

Nález baddeleyitu (ZrO_2) v bazaltovom maare pri Hajnáčke (južné Slovensko)

MONIKA HURAIOVÁ¹, VRATISLAV HURAI^{2, 1} a PATRIK KONEČNÝ³

¹Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; huraiova@fns.uniba.sk

²Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

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

Finding of baddeleyite (ZrO_2) in basaltic maar near Hajnáčka (southern Slovakia)

Baddeleyite occurs together with anorthoclase and sanidine in reaction corona developed around zircon crystal separated from the Hajnáčka-Kostná dolina maar located in the Cerová vrchovina Upland. Chemically homogeneous baddeleyite, without any signs of metamictization, contains 96.7–98.3 wt.% ZrO_2 and minor amounts of Ti, Hf and REE as main impurities. Recalculated crystallochemical formula $(\text{Zr}_{0.972}\text{Ti}_{0.009}\text{Hf}_{0.006}\text{REE}_{0.005}\text{Nb}_{0.002}\text{P}_{0.002})_{0.996}\text{O}_2$ is close to ideal composition. In comparison to other baddeleyites originated in basaltic and syenitic rocks, the baddeleyite from Hajnáčka-Kostná dolina is more enriched in HREE and completely devoid of LREE. The oscillatory-zoned zircon crystal with wt. Zr/Hf ratio of 74–80 crystallized from a differentiated mantle-derived melt uncontaminated with crustal material. Baddeleyite is genetically related to zircon and crystallized as a reaction product of the zircon with Si-poor, Al-rich melt.

Key words: baddeleyite, zircon, alkali basalt, Cerová vrchovina Upland, Slovakia

Úvod

Baddeleyit (ZrO_2) patrí do skupiny jednoduchých oxidov so strednou veľkosťou štvormocných kationov. Pomenovaný bol podľa Josepha Baddeleyho, ktorý ako prvý v roku 1892 upozornil na „zvláštny“ minerál dovážaný zo Srí Lanky. Typovou lokalitou sú drahokamové štrky Rakwana v oblasti Ratnapurna na Srí Lanke (Fletcher, 1893), kde sa vyskytuje spolu s chryzoberylom, ilmenitom, perovskitom, ruženinom, spessartinom, zirkonolitom, geikielitom a srílankitom.

Baddeleyit je relatívne vzácnym minerálom. Vyskytuje sa hlavne ako akcesorický minerál v nedosýtených alkalických magmatických horninách (Heaman et al., 2002), syenitoch (Mitchell a Platt, 1978; Belkin et al., 1996; Heaman a Machado, 1992; Bellatreccia et al., 1998), karbonatitoch (Eriksson, 1984; Reischmann et al., 1995) a kimberlitoch (Schärer et al., 1997; Kerschhofer et al., 2000). Časté sú jeho výskyty v mafických a ultramafických horninách, páskovaných mafických intruzívach (Williams, 1978; Lorand a Cottin, 1987; LeCheminant a Heaman, 1989), doleritových dajkách a silloch (Wingate et al., 2000; Wingate, 2001), gabrách (Keil a Fricker, 1974; Naslund, 1987; Belkin, 1992) a anortozitoch (Scoates a Chamberlain, 1995). Ojedinele sa vyskytuje v skarnoch a v metakarbonátoch (Purtcheller a Tessardi, 1985; Čopjaková et al., 2008). Metamorfný baddeleyit je veľmi vzácny (Rubatto a Scambelluri, 2003), pretože počas metamorfozy obvyčajne rekryštalizuje na zirkón, ak je k dispozícii dostatok SiO_2 (Davidson a van

Breemen, 1988; Heaman a LeCheminant, 1993). Unikátne sú nálezy baddeleyitu v mesačných horninách (El Goresy et al., 1971; Brett et al., 1973; Steele, 1975), marťanských meteoritoch (Stoffler et al., 1986; Lundberg et al., 1988; Li et al., 2010; Peslier et al., 2010; Herd a McCoy, 2011) a tektitoch (Glass et al., 1990).

Baddeleyit sa v poslednom období využíva na datovanie mafických hornín U-Pb metódou. Klasickými metódami alebo pomocou citlivej vysokorozlišovacej iónovej mikrosondy (SHRIMP) sa datujú dajkové roje a veľké magmatické provincie (Heaman a Tarney, 1989; Nemchin a Pidgeon, 1998; Wingate et al., 2000; Bayanova, 2006; Wingate, 2001; Vaasjoki a Sipilä, 2001; Rioux et al., 2010) a určuje sa vek kôry na Marse pomocou baddeleyitu v SNC meteoritoch (Ozawa et al., 2009; Herd et al., 2010).

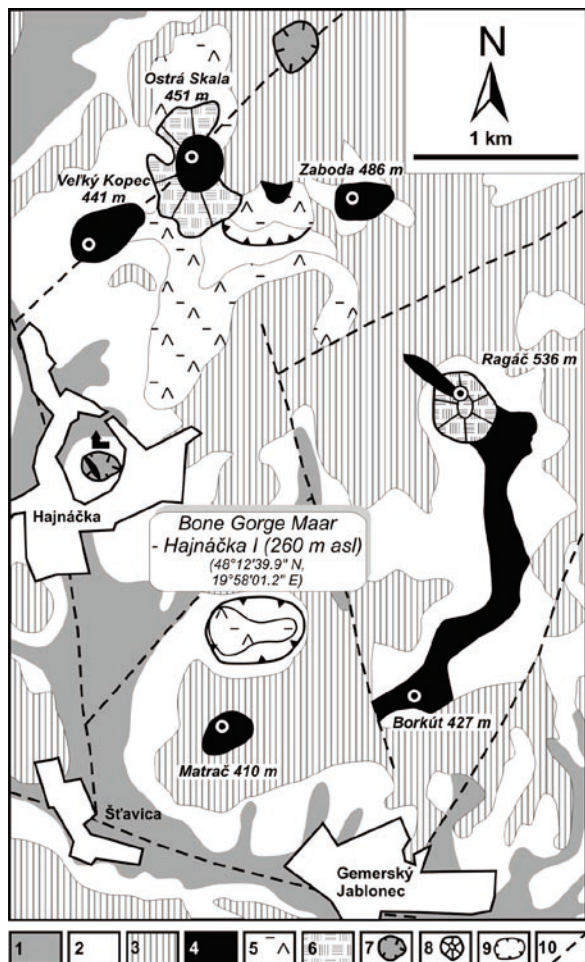
Súčasný zvýšený záujem o baddeleyit nie je len pre jeho využitie pri geochronológii. Vlastnosti prírodného baddeleyitu s malým obsahom nečistôt a jeho syntetického variantu sa testujú ako komponenty pre formy určené na skladovanie rádioaktívnych odpadov (Lumpkin, 1999).

Táto práca prináša prvé údaje o výskyte baddeleyitu na území Slovenska a prvé údaje o chemickom zložení egirín-augitu, ktorý sa spolu s ním vyskytuje. Obidva minerály boli identifikované v zirkónovom megakryštáli pochádzajúcom z maarových sedimentov v lokalite Hajnáčka-Kostná dolina. Egirín-augit bol doposiaľ na Slovensku identifikovaný iba na základe optických vlastností ako porfyrická výrastlica v niektorých alkalických bazaltoch pliocén-pleistocénneho veku na južnom Slovensku. Opísaný bol z lávového prúdu

nefelinického bazanitu v lokalite Belina (Cerová vrchovina), kde sa okrem neho vyskytujú aj porfyrické výrastlice Ca-plagioklasu, augitu a enstatitu (Mihaliková, 1966). V tefritoch z Chválenskej doliny na strednom Slovensku sa egirínin-augit vzájomne prerastá s titánovým augitom, diopsidickým augitom, Ca-bohatým plagioklasom, titánovým magnetitom, ilmenitom a akcesorickým apatitom (Mihaliková a Šimová, 1989).

Geologická situácia

Lokalita Hajnáčka-Kostná dolina, situovaná v Cerovej vrchovine na južnom Slovensku (obr. 1), je maarovou



Obr. 1. Geologická mapa okolia maaru pri Hajnáčke (Elečko et al., 2001). 1 – kvartérne fluviálne a prolúviálne sedimenty; 2 – vrchnopleistocéne až holocéne spraše, piesky; 3 – egenburské pieskovce filakovskej formácie; 4 – 9 – pliocénno-pleistocénny bazaltový vulkanizmus cerovskej formácie: 4 – lávový prúd, dajka, nek, 5 – tuf a lapillový tuf, 6 – aglomerát, 7 – diatréma, 8 – struskový kužeľ, 9 – maar; 10 – zlom.

Fig. 1. Geological map of maar surroundings near Hajnáčka village (Elečko et al., 2001). 1 – Quaternary fluvial and proluvial sediments; 2 – Upper Pleistocene to Holocene loess, sands; 3 – Eggenburgian sandstones of the Filakovo Formation; 4 – 9 – Pliocene-Pleistocene basaltic volcanism of the Cerová Formation: 4 – lava flow, dyke, neck, 5 – tuffs and lapilli tuffs, 6 – agglomerate, 7 – diatreme, 8 – scoria cone, 9 – maar; 10 – fault.

štruktúrou alkalického bazaltového vulkanizmu. Patrí do mladšej cerovskej formácie (Vass a Kraus, 1985), ktorej vek na základe K/Ar datovania zodpovedá rozpätiu 5,03 až 1,16 mil. rokov (Balogh et al., 1981).

Maar sa sformoval na egenburských pieskovcoch filakovskej formácie. Jeho vývoj začal freatickou explóziou, ktorá bola nasledovaná viacerými freatomagmatickými erupciami. Rádiometrické datovanie zvyškov bazaltových lávových prúdov a struskového kužela južne, východne a severovýchodne od maaru potvrdili pliocénno-pleistocénny vek (1,02 – 3,2 Ma), avšak maarová štruktúra je staršia a podľa magnetickej polarizácie tufového prstenca zodpovedá spodnej časti Gaussovho chrónu, t. j. max. 3,55 mil. rokov (Vass et al., 2000).

Maar je silne erodovaný a čiastočne zakrytý aluviálnymi vrchno-pleistocénnymi sedimentmi. Najhlbšie časti maarovej depresie sú vyplnené zvrstvenými nenarušenými bazaltovými tufmi. Vo vrchnejších častiach výplne pribúda tufitický piesok a lapillové tuфы, najvrchnejšiu časť tvoria hrubozrnné lapillové tuфы a tufitické piesky s blokmi sedimentov s textúrou odrážajúcou jazernú sedimentáciu prerušovanú sklzmi a poklesmi (Vass et al., 2000). Ojedinelé bazaltové bloky pochádzajú pravdepodobne zo susediacich bazaltových lávových prúdov. Územie je známe unikátnym výskytom kostrových zvyškov pliocénnych cicavcov (Sabol et al., 2006). Lokalita rozprestiera sa na ploche 4,92 ha bola v roku 1994 vyhlásená za národnú prírodnú pamiatku a súčasne je typovou lokalitou subzóny MN 16a kontinentálneho neogénu (Fejfar a Heinrich, 1987).

Lokalita je známa aj výskytom modrého zafíru drahokamovej kvality, ktorý tu bol objavený už koncom 19. storočia. K jeho znovuobjaveniu prispel rozsiahly paleontologický výskum, realizovaný v rokoch 1996 – 2000. Zafír bol identifikovaný ako ťažký minerál v redeponovaných psamitických sedimentoch bohatých na fosílie vo dvoch vertikálne kopaných paleontologických sondách 5/98, 6/98 a v jednej horizontálnej sonde 3/98 s plochou 16 m², v ktorej sa našlo najviac akcesorických minerálov. Popri zafíre bol opísaný magneziohastingsit, augit, plagioklas, kremeň, forsterit, titanit, almandín-spessartín, chrómový diopsid, spinel a zirkón (Uher et al., 1999; Gregáňová, 2002).

Mineralogická charakteristika

Pri ďalšom nedávnom spracovaní redeponovaných psamitických sedimentov zbavených paleontologických zvyškov, pochádzajúcich z horizontálnej sondy 3/98, bolo v ťažkej frakcii izolovaných niekoľko červených zŕn zirkónu. Baddeleyit lemoval jeden zo zirkónov s veľkosťou 500 μm. Jadro zirkónu vykazuje známky oscilačnej, ako aj sektorovej zonálnosti (obr. 2a) a je lemované dutinami vyplnenými čiastočne vykryštalizovanou silikátovou taveninou (obr. 2a, b). Z taveniny kryštalizuje egirín-augit, magnetit a titánový magnetit (obr. 2b). Tenký lem okolo kaverny s taveninou je tvorený jemnozrnným baddeleyitom, čo dokumentuje genetickú spojitost týchto fáz.

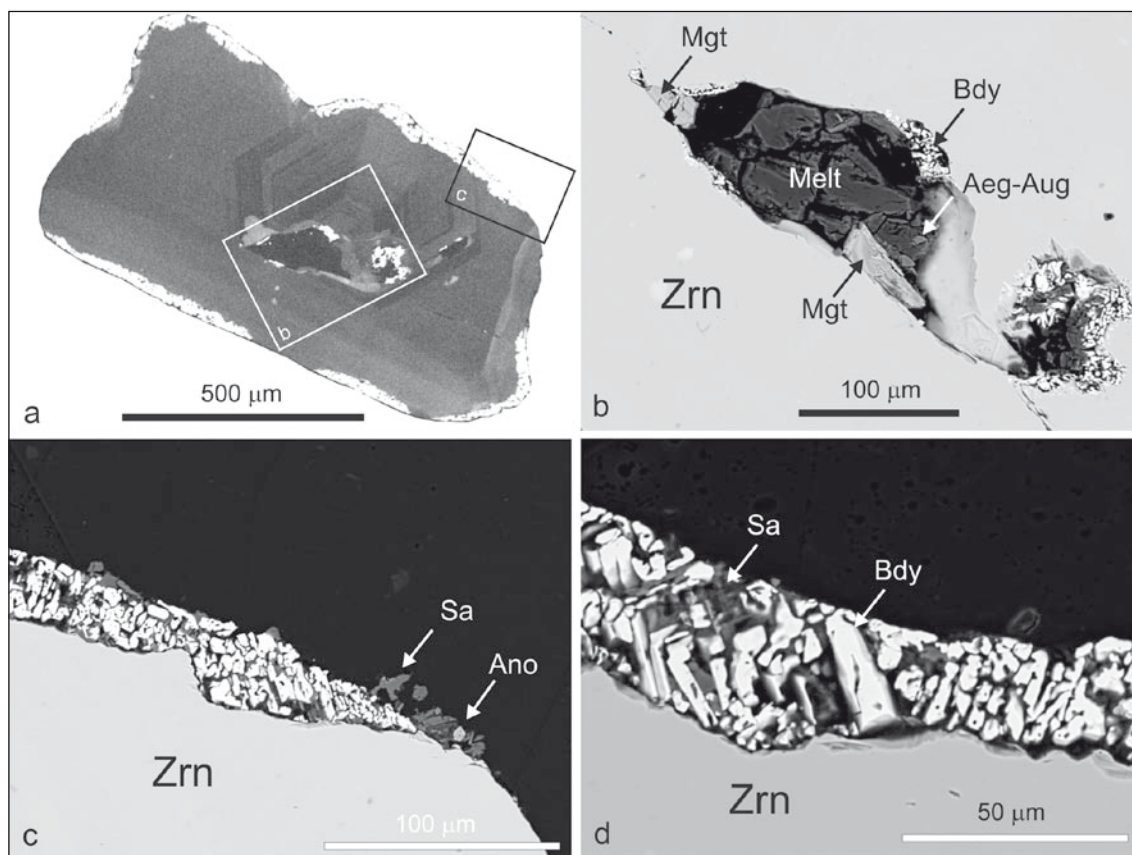
Korodovaný okraj zirkónového megakryštálu je obklopený reakčným lemom, ktorý tvorí baddeleyit,

sanidín a anortoklas (obr. 2c, d; tab. 1). Baddeleyit zaberá podstatnú časť reakčnej koróny, ktorá však nie je zachovaná po celom obvode zirkónového kryštálu. Baddeleyit v leme je v porovnaní s baddeleyitom v kaverne hrubozrnejší. Tvorí tabuľky, kratšie alebo dlhšie prizmatické kryštály do veľkosti 25 μm , orientované takmer kolmo na povrch zirkónového megakryštálu. V spätne rozptýlených elektrónoch je baddeleyit sivej až sivobielej farby a vyznačuje sa nápadnou modrozelenou katódoluminiscenciou. Nejaví žiadne známky metamiktizácie, prípadne deformácie. V prechádzajúcom svetle je priesvitný, svetlohnedej farby.

Analytické metódy

Hlavné minerálne fázy a taveninu sme analyzovali pomocou elektrónového mikroanalýzátora Cameca SX-100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava,

oddelenie elektrónovej mikroanalýzy). Pre minerály bolo použité urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 40 nA a priemer elektrónového lúča 2 – 5 μm . Pri analýzach taveniny sme použili rozšírený lúč v závislosti od veľkosti analyzovaného miesta a prúd 10 nA. Na kryštáloch, čiarach a štandardoch sme analyzovali nasledujúce prvky: Si (TAP, $K\alpha$, wollastonit), F (LPC0, $K\alpha$, LiF), Cl (LPET, $K\alpha$, NaCl), Al (TAP, $K\alpha$, Al_2O_3), La (LLIF, $L\alpha$, LaPO_4), Ce (LLIF, $L\alpha$, CePO_4), Pr (LLIF, $L\beta$, PrPO_4), Nd (LLIF, $L\alpha$, NdPO_4), Sm (LLIF, $L\alpha$, SmPO_4), Eu (LLIF, $L\beta$, EuPO_4), Gd (LLIF, $L\alpha$, GdPO_4), Tb (LLIF, $L\alpha$, TbPO_4), Dy (LLIF, $L\beta$, DyPO_4), Ho (LLIF, $L\beta$, HoPO_4), Er (LLIF, $L\beta$, ErPO_4), Tm (LLIF, $L\alpha$, TmPO_4), Yb (LLIF, $L\alpha$, YbPO_4), Lu (LLIF, $L\beta$, LuPO_4), Pb (LPET, $M\alpha$, PbCO_3), Th (LPET, $M\alpha$, ThO_2), U (LPET, $M\beta$, UO_2), Y (LPET, $L\alpha$, YPO_4), P (LPET, $K\alpha$, apatit), Ca (LPET, $K\alpha$, apatit), Fe (LLIF, $K\alpha$, fayalit), Ti (LLIF, $K\alpha$, TiO_2), Nb (LPET, $L\alpha$, Fe-kolumbit), K (LPET, $K\alpha$, ortoklas), Na (TAP, $K\alpha$,



Obr. 2. **a** – Katódová luminiscencia zonálneho kryštálu zirkónu s reakčným lemom s baddeleyitom. Jadro kryštálu, okolo ktorého sa nachádzajú kaverny vyplnené silikátovou taveninou, sa vyznačuje oscilačnou a sektorovou zonálnosťou. **b** – Detailný pohľad na kavernu v zirkóne (Zrn) v spätne rozptýlených elektrónoch odhaľuje jemnozrnný agregát baddeleyitu (Bdy), silikátovú taveninu (Melt), magnetit s exsolúciami Ti-bohatého oxidu (Mgt) a nepravidelné homogénne zrná egirín-augitu (Aeg-Aug). **c** – Reakčný lem na vonkajšom okraji korodovaného kryštálu obsahuje okrem baddeleyitu aj anortoklas (Ano) a sanidín (Sa). **d** – Detailný BSE obrázok symplektitu v reakčnom leme zloženom zo sanidínu (Sa) a baddeleyitu (Bdy).

Fig. 2. **a** – Cathodoluminescence image of zoned zircon crystal with baddeleyite reaction rim. Crystal core with oscillatory and sector zoning is surrounded by caverns filled with silicate melt. **b** – Detailed view of zircon (Zrn) cavern in back-scattered electrons reveals fine-grained baddeleyite aggregate (Bdy), silicate melt (Melt), magnetite with exsolutions of Ti-rich oxide (Mgt) and irregular homogeneous aegirine-augite grains (Aeg-Aug). **c** – Reaction rim along outer perimeter of the corroded zircon crystal comprises baddeleyite, anorthoclase (Ano) and sanidine (Sa). **d** – Detailed BSE image of symplectitic intergrowth of sanidine (Sa) and baddeleyite (Bdy).

Tab. 1

Reprezentatívne mikrosondové analýzy (hm. %), štruktúrne vzorce a koncové členy egirín-augitu, sanidínu a anortoklasu z lokality Hajnáčka-Kostná dolina
Representative microprobe analyses (wt. %), structural formulae and end-members of aegirine-augite, sanidine and anorthoclase from Hajnáčka-Kostná dolina

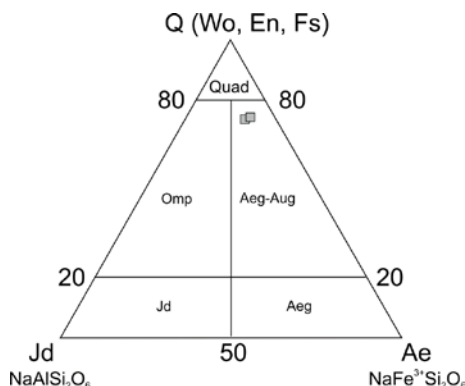
Č. anal./Anal. No.	10	11	30	31
Minerál/Mineral	Aeg-Aug	Aeg-Aug	Ano	Sa
SiO ₂	52,09	51,54	65,43	64,58
TiO ₂	1,66	2,33	0,22	0,20
Al ₂ O ₃	2,43	2,27	20,73	19,28
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	n. a.	n. a.
FeO	12,75	14,53	0,18	0,24
MnO	1,02	1,07	0,00	0,02
MgO	8,93	7,45	0,00	0,00
CaO	17,52	16,94	2,13	0,50
Na ₂ O	3,54	3,60	7,90	2,96
K ₂ O	0,00	0,00	3,87	11,80
Suma/Total	99,94	99,73	100,47	99,59

Počet katiónov na 6 (pyroxén) a 8 (živce) atómov kyslíka
Molar fractions based on 6 (pyroxene) and 8 (feldspar) oxygens

Si	1,953	1,958	2,902	2,957
Ti	0,047	0,067	0,007	0,007
Al	0,107	0,102	1,083	1,041
Fe ³⁺	0,151	0,113	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ²⁺	0,249	0,348	0,007	0,009
Mn	0,032	0,035	0,000	0,001
Mg	0,499	0,422	0,000	0,000
Ca	0,704	0,690	0,101	0,025
Na	0,258	0,265	0,679	0,263
K	0,000	0,000	0,219	0,690
Suma/Total	4,000	4,000	4,999	4,992

Koncové členy/End-members (mol.%)

Jd 7,5	Jd 9,2	Ab 68,0	Ab 26,9
Aeg 18,7	Aeg 17,4	An 10,1	An 2,5
Wo+En+Fs 73,8	Wo+En+Fs 73,4	Or 21,9	Or 70,6



Obr. 3. Klasifikačný diagram Na a Na-Ca pyroxénov (Morimoto, 1989) s projekčnými bodmi egirín-augitu z Hajnáčky-Kostnej doliny. Quad reprezentuje pole Ca-Mg-Fe pyroxénov. Na-Ca pyroxény: omfacit (Omp), egirín-augit (Aeg-Aug) a Na-pyroxény: jadeit (Jd) a egirín (Aeg).

Fig. 3. Classification diagram of Na and Na-Ca pyroxenes (Morimoto, 1989) with projection points of aegirine-augite from Hajnáčka-Kostná dolina. Quad represents the Ca-Mg-Fe pyroxene area. Na-Ca pyroxenes: omphacite (Omp), aegirine-augite (Aeg-Aug) and Na pyroxenes: jadeite (Jd) and aegirine (Aeg).

albit), Ba (LPET, L α , barit), Sr (LPET, L α , SrTiO₃), Mg (TAP, K α , forsterit), Mn (LLIF, K α , rodonit), As (TAP, L α , GaAs), Zr (LPET, L α , ZrSiO₄), Hf (LLIF, L α , HfO₂), S (LPET, K α , barit), Cr (LLIF, K α , Cr). Čiary a kryštály sme vybrali tak, aby sa minimalizovali interferencie. Zostávajúce interferencie sme vo výslednej analýze eliminovali pomocou empiricky zistených opravných koeficientov, ktoré sme vypočítali podľa meraných koncentrácií interferujúcich prvkov na štandardoch obsahujúcich merané prvky. Meracie časy sa prispôbili požiadavke na získanie presnej analýzy. Pre prvky s nízkou koncentráciou a β -čiaru sme volili dlhšie meracie časy ako pre prvky s vysokou koncentráciou. Detekčný limit sa pohybuje medzi 0,01 až 0,05 hm. %. V tab. 2 sú uvedené len tie koncentrácie vzácnych zemín, ktoré sú nad detekčným limitom príslušného prvku.

Chemické zloženie baddeleyitu a zirkónu

BSE snímky baddeleyitu (ZrO₂) nachádzajúcom sa v leme okolo megakryštálu zirkónu (obr. 2c, d) potvrdili jeho homogenitu. Analyzovaných bolo niekoľko zŕn, reprezentatívne mikrosondové analýzy a kryštalochemické vzorce sú uvedené v tab. 2.

V baddeleyite z Hajnáčky hlavným substituentom Zr (96,65 – 98,27 hm. %) je Hf (0,99 – 1,06 hm. %) a Ti (0,44 až 1,00 hm. %). Obsah prvkov vzácnych zemín (0,50 až 0,85 hm. % Σ REE₂O₃) je tiež pomerne vysoký. Spomedzi nich dominujú HREE, pričom najvyššiu koncentráciu dosahuje Er (do 0,42 hm. %), Eu (0,10 – 0,23 hm. %), Gd (do 0,15 hm. %) a Yb (do 0,17 hm. %). Obsah Y sa vo väčšine analyzovaných zŕn nachádza tesne pod hranicou detekčného limitu. Prvky ľahkých vzácnych zemín baddeleyit neobsahuje vôbec. Koncentrácie ostatných prvkov sú nízke, s maximálnym obsahom do 0,32 hm. % Nb₂O₅; 0,11 hm. % P₂O₅; 0,09 hm. % FeO a 0,23 hm. % Al₂O₃. Na hranici detekčného limitu sú tiež obsahy U a Th.

Štruktúrny vzorec baddeleyitu z Hajnáčky obsahuje 0,969 až 0,974 atómov Zr (*apfu*) a zvyšok kryštalografickej pozície je doplnený hlavne Ti (0,006 – 0,012 *apfu*), Hf (0,006 *apfu*), REE (0,003 – 0,006 *apfu*), Nb (0,001 – 0,003 *apfu*) a P (0,001 – 0,002 *apfu*).

Celkový obsah prvkov vzácnych zemín v baddeleyite je podobný obsahu prvkov v hostiteľskom zirkónovom kryštáli (0,63 – 0,76 hm. %), v ktorom však bolo identifikované aj yttrium v koncentrácii 0,13 – 0,37 hm. %. Zirkón má tiež nižší obsah Hf (0,72 – 0,77 hm. %) a na rozdiel od baddeleyitu neobsahuje Ti a Nb. V oscilačne zonálnom zirkóne sú prítomné zóny so zvýšenými koncentraciami U (0,07 – 0,21 hm. %) a Th (0,10 – 0,54 hm. %), ktoré sú svetlejšie v BSE kompozícii (obr. 2a).

Silikátová tavenina v najväčšej dutine (obr. 2b) pri jadre zirkónu je chemicky homogénna. Vyznačuje sa veľmi nízkym celkovým obsahom alkálií (0,2 – 0,4 hm. %), zvýšeným obsahom CaO a FeO do 2 hm. %, vysokým obsahom Al₂O₃ (32,9 – 33,8 hm. %), nízkym obsahom SiO₂ (37,7 až 39,0 hm. %) a zvýšeným obsahom P₂O₅ (3,6 – 4,7 hm. %). S ohľadom na veľmi nízky obsah Cl (do 0,06 hm. %) a neprítomnosť F môžu nízke sumy mikrosondových analýz taveniny poukazovať na prítomnosť veľkého množstva vody,

Tab. 2

Reprezentatívne mikrosondové analýzy a štruktúrne vzorce baddeleyitu a zirkónu MKD-4-1 z lokality Hajnáčka-Kostná dolina.

Analýza 6 je z jadra zirkónu a analýza 7 je z jeho okraja blízko reakčného lemu s baddeleyitom.

Representative microprobe analyses (wt.%) and structural formulae of baddeleyite and zircon MKD-4-1 from Hajnáčka-Kostná dolina.

Analysis 6 is from the core of zircon crystal, and analysis 7 is from its rim near the reaction rim with baddeleyite crystals.

Č. anal./Anal. # Minerál/Mineral	12 Bdy	14 Bdy	15 Bdy	16 Bdy	17 Bdy	18 Bdy	6 Zrn	7 Zrn
P_2O_5	0,10	0,06	0,09	0,08	0,06	0,11	0,08	0,08
Nb_2O_5	0,32	0,16	0,29	0,22	0,20	0,23	0,00	0,00
SiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,24	32,17
TiO_2	0,41	0,77	0,81	1,00	0,68	0,72	0,00	0,00
ThO_2	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,54	0,10
UO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,21	0,07
ZrO_2	96,99	98,27	97,39	96,73	96,65	97,43	65,45	66,40
HfO_2	1,05	1,05	1,01	1,06	1,05	0,99	0,77	0,72
Al_2O_3	0,23	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
Y_2O_3	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	0,13
Eu_2O_3	0,13	0,10	0,23	0,16	0,14	0,14	0,18	0,09
Gd_2O_3	0,15	0,00	0,09	0,14	0,10	0,10	0,09	0,09
Er_2O_3	0,41	0,26	0,34	0,00	0,30	0,26	0,34	0,29
Yb_2O_3	0,16	0,17	0,00	0,15	0,16	0,00	0,15	0,16
FeO	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,06	0,00	0,00
Suma/Total	100,01	100,89	100,25	99,62	99,38	100,11	100,42	100,30

Počet katiónov na 2 (baddeleyit) alebo 4 (zirkón) atómy kyslíka
Molar fractions based on 2 (baddeleyite) or 4 (zircon) oxygens

P	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
Nb	0,003	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000
Si	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,993	0,989
Ti	0,006	0,012	0,012	0,015	0,010	0,011	0,000	0,000
Th	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,001
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Zr	0,971	0,974	0,971	0,969	0,974	0,973	0,982	0,994
Hf	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,007	0,006
Al	0,006	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Y	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,002
Eu	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001
Gd	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Er	0,003	0,002	0,002	0,000	0,002	0,002	0,003	0,003
Yb	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001
Fe	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000
Total	1,001	0,998	0,999	0,998	0,999	0,999	2,002	2,001
Zr/Hf*	80,6	81,4	84,5	79,7	80,3	85,9	74,2	80,1

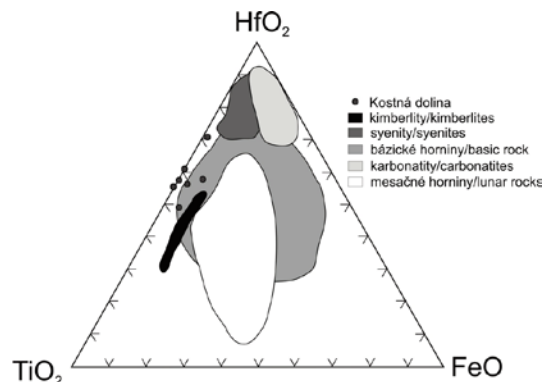
*hm. % prvkov/wt.% of elements

CO_2 , prípadne SO_2 . V TAS diagrame zloženie taveniny zodpovedá foiditu až pikrobazaltu, ktorý bez ohľadu na množstvo prítomných alkálií vystihuje anomálne nízky obsah SiO_2 .

Diskusia

Baddeleyit je bežným akcesorickým minerálom v mafických, ultramafických a alkalických horninách. Často je však pre extrémne malé rozmery ($<20 \mu\text{m}$) úplne prehliadaný. S rozvojom mikroanalytických metód sa stal predmetom záujmu, hlavne s ohľadom na možnosť jeho využitia na datovanie.

Prírodný baddeleyit sa obvyčajne svojím zložením blíži čistému ZrO_2 s malými koncentraciami vedľajších prvkov (Heaman a LeCheminant, 1993). Hlavným oxidom je ZrO_2 (87 – 99 hm. %), doprevádzaný obsahmi TiO_2 , HfO_2 , FeO a Nb_2O_5 . Takýto baddeleyit je viazaný hlavne na karbonatity, mesačné bazalty (Lumpkin, 1999) alebo



Obr. 4. Diskriminačný diagram pre baddeleyit (Heaman a LeCheminant, 1993; Bellatreccia et al., 1998) s projekčnými bodmi baddeleyitu z Hajnáčky-Kostnej doliny.

Fig. 4. Discrimination diagram for baddeleyite (Heaman and LeCheminant, 1993; Bellatreccia et al., 1998) with projection points of baddeleyite from Hajnáčka-Kostná dolina.

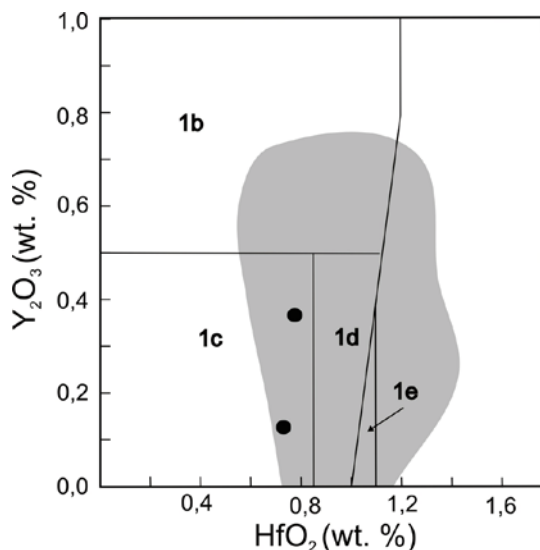
na alkalické syenity a vulkanity (Bellatreccia et al., 1998). Presné analýzy REE v baddeleyite prakticky chýbajú. SIMS analýzy baddeleyitu v marfánskych meteoritoch (Lundberg et al., 1988) dokumentujú obohatenie baddeleyitu o REE (až 11 000-násobok chondritu C1) s relatívne plochým priebehom normalizovanej krivky ($\text{La/Yb } 0,90 \pm 0,09$). Z terestrických vzoriek sú k dispozícii analýzy baddeleyitu z alkalického syenitu z provincie Grenville v Kanade, ktoré sa vyznačujú výrazným obohatením o HREE s koncentraciou La 200-krát vyššou ako v chondrite C1 (Corriveau et al., 1990). Baddeleyit z vysokodraselných vulkanitov z Talianska (Bellatreccia et al., 1998) obsahuje 0,12 – 0,19 hm. % Ce_2O_3 a obsahy La_2O_3 sú na hranici detekčného limitu. Baddeleyit uzavretý v živci zo syenitového xenolitu v trachyte na ostrove Ponza v Taliansku (Belkin et al., 1996) sa vyznačoval obsahom Nb_2O_5 do 1 hm. % a vysokým obsahom UO_2 1 – 2 hm. %. Obsah Nd a Ce bol nízky (do 0,2 hm. %) a baddeleyit neobsahoval žiadne HREE. Baddeleyit z Hajnáčky je špecifický svojím obsahom REE do 0,85 hm. %, dominanciou HREE a neprítomnosťou LREE.

Na základe obsahov HfO_2 , TiO_2 a FeO v baddeleyite možno rozlíšiť geotektonické prostredie a materskú horninu (Heaman a LeCheminant, 1993; Bellatreccia et al., 1998). Baddeleyit z alkalických a Si nasýtených/nedosýtených hornín a karbonatitov má vyššie obsahy Hf vzhľadom na Ti

a Fe na rozdiel od baddeleyitov z bázičných a mesačných hornín, ktoré majú systematicky vyšší obsah Ti a Fe a nižší obsah Hf (obr. 4). Relatívne vysoké koncentrácie FeO a TiO_2 sú v baddeleyite z vysoko diferencovaných bázičných a ultrabázičných magmatických hornín, ktoré sú charakterizované vysokým pomerom $\text{Fe}/(\text{Mg} + \text{Fe})$ a zvýšenými koncentraciami vedľajších prvkov (napr. Ti, K a Mn). Prítomnosť Ti a Fe v štruktúre baddeleyitu rozširuje jeho pole stability na úkor zirkónu, čím sa dá vysvetliť koexistencia baddeleyitu a kremeňa v horninách s vysokým obsahom Fe (Lumpkin, 1999). V mesačných bazaltoch je okrem vyššieho obsahu TiO_2 a FeO prítomný aj Y_2O_3 (do 1,5 hm. %) a Nb_2O_5 (do 1,1 hm. %). Baddeleyit z kimberlitu, kde tvorí lem okolo zirkónov, má nízky obsah Fe a premenlivý obsah Ti a Hf, ktorý súvisí s jeho zonalitou (Heaman a LeCheminant, 1993; Raber a Haggerty, 1979). Analýzy baddeleyitu z Hajnáčky sa premietajú medzi diskriminačnými poľami pre bázičné horniny a syenity, avšak prerastanie s alkalickými živcami svedčí v prospech jeho vzniku z viac diferencovaných alkalických tavenín (obr. 4). Chemické zloženie kryštálu zirkónu s baddeleyitom je blízke zirkónom zo syenitových xenolitov z bazaltového maaru pri Pincinej (Hurai et al., 2010), ktoré sa premietajú do poľa Si presýtených/nedosýtených alkalických/peralkalických syenitov/trachytov až alkalických bazaltov plášťového pôvodu (obr. 5).

Hmotnostný pomer Zr/Hf je indikátorom stupňa frakcionácie. Hodnoty väčšie ako 50 indikujú intenzívnu frakcionáciu Hf a Zr (Heaman a LeCheminant, 1993). Obdobne tento pomer v zirkóne poukazuje na geotektonické prostredie, typ horniny a mieru kontaminácie kôrovým materiálom (Pupin, 2000). Vysoký pomer Zr/Hf v kryštáli zirkónu z Hajnáčky (74 – 80) svedčí o plášťovom pôvode zirkónu kryštalizujúcom z materskej taveniny, ktorá nebola kontaminovaná kôrovým materiálom. Podobné hodnoty Zr/Hf (hm. % prvkov) v baddeleyite v leme zirkónového kryštálu (80 – 86) poukazujú na ich genetickú spätosť, pričom baddeleyit vznikol pravdepodobne reakciou zirkónu s taveninou chudobnou na Si a bohatou na Al.

Zvyšková tavenina uzavretá v zirkóne z Hajnáčky má však celkom špecifické zloženie, nezodpovedajúce syenitu ani žiadnej bežnej tavenine, ktorá by mohla vzniknúť diferenciaciou alkalického bazaltu alebo bazanitu. Vysoký obsah Al_2O_3 je typický skôr pre felzické horniny. Keďže tavenina neobsahuje dostatočné množstvá CaO , MgO , Na_2O a K_2O , celý obsah SiO_2 sa pri výpočte normatívneho zloženia premieťa do normatívneho kremeňa (44 až 46 mol. %) a obsah Al_2O_3 do normatívneho korundu (38 až 40 mol. %), pričom popri normatívnom apatite (4 mol. %) zvyškový P_2O_5 a zvyšok Al_2O_3 vytvára normatívny berilit AlPO_4 (5 – 7 mol. %). Z taveniny kryštalizuje egirín-augit, ktorý je hlavným nositeľom CaO , MgO a Na_2O v uzavretom systéme taveninovej inklúzie (tab. 1). Okrem egirín-augitu z nej kryštalizuje aj magnetit a titánový magnetit so zvýšeným obsahom Al_2O_3 (0,3 – 3,1 hm. %), MnO (0,7 až 3,2 hm. %) a MgO (0,9 – 3,5 hm. %), čo je typické pre diferenciáty bázičných magmatických hornín, kde asociácia egirín-augit a magnetit vzniká rozpadom hedenbergitu.



Obr. 5. Diskriminačný diagram HfO_2 (hm. %) vs. Y_2O_3 (hm. %) pre zirkón (Pupin, 2000) s projekčnými bodmi zirkónového kryštálu z Hajnáčky-Kostnej doliny. Sivé pole znázorňuje zloženie zirkónov zo syenitových xenolitov z bazaltového maaru Pinciná. 1b-c-d-e – hypersolvované alkalické granity/ryolity; 1c-d-e – alkalické/peralkalické syenity/trachyty (Si presýtené/nedosýtené); 1c – hawaiiity, alkalické bazalty.

Fig. 5. Discrimination diagram for zircon correlating HfO_2 (wt. %) and Y_2O_3 (wt. %) (Pupin, 2000) with projection points of zircon crystal from Hajnáčka-Kostná dolina. Grey field represents composition of zircons from syenite xenoliths of the Pinciná maar. 1b-c-d-e – hypersolvated alkaline granites/ryolites; 1c-d-e – alkaline/peralkaline syenites/trachytes (Si oversaturated/undersaturated); 1c – hawaiiites, alkaline basalts.

Záver

Na kryštáli zirkónu z lokality Hajnáčka-Kostná dolina bol identifikovaný baddeleyit – na Slovensku zatiaľ neopísaný minerál. Baddeleyit (ZrO_2) sa nachádza okolo oscilačne zonálneho jadra a v reakčnom leme okolo zirkónu. V dutine vyplnenej prevažne silikátovou taveninou koexistuje s egirín-augitom, magnetitom a titánovým magnetitom. V leme okolo zirkónu tvorí idiomorfne prizmatické kryštály, prerastajúce sa s alkalickými žvcami. Zirkón kryštalizoval z diferenciátu bazaltovej taveniny plášťového pôvodu, ktorá nebola kontaminovaná kôrovým materiálom. Chemicky je podobný zirkónom z xenolitov syenitu z maaru pri obci Pinciná. Baddeleyit kryštalizoval ako produkt reakcie zirkónu s Si chudobnou a Al bohatou taveninou s nejasným pôvodom. Svojím zložením je baddeleyit z Hajnáčky podobný baddeleyitom z bázičských hornín a syenitov, avšak významne sa od nich odlišuje distribúciou REE, medzi ktorými prevládajú HREE. Identifikovaný baddeleyit nejaví žiadne známky deformácie ani metamiktizácie a je vhodný na datovanie.

Podakovanie. Práca bola financovaná z grantu VEGA č. 1/0029/10. Autori ďakujú recenzentom I. Broskovi a R. Škodovi za konštruktívne pripomienky, ktoré pomohli skvalitniť text.

References

- BALOGH, K., MIHALIKOVÁ, A. & VASS, D., 1981: Radiometric dating of basalts in southern and central Slovakia. *Západ. Karpaty, Sér. Geol.*, 7, 113 – 126.
- BAYANOVA, C. A., 2006: Baddeleyite: A promising geochronometer for alkaline and basic magmatism. *Petrology*, 14, 187 – 200.
- BELKIN, H. E., 1992: Baddeleyite (ZrO_2), a hydrothermal mineral in Mesozoic mafic intrusive rocks, eastern North America: Implications for aqueous transport and solubility of zirconium. *Goldschmidt Conf., Reston, Va., Prog. Abstr.*, 7A.
- BELKIN, H. E., DEVIVO, B., LIMA, A. & TÖRÖK, K., 1996: Magmatic (silicates/saline/sulfur-rich CO_2) immiscibility and zirconium and rare-earth element enrichment from alkaline magma chamber margins: Evidence from Ponza Island, Pontine Archipelago, Italy. *Eur. J. Mineral.*, 8, 1 401 – 1 420.
- BELLATRECCIA, F., DELLA VENTURA, G., WILLIAMS, T. C. & PARODI, G. C., 1998: Baddeleyite from the Vico volcanic complex, Latium, Italy. *Rend. Fis. Acc. Lincei.*, 9, 27 – 33.
- BRETT, R., GOOLEY, R. C., DOWTY, E., PRINZ, M. & KEIL, K., 1973: Oxide minerals in lithic fragments from Luna 20 fines. *Geochim. cosmochim. Acta*, 37, 761 – 773.
- CORRIVEAU, L., HEAMAN, L. M., MARCANTONIO, F. & VAN BREEMEN, O., 1990: 1.1 Ga K-rich alkaline plutonism in the SW Grenville Province. *Contr. Mineral. Petrology*, 105, 473 – 485.
- ČOPJAKOVÁ, R., VRÁNA, S., HOUZAR, S., ČERVENÝ, A. & MALEC, J., 2008: Zirkonolit, baddeleyit a geikielit v klinohumit-spinel-forsteritových mramorech z okolí Horažďovic a Prachatic, jihozápadní Čechy. *Acta Mus. Morav. Sci. Geol.*, 93, 37 – 53.
- DAVIDSON, A. & VAN BREEMEN, O., 1988: Baddeleyite-zircon relationships in coronitic metagabbro, Grenville Province, Ontario: Implications for geochronology. *Contr. Mineral. Petrology*, 100, 291 – 299.
- ELEČKO, M., VASS, D., KONEČNÝ, V., GAÁLOVÁ, K. & GAÁL, L., 2001: Cerová vrchovina: geologicko-náučná mapa 1 : 50 000. Bratislava, MŽP SR – ŠGÚDŠ, Vyd. D. Štúra.
- EL GORESY, A., RAMDOHR, P. & TAYLOR, L. A., 1971: The geochemistry of the opaque minerals in Apollo 14 crystalline rocks. *Earth planet. Sci. Lett.*, 13, 121 – 129.
- ERIKSSON, S. C., 1984: Age of carbonatite and phoscorite magmatism of the Phalaborwa Complex (South Africa). *Chem. Geol.*, 46, 291 – 299.
- FEJFAR, O. & HEINRICH, W. D., 1987: On the biostratigraphical division of Late Cainozoic in Europe on the basis of Murids and Cretetids (Rodentia, Mammalia). *Čas. Mineral. Geol.*, 32, 1 – 16.
- FLETCHER, L., 1893: On baddeleyite (native zirconia), a new mineral from Rakwana, Ceylon. *Min. Mag.*, 10, 148 – 160.
- GLASS, B. P., WASSON, J. T. & FUTRELL, D. S., 1990: A layered moldavite containing baddeleyite. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.*, 20, 415 – 420.
- GREGÁNOVÁ, M., 2002: Štúdium ťažkých minerálov vulkanosedimentárnej výplne bazaltového maaru – Hajnáčka. [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, archív PríF UK*, 70 s.
- HEAMAN, L. M. & LECHÉMINANT, A. N., 1993: Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO_2). *Chem. Geol.*, 110, 95 – 126.
- HEAMAN, L. M. & MACHADO, N., 1992: Timing and origin of midcontinent rift alkaline magmatism, North America: Evidence from the Coldwell Complex. *Contr. Mineral. Petrology*, 110, 289 – 303.
- HEAMAN, L. M., SRIVASTAVA, R. K. & SINHA, A. K., 2002: A precise U-Pb zircon/baddeleyite age for the Jasra igneous complex, Karbi – Analong District, Assam, NE India. *Current Sci.*, 82, 744 – 748.
- HEAMAN, L. M. & TARNEY, J., 1989: U-Pb baddeleyite ages for the Scourie dyke swarm, Scotland: Evidence for two distinct intrusion events. *Nature*, 340, 705 – 708.
- HERD, C. D. K., STERN, R. A., WALTON, E. L., LI, J. & BIBBY, C., 2010: TEM and SEM analysis of baddeleyite in NWA 3171: Geochronological implications for Martian meteorites. *41st Lunar and Planetary Science Conference*, 2 280, pdf.
- HERD, C. D. K. & MCCOY, T. J., 2011: Baddeleyite occurrence in Zagami and QUE 94201: 'QUE Q.E.D'. *42nd Lunar and Planetary Science Conference*, 1 801, pdf.
- HURAI, V., PAQUETTE, J. L., HURAI, V., M. & KONEČNÝ, P., 2010: U-Th-Pb geochronology of zircon and monazite from syenite and pincinite xenoliths in Pliocene alkali basalts of the intra-Carpathian back-arc basin. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 198, 275 – 287.
- KEIL, K. & FRICKER, P. E., 1974: Baddeleyite (ZrO_2) in gabbroic rocks from Axel Heiberg Island, Canadian Arctic Archipelago. *Amer. Mineralogist*, 59, 249 – 253.
- KERSCHOFER, L., SCHÄRER, U. & DEUTSCH, A., 2000: Evidence for crystals from the lower mantle: Baddeleyite megacrysts of the Mbuiji Mayi kimberlite. *Earth planet. Sci. Lett.*, 179, 219 – 225.
- LECHÉMINANT, A. N. & HEAMAN, L. M., 1989: Mackenzie igneous events, Canada: Middle Proterozoic hotspot magmatism associated with ocean opening. *Earth planet. Sci. Lett.*, 96, 38 – 48.
- LI, J., MALIS, T. & HERD, C., 2010: Investigation of baddeleyite phase found in Martian meteorites. *Microsc. Microanal.*, 16, Suppl., 2, 218 – 219.
- LORAND, J. P. & COTTIN, J. Y., 1987: A new natural occurrence of zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) and baddeleyite (ZrO_2) in basic cumulates; the Laouni layered intrusion (Southern Hoggar, Algeria). *Min. Mag.*, 51, 671 – 676.
- LUNDBERG, L. L., CROZAZ, G., MCKAY, G. & ZINNER, E., 1988: Rare earth element carriers in the Shergotty meteorite and implications for its chronology. *Geochim. cosmochim. Acta*, 52, 2 147 – 2 163.
- LUMPKIN, G. R., 1999: Physical and chemical characteristics of baddeleyite (monoclinic zirconia) in natural environments: An overview and case study. *J. Nuclear Mater.*, 274, 206 – 217.
- MIHALIKOVÁ, A. & ŠIMOVÁ, M., 1989: Geochemia a petrológia miocénno-pleistocénnych alkalických bazaltov stredného a južného Slovenska. *Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Metalogen.*, 12, 7 – 142.
- MIHALIKOVÁ, M., 1966: Petrologická a petrochemická charakteristika bazaltov juhovýchodného Slovenska. *Zbor. geol. Vied, Západ. Karpaty*, 5, 151 – 189.
- MITCHELL, R. H. & PLATT, R. G., 1978: Mafic mineralogy of ferro-

- augite syenite from the Coldwell alkaline complex, Ontario, Canada. *J. Petrology*, 19, 627 – 651.
- MORIMOTO, N., 1989: Nomenclature of pyroxenes. *Canad. Mineralogist*, 27, 143 – 156.
- NÄSLUND, H. R., 1987: Lamellae of baddeleyite and Fe-Cr spinel in ilmenite from the Basistoppen sill, East Greenland. *Canad. Mineralogist*, 25, 91 – 96.
- NEMCHIN, A. A. & PIDGEON, R. T., 1998: Precise conventional and SHRIMP baddeleyite U-Pb age for the Binneringie Dyke, near Narrogin, Western Australia. *Austral. J. Earth Sci.*, 45, 673 – 675.
- OZAWA, S., IRELAND, T. R., EL GORESY, A. & OHTANI, E., 2009: U-Pb dating of baddeleyites in two shergottites and a chassingite after careful petrographic characterization. American Geophysical Union, Fall Meeting 2009, abstract #MR12A-05.
- PESLIER, A. H., HNATYSHIN, D., HERD, C. D. K., WALTON, E. L., BRANDON, A. D., TAPEN, T. J. & SHAFER, J. T., 2010: Crystallization, melt inclusion, and redox history of a Martian meteorite: Olivine-phyric shergottite Larkman Nunatak 06319. *Geochim. cosmochim. Acta*, 74, 4 543 – 4 576.
- PUPIN, J. P., 2000: Granite genesis related to geodynamics from Hf-Y in zircon. *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 350, 245 – 256.
- PURTSCHALLER, F. & TESSARDI, R., 1985: Zirconolite and baddeleyite from metacarbonates from Ötztal-Stubai complex (northern Tyrol, Austria). *Min. Mag.*, 49, 523 – 529.
- RABER, R. & HAGGERTY, S. E., 1979: Zircon – oxide reactions in diamond-bearing kimberlites. In: *Boyd, R. F. & Meyer, O. A. (eds.): Kimberlites, Diatremes and Diamonds: Their Geology, Petrology and Geochemistry. Proceedings of the Second International Kimberlite Conference, Vol. 1, American Geophysical Union, Washington, D.C.*, 229 – 240.
- REISCHMANN, T., BRÜGMANN, G. E., JOCHUM, K. P. & TODT, W. A., 1995: Trace element and isotopic composition of baddeleyite. *Mineral. Petrol.*, 53, 155 – 164.
- RIOUX, M., BOWRING, S., DUDÁS, F. & HANSON, R., 2010: Characterizing the U-Pb systematics of baddeleyite through chemical abrasion: Application of multi-step digestion methods to baddeleyite geochronology. *Contr. Mineral. Petrology*, 160, 777 – 801.
- RUBATTO, D. & SCAMRELLURI, M., 2003: U-Pb dating of magmatic zircon and metamorphic baddeleyite in the Ligurian eclogites (Voltri Massif, Western Alps). *Contr. Mineral. Petrology*, 146, 341 – 355.
- SABOL, M., KONEČNÝ, V., VASS, D., KOVÁČOVÁ, M., ĎURIŠOVÁ, A. & TŮNYI, I., 2006: Early Late Pliocene site of Hajnáčka I (Southern Slovakia) – geology, paleovolcanic evolution, fossil assemblages and paleoenvironment. *Courier Forschungs-institut Senckenberg*, 256, 261 – 274.
- SCOATES, J. S. & CHAMBERLAIN, K. R., 1995: Baddeleyite (ZrO₂) and zircon (ZrSiO₄) from anorthositic rocks of the Laramie anorthosite complex, Wyoming: Petrologic consequences and U-Pb ages. *Amer. Mineralogist*, 80, 1 317 – 1 327.
- SCHÄRER, U., CORFU, F. & DEMAÏFFE, D., 1997: U-Pb and Lu-Hf isotopes in baddeleyite and zircon megacrysts from the Mbuji Mayi kimberlite: Constraints on the subcontinental mantle. *Chem. Geol.*, 143, 1 – 16.
- STEELE, I. M., 1975: Mineralogy of Lunar norite 78235; second lunar occurrence of P21 Ca-pyroxene from Apollo 17 soils. *Amer. Mineralogist*, 60, 1 086 – 1 091.
- STOFFLER, D., OSTERTAG, R., JAMMES, C. & PFANNNSCHMIDT, G., 1986: Shock metamorphism and petrography of the Shergotty achondrite. *Geochim. cosmochim. Acta*, 50, 889 – 903.
- UHER, P., SABOL, M., GREGÁNOVÁ, M., KONEČNÝ, P., TÁBORSKÝ, Z. & PUŠKELOVÁ, L., 1999: Sapphire from Hajnáčka (Cerová Highlands, southern Slovakia). *Slovak Geol. Mag.*, 5, 273 – 280.
- VAASJOKI, M. & SIPILÄ, P., 2001: U-Pb isotopic determinations on baddeleyite and zircon from the Halti-Ridnitsohkka intrusion in Finnish Lapland: A further constraints in Caledonide evolution. *Geol. Surv. Finland Spec. Pap.*, 33, 247 – 253.
- VASS, D. & KRAUS, I., 1985: Dvojaký vek bazaltov na južnom Slovensku a ich vzťah k poltárskej formácii. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 17, 435 – 440.
- VASS, D., KONEČNÝ, V., TŮNYI, I., DOLINSKÝ, P., BALOGH, K., HUDÁČKOVÁ, N., KOVÁČOVÁ-SLAMKOVÁ, M. & BELÁČEK, B., 2000: Origin of the Pliocene Vertebrate bone accumulation at Hajnáčka, Southern Slovakia. *Geol. Carpath.*, 51, 69 – 82.
- WILLIAMS, C. T., 1978: Uranium-enriched minerals in mesostasis areas of the Rhum layered pluton. *Contr. Mineral. Petrology*, 66, 29 – 39.
- WINGATE, M. T. D., 2001: SHRIMP baddeleyite and zircon ages for an Umkondo dolerite sill, Nyanga Mountains, Eastern Zimbabwe. *South Afric. J. Geol.*, 104, 13 – 22.
- WINGATE, M. T. D., CAMPBELL, I. H. & HARRIS, L. B., 2000: SHRIMP baddeleyite age for the Fraser Dyke Swarm, southeast Yilgarn Craton, western Australia. *Austral. J. Earth Sci.*, 47, 309 – 313.

Rukopis doručený 5. 9. 2011

Revidovaná verzia doručená 12. 9. 2011

Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Finding of baddeleyite (ZrO₂) in basaltic maar near Hajnáčka (southern Slovakia)

This work is aimed to provide first descriptions of baddeleyite and aegirin-augite in the Western Carpathians. Both minerals occur in the Hajnáčka-Kostná dolina basaltic maar located in the Cerová vrchovina Upland (Fig. 1). The maar originated due to phreato-magmatic basaltic eruptions, taking place in the interval between 3.3–3.6 Ma (Vass et al., 2000). Small baddeleyite columns, up to 25 µm in size, are associated with anorthoclase and sanidine (Tab. 1) in reaction corona around and within melt pockets in a zoned zircon megacrystal extracted from redeposited maar sediments (Fig. 2). The melt pockets contain also aegirin-augite (Fig. 3, Tab. 1) and titanite magnetite daughter crystals. Both baddeleyite types are chemically homogeneous, without any signs of metamictization. Recalculated crystallochemical formula (Zr_{0.972}Ti_{0.009}Hf_{0.006}REE_{0.005}Nb_{0.002}P_{0.002})_{Σ0.996}O₂ is close to ideal end-member composition, showing minor amounts of Ti, Hf and REE as main impurities, and dominant ZrO₂, attaining the concentrations between 96.7 and 98.3 wt.% (Tab. 2). Chemical composition of baddeleyite from

Hajnáčka projects between fields diagnostic of mafic and syenitic parental magmas (Fig. 4). In comparison to other magmatic baddeleyites, that from Hajnáčka-Kostná dolina is more enriched in HREE and completely devoid of LREE. The oscillatory-zoned zircon, at the expense of which the baddeleyite originated, exhibits hafnium and yttrium contents similar to those observed worldwide in zircon megacrysts hosted in alkali basalts (Fig. 5). The wt. Zr/Hf ratio of 74–80 (Tab. 2) is typical of a differentiated mantle-derived melt uncontaminated with crustal material (Pupin, 2000). The chemical composition of host zircon from Hajnáčka is similar to that found in syenite xenoliths of the Pinciná maar (Hurai et al., 2010) what suggests a highly fractionated parental melt derived by fractional crystallization of alkali basalt. Slightly increased Zr/Hf ratio (80–86) in the associated baddeleyite (Tab. 2) also indicates more evolved parental melt, and this is corroborated by Si-poor, P- and Al-rich (berlinite-normative) residual glass in the baddeleyite-bearing melt pockets.