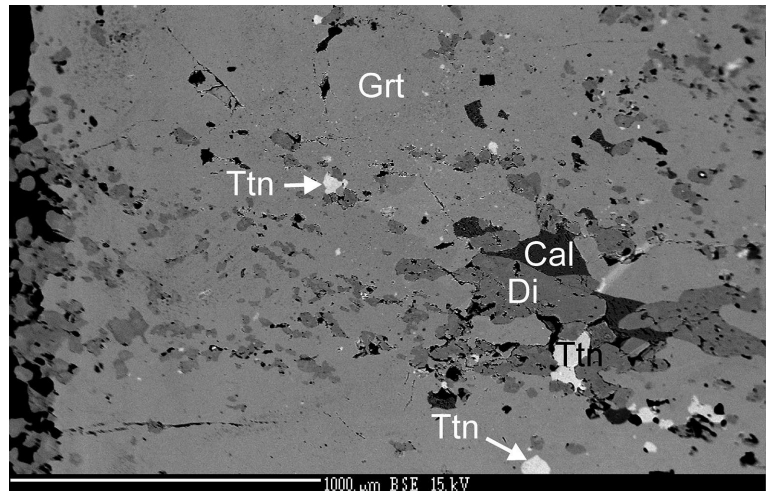
Spektrá granátu skúmanej vzorky potvrdzujú grosulárové zloženie na základe diagnostického maxima pri 626 cm<sup>-1</sup> (Pinet, Smith 1993). Pásky, ktoré sa prejavujú v oblasti do 400 cm<sup>-1</sup> je možné priradiť externým mriežkovým vibráciám. V tomto pásme sa prejavili translačné módy

dvojmočných kationov na pozícii X - T(X): maximá pri 179 cm<sup>-1</sup> a 245 cm<sup>-1</sup>, translačné módy SiO<sub>4</sub> tetraédrov - T (SiO<sub>4</sub>): ohyb pri 236 cm<sup>-1</sup>, maximá pri 276 cm<sup>-1</sup> 328 cm<sup>-1</sup> a rotácie SiO<sub>4</sub> tetraédrov - R(SiO<sub>4</sub>): 345 cm<sup>-1</sup> a 374 cm<sup>-1</sup>.

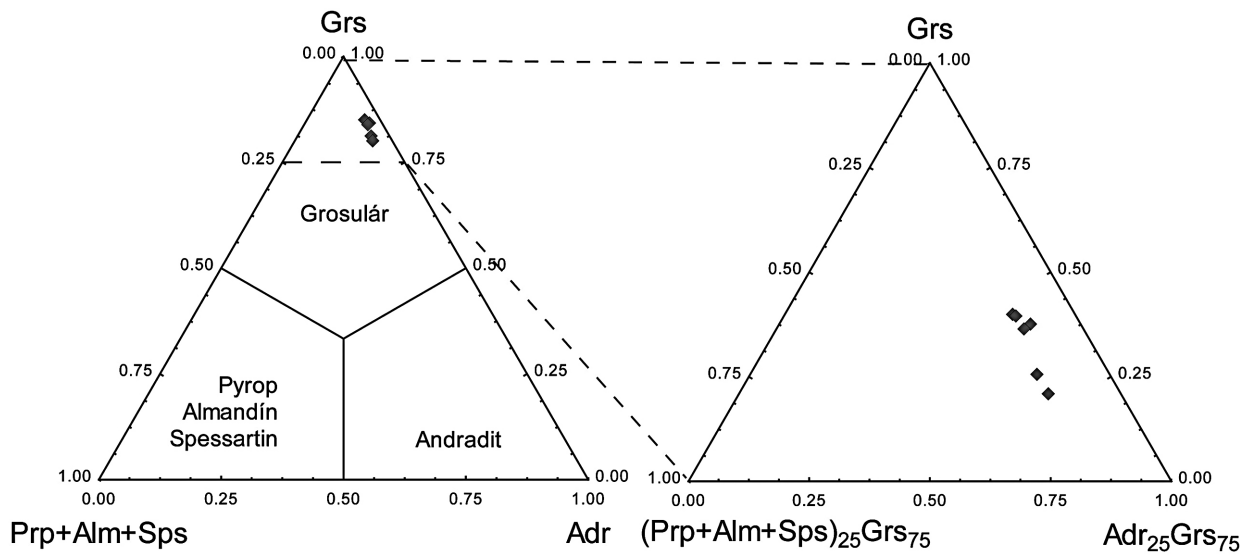
Interné vibrácie SiO<sub>4</sub> tetraédrov sa prejavili v pásme od 400 cm<sup>-1</sup>. Pásky pri 412 cm<sup>-1</sup> a 544 cm<sup>-1</sup> sú prejavom O-Si-O symetrických a antisymetrických deformačných vibrácií.

V spektre sú prítomné aj pásky poukazujúce na Al a Fe

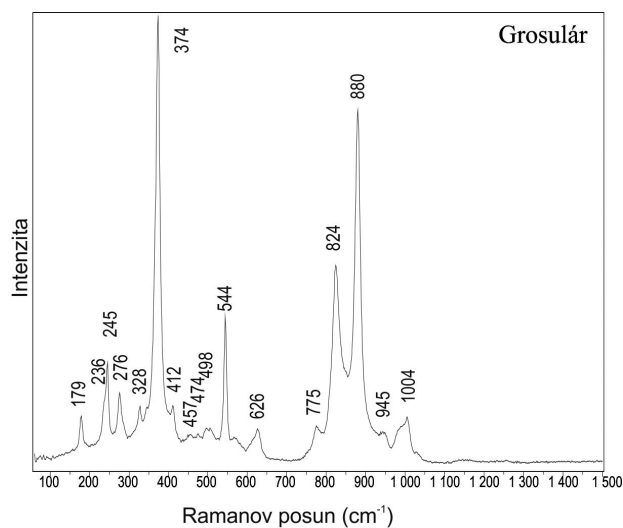




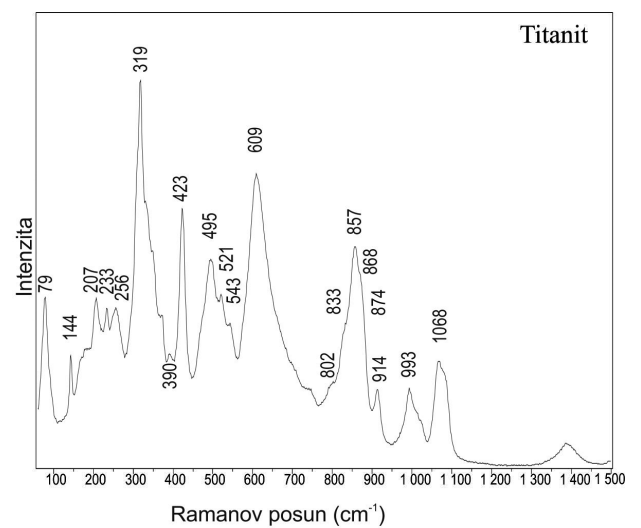
Obr. 10 BSE zobrazenie titanitu (Ttn) kalcitu (Cal) a diopsidu (Di) prítomných v granáte. Foto I. Holický.



Obr. 11 Klasifikačný diagram granátov s vynesnými analýzami (vpravo detail diagramu).



Obr. 12 Ramanove spektrum grosuláru v rozsahu 50 - 1500  $cm^{-1}$ .



Obr. 13 Ramanove spektrum titanitu v rozsahu 50 - 1500  $cm^{-1}$ .

v oktaédroch: 457 cm<sup>-1</sup> 474 cm<sup>-1</sup>, 498 cm<sup>-1</sup> a 626 cm<sup>-1</sup>.

Si-O valenčné vibračné módy sú prezentované pásmi pri 824 cm<sup>-1</sup>, 880 cm<sup>-1</sup>, 945 cm<sup>-1</sup> a 1004 cm<sup>-1</sup>. Prejav vibrácie pri 775 cm<sup>-1</sup> naznačuje substitúciu Ti v oktaédroch (Pinet, Smith 1993).

Maximálny počet Raman aktívnych vibrácií v spektre monoklinického titanitu (priestorová grupa: P2<sub>1</sub>/a) je 48 (24A<sub>g</sub>+24B<sub>g</sub>). Spektrum je charakteristické veľkým množstvom intenzívnych maxím. Pásky pri 423, 495, 521 a 543 cm<sup>-1</sup> sú prejavom O-Si-O antisymetrických deformačných vibrácií (Łodziński et al. 2005), pričom poloha maxima pri 495 cm<sup>-1</sup> je výrazne posunutá oproti publikovaným údajom (470 cm<sup>-1</sup>, Łodziński et al. 2005). Valenčná vibrácia Ti-O v [TiO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> oktaédri sa prejavila výrazným pásmom pri 609 cm<sup>-1</sup>. Spektrum v regióne od 802 cm<sup>-1</sup> do 915 cm<sup>-1</sup> obsahuje pásky, ktoré je možné priradiť symetrickým (802, 833, 857 cm<sup>-1</sup>) a antisymetrickým (868, 874 a 914 cm<sup>-1</sup>) valenčným vibračným módom Si-O.

## Diskusia

Publikácie zamerané na priestorovú vizualizáciu granátov a ich minerálnych inklúzií sú pomerne málo zastúpené, čo súvisí s tým, že v mineralogickom a petrologickom výskume sa metóda rtg. mikrotomografie začala využívať až koncom 20. storočia. Denison et al. (1997), Denison a Carlson (1997) sa zaoberali 3D kvantitatívnou analýzou granátických metamorfovaných hornín pomocou rtg. mikrotomografie. Zamerali sa na štatistické vyhodnotenie merania granátových porfyroblastov pre potreby grafického zobrazenia distribúcie kryštálových veľkostí pre objasnenie difúziu kontrolovanej nukleácie a rastového mechanizmu v metamorfnom režime.

Štúdie zamerané na 3D vizualizáciu granátov sa objavujú až po roku 2000. Príkladom je 3D kvantitatívna distribúcia porfyroblastov granátu a staurolitu v metapelitoch z Nového Mexika, kde rtg. mikrotomografia bola použitá na stanovenie miery pôsobenia difúzie počas nukleácie a rastu kryštálov (Ketcham, Carlson 2001). Farebné trojrozmerné rekonštrukcie porfyroblastov granátov a kyanitov publikoval Ketcham (2005).

Rotačné 3D zobrazenie geometrie inklúzií kremeňa a ilmenitu v granátových porfyroblastoch vo vzorke z juhovýchodného Vermontu metódou CT spracovali Bell, Bruce (2006) aj Huddleston-Holmes a Ketcham (2010). Na využitie kombinácie viacerých elektrónovo-optických metód spolu s rtg. mikrotomografiou poukázali Thiéry, Green (2012) na príklade 3D vizualizácie inklúzií ilmenitu v granátoch. K posledným prácam patrí priestorová vizualizácia inklúzií sillimanitu a kyanitu v granáte (Thiéry 2013).

Na Slovensku prvé 3D vizualizácie priestorovej distribúcie ilmenitových a granátových inklúzií v staurolite zo svoru z kryštalinika Malých Karpát publikovali Vojtko et al. (2011a, b). Aplikáciou rtg. mikrotomografie na zobrazenie priestorovej distribúcie minerálneho zloženia eklogitu z masívu Kreuzek (Východné Alpy) sa zaoberali Ružička et al. (2011a). Možnosti využitia 3D vizualizácie na porovnanie mikroštruktúrnych zmien slovenských mramorov vystavených pôsobeniu kryštalizácie solí aplikáciou rtg. mikrotomografie skúmali Ružička et al. (2011b, c). 3D vizualizáciu deštruktívneho účinku síranu sodného v mikroštruktúre mramoru z ostrova Thassos publikovali Ružička et al. (2012). Metódou rtg. mikrotomografie bol analyzovaný perovskit zo vzorky serpentinitu z Dobšinej (Putiš et al. 2011, 2012).

## Záver

Od uvedenia rtg. mikrotomografu Nanotom 180 do prevádzky na Ústave merania SAV koncom roku 2010 sa prístroj metodicky etabloval ako významná súčasť dopĺňajúca komplexný charakter základného a experimentálneho mineralogicko-petrologického výskumu na Slovensku. Okrem priestorovej distribúcie minerálov v horninách, príp. minerálnych inklúzií je možné rtg. mikrotomograf využiť aj pri štúdiu špecifických problémov spojených s kvantifikáciou veľkosti kryštálov, fosilií, litických klastov, pórov, mikroštruktúrnych nehomogenít a pod. Priestorové zobrazenie reálnej distribúcie a veľkosti zosnímaných fáz skúmanej horniny, resp. minerálu umožňuje nedeštruktívnym a zároveň efektívnym spôsobom poodhaliť priebeh zachovaných primárnych genetických procesov s následne pôsobiacimi alteračnými procesmi, ktoré zmenili pôvodný evolučný záznam vzorky.

Pomocou rtg. mikrotomografie bolo priestorovo zobrazených 116 titanitových inklúzií v granáte veľkosti 6 mm, pričom každá inklúzia má presne stanovený objem. Granátové zrno má kryštálový tvar rombického dodekaédra. V zložení granátu dominuje grosulárová zložka s nižším podielom andraditovej zložky. Nevýrazná chemická zonálnosť sa prejavuje nárastom podielu andraditovej zložky na úkor grosulárovej zložky. Substitúcia REE(Al, Fe<sup>3+</sup>) (CaTi)<sub>1</sub> len nevýrazne ovplyvňuje variabilitu chemického zloženia titanitu.

## PodĎakovanie

Vyslovujeme poďakovanie RNDr. Ivanovi Holickému, z oddelenia elektrónovej mikroanalýzy ŠGÚDŠ v Bratislave za vyhotovenie mikrosondových analýz a BSE obrázku. Za zhotovenie obrázku morfológie granátu pomocou SEM ďakujeme Ing. Márii Čaplovičovej, CSc., z Katedry ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave. Príspevok bol financovaný z grantov APVV LPP-0109-09, APVV-0081-10, APVV-0546-11, VEGA 1/0255/11 a VEGA 2/0126/13. Článok vznikol v spolupráci s Centrom excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme ITMS 26220120064 a Kompetenčného centra pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku ITMS 26240220073, ktoré sú spolufinancované zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Za vyleštenie vzorky erlánu ďakujeme konateľovi firmy Grandstone s.r.o., Ing. Romanovi Košťálovi. Zároveň vyjadrujeme poďakovanie recenzentom článku za podnetné pripomienky, ktoré prispeli k skvalitneniu rukopisu.

## Literatúra

- Bell T. H., Bruce M. D. (2006) The internal inclusion trail geometries preserved within a first phase of porphyroblast growth. *J. Struct. Geol.* 28, 2, 236-252.
- Buday T., Cambel B., Maheľ M. (eds.), Brestenská E., Kamenický J., Kullman E., Matějka A., Salaj J., Zaťko M. (1962) Vysvetlivky k prehľadnej geologickej mape ČSSR 1: 200 000 M-33-XXXV, M-33-XXXVI Wien -Bratislava. Vyd. Geofond, 248 s.
- Cambel B. (1954) Geologicko-petrografické problémy severovýchodnej časti kryštalinika Malých Karpát. *Geol. Práce, Zoš.* 36, 3-74.
- Cambel B. (1958) Príspevok ku geológii pezinsko-perneckého kryštalinika. *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol.*, 1, 137-260.

- Cambel B., Čorná O. (1974) Stratigrafiya kristallichesko-go osnovaniya massiva Malikh Karpat v cvete palinologicheskikh issledovaniy. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 25, 2, 241-255.
- Cambel B., Planderová E. (1985) Biostratigraphic evaluation of metasediments in the Malé Karpaty Mts. region. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 36, 6, 683-701.
- Cambel B., Korikovsky S. P., Miklós J., Boronikhin V. A. (1989) Calc-silicate hornfels (erlans and Ca-skarns) in the Malé Karpaty Mts. region. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 40, 3, 281-304.
- Čajková M., Šamajová E. (1960) Príspevok k topografickej mineralógii Malých Karpát. *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol.*, 4, 51-67.
- Denison C., Carlson W. D. (1997) Three-dimensional quantitative textural analysis of metamorphic rocks using high-resolution computed X-ray tomography: Part II. Application to natural samples. *J. metam. Geol.* 15, 45-57.
- Denison C., Carlson W. D., Ketcham R. A. (1997) Three-dimensional quantitative textural analysis of metamorphic rocks using high-resolution computed X-ray tomography: Part I. Methods and techniques. *J. metam. Geol.* 15, 29-44.
- Downs R. T., Hall-Wallace M. (2003) The American Mineralogist Crystal Structure Database. *Am. Mineral.* 88, 247-250.
- Gaweda A., Kohút M. (2007) Calc-silicate rocks from the Malé Karpaty Mts. & the Považský Inovec Mts., Western Carpathians, Slovakia: A comparative study. *Mineralogia Polonica, Spec. Papers* 31, 119-124.
- Huddleston-Holmes C. R., Ketcham R. A. (2010) An X-ray computed tomography study of inclusion trail orientations in multiple porphyroblasts from a single sample. *Tectonophysics* 480, 305-320.
- Ivan P., Méres Š., Putiš M., Kohút M. (2001) Early paleozoic metabasalts and metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): Evidence for rift basin and ancient oceanic crust. *Geol. Carpath.* 52, 2, 67-78.
- Ketcham R. A. (2005) Three-dimensional grain fabric measurements using high-resolution X-ray computed tomography. *J. Struct. Geol.* 27, 1217-1228.
- Ketcham R. A., Carlson W. D. (2001) Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences. *Computers & Geosciences* 27, 381-400.
- Kohút M., Plašienka D., Putiš M., Ivan P., Méres Š., Havrila M., Uher P., Michalík J. (2008) Structure of the „core mountains“ of western Slovakia (Malé Karpaty and Považský Inovec Mts.). In: Németh, Z., Plašienka, D. (eds.): *Proceedings and Excursion Guide of Slovec 08*, 159-202. ŠGÚDŠ, 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, 5, 345-350.
- Korikovsky S. P., Cambel B., Boronikhin V. A., Putiš M. (1985) Fazoviye rovnovesiya i geotermometriya metapelitovikh rogovikov vokrug Modranskovo granitno-massiva (Maliye Karpaty). *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 36, 1, Bratislava, 51-74.
- Kroumova E., Aroyo M. I., Perez-Mato J. M., Kirov A., Capillas C., Ivantchev S., Wondratschek H. (2003) Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies. *Phase Transitions* 76, 1-2, 155-170.
- Łodziński, M. Wrzaliak, R. Sitarz M. (2005) Micro-Raman spectroscopy studies of some accessory minerals from pegmatites of the Sowie Mts and Strzegom-Sobótka massif, Lower Silesia, Poland. *J. Molecular Struct.* 744-747, 3, 1017-1026.
- Maglay J., Pristaš J., Nagy A., Fordinál K., Elečko M., Havrila M., Buček S., Kováčik M., Hók J., Baráth I., Kubeš P., Kucharič L., Malík P., Klukanová A., Liščák P., Ondrášik M., Zuberec J., Baláz P., Čurlík J., Šefčík P. (2011) Vysvetlivky ku geologickej mape Podunajskej nížiny - Trnavskej pahorkatiny 1: 50 000. ŠGÚDŠ, Bratislava, 322 s.
- Maheľ M. (1986) Geologická stavba československých Karpát. Časť 1: Paleopalínske jednotky. *Veda, Bratislava*, 503 s.
- Ozdín D., Uher P. (2002) Slovenské názvy minerálov. ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-195.
- Pinet M., Smith D. C. (1993) La microspectrométrie Raman des grenats  $X_3Y_2Z_3O_{12}$ . I : La série calcique naturelle ouvarovite-grossulaire-andradite. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.*, 73, 21-40.
- Polák M. (ed.), Plašienka D., Kohút M., Putiš M., Bezák V., Filo I., Olšovský 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. ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Polák M. (ed.), Plašienka D., Kohút M., Putiš M., Bezák V., Maglay J., Olšovský M., Havrila M., Buček S., Elečko M., Fordinál K., Nagy A., Hraško L., Németh Z., Malík P., Liščák P., Madarás J., Slavkay M., Kubeš P., Kucharič L., Boorová D., Zlinská A., Siráňová Z., Žecová K. (2012) Vysvetlivky ku geologickej mape Malých Karpát 1: 50 000. ŠGÚDŠ, Bratislava, 287 s.
- Putiš M., Hrdlička M., Uher P. (2004) Litológia a granitoidný magmatizmus staršieho paleozoika Malých Karpát. *Miner. Slov.* 36, 3-4, 183-194.
- Putiš M., Ivan P., Kohút M., Spišiak J., Siman P., Radvanec M., Uher P., Sergeev S., Larionov A., Méres Š., Demko R., Ondrejka M. (2009) Meta-igneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bull. Soc. géol. Fr.* 180, 6, 461-471.
- Putiš M., Radvanec M., Hain M., Koller F., Koppa M., Snárska B. (2011) 3-D analýza perovskitu v mikrostavbe serpentinitu (lom Dobšiná) metódou rtg. mikrotomografie. In: Ondrejka, M., Šarínová, K. (eds.): *Termodynamické modelovanie petrologických procesov. Zborník z konferencie Petros*, 33-36. Univerzita Komenského, Bratislava.
- Putiš M., Koppa M., Snárska B., Koller F., Uher P. (2012) The blueschist-associated perovskite-andradite-bearing serpentinitized harzburgite from Dobšiná (the Meliata Unit), Slovakia. *J. Geosci.* 57, 221-240.
- Ružička P. (2010) Vápenato-silikátové rohovce z Malých Karpát. *Minerální suroviny / Surovce mineralne.* 12, 3, 26-27. Težební unie, Brno.

- Ružička P., Hain M., Michálek M., Dyda M. (2011a) Aplikácia rtg. mikrotomografie na zobrazenie priestorovej distribúcie minerálneho zloženia eklogitu z masívu Kreuzek (Východné Alpy). In: Hain M., Karovič K., Jerz J. (eds.): *Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT*, 41-43. Zborník z konferencie. Ústav merania SAV, Bratislava.
- Ružička P., Hain M., Durmeková T., Ševčík R. (2011b) 3D vizualizácia mikroštruktúrnych zmien slovenských mramorov vystavených pôsobeniu kryštalizácie soli aplikáciou rtg. mikrotomografie. In: Hain M., Karovič K., Jerz J. (eds.): *Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT*, 34-36. Zborník z konferencie. Ústav merania SAV, Bratislava.
- Ružička P., Durmeková T., Hain M. (2011c) Použitie rtg. mikrotomografie pri hodnotení mikroštruktúrnych zmien metakarbonátov južného veporika vystavených kryštalizácii soli. In: Ondrejka, M., Šarinová, K. (eds.): *Termodynamické modelovanie petrologických procesov*, 42-45. Zborník z konferencie Petros. Univerzita Komenského, Bratislava.
- Ružička P., Durmeková T., Hain M., Čaplovičová M., Bageľ Ľ., Bačík P., Putiš M. (2012) Vplyv kryštalizácie síranu sodného na intergranulárnu deštrukciu thassoského mramoru. *Acta Geol. Slov.* 4, 2, 155-169.
- Siiivola J., Schmid R. (2007) List of mineral abbreviations. In: *Metamorphic Rocks (Fettes D. & Desmons J., eds.)*. A Classification and Glossary of Terms, 93-110. Recommendations of the International Union of Geological Sciences. Cambridge University Press.
- Šimová M., Šamajová E. (1979) Prejavy kontaktnej metamorfózy v oblasti Dolinkovského vrchu v Malých Karpatoch. In: *Sympóziium o petrogenéze a geochemii geologických procesov*, 223-229. Veda, Bratislava.
- Thiéry V. (2013) External and internal features of garnet revealed by the multifocus imaging technique. *Micron* 44, 475-478.
- Thiéry V., Green D. I. (2012) The multifocus imaging technique in petrology. *Computers & Geosciences* 45, 131-138.
- Uher P., Ondrejka M. (2009) P-Al-Th-REE obohatený zirkón a fáza blízka cheralitu v apliticko-pegmatitovom granofýre na lokalite Dubová - Horné Trávniky pri Modre (Malé Karpaty, jz. Slovensko). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 17, 2, 81-86.
- Vojtko P., Broska I., Ševčík R., Hain M. (2011a) Distribúcia Fe-Ti oxidov v mineráloch a horninách: predbežné výsledky z počítačovej mikrotomografie. In: Hain M., Karovič K., Jerz J. (eds.): *Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT*, 37-40. Zborník z konferencie. Ústav merania SAV, Bratislava.
- Vojtko P., Broska I., Ševčík R. (2011b) Identifikácia rotácie staurolitu z metapelitov počítačovým mikrotomografom (Záhorská Bystrica, Malé Karpaty). *Miner. Slov.* 43, 3, 305-312.