

Monticellit, clintonit a hydroxylellestadit-fluorellestadit: vzácne skarnové minerály na Cu-Au porfýrovo-skarnovom ložisku Vysoká – Zlatno (štiavnický stratovulkán)

PETER KODĚRA¹, PAVEL UHER¹, DANIEL OZDÍN², VIERA KOLLÁROVÁ³ a JAROSLAV LEXA⁴

¹Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava;
koder@fns.uniba.sk

²Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

³Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

⁴Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, P. O. Box 106, 840 05 Bratislava

Monticellite, clintonite and hydroxylellestadite to fluorellestadite: Rare skarn minerals of the Vysoká – Zlatno Cu-Au porphyry-skarn deposit (Štiavnica stratovolcano, Slovakia)

Monticellite, clintonite and hydroxylellestadite to fluorellestadite were identified by detailed EMPA study of Ca-Mg skarn in contact with Miocene granodiorite intrusion at the Vysoká – Zlatno Cu-Au porphyry-skarn deposit near Banská Štiavnica, Central Slovakia. Monticellite together with spinel and grossular-andradite garnet represent a product of peak conditions of contact thermal metamorphic event, whereas clintonite originated during subsequent high-temperature retrograde phase. Formation of hydroxylellestadite to fluorellestadite is connected with later lower-temperature retrograde phase together with the origin of anhydrite and calcite.

Key words: monticellite, clintonite, hydroxylellestadite, fluorellestadite, Ca-Mg skarn, Cu-Au porphyry deposit, Štiavnica stratovolcano, Vysoká, Zlatno, Slovak Republic

Úvod

Porfýrovo-skarnová mineralizácia na kontakte miočennej intrúzie granodioritového porfýru a mezozoických karbonátov na lokalite Vysoká – Zlatno v Štiavnických vrchoch sa zistila na základe vrtného prieskumu (Rozložník a Zábranský, 1971). Následne v rámci rozsiahleho geologického prieskumu bolo definované ložisko Cu-Au rúd porfýrového typu (Burian a Smolka, 1982) s parametrami 66 mil. t rudy pri kovnatosti 0,34 % Cu alebo 18 mil. t rudy pri kovnatosti 0,6 % Cu (Burian et al., 1980). Mineralógiu skarnov na lokalite Vysoká – Zlatno podrobne spracovali Zábranský (1976), Marsina et al. (1993) a Kúšik (1992), novšie analytické štúdium z dostupného archivovaného vrtného materiálu uskutočnil Lexa et al. (2005).

V rámci nedávno realizovaného detailného mineralogického a metalogenetického výskumu porfýrovo-skarnovej mineralizácie na lokalite Vysoká – Zlatno boli identifikované aj vzácnejšie skarnové minerály, ktoré z územia Slovenska, resp. Západných Karpát doteraz neboli známe – monticellit, clintonit, hydroxylellestadit a fluorellestadit. V našom príspevku podávame základnú charakteristiku týchto minerálov a vyjadrujeme sa k ich postaveniu v skarnizačných procesoch na ložisku.

Geologická stavba porfýrovo-skarnového ložiska Vysoká – Zlatno

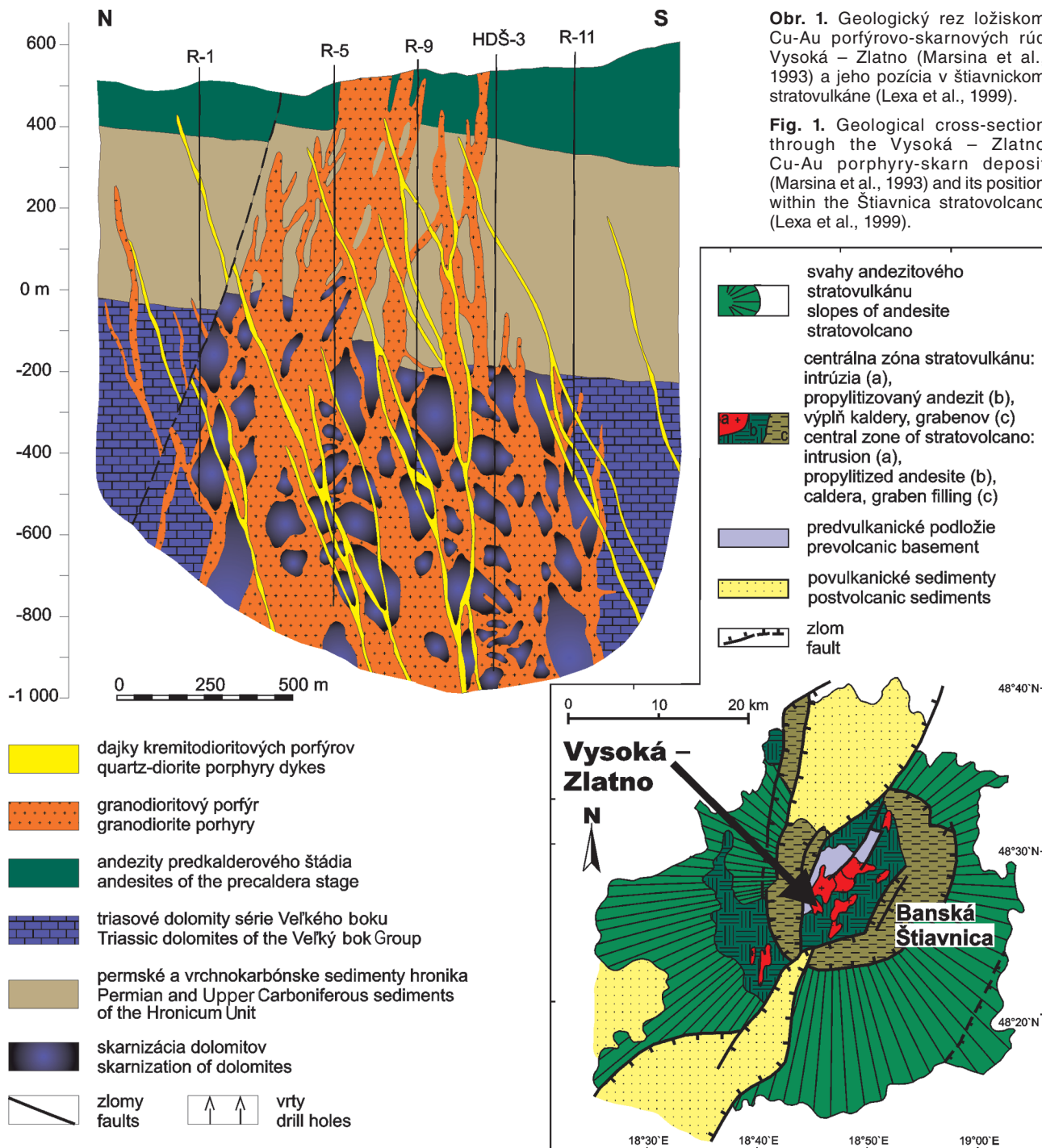
Ložisko skarnovo-porfýrových Cu-Au rúd Vysoká – Zlatno je najpreskúmanejší objekt porfýrovo-skarnovej mineralizácie centrálnej zóny štiavnického stratovulkánu. Je situované medzi obcami Hodruša-Hámre a Uhliská v jeho juhozápadnej časti. Viazie sa na apikálne časti štokov granodioritových a kremidioritových porfýrov v úrovni ich kontaktu s karbonátovými telesami predvulkanického podložia (Burian et al., 1980; obr. 1). Ložiskové teleso má tvar subhorizontálnej šošovky v hĺbke 700 – 1 000 m s dĺžkou 800 m a hrúbkou 60 – 200 m. Reprezentujú ho horečnaté a vápenaté exo- a endoskarny s pyrotitom, pyritom a chalkopyritom s malou prímесou zlata a molybdenitu.

Rudonosná intrúzia tvorená biotiticko-amfibolickým granodioritovým porfýrom s povrchovým prierezom 1 400 x 400 m má v andezitovom komplexe (v úrovni povrchu) charakter dajkového roja. Zhruba od úrovne podložia vulkanitov intrúzia prechádza do štoka, v apikálnej časti s množstvom blokov rozpadajúceho sa podložia v dôsledku procesu magmatického *stopingu* (Lexa et al., 1999; obr. 1). Intrúzia a jej okolie sú postihnuté rozsiahlymi premenami s charakteristickým zonálnym usporiadaním (Marsina

et al., 1995). Najvnútornejšie sú zóny aktinolitizácie (Na-Ca premeny) a draselnej premeny, zatlačené nižšieplotnými premenami (najmä albitizácia a epidotizácia). Vonkajšie zóny reprezentujú rozsiahla fylitická zóna (kremeň – sericit – pyrit), zóna argilitizácie a najexternejšia, propylitická zóna.

Zóna skarnov je situovaná na kontakte granodioritového porfýru s mezozoickými dolomitmi a vápencami skupiny Veľkého boku. Podľa charakteru pôvodných

hornín sú prítomné horečnaté skarny, vápenaté skarny a prechodné, vápenato-horečnaté skarny (Zábranský, 1976). V prográdnom štádiu je pre Mg skarny typická minerálna asociácia, ktorú tvorí forsterit, diopsid a spinel (var. pleonast), pre Ca skarny a Ca-Mg skarny asociácia wollastonit, diopsid-hedenbergit a granát (grossulár-andradit). V prográdných skarnoch vystupuje aj magnetit, ilmenit, hematit a ludwigit (len v Mg skarnoch vo forme relikto; Marsina et al., 1993). Retrográdne skarnové



minerály v rôznej intenzite zatláčajú prográdne minerály. K staršej, vyššieplotnej asociácii v Mg skarnoch patrí flogopit a chlorit, pričom v Ca skarnoch a Ca-Mg skarnoch ich sprevádza aj amfibol (tremolit-aktinolit), epidot, titanit a vesuvianit. K neskoro retrográdnym skarnovým minerálom v oboch typoch skarnových paragenéz patria minerály serpentínovej skupiny, mastenec, anhydrit a karbonáty. Intenzívna serpentinizácia postihla najmä Mg skarny a korešponduje s hlavným štádiom vzniku rudnej mineralizácie (chalkopyrit, pyrotit, pyrit ± Au, molybdenit; Marsina et al., 1993).

Endoskarny v granodioritovom porfýre sa vyskytujú v blízkosti blokov skarnizovaných karbonátov. Reprezentujú ich diopsid, granát, epidot, chlorit a minerály skupiny serpentínu a anhydritu.

Na minerálnu asociáciu Ca-Mg exoskarnov sa viažu aj vzácnější fázy, charakterizované v tomto príspevku: monticellit, clintonit, hydroxylellestadit a fluorellestadit. V asociácii s týmito minerálmi sa zistila prítomnosť aj niektorých ďalších zriedkavých minerálnych fáz (perovskit a brucit). Ich správna identifikácia však vyžaduje ešte ďalší analytický výskum.

Metodika

Minerály sa analyzovali na elektrónovom mikro-analyzátoe CAMECA SX 100 (Štátny geologický ústav

Dionýza Štúra Bratislava) za týchto meracích podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, merací prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 1 – 5 µm. Na meranie koncentrácie jednotlivých prvkov sa použili tieto štandardy: wollastonit (Ca Kα, Si Kα), ortoklas (K Kα), albit (Na Kα), MgO (Mg Kα), fayalit (Fe Kα), rodonit (Mn Kα), SrTiO₃ (Sr Lα), Ni (Ni Kα), chromit (Cr Kα), TiO₂ (Ti Kα), Al₂O₃ (Al Kα), CePO₄ (La Lα), YPO₄ (La Lα), apatit (P Kα), barit (S Kα), GaAs (As Lα), NaCl (Cl Kα) a BaF₂ (F Kα).

Skratky minerálov použité v tejto práci: anhydrit (Anh), granát (Grt), kalcit (Cal), magnetit (Mgt), monticellit (Mtc), perovskit (Prv), spinel (Spl), clintonit (Cln), ellestadit (Els).

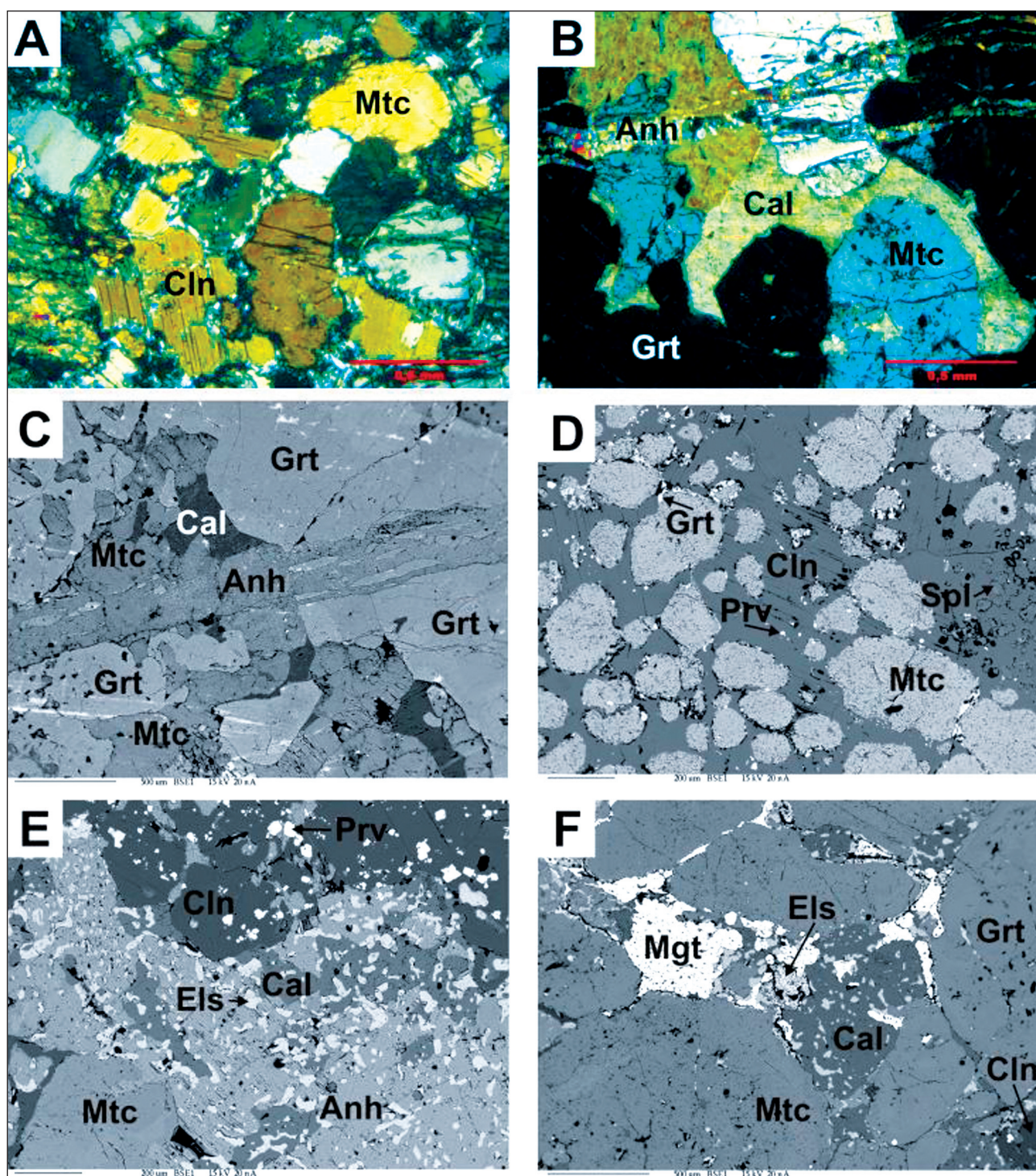
Výsledky

Monticellit

Monticellit CaMg(SiO₄), člen monticellitovej série v rámci skupiny olivín – monticellit – ringwoodit (Strunz a Nickel, 2001), sa analyticky potvrdil vo vrtoch R-1 (677 m) a R-16 (985 a 1 135 m) v Ca-Mg skarnoch. Nachádza sa tu v podobe krátkoprismatických, 20 – 500 µm, lokálne až 1,5 mm veľkých hypidiomorfných až takmer idiomorfných kryštálov a zrnitých agregátov v asociácii s granátom (andraditom), clintonitom a spinelom, lokálne s magnetitom, perovskitom(?), titanitom, diopsidom, wollastonitom, anhydritom, kalcitom, brucitom(?) a sfaleritom (obr. 2A – C,

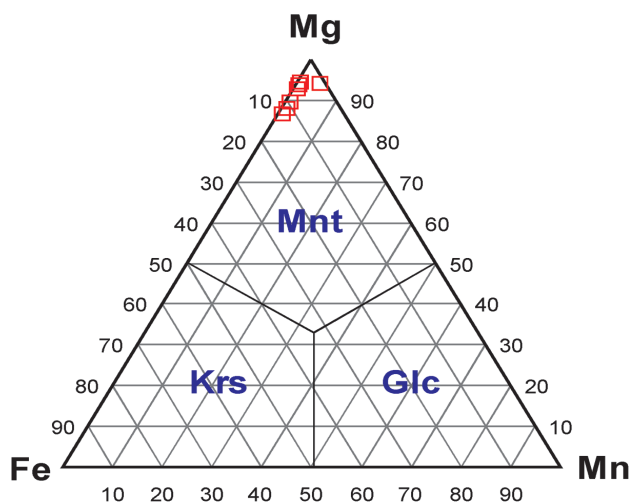
Tab. 1
Chemické zloženie monticellitu z ložiska Vysoká – Zlatno (hm. %)
Monticellite composition from the Vysoká – Zlatno deposit (wt.%)

Anal. č.	1	2	3	4	5	6	7	8
Vrt	R-1/677	R-1/677	R-1/677	R-1/677	R-1/677	R-16/1135	R-16/1135	R-16/985
SiO ₂	37,42	37,64	37,57	37,39	37,74	37,14	36,84	37,40
Al ₂ O ₃	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	2,94	2,52	2,54	4,33	2,17	4,93	5,56	0,56
MnO	0,23	0,19	0,27	0,27	0,27	0,43	0,40	1,96
MgO	23,67	23,88	23,84	22,63	23,85	22,46	21,74	23,27
CaO	35,65	35,60	35,73	35,45	35,65	35,48	35,19	35,95
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,04	0,00	0,00
Suma	99,94	99,83	99,95	100,10	99,72	100,48	99,73	99,14
Kryštálochemické vzorce normalizované na 4 atómy kyslíka								
Si	0,991	0,995	0,993	0,995	0,998	0,988	0,990	0,996
Al	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Suma T	0,992	0,995	0,993	0,995	0,998	0,988	0,990	0,996
Fe	0,065	0,056	0,056	0,096	0,048	0,110	0,125	0,012
Mn	0,005	0,004	0,006	0,006	0,006	0,010	0,009	0,044
Mg	0,935	0,941	0,939	0,897	0,940	0,891	0,871	0,924
Ca	1,012	1,008	1,012	1,010	1,010	1,012	1,014	1,026
Na	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000
Suma M	2,017	2,009	2,013	2,011	2,006	2,025	2,019	2,006
Suma katiónov	3,008	3,005	3,007	3,006	3,003	3,013	3,010	3,004
Monticellit mol. %	93,0	94,0	93,8	89,8	94,6	88,1	86,7	94,3
Kirschsteinit mol. %	6,5	5,6	5,6	9,6	4,8	10,9	12,4	1,2
Glaukochroit mol. %	0,5	0,4	0,6	0,6	0,6	1,0	0,9	4,5



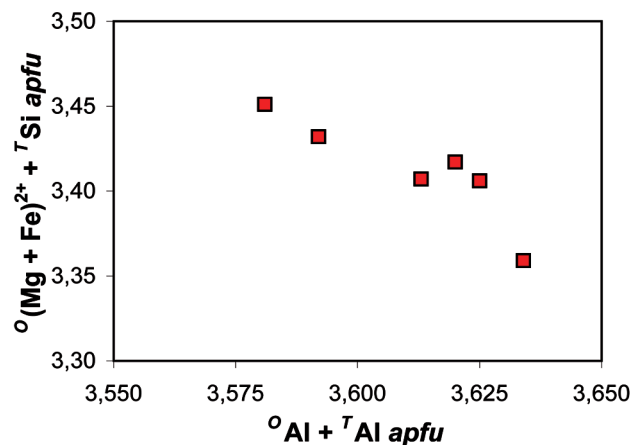
Obr. 2. Mikrofotografie študovaných minerálov v Ca-Mg exoskarnoch na ložisku Vysoká – Zlatno v prechádzajúcom svetle pri skrížených nikoloch (A – B), resp. v spätne rozptýlených elektrónoch (C – F). **A** – clintonit v medzizrnových priestoroch monticellitu (R-5/874,5); **B – C** – sukcesívne vzťahy medzi granátom, monticellitom, kalcitom a žilkou anhydritu (R-16/1135); **D** – clintonit uzatvára zrná granátu, spinelu a perovskitu?; **E** – ellestadit v asociácii s anhydritom a kalcitom vo výplni dutiny medzi zrnami monticellitu a clintonitu s uzatvorenými drobnými zrnkami perovskitu?; **F** – ellestadit s kalcitom a magnetitom v medzizrnových priestoroch granátov a monticellitov (D – F; R-1/677).

Fig. 2. Microphotographs of studied minerals in Ca-Mg exoskarns at the Vysoká – Zlatno deposit in transmitted light (A – B) and SEM images (C – F). **A** – Clintonite in monticellite intergranular spaces (R-5/874,5); **B – C** – Succession relationships among garnet, monticellite, calcite grains and anhydrite veinlet (R-16/1135); **D** – Clintonite encloses garnet, spinel and perovskite? grains; **E** – Ellestadite associated with anhydrite and calcite in a cavity filling among monticellite and clintonite grains, clintonite with tiny perovskite? grains; **F** – Ellestadite with calcite and magnetite in garnet and monticellite intergranular space (D – F; R-1/677).



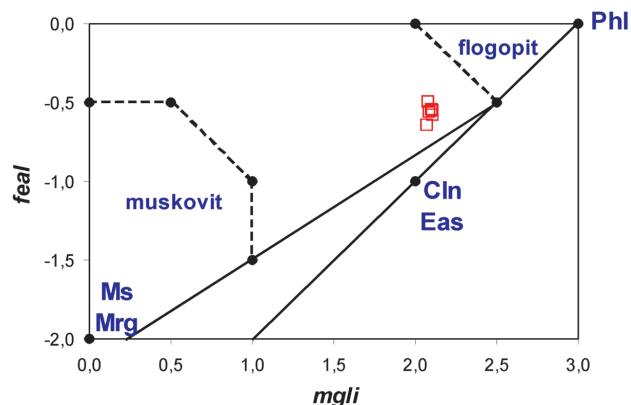
Obr. 3. Trojuholníkový diagram chemického zloženia monticellitu z ložiska Vysoká – Zlatno (atómové %) s koncovými členmi a polami zloženia monticellitu CaMgSiO_4 (Mnt), kirschsteinitu $\text{CaFe}^{2+}\text{SiO}_4$ (Krs) a glaucokhroitu $\text{CaMn}^{2+}\text{SiO}_4$ (Glc).

Fig. 3. Triangle diagram of chemical composition of monticellite from the Vysoká – Zlatno deposit (in atomic %) with end-members and compositional fields of monticellite CaMgSiO_4 (Mnt), kirschsteinite $\text{CaFe}^{2+}\text{SiO}_4$ (Krs) and glaucokhroite $\text{CaMn}^{2+}\text{SiO}_4$ (Glc).



Obr. 4. Substitučný diagram $\text{O}(\text{Mg}, \text{Fe})^{2+} + 7\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{OAl}^{3+} + 7\text{Al}^{3+}$ clintonitu z ložiska Vysoká – Zlatno.

Fig. 4. The $\text{O}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) + 7\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{OAl}^{3+} + 7\text{Al}^{3+}$ substitution diagram of clintonite from the Vysoká – Zlatno deposit.



Tab. 2
Chemické zloženie clintonitu z ložiska Vysoká – Zlatno (hm. %) Clintonite composition from the Vysoká – Zlatno deposit (wt. %)

Anal. č.	1	2	3	4	5	6
Vrt	R-1/677	R-1/678	R-1/679	R-1/680	R-1/681	R-5/874
SiO ₂	15,72	15,55	15,71	15,82	15,88	16,08
TiO ₂	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,05
Al ₂ O ₃	42,54	42,53	42,89	42,02	42,33	43,20
Cr ₂ O ₃	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	3,15	3,19	2,90	3,78	3,17	2,37
MnO	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00
NiO	0,00	0,00	0,04	0,03	0,03	0,00
MgO	19,40	19,52	19,70	19,28	19,55	19,45
CaO	13,35	13,23	13,38	13,30	13,38	13,52
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O kalk.	4,15	4,10	4,11	4,11	4,16	4,16
F	0,03	0,12	0,16	0,08	0,00	0,08
O = F	-0,01	-0,05	-0,07	-0,03	0,00	-0,03
Suma	98,43	98,32	98,89	98,46	98,53	98,94

Krýštalochémické vzorce normalizované na 12 aniónov

Si	1,133	1,123	1,126	1,144	1,143	1,148
Al T	2,867	2,877	2,874	2,856	2,857	2,852
Suma T	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Ti	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,003
Al O	0,746	0,743	0,751	0,725	0,735	0,782
Cr	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe	0,190	0,193	0,174	0,229	0,191	0,141
Mn	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000
Ni	0,000	0,000	0,002	0,002	0,002	0,000
Mg	2,084	2,101	2,106	2,078	2,098	2,070
Suma O	3,025	3,041	3,033	3,036	3,026	2,996
Ca	1,031	1,024	1,028	1,030	1,032	1,034
Na	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,004
K	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Suma A	1,031	1,024	1,028	1,030	1,036	1,038
Suma kat.	8,056	8,065	8,061	8,066	8,062	8,034
OH	1,993	1,973	1,964	1,982	2,000	1,982
F	0,007	0,027	0,036	0,018	0,000	0,018
Suma X	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
O	11,993	11,973	11,964	11,982	12,000	11,982

Obr. 5. Chemické zloženie clintonitu z ložiska Vysoká – Zlatno v klasifikačnom diagrame slúd $feal$ vs. $mgli$; $feal = {}^{\text{VI}}\text{Fe}_{\text{tot}} + \text{Mn} + \text{Ti} - {}^{\text{VI}}\text{Al}$, $mgli = \text{Mg} - \text{Li}$ (apfu; Tischendorf et al., 2007) s pozíciami koncových členov (•) a ich polami zloženia: muskovit (Ms), margarit (Mrg), clintonit (Cln), eastonit (Eas) a flogopit (Phl). Obsah Li sa nemeral, možno predpokladať, že je zanedbateľný ($\text{Li} = 0$).

Fig. 5. Clintonite composition from the Vysoká – Zlatno deposit in the $feal$ vs. $mgli$ classification diagram of micas; $feal = {}^{\text{VI}}\text{Fe}_{\text{tot}} + \text{Mn} + \text{Ti} - {}^{\text{VI}}\text{Al}$, $mgli = \text{Mg} - \text{Li}$ (apfu; Tischendorf et al., 2007) with positions of the end-members (•) and their compositional fields: muscovite (Ms), margarite (Mrg), clintonite (Cln), eastonite (Eas) and phlogopite (Phl). Lithium content was not determined, it is probably negligible and it could be approximated to $\text{Li} = 0$.

Tab. 3
Chemické zloženie hydroxylellestaditu a fluorellestaditu z ložiska Vysoká – Zlatno (hm. %)
Hydroxylellestadite and fluorellestadite composition from the Vysoká – Zlatno deposit (wt.%)

Minerál	OH-Els	F-Els	F-Els	OH-Els	F-Els	OH-Els	OH-Els	OH-Els
Anal. č.	1	2	3	4	5	6	7	8
Vrt	R-1/677	R-1/677	R-1/677	R-1/677	R-1/677	R-1/677	R-1/677	R-1/677
SO ₃	22,25	21,41	22,21	22,60	20,71	18,95	21,59	18,40
P ₂ O ₅	1,07	3,31	0,82	1,04	3,31	7,65	2,89	7,75
As ₂ O ₅	0,15	0,32	0,03	0,11	0,39	0,55	0,28	0,67
SiO ₂	18,20	16,31	18,39	17,93	16,68	14,27	16,86	13,99
Y ₂ O ₃	0,04	0,06	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00	0,09
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,11	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	54,78	55,27	55,72	55,67	55,33	55,25	55,25	54,74
SrO	0,09	0,09	0,16	0,13	0,15	0,07	0,06	0,21
Na ₂ O	0,13	0,06	0,07	0,06	0,09	0,12	0,28	0,15
H ₂ O kalk.	1,10	0,56	0,71	0,97	0,75	1,09	0,97	1,49
F	0,95	2,24	2,05	1,35	1,62	0,93	1,10	0,00
Cl	0,86	0,58	0,40	0,69	0,95	0,93	1,13	1,02
O = F	-0,4	-0,94	-0,86	-0,57	-0,68	-0,39	-0,46	0,00
O = Cl	-0,19	-0,13	-0,09	-0,16	-0,21	-0,21	-0,25	-0,23
Suma	99,62	100,21	100,56	100,74	100,03	99,92	100,41	98,51
Kryštalochemické vzorce normalizované na 26 aniónov								
S	2,823	2,721	2,808	2,846	2,643	2,410	2,731	2,370
P	0,153	0,475	0,117	0,148	0,477	1,097	0,412	1,126
As	0,013	0,028	0,003	0,010	0,035	0,049	0,025	0,060
Si	3,077	2,762	3,098	3,008	2,837	2,418	2,842	2,401
Suma T	6,066	5,986	6,026	6,012	5,992	5,974	6,010	5,957
Y	0,004	0,005	0,000	0,004	0,005	0,000	0,000	0,008
Ce	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,007	0,000	0,000
Fe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	9,924	10,028	10,056	10,008	10,082	10,031	9,978	10,065
Sr	0,009	0,009	0,016	0,013	0,015	0,007	0,006	0,021
Na	0,043	0,020	0,023	0,020	0,030	0,039	0,092	0,050
Suma M	9,980	10,062	10,095	10,057	10,132	10,084	10,076	10,144
Suma kat.	16,046	16,048	16,119	16,068	16,122	16,059	16,086	16,101
OH	1,246	0,634	0,794	1,088	0,855	1,235	1,091	1,703
F	0,508	1,200	1,092	0,716	0,871	0,498	0,586	0,000
Cl	0,246	0,166	0,114	0,196	0,274	0,267	0,323	0,297
Suma X	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
O	25,246	24,634	24,794	25,087	24,855	25,234	25,091	25,703
Els %	97,47	92,03	98,06	97,53	91,99	81,49	93,12	80,91
Ap %	2,53	7,97	1,94	2,47	8,01	18,51	6,88	19,09
OH-Els %	62,30	31,70	39,70	54,40	42,75	61,75	54,55	85,15
F-Els %	25,40	60,00	54,60	35,80	43,55	24,90	29,30	0,00
Cl-Els %	12,30	8,30	5,70	9,80	13,70	13,35	16,15	14,85

Skratky: Els (ellestadit), Ap (apatit), OH-Els (hydroxylellestadit), F-Els (fluorellestadit), Cl-Els (chlórellestadit); normalizované na 100 %
Abbreviations: Els (ellestadite), Ap (apatite), OH-Els (hydroxylellestadite), F-Els (fluorellestadite), Cl-Els (chlorelllestadite); normalized to 100 %

E, F). Od okrajov zrn býva zatlačený minerálom skupiny serpentínu. Chemické zloženie monticellitu sa okrem Ca vyznačuje dominantným zastúpením Mg (87 – 95 mol. % monticellitu). Obsah Fe varíruje v intervale 0,01 – 0,13 *apfu* (0,6 – 5,6 hm. % FeO; 1 – 12 mol. % kirschsteinitu), obsah Mn dosahuje 0,004 – 0,044 *apfu* (0,2 – 2 hm. % MnO; 0,4 – 4,5 mol. % glaukochroitu) (tab. 1, obr. 3).

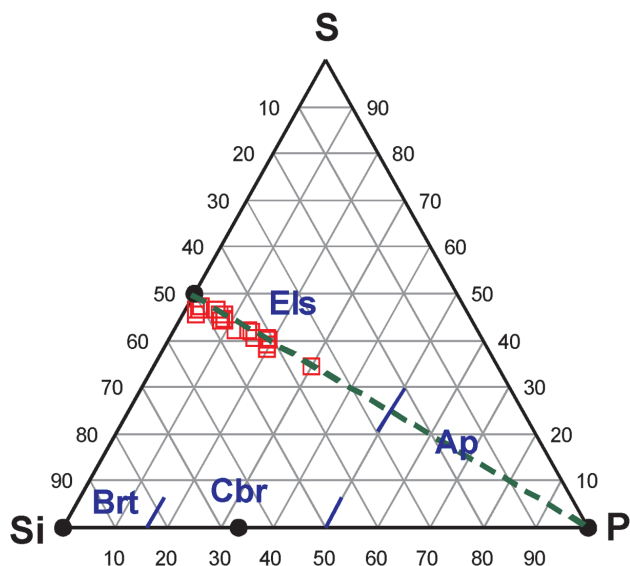
Clintonit

Clintonit $\text{CaMg}_2\text{Al}(\text{Al}_3\text{SiO}_{10})(\text{OH})_2$ patrí medzi trioktaédrické krehké sludy (Fleet, 2003; Tischendorf et al., 2007). Analyticky sa potvrdil vo vrtoch R-1 (677 m) a R-5 (874,5 m) v Ca-Mg skarnoch. V Ca-Mg skarnoch ložiska Vysoká – Zlatno tvorí 0,3 – 1,5 mm veľké pseudohexagonálne kryštály a agregáty v asociácii s granátom, monticellitom, ellestaditom, perovskitom(?), brucitom(?), kalcitom a anhydritom (obr. 2A, D, E). Analýzy clintonitu ukazujú plné obsadenie pozície A (alkalické kationy) vápnikom (Ca ~1 *apfu*) a dominantné zastúpenie Mg v oktaédrickej pozícii O (Mg ~2,1 *apfu*) – tab. 2. Obsah železa v oktaédrickej pozícii je 2,4 – 3,8 hm. % FeO (0,14 – 0,23 *apfu* Fe). Tetraédrickú

pozíciu v študovanom clintonite vyplňa najmä hliník ($T_{\text{Al}} = 2,85 - 2,88$), pričom atómový pomer Si/T_{Al} dosahuje hodnotu okolo 0,4 (tab. 2). Spolu s hodnotou $\text{Mg} > 2$ *apfu* to indikuje prítomnosť substitúcie $^{\text{O}}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) + ^{\text{T}}\text{Si}^{4+} \leftrightarrow ^{\text{O}}\text{Al}^{3+} + ^{\text{T}}\text{Al}^{3+}$, resp. $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiAl}_2$ (obr. 4). Zvýšený obsah Fe a Mg dokumentuje aj pozícia študovaného clintonitu v diagrame *feal* – *mgli* (Tischendorf et al., 2007) s miernym posunom smerom do poľa flogopitu (obr. 5). Obsah F je veľmi nízky ($\leq 0,2$ hm. % F, $\leq 0,04$ *apfu*), takže v aniónovej pozícii X jednoznačne prevláda hydroxylová skupina (tab. 2).

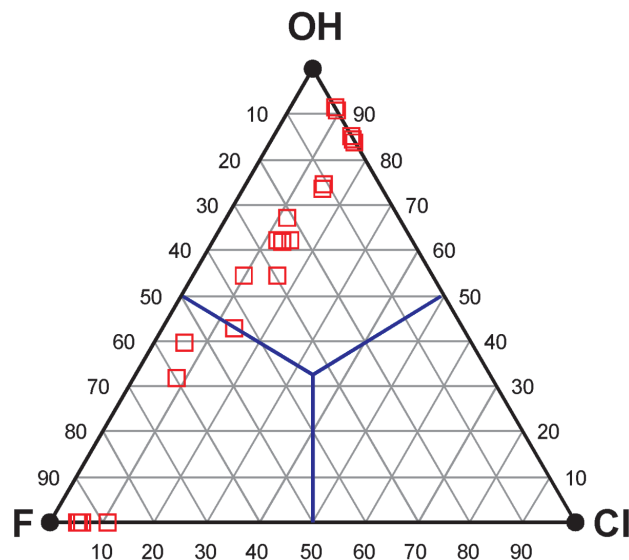
Hydroxylellestadit a fluorellestadit

Členy izomorfného radu hydroxylellestadit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$ – fluorellestadit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$ sú izoštruktúrne silikátovo-sulfátové obdoby hydroxylapatitu – fluórapatitu (napr. Pan a Fleet, 2002). Na lokalite Vysoká – Zlatno sa zistili v Ca-Mg skarnoch vo vrte R-1 (677 m). Tvorí 50 – 300 μm veľké, zväčša hypidiomorfné kryštály s nedokonalým hexagonálnym obmedzením, resp. alotriomorfné výplne medzi zrnami monticellitu a clintonitu (obr. 2E, F). Minerály skupiny ellestaditu sa v spätne rozptýlených elektrónoch javia chemicky homogénne, variabilita najmä v aniónovej časti sa v BEI neprejavila. Chemické zloženie hydroxylellestaditu a fluorellestaditu (tab. 3) sa vyznačuje zreteľnou prevahou (Si + S) nad P so 70 – 98 mol. % ellestaditovej zložky a 2 – 30 mol. % apatitovej zložky (obr. 6). V malom množstve je prítomný aj As (do 0,7 % As_2O_5 , 0,06 *apfu* As). Z veľkých kationov v pozíciách A_1 a A_2 jednoznačne dominuje Ca. V malom množstve sa zaznamenali Na a Sr (max. 0,2 hm. % Na_2O , 0,07 *apfu* Na; max. 0,3 hm. % SrO , 0,03 *apfu* Sr). Obsah Y a REE



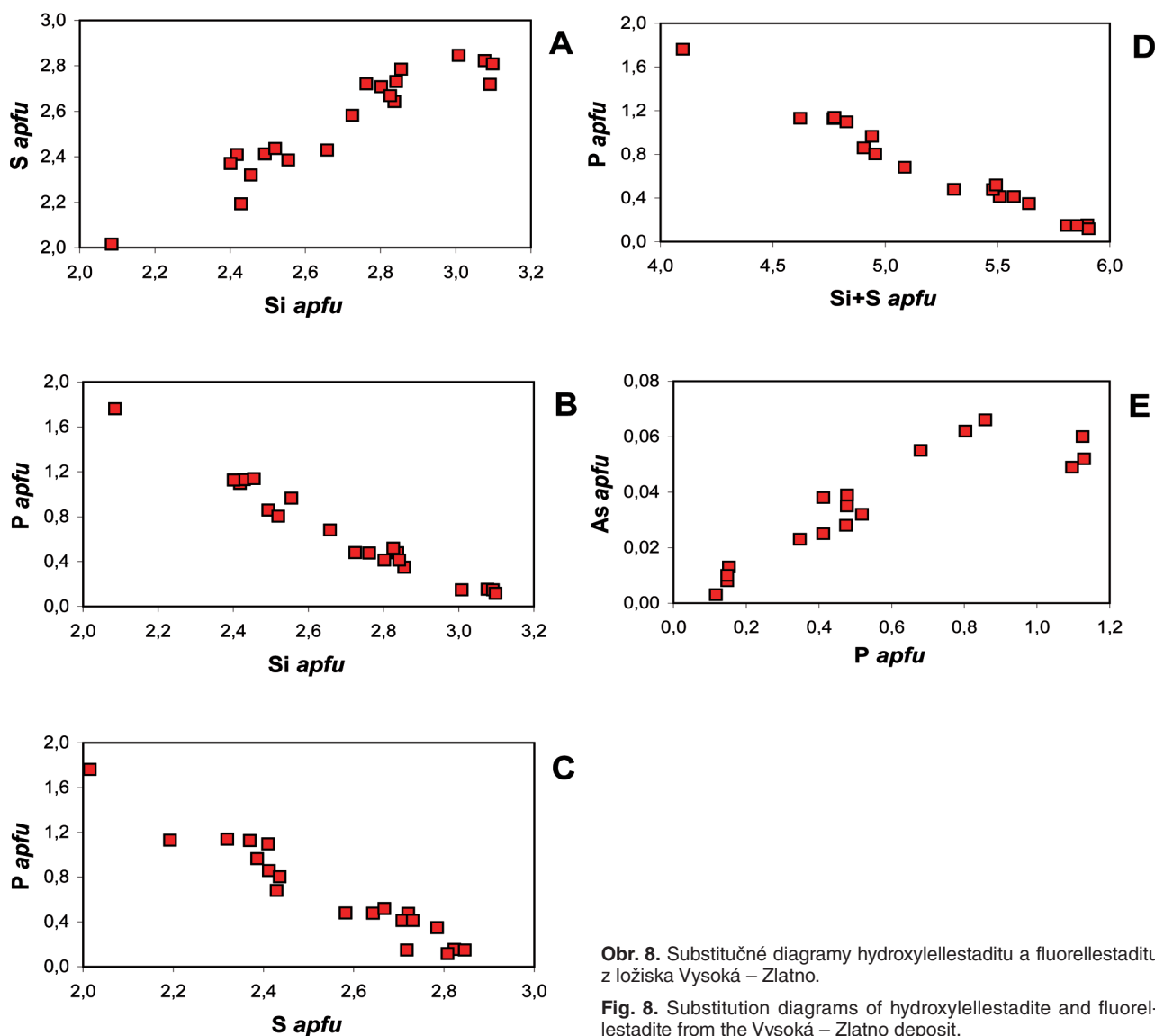
Obr. 6. Chemické zloženie hydroxylellestaditu a fluorellestaditu z ložiska Vysoká – Zlatno v trojuholníkovom klasifikačnom diagrame S – Si – P (atómové %) s pozíciami koncových členov skupiny apatitu a ellestaditu (•) a hranicami ich zloženia. Koncové členy: ellestadit (hydroxylellestadit, fluorellestadit, chlôrellestadit) $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ (Els), britholite [britholite-(Ce), britholite-(Y), fluorbritholite-(Ce)] $(\text{Ce}, \text{Y})_6\text{Ca}_4(\text{SiO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$ (Brt), fluorcalciobritolite $\text{Ca}_6\text{Ce}_4(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ (Cbr), apatit (hydroxylapatit, fluorapatit a chlôrapatit) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ (Ap).

Fig. 6. Hydroxylellestadite and fluorellestadite composition from the Vysoká – Zlatno deposit in the S – Si – P triangular classification diagram (atomic %) with positions of the apatite and ellestadite groups end-members (•) and their compositional boundaries. The end-members: ellestadite (hydroxylellestadite, fluorellestadite, chlôrellestadite) $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ (Els), britholite [britholite-(Ce), britholite-(Y), fluorbritholite-(Ce)] $(\text{Ce}, \text{Y})_6\text{Ca}_4(\text{SiO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$ (Brt), fluorcalciobritolite $\text{Ca}_6\text{Ce}_4(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ (Cbr), apatite (hydroxylapatite, fluorapatite and chlôrapatite) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ (Ap).



Obr. 7. Trojuholníkový diagram chemického zloženia ellestaditov z ložiska Vysoká – Zlatno v klasifikačnom diagrame OH – F – Cl (at. %) s koncovými členmi hydroxylellestaditom, fluorellestaditom a chlôrellestaditom.

Fig. 7. Triangle classification diagram of chemical composition of ellestadite from Vysoká – Zlatno deposit. End-members: hydroxylellestadite (OH), fluorellestadite (F-) and chlôrellestadite (Cl).



Obr. 8. Substitučné diagramy hydroxyllellestaditu a fluorellestaditu z ložiska Vysoká – Zlatno.

Fig. 8. Substitution diagrams of hydroxyllellestadite and fluorellestadite from the Vysoká – Zlatno deposit.

(La – Lu) je veľmi nízky, zväčša nižší ako medza detekcie elektrónovej mikrosondy (0,05 – 0,1 hm. % oxidu). Obsah F a (OH) varíruje v širokom intervale, od členov blízkych koncovému hydroxyllellestaditu až po fluorellestadit, vždy je však prítomný Cl pri relatívne konštantnom obsahu, 6 – 16 mol. % chlórlellestaditovej zložky (obr. 7, tab. 3). Chemické analýzy ellestaditov indikujú pozitívnu koreláciu medzi S a Si, negatívne korelácie medzi P a Si, ako aj P a S. Jasne to indikuje prítomnosť heterovalentnej ellestaditovej substitúcie typu $(\text{SO}_4)^{2-} + (\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow 2 (\text{PO}_4)^{3-}$, resp. $(\text{SiS})\text{P}_{-2}$ (obr. 8A – D) a pozitívnu koreláciu medzi P a As (obr. 8E), ktorá indikuje spoločnú rolu P^{5+} a As^{5+} pri ich substitúcii $\text{Si}^{4+} + \text{S}^{6+}$.

Diskusia a záver

Monticellit, clintonit a ellestadit sa na ložisku Vysoká – Zlatno doteraz nezistili. Na základe detailného

mineralogického štúdia a vzťahu k ostatným skarnovým minerálom je možné vyjadriť sa k ich postaveniu v rámci skarnizačného procesu.

Monticellit reprezentuje prográdne štádium skarnizácie v Ca-Mg skarnoch. Vystupuje v paragenéze s minerálmi, ktoré majú blízko k Mg skarnom (spinel) aj Ca skarnom (granát s grossulárovo-andraditovým zložením). Dostatočná prítomnosť nielen horčíka, ale aj vápnika preto umožnila vznik tohto minerálu zo skupiny olivínu, ktorý obsahuje Mg aj Ca. V Mg skarnoch v tomto štádiu vznikali štruktúrne príbuzný forsterit, s ktorým je monticellit ľahko zameniteľný pri pozorovaní v prechádzajúcom svetle. Monticellit (rovnako ako forsterit v Mg skarnoch) je starší ako spinel a starší je aj vo vzťahu ku granátu (obr. 2B, C). Preto ho možno zaradiť k najvyššie termálnym prográdnym skarnovým minerálom na ložisku.

Clintonit vystupuje v Ca-Mg skarnoch výlučne v úzkej asociácii s monticellitom a zjavne sa zastupuje s flogopitom, ktorý je typický pre Mg skarny. Má preto

obdobné postavenie v procese skarnizácie, t. j. patrí do vyššieteplotného retrográdneho štádia, keď vznikali hydratované skarnové minerály. Nachádzame ho preto v podobe tmelu staršieho monticellitu, ako aj granátu.

Hydroxylellestadit až fluorellestadit sa zistil výlučne v medzizrnových priestoroch monticellitov, granátov a clintonitov, kde intímne prerastá s kalcitom a mladším anhydritom a je súčasťou nižšieteplotného štádia retrográdnej skarnizácie. Prítomnosť ellestaditu súvisí so zvýšenou koncentráciou (aktivitou) fluóru, resp. vody v neskorších retrográdnych fluidách, ktorá sa prejavila aj sporadickým výskytom drobných kryštálov fluoritu v dutinách v niektorých vzorkách z vrto v ložisku (Kúšik, 1992).

Postavenie monticellitu a clintonitu v skarnizačných procesoch je obdobné, ako sa pozorovalo na analogických skarnových mineralizáciách vo svete (Deer et al., 1997; Fleet, 2003 a i.). Napríklad na veľkom ložisku Mg skarnov s Cu-Au mineralizáciou Gunung Bijih Timur v Indonézii sa monticellit a clintonit vyskytujú v prostredí Ca-Mg skarnov (Rubin a Kyle, 1998). Monticellit tu vystupuje v paragenéze s forsteritom, diopsidom, spinelom, granátom, magnetitom a pyritom, zatiaľ čo clintonit tu vystupuje v druhom štádiu spolu s tremolitom-aktinolitom, serpentínom, chloritom, epidotom, anhydritom a kalcitom. Monticellit patrí k zriedkavým skarnovým minerálom. Vzniká výlučne vo vyššieteplotných prostrediach (napr. Meinert, 1992), a preto jeho výskyt je obmedzený na skarny asociujúce s mafickejšími vyššieteplotnými magmami alebo prítomnosťou „utopených“ blokov nadložia v intrúzii (Rubin a Kyle, 1998). To je zjavne prostredie jeho vzniku aj na ložisku Vysoká – Zlatno. Maximálna P-T stabilita monticellitu a jeho minerálna paragenéza indikuje metamorfné podmienky ≤ 890 °C a ≤ 430 MPa (Deer et al., 1997). Teplota eutektickej kryštalizácie granodioritového porfýru dosiahla 700 až 720 °C (Konečný, 2002), preto monticellit mohol vzniknúť za tejto alebo mierne nižšej teploty. Teplota vzniku clintonitu nie je jasná. Vzhľadom na jeho retrográdne podmienky vzniku však bola iste podstatne nižšia ako horná hranica jeho stability, 820 – 860 °C pri $P(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 200$ MPa (pole stability clintonitu závisí od pomeru Si/Al, resp. substitúcie MgSiAl_2 ; Fleet, 2003). Výskyt tejto zriedkavej krehkej sludy bol podmienený kombináciou podmienok kontaktnej metamorfozy, a najmä špecifickým zložením prostredia bohatého na Al, Ca a Mg a súčasne obohateného o Si (Fleet, 2003).

Minerály skupiny ellestaditu patria k relatívne zriedkavým skarnovým minerálom. Zistili sa napríklad na viacerých lokalitách vo vysokoteplotných skarnoch s gehlenitom v Rumusku (Pascal et al., 2001; Marincea et al., 2000, 2001). Na lokalitách Ciclova, Oravița a Măgurea Vaței sa vyskytuje hydroxylellestadit v skarnoch spolu s monticelitom, tinsleyitom, resp. vesuvianitom (Marincea a Dumitraș, 2003). Na lokalitách Cornet Hill a Upper Cerboaia Valley hydroxylellestadit asociuje s Ti granátmi, wollastonitom, melilitom, monticelitom, perovskitom, vesuvianitom, kuspídinom, spurritom, tilleyitom a kalcitom (Pascal et al., 2001).

Podakovanie. Príspevok sa realizoval s podporou grantu VEGA 2/0171/08, projektu APVV-0557-06 a projektu 15 03 financovaného Ministerstvom životného prostredia SR.

Literatúra

- BURIAN, J. & SMOLKA, J., 1982: Geologická stavba mednato-porfýrového ložiska Zlatno. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 14, s. 517 – 538.
- BURIAN, J., SMOLKA, J., JANUŠ, J. & VALKO, P., 1980: Záverečná správa a výpočet zásob – Zlatno, VP. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.*
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., 1997: Rock-forming minerals. Volume 1A. Orthosilicates. *London, The Geological Society*, 919 p.
- FLEET, M. E., 2003: Rock-forming minerals. Volume 3A. Sheet silicates: Micas. *London, The Geological Society*, 758 p.
- KONEČNÝ, P., 2002: Vývoj magmatického rezervoára pod štiaavnickým stratovulkánom. [Dizertačná práca.] *PF UK Bratislava*, 273 s.
- KÚŠIK, R., 1992: Mineralógia a genéza Cu-porfýrového ložiska Zlatno v Štiaavnických vrchoch. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 24, č. 1 – 2, s. 69 – 81.
- LEXA, J., KODĚRA, P. & KOLLÁROVÁ, V., 2005: Zdroje fluid a genéza porfýrových mineralizácií neovulkanitov. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.*
- LEXA, J., ŠTOHL, J. & KONEČNÝ, V., 1999: Banská Štiaavnica ore district: Relationship among metallogenic processes and geological evolution of the central volcanic zone. In: *Mineralium Depos.*, 34, pp. 639 – 654.
- MARINCEA, Ș. & DUMITRAȘ, D. G., 2003: Monticellite and hydroxylellestadite in high-temperature skarns from Romania. In: *Acta mineral. petrogr., Abstract Ser.*, 1, p. 68.
- MARINCEA, Ș., KATONA, I. & VERKAEREN, J., 2000: Gehlenite in high temperature skarns from the Romanian Banatitic province. In: *Acta mineral. petrogr., Suppl.*, 41, p. 70.
- MARINCEA, Ș., BILAL, E., VERKAEREN, J., PASCAL, M. L. & FONTEILLES, M., 2001: Superposed parageneses in the spurrite-, tilleyite- and gehlenite-bearing skarns from Cornet Hill, Apuseni Mountains, Romania. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, Vol. 39, No. 5, pp. 1 435 – 1 453.
- MARSINA, K., LEXA, J., KONEČNÝ, V., ŽÁKOVÁ, E., HOJSTŘICHOVÁ, V., KONEČNÝ, P., KÁČER, Š. & ORLICKÝ, O., 1993: Geochemický model Cu-porfýrových zrudnení v centrálnej zóne štiaavnického stratovulkánu. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.*
- MEINERT, L. D., 1992: Skarns and skarn deposits. In: *Geosci. Can.*, 19, pp. 145 – 162.
- PAN, Y. & FLEET, M. E., 2002: Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors. In: *Rev. Mineral. Geochem.*, 48, pp. 13 – 49.
- PASCAL, M. L., FONTEILLES, M., VERKAEREN, J., PIRET, R. & MARINCEA, Ș., 2001: The melilite-bearing high-temperature skarns of the Apuseni Mountains, Carpathians, Romania. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, Vol. 39, No. 5, pp. 1 405 – 1 434.
- ROZLOŽNÍK, L. & ZÁBRANSKÝ, F., 1971: O výskytu žilnikovo-impregnačného zrudnenia medzi obcami Banská Hodruša, Vysoká a Uhliská. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 10, s. 85 – 94.
- RUBIN, J. N. & KYLE, J. R., 1998: The Gunung Bijih Timur (Erstberg East) skarn complex, Irian Jaya, Indonesia: Geology and genesis of a large, magnesian, Cu-Au skarn. In: *Mineral. Assoc. Canada Short Course*, 26, pp. 245 – 288.
- STRUNZ, H. & NICKEL, E. H., 2001: Strunz mineralogical tables. *Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung*, 870 p.
- TISCHENDORF, G., FÖRSTER, H. J., GOTTESMANN, B. & RIEDER, M., 2007: True and brittle micas: Composition and solid-solution series. In: *Min. Mag. (London)*, 71, pp. 285 – 320.
- ZÁBRANSKÝ, F., 1976: Žilnikovo-impregnačné zrudnenie Cu – lokalita Zlatno. Habilitačná práca. *Manuskript. Košice, archív Katedry geológie a mineralógie TU.*

Monticellite, clintonite and hydroxyllellestadite to fluorellestadite: Rare skarn minerals of the Vysoká – Zlatno Cu-Au porphyry-skarn deposit (Štiavnica stratovolcano, Slovakia)

The Vysoká – Zlatno deposit is hosted by the Štiavnica stratovolcano of Neogene age, situated in the southern part of the Central Slovakian Volcanic Field. The deposit is represented by mineralized skarns, related to granodiorite/quartz-diorite porphyry dyke clusters and stocks. Ore reserves of the deposit are 18 million tons at the grade 0.6 % Cu and 0.6 g/t Au (Burian and Smolka, 1982). The parental intrusion has a form of a dyke cluster close to the surface. At the level of basement dykes it tends to unite into a stock with numerous blocks of basement rocks. Both Mg- and Mg-Ca-skarns have been formed at exo- and endocontact of the intrusion with dolomites and limestones (Zábranský, 1976; Kúšik, 1992). Mg-skarns are represented by forsterite, diopside-hedenbergite, spinel, phlogopite, chlorite, serpentine minerals, talc, anhydrite and carbonates. Ca-Mg skarns and Ca-skarns also contain epidote, titanite and vesuvianite. In this study monticellite, clintonite and hydroxyllellestadite to fluorellestadite were identified by detailed EMPA study of Ca-Mg skarn assemblages (Fig. 2, Tabs. 1 – 3).

Monticellite $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$, occurs in the form of short prismatic crystals up to 1.5 mm long associated with andraditic garnet, clintonite, spinel, locally also magnetite, perovskite?, titanite and diopside, wollastonite, anhydrite, calcite and brucite(?). Monticellite contains Ca and (Mg + Fe + Mn) in ratio close to 1 : 1; with 0.6 – 5.6 wt.% FeO and 0.2 – 2 wt.% MnO.

Clintonite $\text{CaMg}_2\text{Al}(\text{Al}_3\text{SiO}_{10})(\text{OH})_2$, belongs among tri-octahedral micas, forming 0.3 – 1.5 mm big pseudo-hexagonal crystals and aggregates associated with garnet, monticellite, ellestadite, perovskite(?), brucite(?), calcite, and anhydrite. Iron content attains 2.4 – 3.8 wt.% $\text{FeO}_{\text{total}}$.

Hydroxyllellestadite $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$ –fluorellestadite $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$ solid solution forms 50 – 300 μm large subhedral to anhedral crystals associated with monticellite and clintonite. Chemically, (Si + S) prevails over P, and also includes up to 0.7 wt.% As_2O_5 , 0.2 wt.% Na_2O and 0.3 wt.% SrO. Chlorine is also always present (6 – 16 mol.% of chlorellestadite component; Fig. 7).

Monticellite can crystallize exclusively in the high temperature environments, such as roof pendants or blocks within intrusions (Meinert, 1992). At Vysoká – Zlatno deposit, monticellite was formed at peak conditions of contact thermal metamorphic event, estimated to ~710 °C (temperature of eutectic crystallization of magma; Konečný, 2002). Clintonite is later than monticellite and garnet and originated during subsequent high-temperature retrograde phase, probably below 350 °C. Formation of hydroxyllellestadite to fluorellestadite is connected with later lower-temperature retrograde phase together with the origin of anhydrite and calcite. It is related to higher concentration (activity) of fluorine and water in later retrograde fluids.