

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.049>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Chemická zonálnosť Ti-andraditového granátu v Ca-skarne z oblasti Magnetový vrch pri Tisovci (Slovenská republika)

Chemical zoning of Ti-andradite garnet in Ca-skarn from the Magnet hill area near Tisovec (Slovak Republic)

PETER RUŽIČKA^{1)*}, PAVOL MYŠĽAN¹⁾, MARTIN ŠTEVKO^{2, 3)} A SERGIJ KURYLO⁴⁾¹⁾Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; *e-mail: peter.ruzicka@uniba.sk²⁾Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovenská republika³⁾Mineralogicko-petrologické oddelení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika⁴⁾Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, Slovenská republika

RUŽIČKA P, MYŠĽAN P, ŠTEVKO M, KURYLO S (2021) Chemická zonálnosť Ti-andraditového granátu v Ca-skarne z oblasti Magnetový vrch pri Tisovci (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 29(1): 49-58 ISSN 2570-7337

Abstract

Analyzed garnets from the Magnet hill area near Tisovec (Slovak Republic) are part of a Ca-skarn mineral association consisting of diopside, clinocllore and calcite. Compositionally they correspond to Ti-rich andradite ($\text{Adr}_{50.9-73.7}$) with minor grossular ($\text{Grs}_{3.8-44.5}$) and schorlomite ($\text{Sch}_{0.5-41.5}$) components. Garnets contain up to 13 wt. % TiO_2 and in all of them ${}^{\text{Y}}\text{Fe}^{3+}>{}^{\text{Y}}\text{Ti}$ ratio prevails. Both sector and oscillatory chemical zoning were observed, which is primarily caused by variable distribution of Ti contents within individual garnet crystals. The three principal zones were distinguished in BSE imaging. The brightest are Ti-enriched zones with Ti content ranging from 0.85 to 0.50 *apfu*. Titanium gradually decreases in transitional zone (0.17 - 0.40 *apfu*) and reaches the minimum values in the dark zones (0.01 - 0.13 *apfu*). In the Ti-enriched zones the content of Si^{4+} and Al^{3+} is decreased due to substitution of Ti^{4+} and Fe^{3+} and assumed hydrogarnet substitution ($\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow \text{O}_4\text{H}_4^{4-}$).

Key words: Ti-andradite, Ca-skarn, Magnet hill, Tisovec, Slovak Republic

Obdrženo 8. 12. 2020; přijato 3. 5. 2021

Úvod

Granáty vznikajúce metasomatickými účinkami kontaktnej metamorfózy často prejavujú rôzne formy zonálnosti, ktorá je spojená s distribúciou prvkov počas ich rastu. Prejavy zonálnosti v granátoch odrážajú variabilitu obsahov koncových a prechodných členov granátovej superskupiny v kontexte genetických procesov (Jamtveit et al. 1995; Ivanova et al. 1998; Agrosi et al. 2002; Grew et al. 2013; Zhai et al. 2014; Antao et al. 2015; Park et al. 2017).

Objektom nášho detailného mineralogického štúdia boli granáty s obsahom Ti, ktoré tvoria lokálne polohy v Ca-skarne v oblasti Magnetového vrchu pri Tisovci. Tieto granáty disponujú rôznymi prejavmi chemickej zonálnosti. Zamerali sme sa na výskum ich chemického zloženia s cieľom kvantifikácie distribúcie Ti v granátoch.

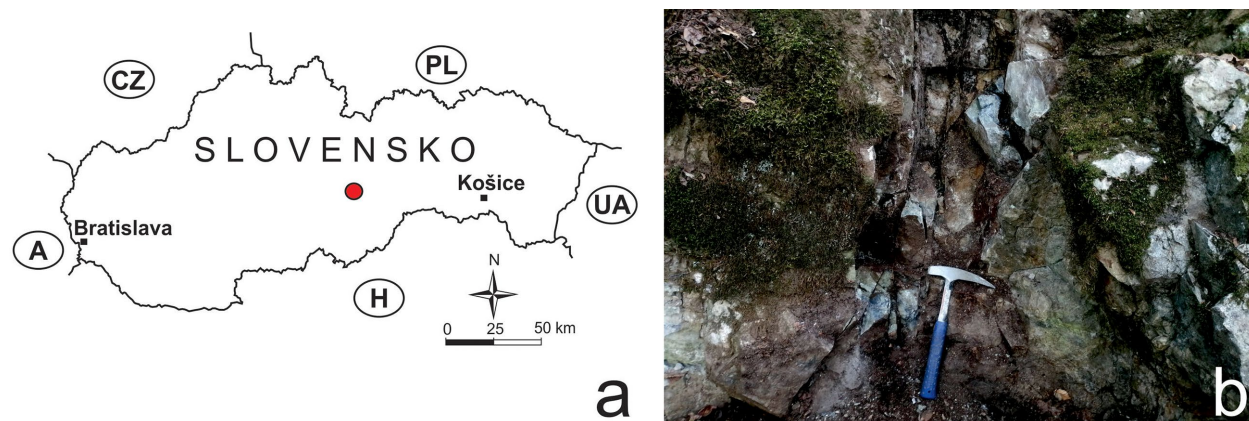
Lokalizácia a geologická charakteristika

Skúmané územie v oblasti kóty Magnet (964 m n. m.) je situované cca 5 km severozápadne od mesta Tisovec v okrese Rimavská Sobota (obr. 1a). Tvoria súčasť Slovenského rudohoria v rámci celku Veporské vrchy s podcelkom Fabova hoľa (Mazúr, Lukniš 1980). Štúdaná lokalita sa nachádza na sv. svahu kóty Pacherka (960 m n. m.). Vzorky Ca-skarnov, v ktorých sú zastúpené skú-

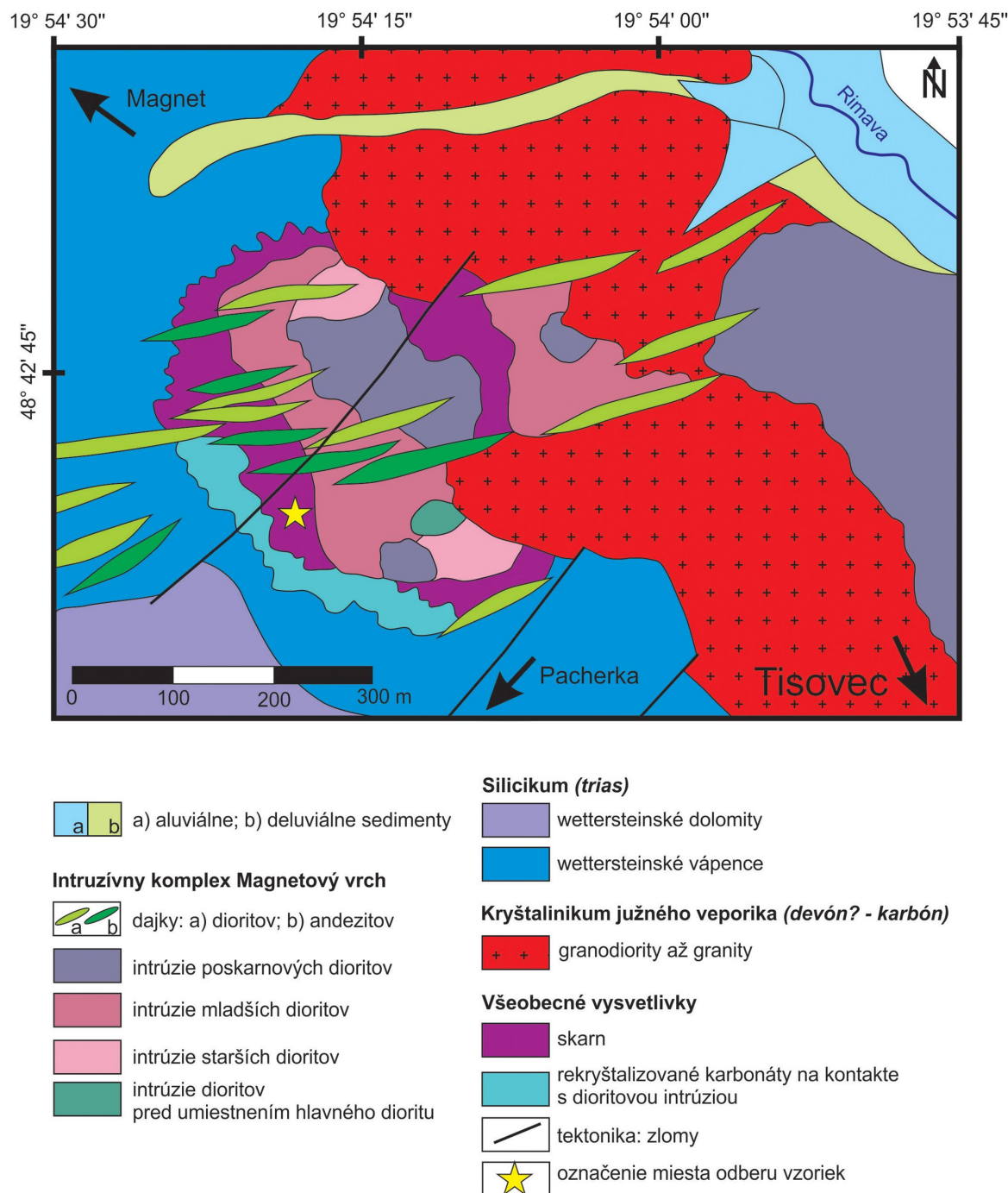
mané granáty, pochádzajú zo skalného odkryvu, ktorý vzhľadom na mieru zasutenia dosahuje rozmery cca 5 × 2 m (obr. 1b). GPS súradnice odkryvu sú 48°42'39.8"N a 19°54'08.3"E s nadmorskou výškou 747 m.

Prevažnú časť skúmaného územia tvoria paleozoické granodiority až granity kráľovoholskej zóny kryštalinika veporika a mezozoické karbonátové horniny Muránskeho krasu silicika modelované tektonickými a erozívno-denudačnými procesmi s vulkanickou aktivitou v neogéne (obr. 2). V kenozoiku prebiehal výzdvih veporika a peneplenie-zácia územia s denudáciou povrchovej stavby veporského stratovulkánu s výnimkou zvyškov výplne pôvodných paleodolín. Denudačným zrezom bol pravdepodobne obnažený subvulkanický intruzívny komplex Magnetový vrch (Konečný et al. 2011, 2015). Relikty neogénneho vulkanizmu boli identifikované počas geologického mapovania územia (Bacsó 1964; Klinec 1976; Vojtko 2000; Konečný et al. 2001, 2011, 2015). Intruzívny dioritový komplex Magnetový vrch centrálnej vulkanickej zóny datovaný K/Ar metódou má vek 12 ± 1.0 Ma (Konečný et al. 2011, 2015).

Prvýkrát prejavy kontaktných účinkov dioritovej magmy na okolité horniny v oblasti Magnetový vrch opísal Junghann (1912), čo neskôr potvrdili Adam et al. (1956). Miocénne diority a andezity v tektonicky oslabených zónach prerazením granitoidov veporika a prenikom cez



Obr. 1 Lokalizácia skúmaného územia: a) v mape SR; b) detail miesta odberu vzoriek. Foto P. Ružička 2020.



Obr. 2 Zjednodušená geologická mapa s detailom skúmanej lokality v mierke 1: 10 000 podľa Konečný et al. (2011, 2015).

muránsky príkrov silicika kontaktnými účinkami iniciovali vznik skarnov s lokálnymi prejavmi polymetalickej mineralizácie počas prebiehajúcej rekryštalizácie triasových karbonátov. Bacsó (1959, 1964, 1973) podrobne charakterizoval jednotlivé vývojové štádiá skarnovej mineralizácie v oblasti Magnetového vrchu.

Konečný et al. (2001, 2011, 2015) vyčlenili 7 intruzívnych vývojových fáz subvulkanického intruzívneho komplexu Magnetový vrch s predpokladom, že metasomatické procesy iniciujúce vznik skarnov sa uplatnili počas 1. intruzívnej fázy a naložené hydrotermálne premeny počas 2. intruzívnej fázy.

Metodika

Terénny odber bol zameraný na získanie reprezentatívnych vzoriek Ca-skarnov v rámci skúmanej lokality, ktoré boli mikroskopicky študované vo výbrusoch pomocou polarizačného mikroskopu Leica DM2500P na Katedre mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave.

Leštené výbrusy vzoriek, vákuovo naparené tenkou uhlíkovou vrstvou, boli analyzované na elektrónovom mikroanalýzátore JEOL JXA 8530F na Ústave vied o Zemi Slovenskej akadémie vied v Banskej Bystrici. Analyzovaných bolo 12 granátových zŕn pochádzajúcich z dvoch vzoriek Ca-skarnov (označenie TIS-1 a TIS-2) pri urýchľovacom napätí 15 kV a prúde 20 nA. Priemer elektrónového lúča sa prispôboval počas merania silikátov na 3 - 5 μm a pre kalcit 8 μm . Použila sa ZAF korekcia. Zonálnosť sa pozorovala v späťne rozptýlených elektrónoch (BSE). Na meranie fáz boli použité nasledovné štandardy: kremeň, ortoklas (Si, K - $K\alpha$), rutil (Ti - $K\alpha$), albit (Al, Na - $K\alpha$), hematit (Fe - $K\alpha$), rodonit (Mn - $K\alpha$), diopsid (Mg, Ca - $K\alpha$). Elektrónové mikroanalýzy boli prepočítané v zmysle platných klasifikácií pre granáty (Grew et al. 2013) a pyroxény (Morimoto et al. 1988). Pomer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bol vypočítaný z nábojovej bilancie.

Výsledky

Chemické zloženie a zonálnosť granátov

Skúmané granáty sa nepravidelne vyskytujú v masívnych, prevažne svetloželených Ca-skarnoch, ktoré obsahujú makroskopicky viditeľné nepravidelné čierne škvrnité polohy tvorené magnetitom s akcesoricky prítomným chalkopyritom. Granáty sú súčasťou minerálnej asociácie

zastúpenej klinopyroxénmi, chloritmi a kalcitom.

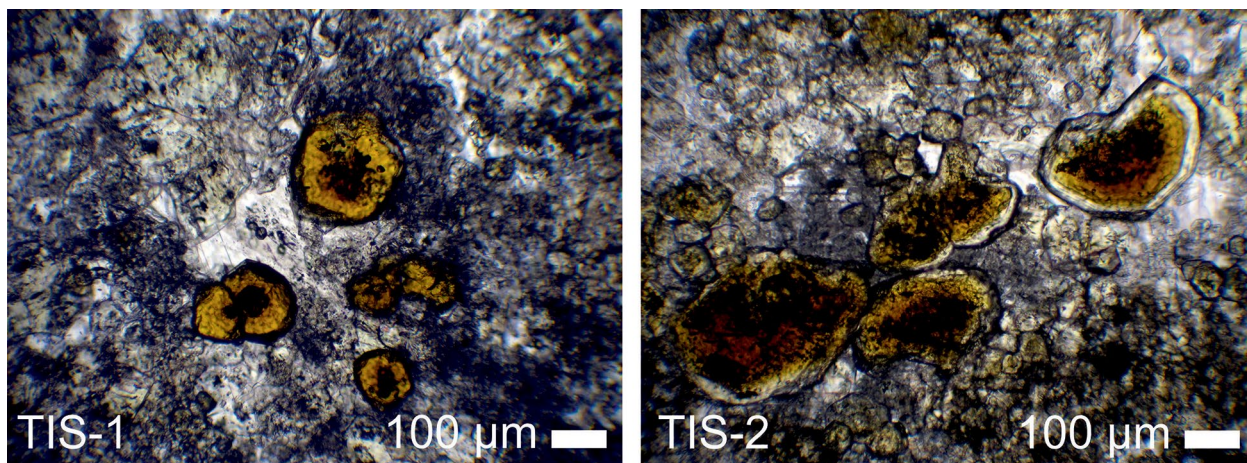
Ti-obohatené granáty majú hnedú farbu (obr. 3) a sú opticky izotropné. Tvoria individuálne idiomorfne obmedzené zrná s rozmermi do 0.5 mm. V kryštáloch granátov je v BSE zobrazení dobre pozorovateľná chemická zonálnosť s variabilným chemickým zložením. Vzhľadom na stavbu a charakter chemickej zonálnosti granátov sme robili bodové mikroanalýzy na zachytenie výrazných kompozičných rozdielov v jednotlivých zónach (BSE - svetlá, prechodná a tmavá) analyzovaných zŕn. Heterogénny charakter zonálnej stavby granátov sa prejavuje rôznou intenzitou a ohraničením kompozičného kontrastu jednotlivých zonálnych prechodov (obr. 4).

Svetlá zóna obsahuje najviac Ti (0.50 - 0.85 *apfu*) a Al (0.28 - 0.35 *apfu*), pri najnižšom obsahu Si (2.22 - 2.55 *apfu*). To má zásadný vplyv na zastúpenie koncových členov, čo sa prejavuje najvyšším podielom schorlomitovej zložky ($\text{Sch}_{24.2-41.5}$) voči prechodnej a tmavej zóne, za ktorou nasleduje podiel andraditovej zložky ($\text{Adr}_{53.3-70.9}$) a veľmi nízky podiel grosulárovej zložky ($\text{Grs}_{3.8-4.9}$). Najnižší podiel má spessartínová zložka ($\text{Sps}_{0.6-1.0}$) a nulové hodnoty dosahujú pyropová a almandínová zložka (tab. 1, 2; obr. 5).

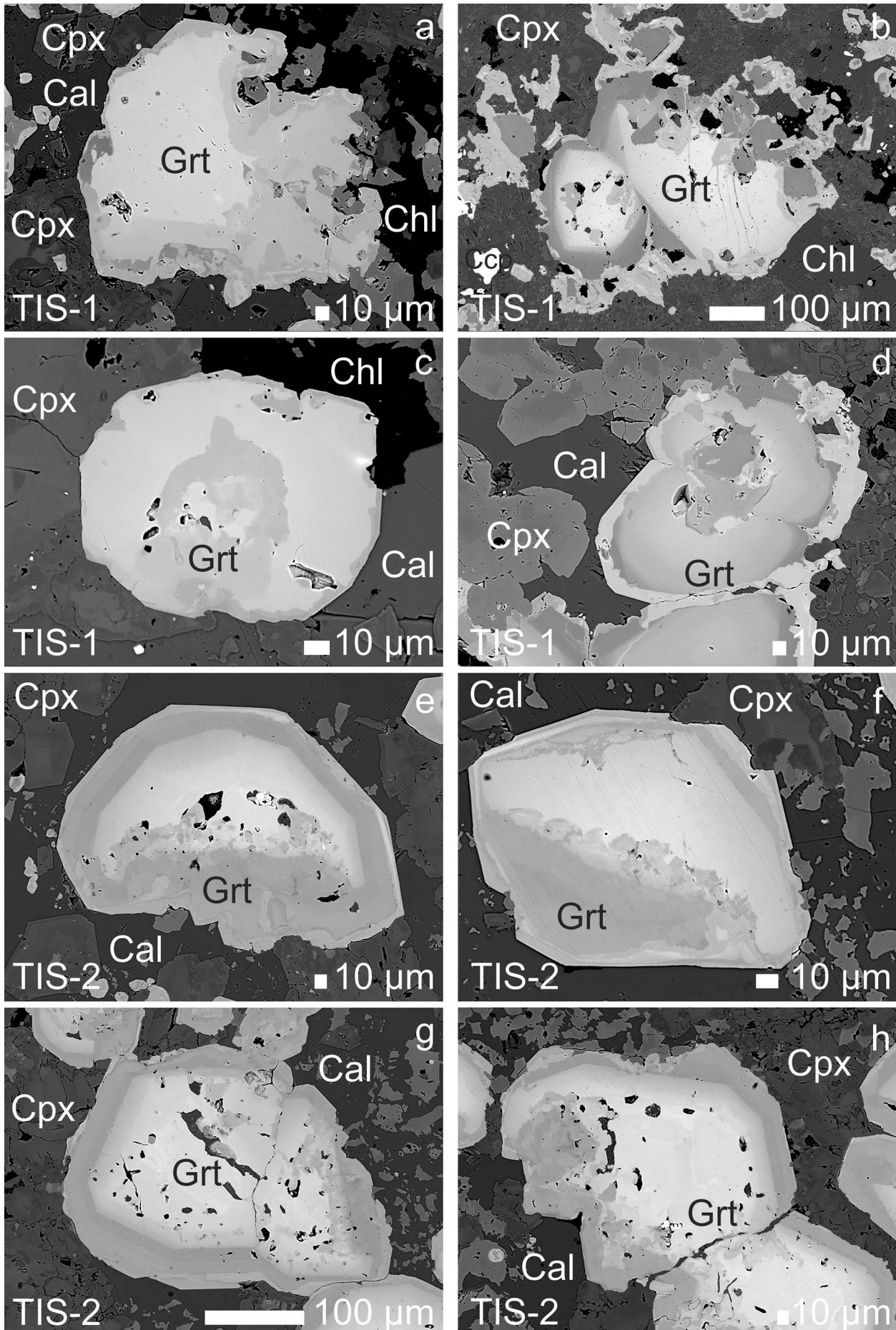
Prechodná zóna z hľadiska obsahov Ti (0.17-0.40 *apfu*), Al (0.14-0.36 *apfu*) a Si (2.64 - 2.86 *apfu*) dosahujú stredný interval nameraných hodnôt. Z hľadiska zastúpenia koncových členov klesá obsah schorlomitovej zložky ($\text{Sch}_{3.5-19.6}$) na úkor stúpania obsahu andraditovej zložky ($\text{Adr}_{54.6-73.7}$), ako aj nárastu grosulárovej zložky ($\text{Grs}_{6.6-35.9}$). Mierne sa zvýšilo zastúpenie pyropovej zložky ($\text{Prp}_{0.6-1.1}$). Almandínová a spessartínová zložka majú nulové hodnoty (tab. 1, 2; obr. 5).

Tmavá zóna obsahuje najmenej Ti (0.01 - 0.13 *apfu*) a Al (0.01 - 0.11 *apfu*) a najviac Si (2.89 - 2.99 *apfu*). Z hľadiska zastúpenia koncových členov je v tmavej zóne najnižší obsah schorlomitovej zložky ($\text{Sch}_{0.5-6.2}$), ktorý je kompenzovaný andraditovou zložkou ($\text{Adr}_{50.9-69.3}$) a najvyšším zastúpením grosulárovej zložky v rámci vyčlenených zón ($\text{Grs}_{28.4-44.5}$). Okolo hodnoty 1 mol. % osciluje pyropová ($\text{Prp}_{0.6-1.0}$) a spessartínová ($\text{Sps}_{0-0.9}$) zložka. Almandínová zložka je konštantne na nulových hodnotách (tab. 1, 2; obr. 5).

V Ti-obohatených granátoch klesá obsah Si^{4+} aj Al^{3+} pretože sa substituujú za Fe^{3+} a Ti^{4+} . Zmeny v chemickom zložení sa výrazne prejavujú v lineárnom priebehu substitučného trendu Ti^{4+} versus Si^{4+} (obr. 5c). V študova-



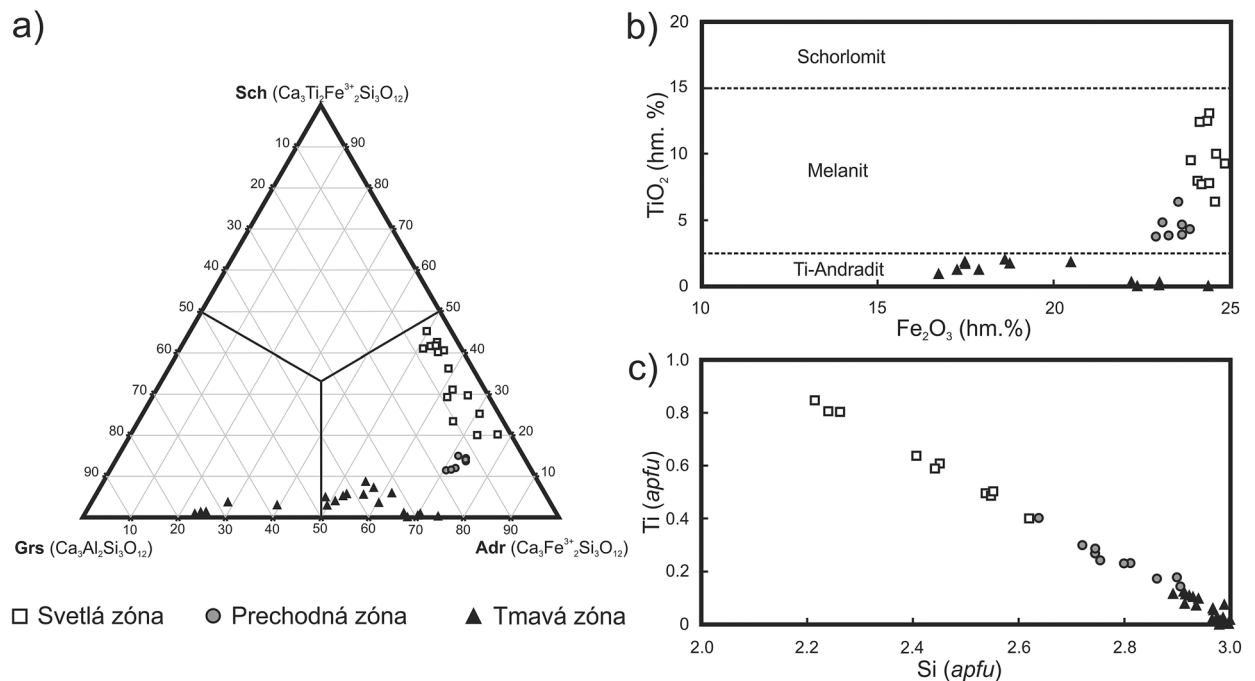
Obr. 3 Mikroskopické detaily Ti-andraditových granátov v Ca-skarne pri jednom nikole. Fotografie z polarizačného mikroskopu P. Ružička.



Obr. 4 Príklady zonálnosti granátov z Tisovca pozorované v režime BSE. Foto S. Kurylo. Význam použítých skratiek: Grt - granáty, Cpx - klinopyroxény, Chl - chlorit, Cal - kalcit, Ccp - chalkopyrit.

Tabuľka 1 Reprezentatívne mikrosondové analýzy granátov (hm. %) vzorky TIS-1 v Ca-skarnoch prepočítané na 12 kyslíkov a 8 katiónov (apfu) s vyjadrením zastúpenia koncových členov (mol. %).

Vzorka Granát v BSE	TIS-1											
	Svetlá zóna			Prechodná zóna						Tmavá zóna		
Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	26.14	28.12	29.89	28.61	31.21	33.77	33.81	32.46	35.24	36.13	36.22	36.26
TiO ₂	12.34	9.90	7.75	9.44	6.32	3.69	3.72	4.74	1.88	0.38	0.16	1.32
Al ₂ O ₃	2.82	3.10	3.39	3.26	3.92	4.82	4.92	4.74	6.99	5.99	5.46	9.67
Fe ₂ O ₃	24.17	24.64	24.44	23.90	23.55	22.93	23.29	23.11	20.49	22.20	22.98	17.25
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO	0	0	0.11	0.04	0.07	0	0.03	0.06	0.04	0.15	0.39	0
MgO	0.24	0.22	0.17	0.23	0.19	0.20	0.16	0.19	0.15	0.17	0.24	0.16
CaO	32.79	33.05	33.42	33.12	33.64	33.92	34.03	33.75	34.52	34.53	34.14	35.25
Suma	98.50	99.03	99.17	98.60	98.90	99.33	99.96	99.05	99.31	99.55	99.59	99.91
Si ⁴⁺	2.263	2.406	2.538	2.451	2.638	2.811	2.799	2.721	2.892	2.966	2.980	2.914
Al ³⁺	0.288	0.313	0.339	0.329	0.362	0.189	0.201	0.279	0.108	0.034	0.020	0.086
Fe ³⁺	0.449	0.281	0.123	0.220								
Suma Z	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al ³⁺					0.029	0.284	0.279	0.189	0.568	0.545	0.509	0.829
Ti ⁴⁺	0.804	0.637	0.495	0.608	0.402	0.231	0.232	0.299	0.116	0.023	0.010	0.080
Fe ³⁺	1.124	1.304	1.435	1.320	1.494	1.435	1.450	1.454	1.261	1.363	1.415	1.037
Fe ²⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn ²⁺	0.031	0.028	0.022	0.029	0.005	0	0.002	0.004	0.003	0.010	0.027	0
Mg ²⁺	0	0	0.008	0.003	0.024	0.025	0.020	0.024	0.018	0.021	0.029	0.019
Suma Y	1.959	1.970	1.960	1.960	1.954	1.975	1.982	1.969	1.965	1.963	1.991	1.965
Ca ²⁺	3.041	3.030	3.040	3.040	3.046	3.025	3.018	3.031	3.035	3.037	3.009	3.035
Suma X	3.041	3.030	3.040	3.040	3.046	3.025	3.018	3.031	3.035	3.037	3.009	3.035
Almandín	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyrop	0	0	0.26	0.10	0.78	0.82	0.66	0.78	0.59	0.68	0.95	0.62
Spessartín	1.01	0.92	0.72	0.94	0.16	0	0.07	0.13	0.10	0.33	0.88	0
Grosulár	4.85	3.88	4.72	4.82	6.57	17.25	16.28	13.13	31.72	31.23	28.43	44.52
Andradit	54.88	63.96	70.11	64.45	72.88	70.57	71.55	71.30	61.89	66.64	69.25	50.93
Schorlomit	39.26	31.25	24.19	29.69	19.61	11.36	11.45	14.66	5.69	1.12	0.49	3.93

**Obr. 5** Zobrazenie analyzovaných granátov z Tisovca: a) klasifikačný diagram podľa Grew et al. (2013); b) diagram TiO₂ versus Fe₂O₃ (hm. %) podľa Brod et al. (2003); c) diagram Ti versus Si (apfu). Poznámka: názov melanit sa používa na označenie variety Ti-obohateného andraditu.

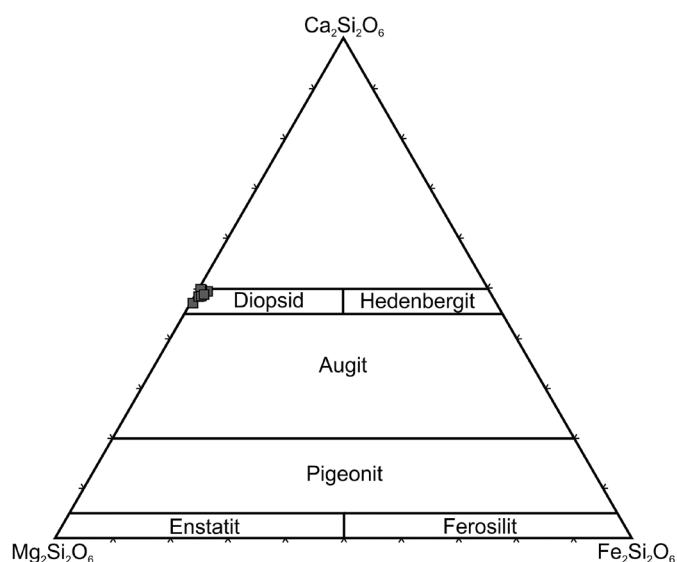
ných granátoch bola pozorovaná výrazná schorlomitová substitúcia ${}^Y\text{R}^{4+} + {}^Z\text{R}^{3+} \leftrightarrow {}^Z\text{Si} + {}^Y\text{R}^{3+}$, pričom platí že ${}^Y\text{R}^{4+} = \text{Ti}$; ${}^Y\text{R}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$; ${}^Z\text{R}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$. Deficit Si v kryštalo-grafickej pozícii Z naznačuje prítomnosť hydrogranátovej substitúcie $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$. Obsah F nebol analyzovaný, preto nie je možné stanoviť substitúciu $\text{F}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$ v hydroxylovej skupine $[(\text{OH}, \text{F})_4]^{4-}$.

Stručný opis minerálnej asociácie

Klinopyroxény majú zloženie diopsidu (obr. 6) s pomerne vyrovnaným pomerom zastúpenia wollastonitovej a enstatitovej zložky (tab. 3). Obsah Mg^{2+} sa pohybuje v intervale 0.87 - 0.92 *apfu* a obsah Fe^{3+} 0.05 - 0.09 *apfu*. Pomer $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ vyjadrený ako X_{Mg} sa pohybuje v intervale 0.90 - 0.94. Prítomnosť chloritov bola len lokálna

Tabuľka 2 Reprezentatívne mikrosondové analýzy granátov (hm. %) vzorky TIS-2 v Ca-skarnoch prepočítané na 12 kyslíkov a 8 katiónov (apfu) s vyjadrením zastúpenia koncových členov (mol. %).

Vzorka Granát v BSE	TIS-2											
	Svetlá zóna				Prechodná zóna				Tmavá zóna			
Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	25.56	30.10	25.88	28.62	32.95	32.94	35.22	33.36	36.73	36.05	35.67	36.48
TiO ₂	13.00	7.88	12.38	9.18	4.29	4.56	2.83	3.88	1.25	1.88	2.05	1.73
Al ₂ O ₃	2.75	3.53	3.03	3.13	4.64	4.59	8.15	5.11	8.08	9.05	8.05	9.08
Fe ₂ O ₃	24.44	24.10	24.37	24.87	23.88	23.66	18.32	23.65	17.87	17.47	18.61	17.47
FeO	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO	0	0	0	0	0.01	0	0	0.05	0	0.10	0.05	0.06
MgO	0.22	0.14	0.23	0.19	0.15	0.17	0.27	0.17	0.17	0.21	0.19	0.22
CaO	32.70	33.42	32.66	33.20	33.83	33.78	34.86	34.14	34.93	34.83	34.54	35.16
Suma	98.67	99.18	98.55	99.19	99.75	99.70	99.65	100.36	99.03	99.59	99.16	100.20
Si ⁴⁺	2.215	2.552	2.240	2.442	2.744	2.744	2.862	2.754	2.989	2.914	2.911	2.929
Al ³⁺	0.281	0.353	0.309	0.315	0.256	0.256	0.138	0.246	0.011	0.086	0.089	0.071
Fe ³⁺	0.505	0.095	0.451	0.243								
Suma Z	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al ³⁺					0.200	0.195	0.642	0.251	0.764	0.776	0.685	0.788
Ti ⁴⁺	0.847	0.503	0.806	0.589	0.269	0.286	0.173	0.241	0.077	0.114	0.126	0.104
Fe ³⁺	1.089	1.443	1.135	1.351	1.494	1.483	1.117	1.464	1.094	1.061	1.142	1.053
Fe ²⁺	0	0.001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn ²⁺	0.028	0.018	0.030	0.024	0.001	0	0	0.003	0	0.007	0.003	0.004
Mg ²⁺	0	0	0	0	0.019	0.021	0.033	0.021	0.021	0.025	0.023	0.026
Suma Y	1.964	1.964	1.971	1.965	1.981	1.985	1.965	1.981	1.955	1.983	1.980	1.976
Ca ²⁺	3.036	3.036	3.029	3.035	3.019	3.015	3.035	3.019	3.045	3.017	3.020	3.024
Suma X	3.036	3.036	3.029	3.035	3.019	3.015	3.035	3.019	3.045	3.017	3.020	3.024
Almandín	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyrop	0	0	0	0	0.63	0.69	1.08	0.69	0.68	0.82	0.76	0.85
Spessartín	0.91	0.59	0.98	0.78	0.03	0	0	0.10	0	0.23	0.10	0.13
Grosulár	4.31	3.83	3.84	4.09	12.32	11.91	35.85	15.17	42.03	41.14	36.70	42.19
Andradit	53.31	70.85	55.66	66.25	73.74	73.27	54.61	72.17	53.52	52.20	56.24	51.72
Schorlomit	41.47	24.70	39.52	28.88	13.28	14.13	8.46	11.88	3.77	5.61	6.20	5.11



Obr. 6 Zobrazenie analyzovaných klinopyroxénov z Tisovca v klasifikačnom diagrame podľa Morimoto et al. (1988).

a indikuje, že vznikali počas retrográdnej etapy metamorfózy. Z hľadiska chemického zloženia je zastúpený klinochlór s obsahom Mg^{2+} v intervale 4.67 - 4.81 *apfu* a maximálna hodnota X_{Mg} dosahuje 0.97 (tab. 4). Analyzované kalcity sú z hľadiska chemického zloženia homogénne a neobsahujú prímеси (tab. 5).

Diskusia

Kryštalochémii a zonálnosti Ti-obohatených andraditov sa venovali viacerí autori (napr. Armbruster et al. 1998; Agrosi et al. 2002; Antao et al. 2015). Vo všeobecnosti neexistuje jednotné pravidlo na klasifikáciu Ti-obohatených granátov. Klasifikácia podľa Grew et al. (2013) vychádza z komplexných výsledkov viacerých autorov, pričom schorlomit $Ca_3(Ti,Fe^{3+})_2(Si,Fe)_3O_{12}$ a morimotoit $Ca_3(Ti,Fe^{2+},Fe^{3+})_2(Si,Fe^{3+})_3O_{12}$ sa považujú za jediné dva platné členy granátovej superskupiny obohatenej o titán. Existencia týchto členov nespĺňa jednoznačný rozlišovací charakter a preto viacerí autori (Antao et al. 2015; Schingaro et al. 2016; Schmitt et al. 2019) naďalej používajú označenie Ti-andradit (var. melanit) na odlíšenie andraditu výrazne obohateného o Ti, ktorý nespadá do schorlomitového alebo morimotoitového klasifikačného poľa.

Podľa Deer et al. (2013) musí schorlomit spĺňať podmienku ${}^YTi > {}^YFe^{3+}$ (v oktaedrickej pozícii) čo je v približnej zhode s $TiO_2 > 15$ hm. %. Nami analyzované granáty dosahujú maximálne 13 hm. % TiO_2 a vo všetkých prevláda ${}^YFe^{3+} > {}^YTi$ preto ich klasifikujeme ako Ti-andradit, varieta melanit (tab. 1, 2; obr. 5b).

Maximálny obsah Ti (0.85 *apfu*) v analyzovaných granátoch zodpovedá granátom z vápenato-silikátových kontaktných rohovcov z Minnesoty, ktoré publikoval Labotka (1995). Ti-andradity bývajú prítomné aj v metaltramafických horninách. V rodingite z Japonska bol identifikovaný zvýšený obsah titánu v andraditoch, ktorý dosahoval hodnotu 0.65 *apfu* (Schmitt et al. 2019). Zo Slovenska v rámci serpentinizovaného harzburgitu v Dobšinej bol prítomný andradit s maximálnou hodnotou Ti 0.39 *apfu* (Putiš et al. 2012).

V poslednom období sa stále viac kladie dôraz na komplexné štúdium zonálnych granátov. Kompozičné variácie ovplyvňujúce charakter zonálnosti vznikajú počas špecifických kineticko-štruktúrnych podmienok rastu granátov v rámci pôsobenia hydrotermálnych a metasomatitických účinkov (Jamtveit et al. 1995; Ivanova et al. 1998; Zhai et al. 2014; Park et al. 2017; Ryan-Davis et al. 2019). Vplyv pôsobenia zdrojových hydrotermálnych

Tabuľka 3 Reprezentatívne mikrosondové analýzy klinopyroxénov v Ca-skarnoch z Tisovca (hm. %) prepočítané na 4 kationy (*apfu*) s vyjadrením zastúpenia koncových členov (mol. %).

Vzorka	TIS-1				TIS-2			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Analýza								
SiO ₂	52.41	51.49	52.31	52.15	51.56	52.03	53.63	52.23
TiO ₂	0	0.02	0.29	0.02	0.03	0.06	0.03	0.05
Al ₂ O ₃	1.21	1.70	2.37	0.89	0.81	1.29	1.17	0.85
Fe ₂ O ₃	2.54	3.58	1.64	2.31	3.62	2.03	2.07	2.85
FeO	1.02	0.22	0	0.62	0	0	0.34	0
MnO	0.43	0.35	0.37	0.97	0.90	0.38	0.40	0.96
MgO	15.86	15.87	17.06	15.73	15.56	16.78	17.02	16.08
CaO	25.64	25.52	25.84	25.55	25.84	25.86	25.81	25.53
Na ₂ O	0.02	0	0.01	0	0	0.05	0	0.04
K ₂ O	0	0.01	0.01	0	0.01	0	0	0
Suma	99.13	98.76	99.90	98.24	98.33	98.48	100.48	98.59
Si ⁴⁺	1.939	1.912	1.885	1.947	1.927	1.902	1.946	1.941
Al ³⁺	0.053	0.074	0.101	0.040	0.036	0.056	0.050	0.037
Fe ³⁺	0.008	0.014	0.014	0.013	0.037	0.042	0.004	0.022
Suma	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Ti ⁴⁺	0	0.001	0.008	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001
Fe ³⁺	0.063	0.087	0.065	0.051	0.068	0.056	0.052	0.059
Mg ²⁺	0.875	0.878	0.917	0.876	0.867	0.914	0.921	0.891
Fe ²⁺	0.032	0.007	0	0.019	0	0	0.010	0
Mn ²⁺	0.013	0.011	0	0.031	0.028	0.012	0.012	0.030
Suma	0.983	0.984	1.000	0.978	0.964	0.984	0.996	0.981
Mn ²⁺	0	0	0.001	0	0	0	0	0
Ca ²⁺	1.016	1.016	0.998	1.022	1.036	1.013	1.003	1.017
Na ⁺	0.001	0	0.001	0	0	0.004	0	0.003
K ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Suma	1.017	1.016	1.000	1.022	1.036	1.016	1.004	1.019
Wollastonit	49.75	49.27	46.98	50.50	51.79	49.43	49.01	50.63
Enstatit	45.18	45.96	47.60	44.95	44.92	47.16	47.29	45.98
Ferosilit	1.63	0.35	0	1.00	0	0	0.54	0
Kanoit	0.70	0.58	0.59	1.57	1.48	0.61	0.63	1.56
Ca-Tschermakit	2.74	3.81	4.43	1.94	1.78	2.72	2.48	1.77
Ti-Tschermakit	0	0.03	0.41	0.03	0.04	0.09	0.04	0.07
X_{Mg}	0.96	0.99	1.00	0.98	1.00	1.00	0.99	1.00

Tabuľka 4 Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy chloritov (hm. %) prepočítané na 14 kyslíkov (apfu). Symbol* vyjadruje dopočítanie H₂O pre OH⁻.

Vzorka	TIS-1		
	1	2	3
Analýza			
SiO ₂	31.76	31.13	31.64
TiO ₂	0.03	0.06	0.14
Al ₂ O ₃	19.78	19.87	19.78
FeO	2.22	1.56	2.16
MnO	0.08	0	0
MgO	33.83	34.67	33.86
CaO	0.21	0.11	0.22
Na ₂ O	0.03	0	0
K ₂ O	0.04	0	0.03
H ₂ O*	12.95	12.90	12.94
Suma	100.93	100.30	100.77
Si ⁴⁺	2.941	2.894	2.934
^{IV} Al ³⁺	1.059	1.106	1.066
Suma T	4.000	4.000	4.000
Ti ⁴⁺	0.002	0.004	0.010
^{VI} Al ³⁺	1.100	1.071	1.095
Fe ²⁺	0.172	0.121	0.167
Mn ²⁺	0.006	0	0
Mg ²⁺	4.671	4.805	4.680
Ca ²⁺	0.021	0.011	0.022
Na ⁺	0.005	0	0
K ⁺	0.005	0	0.004
Suma M	5.982	6.013	5.978
OH ⁻	8.000	8.000	8.000
Suma A	8.000	8.000	8.000
X _{Mg}	0.96	0.97	0.97

Tabuľka 5 Reprezentatívne mikrosondové analýzy kalcitu (hm. %) prepočítané na sumu kationov = 1 (apfu). Symbol * vyjadruje dopočítanie CO₂.

Vzorka	TIS-1			TIS-2		
	1	2	3	1	2	3
Analýza						
FeO	0.21	0.11	0.19	0.06	0.23	0.15
MnO	0.02	0	0.03	0.07	0.03	0.08
MgO	0.07	0	0.06	0.08	0.05	0.05
CaO	55.74	55.61	55.41	55.36	56.00	55.79
CO ₂ *	44.06	43.86	43.68	43.75	44.39	44.00
Suma	100.10	99.58	99.36	99.31	100.70	100.06
Fe ²⁺	0.003	0.002	0.003	0.001	0.003	0.002
Mn ²⁺	0	0	0	0.001	0	0.001
Mg ²⁺	0.002	0	0.001	0.002	0.001	0.001
Ca ²⁺	0.995	0.998	0.995	0.996	0.995	0.996
Suma	1.000	1.000	0.999	1.000	0.999	1.000
FeCO ₃	0.34	0.18	0.31	0.10	0.37	0.24
MnCO ₃	0.03	0	0.05	0.11	0.05	0.13
MgCO ₃	0.15	0	0.13	0.17	0.10	0.10
CaCO ₃	99.48	99.25	98.90	98.81	99.95	99.57
Suma	100.00	99.43	99.38	99.18	100.47	100.05

fluid na distribúciu prvkov a tvorbu zonálnosti minerálov sa preferuje pri vzniku skarnových ložísk (Meinert et al. 2005; Fei et al. 2019; Yu et al. 2020).

Andraditová (Adr_{50.9-73.7}), grosulárová (Grs_{3.8-44.5}) a schorlomitová (Sch_{0.5-41.5}) zložka granátov vo vzorkách TIS-1 a TIS-2 sa variabilne srieda v jednotlivých BSE kontrastných zónach. Zo slovenských lokalít máme niekoľko publikovaných príkladov granátov grosulárovo-andraditového zloženia zo skarnov na lokalite Trohanka pri Prakovciach (Faryad, Peterec 1987) a Vyhne - Klokoč (Koděra, Chovan 1994). V andezitovom kameňolome Maglovec (Vyšná Šebastová) bol opísaný výskyt xenolitov Ca-skarnu, ktoré obsahujú granát grosulárovo-andraditového zloženia (Marcinčáková, Košuth 2011). Ružička et al. (2019) identifikovali zonálne granáty v brekciovitých rekryštalizovaných vápencoch z lokality Magnetový vrch, ktoré obsahovali Grs₇₁₋₉₅ a Adr₅₋₂₈.

Šamajová (1966, 1972) v granátoch pochádzajúcich z tisoveckých skarnov pozorovala oscilačnú chemickú zonálnosť spolu s optickou anizotropiou, ktorú podľa nej spôsobuje prevaha grosulárovej zložky. Na druhej strane Bacsó (1973) tvrdí, že anomálna anizotropia granátov je spôsobená nižšou teplotou ich vzniku. Prejavy opticky anomálnej anizotropie v nami analyzovaných granátoch neboli pozorované.

Záver

Detailný výskum zonálnych granátov bol zameraný na identifikáciu rozdielov v ich chemickom zložení s cieľom objasniť substitučné vzťahy hlavných prvkov. V analyzovaných granátoch celkový heterogénny charakter zonálnej stavby súvisí s fluidným režimom metasomatických procesov, ktorý mal zásadný vplyv na transfer prvkov počas kontaktnej metamorfózy. V analyzovaných granátoch sa srieda zastúpenie andraditovej, grosulárovej a schorlomitovej zložky v jednotlivých zónach: 1. svetlá zóna (Adr_{53.3-70.9}Sch_{24.2-41.5}Grs_{3.8-4.9}); 2. prechodná zóna (Adr_{54.6-73.7}Grs_{6.6-35.9}Sch_{8.5-19.6}); 3. tmavá zóna (Adr_{50.9-69.3}Grs_{28.4-44.5}Sch_{0.5-6.2}).

Z hľadiska zonálnosti podľa zobrazenia v BSE režime svetlá zóna obsahuje maximálne hodnoty Ti v intervale 0.50 - 0.85 apfu, ktoré postupne klesajú v prechodnej zóne (0.17 - 0.40 apfu) až do minimálnych hodnôt v tmavej zóne (0.01 - 0.13 apfu). Bola potvrdená lineárna závislosť substitučného trendu medzi Si a Ti. Analyzované granáty sú súčasťou minerálnej asociácie Ca-skarnov, ktorú tvorí diopsid, klinochlór a kalcit.

Substitúcie hlavných prvkov v granátoch sú významným znakom pri genetických interpretáciách. Zmeny hydrotermálneho fluidného režimu súvisiaceho s pulzujúcim prínosom a regulovanou migráciou prvkov v rámci pôsobenia rôznej intenzity metasomatických účinkov kontaktnej metamorfózy sa odzrkadľujú v kompozičných zmenách, čo malo priamy dopad na heterogénnu tvorbu zonálnej stavby počas rastu granátov. Vytvorený bariérový efekt zonálnosti, pozorovaný v BSE režime ako kontrastné kompozičné rozhranie, je toho dôkazom. Pokračovanie rastu granátov je spojené so zmenou zloženia a tvorbou kontrastne odlišnej prechodnej zóny. Finálne štádium reprezentuje prevažne oscilačná zonálnosť kopírujúca línie kryštálovej symetrie s rôznou intenzitou zachovania na okrajoch granátových zrn. Zonálnosť granátov v Ca-skarnoch z oblasti Magnetový vrch pri Tisovci nám poskytuje informáciu o variabilne pôsobiacich podmienkach, ktoré prebiehali počas prográdnej etapy metasomatických účinkov kontaktnej metamorfózy.

PodĎakovanie

Vyslovujeme podĎakovanie recenzentom článku za podnetné pripomienky, ktoré prispeli k skvalitneniu rukopisu. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-19-0065 a grantom VEGA 1/0151/19.

Literatúra

- ADAM L, PTÁK J, ŠALÁT J (1956) Zpráva o geologickom mapovaní územia severozápadne od Tisovca vzhľadom na rudný výskyt na vrchu Magnetová. Geol Práce Zpr 9: 120-123
- AGROSI G, SCHINGARO E, PEDRAZZI G, SCANDALE E, SCORDARI F (2002) A crystal chemical insight into sector zoning of a titanian andradite ('melanite') crystal. Eur J Mineral 14: 785-794
- ANTAO SM, MOHIB S, ZAMAN M, MARR RA (2015) Ti-rich andradites: Chemistry, structure, multi-phases, optical anisotropy, and oscillatory zoning. Canad Mineral 53: 1, 133-158
- ARMBRUSTER T, BIRRER J, LIBOWITZKY E, BERAN A (1998) Crystal chemistry of Ti-bearing andradites. Eur J Mineral 10: 907-921
- BACSÓ Z (1959) Ložisko skarnového typu pri Tisovci (veporidy). Diplomová práca. MS, Geofond - archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 61 s
- BACSÓ Z (1964) Potriasové skarnové ložiská pri Tisovci. Geol Práce Zpr 31: 13-45
- BACSÓ Z (1973) Vznik potriasového skarnového ložiska pri Tisovci. Rigorózná práca. MS, Geofond - archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 115 s
- BROD JA, JUNQUEIRA-BROD TC, GASPAS JC, GIBSON SA, THOMPSON RN (2003) Ti-rich and Ti-poor garnet from the Tapira carbonatite complex, SE Brazil: fingerprinting fractional crystallization and liquid immiscibility. In 8th International Kimberlite Conference, Abstracts, 1-5
- DEER WA, HOWIE RA, ZUSSMAN J (2013) An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 498
- FARYAD SW, PETEREC D (1987) Manifestations of skarn mineralization in the eastern part of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. Geol Zbor Geol Carpath 38, 1: 111-128
- FEI X, ZHANG Z, CHENG Z, SANTOSH M (2019) Factors controlling the crystal morphology and chemistry of garnet in skarn deposits: A case study from the Cuihongshan polymetallic deposit, Lesser Xing'an Range, NE China. Am Mineral 104: 1455-1468
- GREW ES, LOCOCK AJ, MILLS SJ, GALUSKINA IO, GALUSKIN EV, HÄLENIUS U (2013) Nomenclature of the garnet supergroup. Am Miner 98: 785-811
- IVANOVA TI, SHTUKENBERG AG, PUNIN YO, FRANK-KAMENETSKAYA OV, SOKOLOV PB (1998) On the complex zonation in grandite garnets and implications. Mineral Mag 62: 6, 857-868
- JAMTVEIT B, RAGNARSÐOTTIR KV, WOOD BJ (1995) On the origin of zoned grossular-andradite garnets in hydrothermal systems. Eur J Miner 7: 1339-1410
- JUNGHANN H (1912) Das Eruptivgebiet von Tiszolcz (Comitat Gómör, Ungarn). N Jb Miner Beil Bd 33, Bonn
- KLÍNEC A (1976) Geologická mapa Slovenského rudohoria (stred) a Nizkych Tatier (východ) 1: 50 000. ŠGÚDŠ, Bratislava
- KODĚRA P, CHOVAN M (1994) Mineralogickoparagenetické pomery skarnového ložiska Vyhne - Klokoč. Miner Slov 26: 1, 38-49
- KONEČNÝ V, LEXA J, ŠIMON L, DUBLAN L (2001) Neogénny vulkanizmus stredného Slovenska. Miner Slov 33: 3, 159-178
- KONEČNÝ P, KONEČNÝ V, KUBEŠ P (2011) Paleovulkanická rekonštrukcia veporského stratovulkánu. Čiastková správa k záverečnej správe geologickej úlohy: Aktualizácia geologickej stavby problémových území Slovenska v mierke 1:50 000. MS, Geofond - archív ŠGÚDŠ, Bratislava: 235 s
- KONEČNÝ V, KONEČNÝ P, KUBEŠ P, PĚCSKAY Z (2015) Paleovolcanic reconstruction of the Neogene Vepor stratonovolcano (Central Slovakia), part I. Miner Slov 47, 1: 1-76
- LABOTKA TC (1995) Evidence for immiscibility in Ti-rich garnet in a calc-silicate hornfels from northeastern Minnesota. Am Mineral 80: 1026-1030
- MARCINČÁKOVÁ Z, KOŠUTH M (2011) Characteristics of xenoliths in the East Slovakian Neogene Volcanites. Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" din Iasi Seria Geologie 57: 1, 17-27
- MAZÚR E, LUKNIŠ M (1980) Geomorfologické jednotky (mapa 1: 500 000). Mazúr E, Jakál J (eds) Atlas SSR. SAV a Slov. úrad geod. a kart., Bratislava: 54-55
- MEINERT LD, DIPPLE GM, NICOLESCU S (2005) World skarn deposits. In: HEDENQUIST JW, THOMPSON JFH, GOLDFARB RJ, RICHARDS JP (eds.) Economic geology 100th Anniversary Volume 1905-2005. Elsevier Science BV, Amsterdam, 299-336
- MORIMOTO N, FABRIES J, FERGUSON AK, GINZBURG IV, ROSS M, SEIFERT FA, ZUSSMAN J (1988) Nomenclature of pyroxenes. Am Mineral 73: 1123-1133
- PARK C, CHOI W, KIM H, PARK M-H, KANG I-M, LEE H-S, SONG Y (2017) Oscillatory zoning in skarn garnet: implication for tungsten ore exploration. Ore Geol Rev 89: 1006-1018
- PUTIŠ M, KOPPA M, SNÁRSKA B, KOLLER F, UHER P (2012) The blueschist-associated perovskite-andradite-bearing serpentized harzburgite from Dobšiná (the Meliata Unit), Slovakia. J Geosci 57: 4, 221-240
- RUŽIČKA P, BAČÍK P, MIKUŠ T, MILOVSKÁ S (2019) Grosulár a vesuvianit v brekciovitých rekryštalizovaných vápencoch z lokality Magnetový vrch pri Tisovci (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 27(1): 72-81
- RYAN-DAVIS J, LACKEY JS, GEVEDON M, BARNES JD, LEE C-TA, KITAJIMA K, VALLEY JW (2019) Andradite skarn garnet records of exceptionally low $\delta^{18}\text{O}$ values within an Early Cretaceous hydrothermal system, Sierra Nevada, CA. Contrib Mineral Petrol 174: 68, 1-19
- SCHINGARO E, LACALAMITA M, MESTO E, VENTRUTI G, PEDRAZZI G, OTTOLINI L, SCORDARI F (2016) Crystal chemistry and light elements analysis of Ti-rich garnets. Am Mineral 101: 371-384
- SCHMITT AC, TOKUDA M, YOSHIASA A, NISHIYAMA T (2019) Titanian andradite in the Nomo rodingite: Chemistry, crystallography, and reaction relations. J Mineral Petrol Sci 114: 111-121
- ŠAMAJOVÁ E (1966) Granate der kontakt-metasomatischen Lagerstätte bei Tisovec. Geol Sbor Geol Carpath 17: 2, 223-235
- ŠAMAJOVÁ E (1972) Anisotrope Granate aus der Skarn-Lagerstätte bei Tisovec. Acta geol geogr Univ Comen Geol 22: 187-197

- VOJTKO R (2000) Are there tectonic units derived from the Meliata-Hallstatt trough incorporated into the tectonic structure of the Tisovec karst? (Muráň karstic plateau, Slovakia). *Slovak Geol Mag* 6, 4: 335-346
- YU F, SHU Q, NIU X, XING K, LI L, LENTZ DR, ZENG Q, YANG W (2020) Composition of garnet from the Xianghualing skarn Sn deposit, south China: its petrogenetic significance and exploration potential. *Minerals* 10, 456: 1-17
- ZHAI DG, LIU J J, ZHANG HY, WANG JP, SU L, YANG XA, WU SH (2014) Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe-Zn skarn deposit, northern China: In situ LA-ICP-MS evidence. *Lithos* 190-191: 279-291