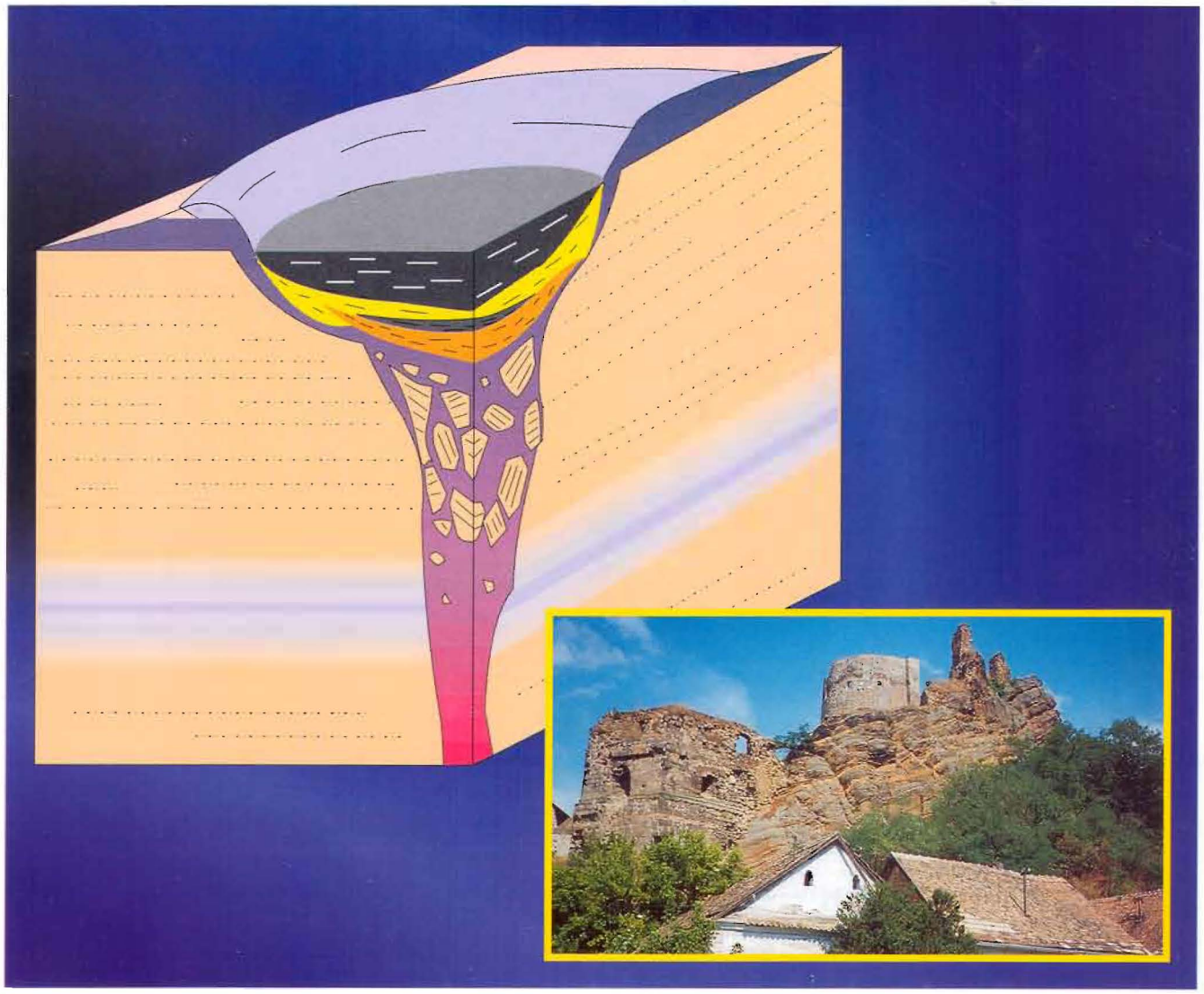
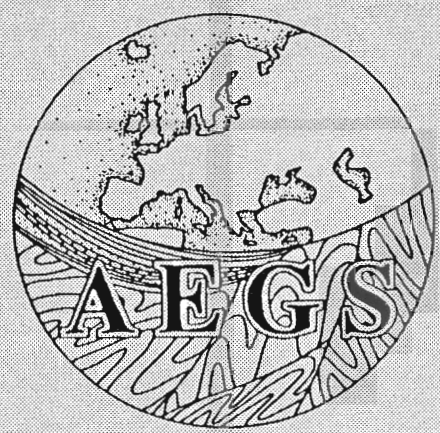
1/29/1997
ISSN 0369-2086

Mineralia Slovaca



Association of European Geological Societies Czech Geological Society
and
Czech Geological Survey, Prague

10th Meeting
of the Association of European Geological Societies



CHALLENGES TO CHEMICAL GEOLOGY '97
September 1 - 5, 1997
Carlsbad, Czech Republic

Selected Themes:

- Geochemistry of mantle plumes
- Advancement in radiogenic dating, corroboration of the dates by independent methods
- REE dynamics in the crust
- Bohemian Massif enigmas
- Isotopes in paleoclimate studies and in global change scenarios
- Open session

Contact: Dr. Martin Novák, Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Praha 5, Czech Republic
E-mail: maegs@cgu.cz; FAX: 422-5818748; World-wide-web page: http://www.cgu.cz//maegs.htm

Mineralia Slovaca (ISSN 0369-2086) vychádza šesťkrát ročne. Vydavateľ: Geocomplex, a. s., Bratislava. Sadzba v redakcii Mineralia Slovaca systémom DTP Apple Macintosh. Tlač: Grafotlač, Prešov.
Predplatné v roku 1996: Členovia Slovenskej geologickej spoločnosti 80 Sk, študenti 40 Sk, organizácie 228,- Sk (+ 6 % DPH). Cena jednotlivého čísla je 38,- Sk. Časopis možno objednať v redakcii.
Inzeráty: Požiadavky zasielať redakcii. Adresa redakcie: Mineralia Slovaca, Werferova 1, P. O. Box 113, 040 11 Košice. Telefón: 095/437 846.

Mineralia Slovaca (ISSN 0369-2086) is published bimonthly by the Geocomplex, a. s., Bratislava.Text was written, edited and composed on a DTP system using Apple Macintosh computers in the editorial office Mineralia Slovaca.
Subscription for 1996 calendar year: 92 USD including postage. Claims for nonreceipt of any issue will be filled gratis. Subscription can be sent Mineralia Slovaca, Werferova 1, 040 11 Košice, Slovakia and SLOVART - G.T.G., Krupinská 4, P. O. Box 152, 852 99 Bratislava.
Advertising: Contact managing editor. Address of the Editorial office: Mineralia Slovaca, Werferova 1, P. O. Box 113, 040 11 Košice, Slovakia; Phone: 42 /95 /437 846.
© Geocomplex, a. s., Bratislava

Mineralia Slovaca

Časopis Slovenskej geologickej spoločnosti a slovenských geologických organizácií
Journal of the Slovak geological society and Slovak geological organizations

Vydáva Združenie Mineralia Slovaca
Published by Mineralia slovaca corporation

Vedúci redaktor - Chief editor
PAVOL GRECULA
Geologická služba SR
Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, Slovakia

REDAKČNÁ RADA - EDITORIAL BOARD

Predseda - Chairman
Boris Bartalský
Geologická služba SR, Spišská Nová Ves

Vladimír Bezák, Geologická služba SR, Bratislava
Miroslav Filo, Geocomplex, Bratislava
Dušan Grman, Geoconzult, Košice
Dušan Hovorka, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava
Pavel Hvožďara, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava
Vlastimil Konečný, Geologická služba SR, Bratislava
Ján Kozáč, Geologická služba SR, ATNS, Košice
Jozef Michalík, Geologický ústav SAV, Bratislava
Milan Mišík, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava
Ladislav Novotný, Uranpres, Spišská Nová Ves
Ivan Pagáč, Výskum a vyhľadávanie nafty a plynu, Bratislava
Miroslav Račický, Ministerstvo životného prostredia, Bratislava
Peter Reichwalder, Slovenská geologická spoločnosť, Bratislava
Rudolf Rudinec, Nafta, Michalovce
Juraj Tözsér, Ministerstvo životného prostredia, Bratislava
Imrich Varga, Maseva, Košice
Dionýz Vass, Geologická služba SR, Bratislava
Ivan Vrubel, Geofyzika, Brno

REDAKCIA - EDITORIAL STAFF

Vedúci redakcie - Managing editor
Mária Greculová

Redaktor - Editorial assistent
Mária Dryjová

Technické spracovanie - Production editor
Miloslav Antal, Alena Wolfová

Združenie MINERALIA SLOVACA Corporation

Predseda - Chairman
Karol Együd
Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava

Členovia združenia - Members of the corporation

GAMART, s. r. o., Lučenec
Geocomplex, a. s., Bratislava
Geoconsult, a. s., Košice
Geologická služba SR, Bratislava
Geofyzika, a. s., Brno
Geologia, s. r. o., Spišská Nová Ves
GRADIENT, s. r. o., Bratislava
Geoprieskum, a. s., Nová Baňa
GEOHYCO, a. s., Bratislava
IGHP, a. s., Žilina
INGEO, a. s., Žilina
MASEVA, s. r. o., Košice
Nafta, a. s., Gbely
Slovenská geologická spoločnosť, Bratislava
Uranpres, s. r. o., Spišská Nová Ves
SPP-OZ VVNP, a. s., Bratislava
ESPRIT, s. r. o., Banská Štiavnica

Obsah - Contents

Mineralia Slovaca 29 (1997) • 1

Vass, D., Konečný, V., Elečko, M., Milička, J., Snopková, P., Šucha, V., Kozač, J. & Škrabana, R.
Alginit - nový zdroj slovenského nerudného surovinového potenciálu (ložisko Pinciná)
Alginite - a new resource of the Slovak industrial minerals potential 1

Aubrecht, R.
Signs of the Laramian resedimentation and submarine volcanic activity near Zázrivá - Grúne (Orava part of the Pieniny Klippen Belt)
Znaky laramskej resedimentácie a submarinného vulkanizmu pri Zázrivej - časť Grúne (oravská časť bradlového pásma) 39

Fordinál, K. & Harčová, E.
Izotopové zloženie O a C vo vápnitých schránkach panónskych mäkkýšov z územia Bratislavy - indikátor paleoekologických pomerov
Isotopic composition O and C of the calcareous shells of the Pannonian molluscs from the Bratislava region - indicator of paleoecologic conditions 50

Moravanský, D. & Ženiš, P.
Guánové minerály v niektorých jaskyniach západného a stredného Slovenska
Guano Minerals in Some Caves of Western and Middle Slovakia 61

Uhlík, P. & Šucha, V.
Distribúcia pyrofylitu ložiska Šobov a porovnanie jeho vlastností
Distribution of pyrophyllite in the Šobov deposit and comparison with pyrophyllite from Vígľašská Huta deposit (Central Slovakia) 73

Kozač, J.
Process of producing magnesium hydroxide and calcium carbonate from dolomite
Proces prípravy hydroxidu horečnatého a uhličitanu vápenatého z dolomitu 80

GEOvestník

OBÁLKA: Schéma štruktúry diatrémy maaru so sedimentárnou výplňou. Foto: Maar, hradný kopec Fiľakovo, južné Slovensko. Schéma a foto P. Konečný.
COVER: Scheme of diatreme - maar structure with sedimentary filling. Foto of maar castle-hill Fiľakovo, southern Slovakia. Scheme and photo by P. Konečný.

Mineralia Slovaca, 29 (1997), 1 - 39

Alginit - nový zdroj slovenského nerudného surovinového potenciálu (ložisko Pinciná)

DIONÝZ VASS[1], VLASTIMIL KONEČNÝ[1], MICHAL ELEČKO[1], JÁN MILIČKA[2], PAVLÍNA SNOPKOVÁ[1], VLADIMÍR ŠUCHA[2], JÁN KOZAČ[3] a ROSTISLAV ŠKRABANA[1]

[1]Geologická služba SR, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava
[2]Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina G, 841 15 Bratislava
[3]Geologická služba SR, odd. aplikovanej technológie nerastných surovín, Jesenského 8, 040 01 Košice

(Doručené 7.6.1996)

Alginite - a new resource of the Slovak industrial minerals potential

The prospecting for oil shales in southern Slovakia realized by the Geocomplex, joint stock company and the Geological Survey of Slovak Republic resulted in a discovery of economic deposit of alginite. It was found in the filling of maar belonging to the Podrečany basalt Formation of Pontian age (6 - 6.5 Ma).

Alginite is a modern ecological raw material. It originated by the deposition of algae stock (*Botryococcus braunii* Kütz.) at the bottom of a maar lake together with the clay weathering products washedout from the maar ring, composed of the basalt tuffs.

Owing to the alginite properties, namely the great capacity of water absorption, high humus content, increased content of some macro and micronutritive and trace elements, which are required for plant growth in the agricultural production, the alginite is aquitable natural fertilizer, or soil activator, free of phytotoxical and other substances negatively affecting the ecosystem. On the contrary, the alginite eliminates several negative impacts on living environment caused by intensive agricultural production. Moreover, alginite absorb lead from the waste water and we can expect also wider use of its good sorption qualities. Alginite can also serve as the raw material for pharmaceutical industry.

Key words: alginite, maar, basalt volcanism, water absorption capacity, plant nutrients, trace elements, clay mineralogy, utilization in agriculture and in

Úvod

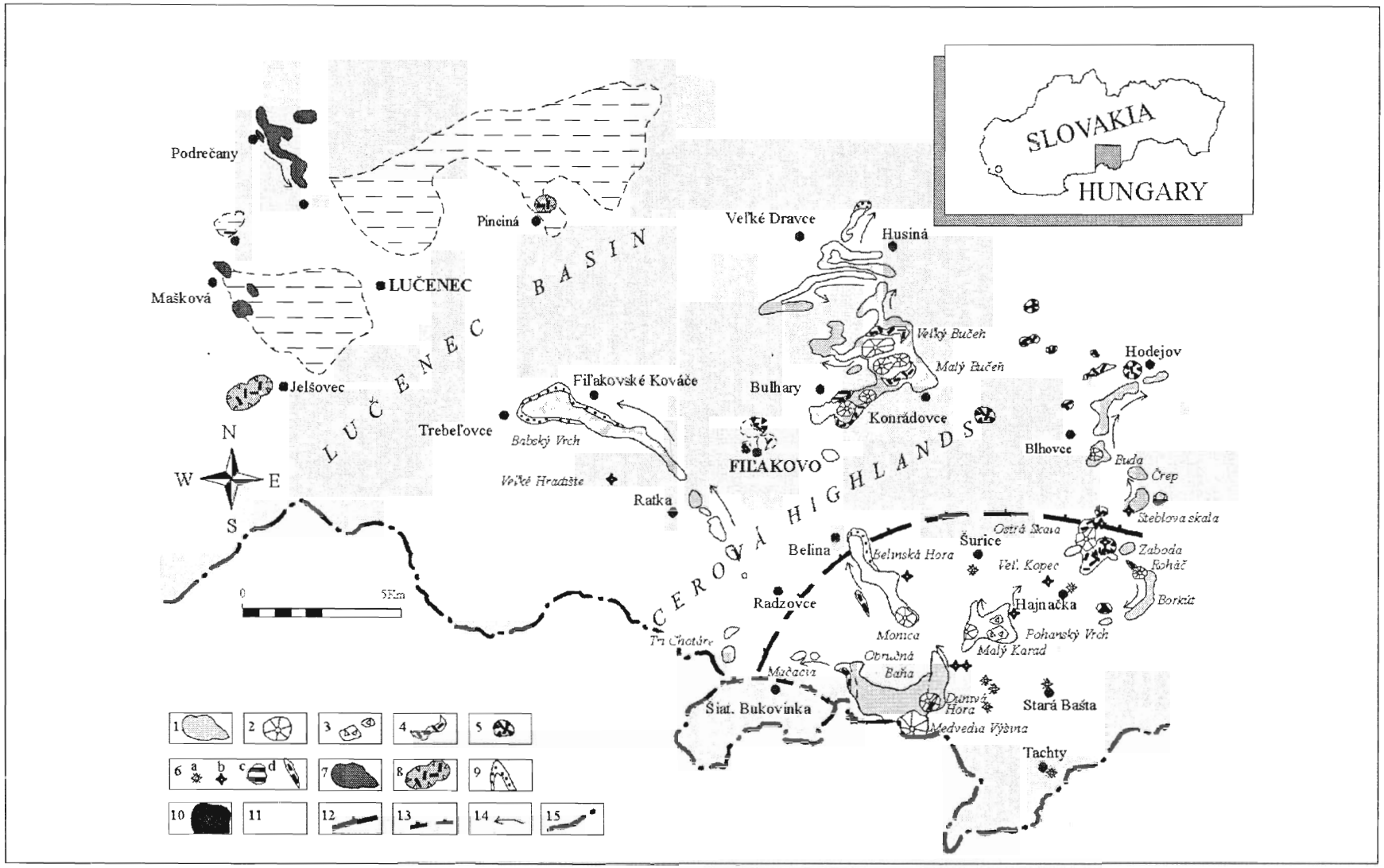
V maarových štruktúrach podrečianskej bazaltovej formácie na južnom Slovensku sa roku 1993 objavili dva typy nerastnych surovín.

Na skupinu maarov pri obci Jelšovec sa viaže diatomitický íl a v maare pri Pincinej sa nachádza alginit. Rozdiel v charaktere organických zvyškov vo výplni maarov vyplýva z rozdielov v chemizme postvulkanických výronov nasycujúcich vodu jazier zapĺňajúcich vyhasnuté maarové krátery a teplotou vody v jazerách. Ak boli postvulkanické výrony bohaté na SiO_2 a voda v jazere relatívne chladná, jazero obývali najmä rozsievky - Diatomaceae. Ak jazernú vodu nenasycovali výrony bohaté na SiO_2 a teplota vody bola relatívne vysoká - okolo 30°, jazero prevažne obývali žltozelené riasy.

Kým diatomit a diatomitický íl majú v slovenskej odbornej literatúre istú tradíciu a prvá zmienka o diatomite na Slovensku pochádza už z prvej polovice 19. storočia (lokalita Močiar a Dúbravica v oblasti stredoslovenských neovulkanitov), alginit ako surovina na Slovensku doteraz nebol známy. Výnimkou je iba petrifikovaný alginit z okolia Drienovca pri Moldave nad Bodvou na východnom Slovensku (Zlocha, 1989).

Alginit je hornina bohatá na organickú hmotu pochádzajúcu prevažne z tiel uhynutých rias (Algae, odtiaľ názov). Vznikal v rozličných geologických obdobiach, keď boli priaznivé podmienky pre masový výskyt rias. Tie často vznikali v uhľonosných močiaroch (napr. paleozoický alginit asociujúci so slojmi uhlia; Svoboda a Beneš, 1955, alebo už spomenutý paleogénny alginit v šomodskom súvrství pri Drienovci, ktorý sa laterálne zastupuje s uhľonosnými vrstvami; Vass et al., 1994) alebo v postvulkanických kráterových jazerách.

Mladý vrchnomiocénny alginit zapĺňajúci maarové štruktúry tvorí ložiskové akumulácie v Maďarsku (ložisko Pula, Gérce, Várkeszö, Egyházaskezö; Solti, 1987; Solti in Russell, 1990, ai.). Geneticky sa viaže na vrchnomiocénny a pliocénny bazaltový vulkanizmus a predstavuje fosílnu biomasu, ktorá sa nahromadila a sfosilizovala v maarových jazerách, t. j. v jazerách zapĺňajúcich krátery vzniknuté freatomagmatickou explozívnou aktivitou. Tento typ alginitu nie je spevnený, má konzistenciu ílu, vysoký podiel ílovej zložky, humusu a býva vápnitý. Je bohatý na P a K a má zvýšený obsah Ca, Mg, Na, Fe a Mn. Okrem toho obsahuje pestrú paletu stopových prvkov. V Maďarsku sa alginit ťaží na ložisku Gérce a Pula. Využíva sa v poľnohospodárstve a exportuje do zahrani-



Obr. 1. Relikty bazaltového vulkanizmu (podrečianskej a cerovej bazaltovej formácie) na južnom Slovensku. 1 - 5 - cerová bazaltová formácia (pliocén - pleistocén): 1 - lávový prúd, 2 - troskový kúžeľ, 3 - aglomerát, 4 - lapilový tuf, 5 - maar, 6 - eruptívne centrá, 6a - diatréma, 6b - lávový nek, 6c - extrúzia, 6d - dajka; 7 - 8 - podrečianska bazaltová formácia (vrchný miocén, pont): 7 - lávový prúd, 8 - maar, 9 - belinské vrstvy (štrk, piesok, íl), 10 - poltárska formácia (pont): íl, piesok, štrk, šošovky lignitu, 11 - predbazaltové sedimenty, produkty andezitového vulkanizmu a predterciérne horniny vcelku, 12 - oblasť vykleňovania, 13 - lokálna morfologická elevácia (oblasť intrúzií granatického andezitu), 14 - smer toku lávového prúdu, 15 - štátna hranica.
Fig. 1. Relicts of basalt volcanism on southern Slovakia (the Podrečany and Cerová basalt Fms.). 1 - 5 - Cerová basalt Fm. (Pliocene - Pleistocene): 1 - lava flow, 2 - scoria cone, 3 - agglomerate, 4 - lapilli tuff, 5 - maar, 6 - eruptive centres; 6a - diatreme, 6b - lava neck, 6c - extrusion, 6d - dyke, 7 - 8 - Podrečany basalt Fm. (Upper Miocene, Pontian): 7 - lava flow, 8 - maar, 9 - Belina Beds (gravel, sand, clay), 10 - Poltár Fm. (Pontian): clay, sand, gravel, lignite lenses, 11 - pre-basalt sediments, products of andesite volcanism and pre-Tertiary rocks undivided, 12 - area of updoming, 13 - local morphological elevation (area of intrusions of garnet andesite), 14 - lava flow direction, 15 - state boundary.

čia, kde slúži hlavne na úpravu pôdy trpiacej suchom. Okrem toho sa alginit technologicky skúša v priemysle, najmä ako filtračná hlinka a prebiehajú aj klinické skúšky overujúce možnosť využívať ho vo farmaceutickom priemysle ako základ na prípravu hojivých mastí. V posledných rokoch rastie význam alginitu pre jeho atoxickosť, bezrizikovosť pri aplikácii v poľnohospodárstve a pozitívny vplyv na životné prostredie. V súčasnosti sa hodnotí ako moderná ekologická surovina s bohatou škálou využitia v programoch ochrany životného prostredia.

Na Slovensku sa vyhľadávanie alginitu orientovalo na známe maarové štruktúry bazaltového vulkanizmu v Cerovej vrchovine a Lučenskej kotline. Prvé vrty, ktoré mali overiť výplň maarov, sa hĺbili koncom 70. a začiatkom 80. rokov. Overovali maary cerovej bazaltovej formácie pliocénneho až pleistocénneho veku. Jeden bol v maare pri Hajnáčke, známom bohatými nálezmi kostí cicavcov, ďalší v maare vo Fiľakove, a to na vnútornej strane zvyšku maarového ringu, elevačného prvku dnešného reliéfu Červený vrch. Obidva vrty vnikli do bazaltového tufu, ale vo zvyškoch maarovej výplne alginit nezistili, a preto sa od overovania ďalších maarov cerovej bazaltovej formácie upustilo. Po novom geologickom mapovaní pri zostavovaní geologickej mapy mierky 1:50 000 regiónu Lučenská kotlina a Cerová vrchovina sa väčšina z nich z hľadiska výskytu alginitu ukázala ako neperspektívna. To preto, že napr. z maarov (Hodejov) zostali len erozívne zvyšky maarových ringov, kým väčšiu časť pôvodnej výplne najmä fluviálna erózia odstránila, čiže niekdajšie maarové depresie sú už viac-menej prázdne.

V ďalšej etape hľadania alginitu sa pozornosť sústredila na maary podrečianskej bazaltovej formácie pontského veku. Hoci ide o staršie maary, ako je cerová bazaltová formácia, mali lepšie predpoklady ochrany pred eróziou. Ležali mimo mladej klenby Cerovej vrchoviny (Vass et al., 1986), tá podmienila vyššiu erozívnu exponovanosť cerovej bazaltovej formácie, ktorá viedla až k inverzii reliéfu. V takýchto podmienkach maary ako najmenej odolné štruktúry cerovej formácie prvé podľahli erozívnej devastácii. Maary podrečianskej bazaltovej formácie sú v Lučenskej kotline a tvoria tam súčasť kotlinovej pahorkatiny. Aj keď sa kotlina spolu s celým juhoslovenským regiónom dlhodobo dvíha, v dôsledku nerovnomerného dvíhania sa častí regiónu predsa len značne zaostáva za dvíhaním sa Cerovej vrchoviny a pohorí obmedzujúcich kotlinu na S a Z. Rozdielne dvíhanie sa potvrdzuje aj fakt, že v kotline sú akumulačné a eróznoakumulačné formy reliéfu, ktoré prakticky chýbajú v Cerovej vrchovine, kde dominujú eróznodenudačné formy (Lacika in Vass et al., in lit.).

Vyhľadávanie alginitu sa sústredilo na skupinu maarov pri obci Jelšovec, na JZ od Lučenca, a na maar pri Pincinej, na V od Lučenca. Obnažené časti maarových ringov zobrazené na nových geologických mapách v mierke 1:25 000 (Vass et al., 1981-1986; Pristaš et al., 1983, 1984), ako aj na geologickej mape regiónu mierky 1:50 000 (Vass et al., 1992) boli východiskom pri situovaní geofyzikálnych prác, ktoré spresnili tvar a rozsah maarových štruktúr (Puchnerová et al., 1994). V centrálnych častiach maarov sa hĺbili vrty, ktoré okrem vulkanickej overili aj sedimentárnu výplň maarových štruktúr. Vrtmi sa zistilo, že sedimentárnu výplň jelšovských maarov tvorí diatomitický íl a diatomit a maaru pri Pincinej prevažne alginit. V obidvoch prípadoch ide o ložiskovú ekonomicky využiteľnú akumuláciu surovín.

Maary, produkty freatomagmatickej explozívnej aktivity, sú kruhovité až eliptické štruktúry spravidla pod úrovňou pôvodného paleoreliéfu. Pri explozívnej erupcii prevažne freatického typu sa sformovala misovitá depresia pod úrovňou okolitého terénu. Pri pokračujúcej aktivite (freatomagmatické erupcie) sa vyvrhovaný pyroklastický materiál vrstvil pri obvode depresie v podobe valu a sčasti hromadil na dne depresie a nestabilný tufový materiál sa na vnútornom svahu kĺzal do vnútornejších častí depresie. Vyvrhovaným materiálom bol prevažne strednozrnný až hrubozrnný lapilový tuf s premenlivým obsahom bazaltových bômb a trosky, ktorá sa pri dostatočne vysokej teplote spekala. Po skončení vulkanickej aktivity (alebo v jej prestávkach sa vo vnútornej časti depresie vyvíjala liminická sedimentácia, ktorej výsledkom je tufiticko-ílovcové súvrstvie s polohami diatomitu a alginitu.

Geologická stavba okolia ložiska alginitu pri Pincinej

Ložisko alginitu Pinciná sa nachádza v Lučenskej kotline a tá je súčasťou systému juhoslovenských kotlín, ktoré sú hlavne orografickými jednotkami. V regionálnogeologickom členení (Vass et al., 1988) sa zaraďujú do väčšieho regionálneho celku - juhoslovenskej panvy. Lučenskú kotlinu vypĺňajú terciérne sedimenty, v istom podiele aj vulkanity a jej podložie tvoria najmä staroalpínske tektonické jednotky Západných Karpát, a to veporikum, gemerikum, silicikum, príp. aj meliatikum a turnaikum, ako i jednotka s ťažkými hmotami v kôre, ktorá buduje predterciérne podložie na J od rapovsko-plešivského zlomu (Vass et al., 1993, Vass et al., in lit.)

Terciérna výplň Lučenskej kotliny

Juhoslovenská panva, ktorej súčasťou je Lučenská kotlina, nie je samostatnou panvou, ale severným okrajom troch na sebe ležiacich panvových štruktúr zasahujúcich na južné Slovensko z Maďarska. Najstaršia z nich je maďarská paleogénna panva, resp. panva budínskeho paleogénu, sčasti prekrytá epizodickou fiľakovskou/pétervásárskou panvou egenburského veku (Vass, 1995; severomaďarský morský záliv v zmysle Sztanóa, 1994) a novohradskou panvou (Vass in Vass et al., 1988; Vass a Elečko et al., 1992; Vass, 1995).

Všetky tieto panvy boli vyplnené najmä morskými sedimentmi, iba po skončení sedimentácie vo fiľakovskej/pétervásárskej panve a pred novou morskou záplavou na konci otnangu prebiehala sedimentácia na južnom Slovensku v kontinentálnych podmienkach.

Pre maďarskú paleogénnu panvu, resp. jej severný okraj na južnom Slovensku, je typický vápnitý rozpadavý siltovec a ílovec (šlír) s transgresívnymi klastikami, ojedinele s organogénnym vápencom na báze súvrství (kišcel

a eger). Pre fiľakovskú/pétervásarsku panvu sú charakteristické rozpadavé pieskovce a piesok (egenburg). Kontinentálnu sedimentáciu v neskorom egenburgu predstavuje bukovinské súvrstvie: štrk, piesok, pestrý íl a ryodacitový tuf. Novohradskú panvu reprezentuje piesok, íl a vápnitý rozpadavý siltovec šlírového habitu (otnang až karpat).

V bádene, keď sa aktivizoval prevažne explozívny andezitový vulkanizmus s vulkanickými centrami najmä v šahansko-lyseckej vulkanotektonickej zóne sprevádzaný intruzívnym vulkanizmom (Karanč, Šiator, Halič), sa začal juhoslovenský región dvíhať. More z neho definitívne ustúpilo a erózia začala deštrukciu sedimentov. Pred eróziou sa uchránili hlavne spodnomiocénne sedimenty zakryté produktmi andezitového vulkanizmu.

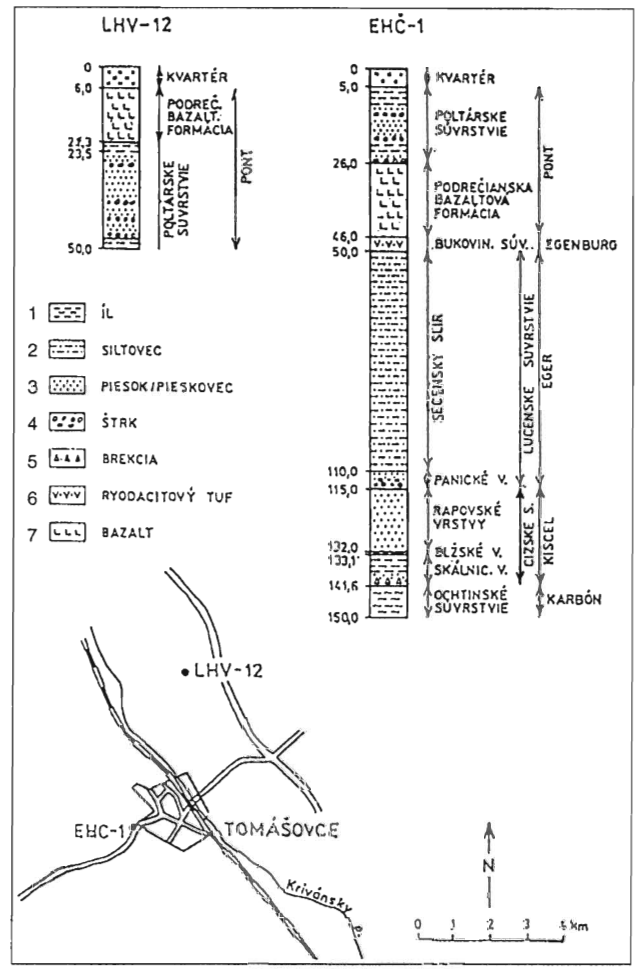
Ešte v strednom miocéne andezitový vulkanický paroxizmus ustal a po vulkanickom pokoji trvajúcom okolo 7 miliónov rokov sa začala nová vulkanická aktivita, tentoraz spätá s hlboko zasahujúcimi zlomami, po ktorých vystúpila na povrch bazaltová magma.

Bazaltový vulkanizmus

Produkty alkalického bazaltového vulkanizmu aktívneho v ponte až pliocéne (6,17 - 1,16 Ma) sú rozšírené na sv. a západnom okraji Lučenskej kotliny, v Cerovej vrchovine (obr. 1) a v severnom Maďarsku pokračujú do oblasti Salgótarjánu. Podľa rádiometrických údajov (Balogh et al., 1981), odlišnej petrografickej charakteristiky a rozdielneho priestorového vystupovania sa rozlišujú dve formácie (Vass a Kraus, 1985).

Staršia, *podrečianska bazaltová formácia* pontského veku zahŕňa relikty bazaltového vulkanizmu v sz. a západnej časti Lučenskej kotliny v podobe lávových prúdov, skupiny maarov pri Jelšovci a maar pri Pincinej (na V od Lučenca). V starších prácach sa vulkanity podrečianskej formácie stotožňovali s vulkanitmi cerovej formácie (napr. Maheľ, 1954, ai.), ale neskôr sa ukázalo, že ide o dve petrograficky podobné, no vekovo odlišné formácie (Vass a Kraus, l. c.). Produkty podrečianskej formácie ležia na lučenskom (eger) alebo bukovinskom súvrství (egenburg), na šalgótarjánskom súvrství (otnang), príp. na predterciérnom podloží (na severnom okraji Lučenskej kotliny). Vulkanická aktivita prebiehala vo fluviálno-limnickom až limnickom prostredí *poltárskeho súvrstvia.* Rádiometrické údaje, z ktorých najvierohodnejší je izochrónny vek lávového prúdu pri motoreste Halier (6,17 ± 0,47 Ma; Balogh et al., 1981), zodpovedajú numerickému veku pontu (Semenenko, 1979; Pevzner, 1987). Lávové prúdy sa vkliňujú do sedimentov poltárskeho súvrstvia, resp. na nich ležia, príp. ich sedimenty sčasti zakrývajú (obr. 2). Maar pri Pincinej po svojom vzniku pravdepodobne prekryli sedimenty poltárskeho súvrstvia. Spoločenstvo sporomorf z tmavého ílu poltárskeho súvrstvia kvalifikovala Planderová (1986) ako spoločenstvo pontského veku. Biostratigrafické a rádiometrické vekové údaje sú v dobrej zhode a dostatočne diagnostikujú pontský vek sedimentárnej, ako aj vulkanickej formácie.

Mladšiu *cerovú bazaltovú formáciu* pliocénneho až kvartérneho veku (s intervalom aktivity 5,43 - 1,16 Ma),



Obr. 2. Vzťah poltárskeho a podrečianskeho súvrstvia. Vrt LHV-12 overil bazalty podrečianskej formácie v nadloží poltárskeho súvrstvia. Vo vrte EHČ-1 leží podrečiansky bazalt pod poltárskym súvrstvím.
Fig. 2. Relation of Poltár and Podrečany Fms. The well LHV-12 verified the basalts of Podrečany Fm. in the overlier of Poltár Fm. In the well EHČ-1 the Podrečany basalt is located below the Poltár Fm. 1 - clay, 2 - siltstone, 3 - sand/sandstone, 4 - gravel, 5 - breccia, 6 - rhyodacite tuff, 7 - basalt.

rozšírenú v jv. časti Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny, tvoria troskové kužele s lávovými komplexmi, resp. individuálnymi prúdmi a maarmi. V dôsledku vývoja klenbovej štruktúry v oblasti Cerovej vrchoviny nastala intenzívna deštrukcia vulkanických foriem s vypreparovaním prívodových systémov (dajok, nekov a diatrém). Lávové prúdy, ktoré pôvodne tvorili výplň paleodolín, sú v súčasnosti vypreparovanými plochými telesami v oblasti hrebeňov (inverzia reliéfu). Maarové štruktúry sa vo veľkej miere deštruovali, pričom nastal aj odnos ich primárnej výplne. V rade prípadov sa ako výsledok denudácie obnažili prívodové cesty - diatrémy (Hajnáčka, Šurice, Stará Bašta, Tachty). Z hľadiska zachovanosti primárnej výplne sú maarové štruktúry cerovej bazaltovej formácie málo perspektívne až neperspektívne, a preto sa ďalej zameriavame na maary podrečianskej formácie.

Maary podrečianskej formácie sú zhruba kruhovité až elliptické štruktúry spravidla pod pôvodným paleorelié-

fom. Pri úvodných explozívnych erupciách prevažne freatického typu sa sformovala misovitá depresia pod okolitým terénom, pri pokračujúcich freatomagmatických erupciách sa vyvrhovaný pyroklastický materiál hromadil pri obvode depresie v podobe valu a sčasti hromadil a zosúval do centra depresie. Prevahu vyvrhovaného materiálu tvoril strednozrnný až hrubozrnný lapilový tuf s premenlivým obsahom bazaltových bômb a trosky. Po skončení vulkanickej aktivity sa vo vnútornej časti vyvíjala limnická sedimentácia a jej výsledkom je tufiticko-ílovcové súvrstvie končiace sa polohami diatomitu (maar Jelšovec) alebo alginitu (maar Pinciná).

Lučenskú kotlinu porušujú zlomy štyroch zlomových systémov, z ktorých najvýznamnejšie patria do sz. zlomového systému. Mnohé z nich sa uplatňujú v recentnej morfológii územia, kontrolujú údolia drenážnej siete, spôsobujú asymetriu riečnych dolín, asymetrický vývoj terás, čo prezrádza ich mladú kvartérnu aktivitu. Zlomy sv. zlomového systému sú menej výrazné. Niektoré pokračujú do Rimavskej kotliny, kde sa preukázala ich synsedimentárna aktivita v oligocéne a na začiatku miocénu (Vass a Elečko et al., 1989). Na rapovskom (resp. plešivsko-rapovskom) zlome sa predpokladá rozsiahla laterálna dislokácia krýh (Vass et al., 1993).

Z ostatných zlomov sa na stavbe Lučenskej kotliny v menšej miere zúčastňujú zlomy smeru S - J a V - Z (Vass a Elečko et al., 1992; Vass et al., 1992).

Maar Pinciná - ložisko alginitu

Relikty maarovej štruktúry s plochou okolo 760 x 930 m vystupujú pri Pincinej (asi 8 km na V od Lučenca) na južnom svahu pod kótou 271 (Nad vinicou) pri štátnej ceste Lučenec - Rimavská Sobota (obr. 3).

Podložie, na ktorom sa vyvíjala maarová štruktúra, tvoria oligomiocénne sedimenty lučenského súvrstvia (szécsenský šlír). Pri severnom okraji sú maarové uloženiny v styku so sedimentmi poltárskeho súvrstvia pontského veku o hrúbke okolo cca 20 - 30 m. Predpokladáme, že maarovú štruktúru po jej vzniku prekryli sedimenty poltárskeho súvrstvia, čo bol zrejme dôvod, pre ktorý sa relatívne dobre zachovala jej vnútorná výplň.

V rámci maarovej štruktúry rozlišujeme:

- *tufový val,* ktorý má zhruba kruhovitý priebeh a buduje ho prevažne zvrstvený lapilový tuf;
- *prechodnú zónu,* tvorenú striedavo lapilovým tufom a okrajovými fáciami vnútornej výplne;
- *vnútornú zónu,* ktorá predstavuje sedimentárnu výplň centrálnej časti maarovej depresie (v prevahe je alginit a tufitický íl); v podloží sedimentárnej výplne je lapilový tuf a výplň diatrémy (obr. 3).

Zvyšky *tufového valu* vystupujú na povrch v odkryvoch (opustené lomy a stavebné výkopy) pri západnom a jv. okraji maaru. Severný priebeh tufového valu sa interpretuje podľa úlomkov pyroklastík v sutine a konfrontuje sa s výsledkami geofyzikálneho merania.

V lomovej stene pri západnom okraji maaru je odkrytá vnútorná stavba tufového valu, ktorú tvorí zvrstvený lapilový tuf (obr. 4). Sklon 15 - 18° do centra maaru (foto I/2) indikuje vnútorné svahy tufového valu, okrem západného okraja lomovej steny, kde opačný sklon poukazuje na prechod do vonkajšieho svahu.

Lapilový tuf je sivozelený až žltozelený (v čerstvých odkryvoch), pri zvetrávaní hrdzavohnedý až tmavohnedý (limonitizácia). Jeho hlavným obsahom sú úlomky bazaltu veľké 1 - 3 cm cementované jemnozrnnejším palagonitizovaným matrixom. Podradne sú zastúpené bazaltové bomby veľké do 15 - 20 cm, ktoré po dopade vytvárajú charakteristické impaktné textúry. Hrubozrnný lapilový tuf sa strieda s vložkami až polohami jemnozrnnejšieho tufu až tufosiltovca. Pravidelne sa vyskytujú úlomky podložných spodnomiocénnych sedimentov, ktoré okrem vyššieho obsahu v matrixe v podobe drobnozrnnej brekcie tvoria úlomky veľké 5 - 10 cm až bloky veľké 3 x 4 m (obr. 4A). Úlomky spodnomiocénnych sedimentov sú často vypálené a obalené limonitovou kôrou. Sporadický je výskyt úlomkov kryštalických bridlíc, kvarcitov, granitoidov a ojedinele ultramafických hornín.

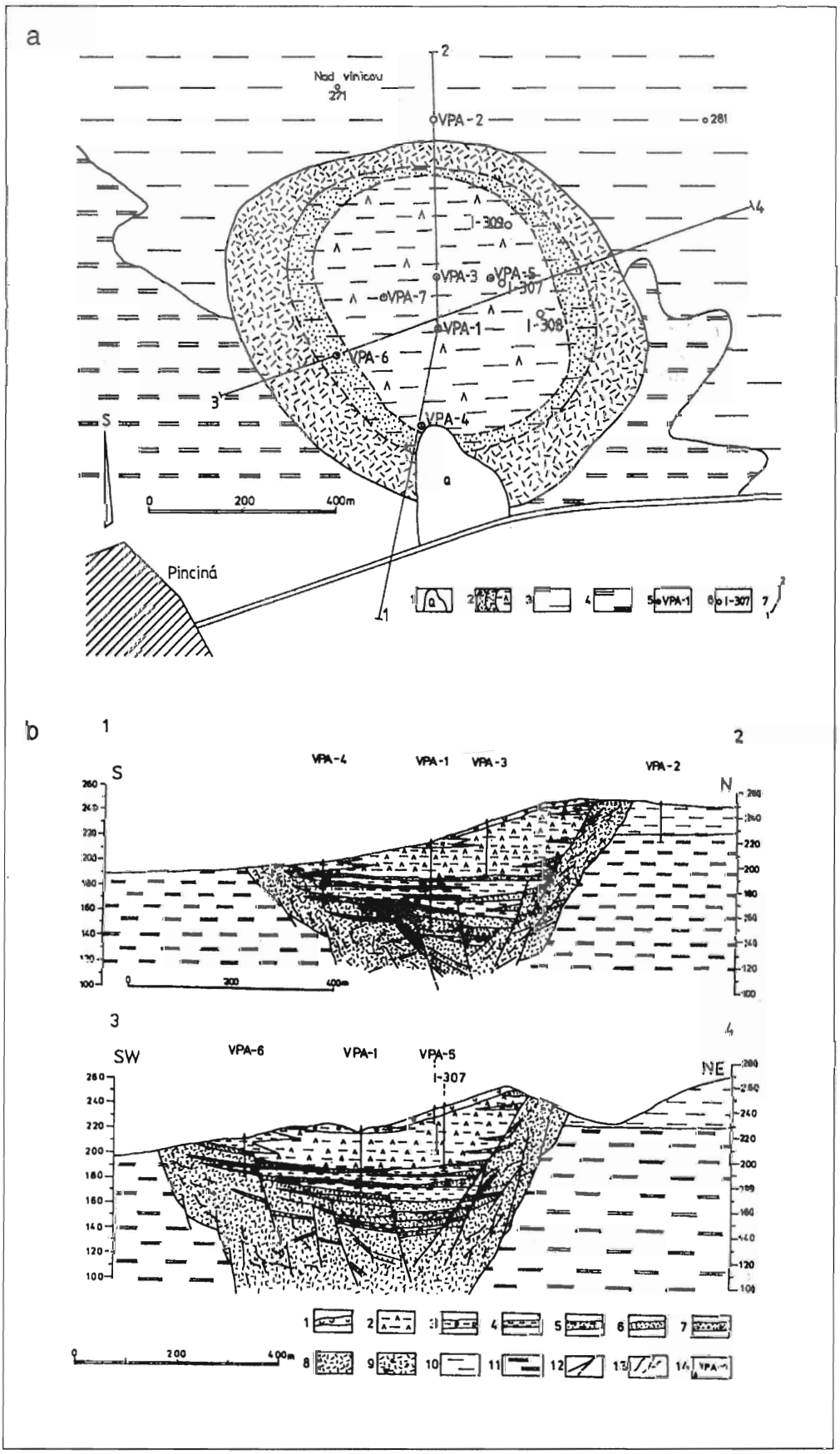
Východný okraj tufového valu odkrytý stavebným výkopom buduje analogicky zvrstvený lapilový tuf sivozelenej až žltozelenej farby (palagonitizácia) so sklonom 10 - 15° na Z, t. j. do centra maaru. Hrubozrnný lapilový tuf (úlomky veľké 1 - 3 cm) je zvrstvený a strieda sa s jemnozrnnejším tufom až tufosiltovcom. Sporadicky sa vyskytujú xenolity kryštalických bridlíc, granitoidov, mikrokonglomerátov, kremenca, mafických hornín a v hojnej miere úlomky spodnomiocénnych sedimentov.

Prechodnú zónu v lome pri západnom okraji tufového valu reprezentuje siltovo-pelitický sediment - diatomit hrubý 10 - 12 m, ktorý nasadá na lapilový tuf so sklonom 10 - 15° do centra maaru (okraj prechodnej zóny). V diatomite sú polohy tufitického pieskovca hrubé okolo 10 cm. Diatomit je laminovaný, má lístkovitý rozpad, obsahuje hojné zvyšky flóry a odtlačky listov. V mikroasociáciách dominujú Diatomaceae.

Prechodnú zónu tvorenú striedaním sa lapilového tufu, tufopieskovca a tufitického ílovca indikuje v blízkosti vnútorného okraja maarového valu vrt VPA-4 a VPA-6 (obr. 3).

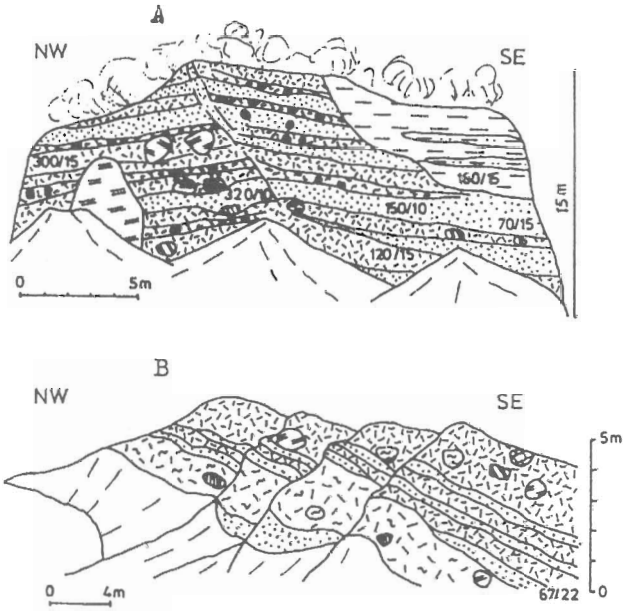
Vnútorná zóna reprezentuje sedimentárnu výplň vnútornej depresie maaru. Litologický obsah vnútornej výplne zobrazujú profily skonštruované na základe vrtu VPA-1, 2, 3, 4, 5, 6 (obr. 3).

- Spodnú časť výplne (pod úrovňou 173 m n. m.) tvorí hrubozrnný lapilový tuf s častými troskovitými fragmentmi bazaltu až drobnými bazaltovými bombami striedajúcimi sa s polohami piesčitého tufu. Nižšie pod úrovňou dosiahnutou vrtom VPA-1 predpokladáme prevažne zvrstvený až nezvrstvený lapilový tuf so sklznutými a rozrušenými blokmi staršej sedimentárnej výplne, ktoré nižšie prechádzajú do výplne diatrémy.
- Vyššiu časť výplne (170 - 190 m n. m.) predstavuje tufitický íl s vložkami až polohami pieskovca, redeponovaného tufu a drobných konglomerátov.
- Vrchnú časť výplne tvorí alginit. Priebeh jeho bázy je subhorizontálny až plytko misovitý. Najnižšia úroveň bázy je v centrálnej časti maaru v nadmorskej výške



Obr. 3. Geologická mapa (a) a rezy (b), ložisko alginitu Pinciná. Maar Pinciná - geologická mapa. 1 - kvartérne sedimenty, 2 - maarová štruktúra: a - tufový val (lapilový tuf s troskou a bazaltovými bombami), b - prechodná zóna (lapilový tuf, vulkanický pieskovec, piesčitý íl, tufitický íl), c - vnútorná zóna (prevažne alginit, podradne ílovec, pieskovec), 3 - poltárske súvrstvie - pont (íl, piesok, štrk), 4 - lučenské súvrstvie, szécsenský šlír - vrchný oligocén - spodný miocén, 5 - vrt, 6 - vrt GP Spišská Nová Ves, 7 - línia geologického rezu. Maar Pinciná - geologický rez 1 - 2, 3 - 4. 1 - kvartérne sedimenty, 2 - alginit, 3 - diatomitický íl, 4 - tufitický íl (ílovec), 5 - piesčitý tufitický íl, 6 - tufitický pieskovec, 7 - tufitický pieskovec s drobnými konglomerátmi, 8 - lapilový tuf, 9 - lapilový tuf s bazaltovou troskou a bombami, 10 - poltárske súvrstvie (íl, piesok, štrk), 11 - lučenské súvrstvie, szecsenský šlír - vrchný oligocén - sp. miocén, 12 - zlom, 13 - sklzové štruktúry, 14 - vrt.

Fig. 3. Geological map (a) and cross-sections (b) of the Pinciná alginite deposit. Geological map of the Pinciná maar: 1 - Quaternary sediments, 2 - maar structure: a - tuff wall (lapilli tuff with scoria and basalt bombs), b - transitional zone (lapilli tuff, volcanic sandstone, sandy clay, tuffitic clay), c - internal zone (prevailingly alginite, subsidiary claystone and sandstone), 3 - Poltár Fm. - Pontian (clay, sand, gravel), 4 - Lučenec Fm. - Szécseny schlier - Upper Oligocene - Lower Miocene (schlier), 5 - well, 6 -well (Geological Survey, Spišská Nová Ves), 7 - line of geological cross-section. Geological cross-sections 1-2, 3-4 of the Pinciná maar: 1 - Quaternary sediments, 2 - alginite, 3 - diatomitic clay, 4 - tuffitic clay (claystone), 5 - sandy tuffitic clay, 6 - tuffitic sandstone, 7 - tuffitic sandstone with tiny conglomerates, 8 - lapilli tuff, 9 - lapilli tuff with basalt scoria and bombs, 10 - Poltár Fm. (clay, sand, gravel), 11 - Lučenec Fm. - Szécseny schlier - Upper Oligocene - Lower Miocene (schlier), 12 - fault, 13 - slide structures, 14 - well.



Obr. 4. Vnútorná stavba ringu obnažená v lome na západnej strane pincinského maaru. A - stred ringovej štruktúry, B - vnútorná, do maaru sa skláňajúca časť ringovej štruktúry (legenda pri obr. 5).
Fig. 4. Internal structure of the ring outcropped in the quarry on the western side of the Pinciná maar. A - the middle part of the ring structure, B - inner side of the ring structure inclined towards the maar. (For explanations see Fig. 5.).

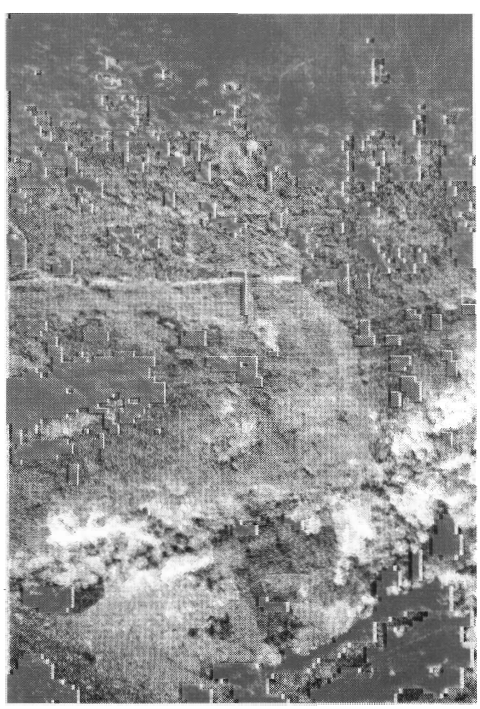
okolo 187 m (vrt VPA-1) a v smere na južný okraj sa postupne dvíha. Strmšie uloženie alginitovej polohy predpokladáme pri jej sz. a severnom okraji. Jej maximálna hrúbka (vrt J-307) je v sz. časti, ktorú denudácia najmenej zredukovala. Pri okrajoch a vo vrchnej úrovni alginitového telesa sú vložky až polohy tufitického a diatomitického ílu s premenlivým obsahom diatomitu (vrt VPA-1). Postupné vykliňovanie alginitovej polohy pri južnom a jz. okraji a jej vystriedanie polohami tufitického ílu, tufopieskovca a lapilového tufu potvrdzuje vrt VPA-4 a VPA-6.

Na alginitovej výplni je 4 - 7 m mocná skrývka kvartérnej hliny.

Alginit je tmavo sfarbená (vo vlhkom stave) ílovitá hornina. Niektoré polohy sú sfarbené do siva (spodná časť alginitu vo vrte VPA-7). Alginit býva laminovaný alebo masívny, v laminovanom sa striedajú tmavé, bituminózne laminy so svetlými, diatomitickými laminami (foto II/1). Hrúbka lamín je od 0,5 do 2 mm.

Lamináciu miestami porušuje synsedimentárne prehnetenie (synsedimentárne sklzy). Na vrstvových plochách je rastlinná sečka, úlomky zuhoľnateného dreva, odtlačky listov, ojedinele ploché prúdové čeriny (foto II/2) dlhé okolo 0,5 - 1 cm a vysoké 0,1 - 0,3 mm, ba našiel sa aj skelet ryby. Čeriny tvorí svetlá hmota, ktorú, ako dokazuje mikroskopické pozorovanie, tvoria diskovité telieska skeletu Diatomaceí. Vzácne je alginit prevrstvený tenkými polohami (do 5 cm) tufitického pieskovca. Ojedinele sa v ňom vyskytuje aj sekundárny sadrovec (veľkosť stĺpčekov do 1,5 cm; Žáková a Hojstričová in Vass et al., 1995).

Vrchná časť alginitu býva spravidla zvetraná, sčasti oxidovaná, čo sa prejavuje zmenou farby (hnedočervená, svetlohnedá). Napr. vo vrte VPA-3 možno pozorovať prejavy zvetrávania pod kvartérnymi sedimentmi od hĺbky



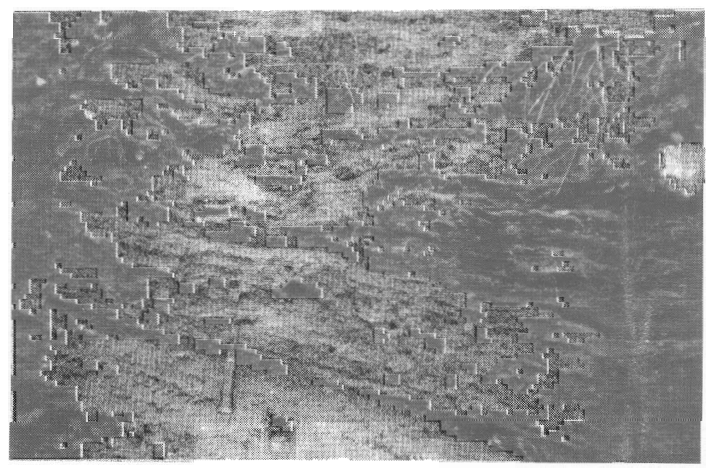
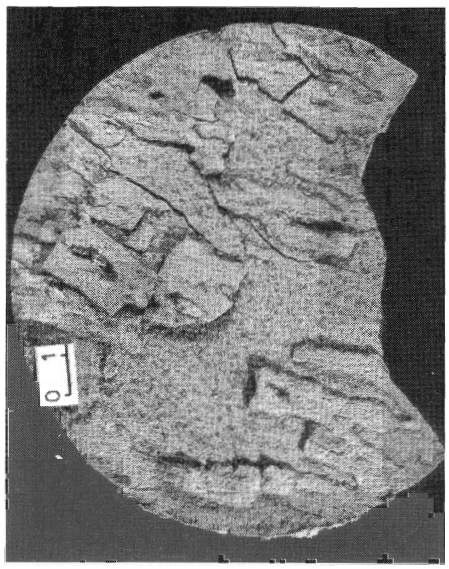


Foto I. 1 - Vnútorný okraj maarového ringu a časť maarovej výplne. Pod kladivom zvrstvený bazaltový lapilový tuf ringu, nad kladivom laminovaný diatomitický íl výplne maaru. Dĺžka kladiva 32 cm. Západná časť maaru na SV od Pincinej. 2 - Zvrstvený bazaltový lapilový tuf sklonený smerom do centra maaru. Vnútorný okraj maarového ringu. Lokalizácia ako pri foto I/1. Dĺžka kladiva 32 cm.
Plate I. 1 - Inner margin of the maar ring and part of the maar filling. Layered basaltic lapilli tuff of the ring is below the hammer. Above the hammer there is laminated diatomic clay of the maar filling. The length of hammer is 32 cm. Western part of the maar NE of the Pinciná village. 2 - Layered basaltic lapilli tuff inclined towards the center of the maar. Inner margin of the maar ring. For location see photo I/1. The length of the hammer is 32 cm.

2



1

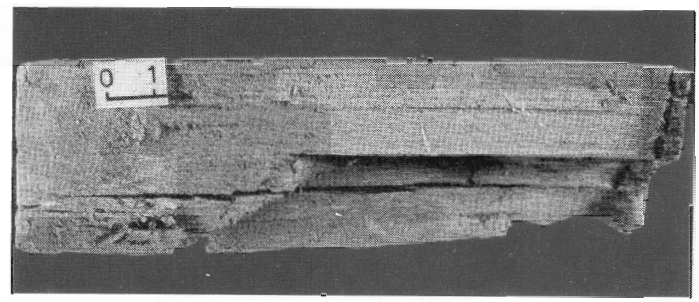


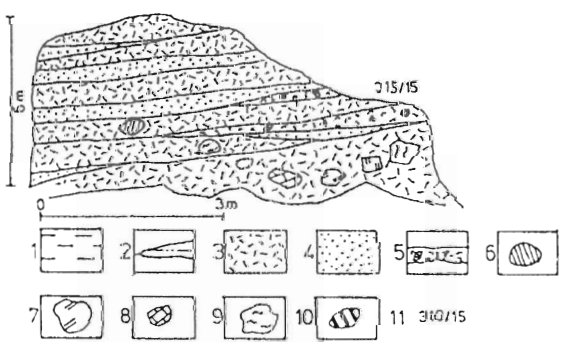
Foto II. 1 - Jemné striedanie svetlých a tmavých lamín v alginite. Vrt VPA-7, hĺbka 14,90 m. Výplň bazaltového maaru na SV od Pincinej. 2 - Malé čeriny na povrchu svetlej laminy v alginite. Tvoria ich časti skeletu *Diatomaceí*. Vrt VPA-7, hĺbka 21,2 m.

Photo II. 1 - Fine alternation of the light and dark laminae in alginite. Well VPA-7, depth 14.90 m. Filling of the basaltic maar NE of Pinciná village. 2 - Small ripple-marks on the surface of light lamina in alginite. They are created by fractions of *Diatomaceae* skeleton. Well VPA-7, depth 21.2 m.

10,7 do 13,0 m. Predstavu o stavbe alginitu v pincinskom maare poskytuje schematický profil vrtu VPA-7 (obr. 6).

Staršie vrty (J-307 až J-310, obr. 3) navŕtali, resp. prevŕtali alginit, ale nevenovala sa tomu pozornosť a v grafickej dokumentácii sa označuje ako tmavý íl (Chromec a Minko, 1962).

Hrúbka alginitu v strednej časti maaru je 26 - 34 m (vrt VPA-1 a 3). Podľa geofyzikálnych meraní má alginit väčšiu hrúbku vo východnej časti maaru. Potvrdzuje to azda



Obr. 5. Rez ringovou štruktúrou pincinského maaru zostavený na základe umelého výkopu na jv. okraji maaru. V tufe sú hojné fragmenty podložných hornín. 1 - diatomitický íl, 2- piesčitý tufit, 3 - lapilový tuf, 4 - jemnozrnný tuf, 5 - troska, lapilový tuf, bomby, 6 - bazaltová bomba, 7 - 10 - xenolity, 7 - spodnomiocénne sedimenty, 8 - mezozoické horniny, 9 - kryštalinikum, 10 - ultramafické horniny, 11 - smer sklonu vrstiev/veľkosť sklonu.

Fig. 5. Cross-section through the structure of Pinciná maar, compiled using the artificial excavation on the southeastern margin of the maar. In tuff there are the numerous fragments of underlying rocks. 1 - diatomitic clay, 2 - sandy tuff, 3 - lapilli tuff, 4 - fine-grained tuff, 5 - scoria, lapilli tuff, bombs, 6 - basaltic bomb, 7 - 10 - xenolites, 7 - Lower Miocene sediments, 8 - Mesozoic rocks, 9 - crystalline basement, 10 - ultramafic rocks, 11 - direction of inclination of beds/inclination value.

vrt J-307, v ktorom je podľa zachovanej grafickej dokumentácie hrúbka alginitu až 47,1 m.

Jeden z vrtov (VPA-2) sa hĺbil na vonkajšej strane ringovej štruktúry na S od maaru (obr. 3, 5). Severná časť maaru v reliéfe nevystupuje, je zahlinená a z povrchového mapovania sa nedala identifikovať. Vrt spresnil priebeh ringu v jeho severnej časti. Pod kvartérnou hlinou prevŕtal sedimenty poltárskeho súvrstvia - pestrý kaolinický íl s tenkými polohami štrku (10 - 90 cm) a piesku (10 - 30 cm) a prenikol do sedimentov lučenského súvrstvia (szécsenský šlír; sivý prachovec s morskou mikrofaunou). Vrt potvrdil, že maarová štruktúra aspoň sčasti leží aj na poltárskom súvrství. Z geologického mapovania vyplýva, že južná časť maaru leží na lučenskom súvrství (obr. 3).

Kvalitatívne vlastnosti alginitu

Alginit sa analyzoval v laboratórnych podmienkach a na stanovenie jeho kvalitatívnych vlastností sa vykonali organicko-geochemické, technologické a chemické analýzy, rtg. analýzy ílovej zložky a mikroskopické štúdium organických zvyškov.

Analýzy sa robili v rozličných laboratóriách na Slovensku, v Českej republike a kontrolné v Maďarsku (tab. 1). Vzorky sa odobrali ako homogenizované a jedna priemerná vzorka predstavuje 2 až 6 m úsek jadra. Úseky sa určovali na základe makroskopicky rozoznateľných odlišností v hornine. Aj pri litologickej rovnorodosti sa vzorky odoberali tak, aby jedna bola z úseku jadra dlhého najviac 5 m (v jednom prípade 6 m).

Na pyrolýzu Rock-Eval z vrtu VPA-7 sa odobrali bodové vzorky s krokom 0,5 až 0,6 m alebo menším. Z toho istého vrtu sa skúšali fyzikálno-mechanické vlastnosti a absorpcia vody v nehomogenizovaných kusových vzorkách.

Tab. 1
Počty analýz z alginitu pri Pincinej (vrty VPA-1, 3, 4, 5, 7) a laboratóriá, kde sa analýzy vykonali
Numbers of analyses of alginite near Pinciná (wells VPA-1, 3, 4, 5, 7) and laboratories, where analyses were performed

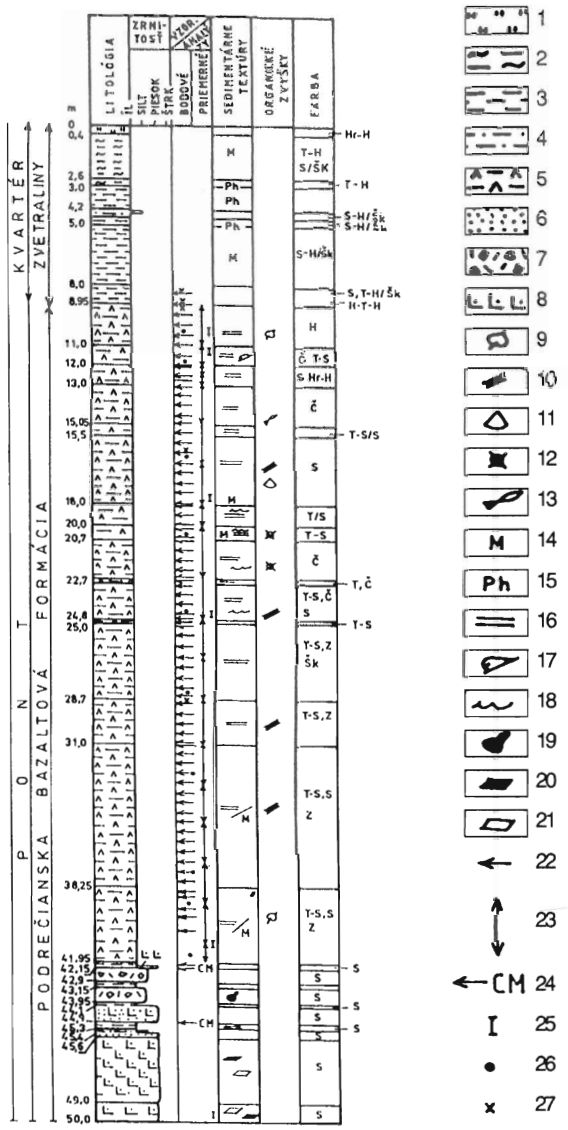
Analýzy	Laboratória - vrty									
	AGEMA Brno VPA-1, 3, 4, 5, 7	JATE Seged VPA-1	GÚDŠ/GS Bratislava VPA-1, 3, 4, 5, 7	Algalit Budapešť VPA-1, 3	MAFI Budapešť VPA-1	ATNS/GS Košice VPA-1, 3, 5	Kat. ložísk PrF UK VPA-1, 3, 4, 5, 7	CHÚ PrF UK VPA-1, 3, 4, 5	Ing. geol. lab. GÚDŠ/GS Bratislava	Spolu
$C_{org.}$, Rock-Eval [1]	92	5	-	-	-	-	-	-	-	97
extrahovateľný bitúmen [2]	18	5	-	-	-	-	-	-	-	23
element. analýza org. hmoty [3]	-	5	-	-	-	-	-	18	-	23
prirodzená vlhkosť [4]	-	-	-	-	-	-	-	-	7	7
fyzikálno-mechanické vlastnosti [5]	-	-	-	-	-	-	-	-	7	7
kapacita absorpcie vody [6]	-	-	-	48	-	10*	-	-	-	58
chemická reakcia pH [7]	-	-	37	48	-	-	-	-	-	85
silikátová analýza [8]	-	-	37	-	5	-	-	-	-	42
$CaCO_3$ - vápnitosť [9]	-	-	37	48	-	-	-	-	-	85
makronutritívne prvky [10]	-	-	19*	48	-	-	-	-	-	67
mikronutritívne prvky v rozpustnom stave [11]	-	-	19	48	-	-	-	-	-	67
ostatné stopové prvky [12]	-	-	37	-	-	-	-	-	-	37
obsah soli [13]	-	-	19*	48	-	-	-	-	-	67
ílové minerály [14]		-	-	-	-	-	40	-	-	40
merný povrch [15]	-	-	-	-	-	26	-	-	26	
sorpcia Pb, Cd, amónnych katiónov [16]	-	-	-	-	-	6	-	-	-	- 6

* iba vrt VPA-7 (Pinciná). *Skratky:* GÚDŠ - Geologický ústav D. Štúra, GS - Geologická služba Slovenskej republiky, MAFI - Magyar Allami Földtani Intézet, ATNS - Aplikovaná technológia nerastných surovín - Geologický prieskum/Geologická služba SR, CHÚ PrF UK - Chemický ústav Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského Bratislava, kat. ložísk PrF UK - katedra ložísk Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského Bratislava.
[1]TOC, Rock-Eval, [2]bitumen extract, [3]organic matter elementary analysis, [4]natural humidity, [5]physical and mechanical characteristics, [6]water absorption capacity, [7]pH, [8]rock analysis, [9]$CaCO_3$ content, [10]macronutritive elements, [11]micronutritive elements, [12]other trace elements, [13]salt content, [14]clay minerals, [15]specific surface, [16]Pb, Cd, NH_4 sorption.

Tab. 2
Organicko-geochemická charakteristika alginitu z Pincinej (vrty VPA-1, 3, 4 a 5)
Organic-geochemical characteristics of alginite from Pinciná (wells VPA-1, 3, 4 and 5)

vrt	hĺbka v m	TOC hm. %	Humus %	S1 mgHC/g hor.	S2 mgHC/g hor.	T_{max} °C	HI mgHC/gTOC	IP	GP kgHC/t hor.	Typ kerogénu
VPA-1	7,0 - 7,3	11,70	20,17	7,50	39,92	434	512	0,16	47,42	II
	10,0 - 10,2	9,85	17,00	8,24	45,47	434	461	0,15	53,71	II
	12,0 - 12,2	14,62	25,20	14,36	79,44	434	543	0,15	93,80	II
	20,0 - 22,2	6,45	11,12	3,66	31,85	435	490	0,11	35,31	II
	27,0 - 27,2	9,90	17,07	7,51	38,93	433	393	0,16	46,44	II
	7,5 - 11,5	10,43	17,98	4,94	51,10	435	489	0,09	56,04	II
	11,5 - 14,5	7,76	13,38	2,69	34,88	431	449	0,07	37,57	II
	14,5 - 17,5	4,88	8,41	0,76	20,70	434	424	0,04	21,46	II
	17,5 - 20,0	4,62	7,96	0,89	16,44	434	355	0,05	17,33	II
	20,0 - 23,0	5,16	8,90	0,93	15,90	432	308	0,06	16,83	II
	23,0 - 25,0	7,21	12,43	1,28	27,72	436	384	0,04	29,00	II
	26,0 - 29,0	5,48	9,45	1,26	25,94	432	473	0,05	27,20	II
VPA-3	32,0 - 35,0	6,19	10,67	1,47	23,84	435	385	0,06	25,31	II
	35,0 - 38,0	6,11	10,53	1,15	22,76	433	372	0,05	23,91	II
	38,0 - 41,0	7,09	12,22	1,19	31,82	435	448	0,04	33,01	II
	41,0 - 44,7	5,05	8,71	0,80	18,80	432	357	0,04	19,46	II
VPA-4	7,0 - 8,9	5,26	9,07	0,65	15,74	436	279	0,04	16,39	II
VPA-5	8,7 - 14,0	8,51	14,67	3,24	32,26	432	379	0,09	35,50	II
	14,0 - 19,0	14,10	24,31	6,73	54,04	432	383	0,11	80,77	II
	19,0 - 24,0	13,40	23,10	4,52	52,50	433	391	0,08	57,02	II
	24,0 - 29,0	10,13	17,46	3,81	47,92	436	473	0,07	51,73	II
	29,0 - 34,0	11,95	20,60	4,94	48,10	433	402	0,09	53,04	II
	34,0 - 48,0	5,26	9,07	1,26	19,60	434	372	0,06	20,86	II
	priemer	8,31	14,33	3,64	34,59	433,70	414,00	0,081	39,09	
	š. odch.	3,13	5,39	3,33	15,62	1,43	63,95	0,040	20,08	
	rel. odch. %	37,65	37,65	91,37	45,14	0,33	15,45	49,451	51,38	

TOC - celkový $C_{org.}$, S1, S2, T_{max}, HI, IP - parametre pyrolýzy Rock-Eval, GP - obsah humusu vypočítaný podľa Weltovho koeficientu (% humusu = % TOCx1,724, Valla, Kozák a Drbal, 1980: Cvičení z půdoznalectví II. Praha, SPN, 280 s.).
S1, S2, T_{max}, HI, IP, GP - parameters of Rock-Eval pyrolysis content of humus calculated by Welt coefficient (% of humus = % TOCx1.724, Valla, Kozák and Drbal, 1980).



Obr. 6. Vrt VPA-7 (Pinciná). *Litológia:* 1 - ornica, 2 - hlina, 3 - íl, 4 - silt/siltovec, 5 - alginit, 6 - pieskovec, 7 - pemzový tuf, 8 - lapilový tuf. *Organické zvyšky:* 9 - odtlačky listov, 10 - zuhoľnatené drevo, 11 - lastúry lamellibranch, 12 - Diatomaceae, 13 - skelet ryby. *Sedimentárne textúry:* 14 - masívna, 15 - prehnetená, 16 - laminácia, 17 - hrnutie bahna, 18 - čeriny, 19 - bazaltová bomba, 20 - útržok ílovca, 21 - bazaltový litoklast. *Odbery vzoriek na analýzy:* 22 - bodové odbery na Rock-Eval (pyrolýza), 23 - priemerné vzorky, 24 - bodové odbery na rtg. a merný povrch, 25 - vzorky na stanovenie fyzikálno-mechanických vlastností, 26 - vzorky na stanovenie kapacity absorpcie vody, 27 - vzorky na identifikáciu sekundárnych minerálov. *Farba:* č - čierna, h - hnedá, hr - hrdzavá, s - sivá, šk - škvrnitá, t - tmavá, z - olivovozelená, zelenkavá.

Fig. 6. Well VPA-7 (Pinciná). *Lithology:* 1 - soil, 2 - loam, 3 - clay, 4 - silt/siltstone, 5 - alginite, 6 - sandstone, 7 - pumice tuff, 8 - lapilli tuff. *Organic remnants:* 9 - leaves prints, 10 - carbonized wood, 11 - Bivalve shells, 12 - Diatomaceae, 13 - fish skeleton. *Sedimentary textures:* 14 - massive, 15 - tectonically affected, 16 - lamination, 17 - bulldozing of mud, 18 - wave marks, 19 - basalt bomb, 20 - claystone scrap, 21 - basalt lithoclast. *Sampling sites for analyses:* 22 - point sampling for Rock-Eval analysis (Pyrolysis), 23 - average samples, 24 - point sampling for X-ray analyses and the specific surface, 25 - samples for determination of physical-mechanical properties, 26 - samples for determination of water absorption capacity, 27 - samples for identification of secondary minerals. *Colour:* Č - black, H- brown, Hr - rusty, S - grey, Šk - spotted, T - dark, Z - olive-green, greenish.

Mikroskopicky sa organické zvyšky v alginite študovali zo 14 vzoriek vrtu VPA-1, VPA-3 a VPA-5.

V maďarských laboratóriách sa analyzovali relatívne husto odobrané vzorky (s krokom okolo 0,5 m).

Počet analýz a laboratórií, kde sa analýzy urobili sú v tab. 1.

Organicko-geochemické zhodnotenie alginitu

Pri štúdiu organicko-geochemických vlastností alginitu sa sledoval obsah celkového organického C (C_{org}, resp. TOC), parametre pyrolýzy Rock-Eval, elementárne prvkové zloženie organickej hmoty (C, H, N, S) celohorninových vzoriek a obsah extrahovateľného bitúmenu.

Pri alginite z vrtu VPA-7 sa stanovilo iba $C_{org.}$ a parametre pyrolýzy Rock-Eval a okrem toho aj obsah anorganického C (C_{anorg}).

Obsah celkového organického C (C_{org})

Celkový C_{org} (resp. TOC - total organic carbon) sa stanovil jednak v Ageme Brno, s. r. o., podľa štandardnej metodiky používanej v tomto laboratóriu (Borkovcová et al., 1986) a z niekoľkých vzoriek aj v laboratóriu JATE v Segedíne (Maďarsko). Priemerný obsah C_{org} v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 je v tab. 2 a prehľad 74 stanovení v alginite z vrtu VPA-7 v tab. 3. Alginit je bohatý na C_{org}, ktorý v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 kolíše od 4,62 do 14,62 % (priemer 8,31 %) a v alginite z vrtu VPA-7 od 1,68 do 28,58 % (priemer 9,02 %). C_{org} nie je v sedimente rozdelený rovnomerne. Viac ako polovica vzoriek z vrtu VPA-7 majú nižší obsah C_{org}, ako je priemer (tab. 3). Vo vrte VPA-7 majú najvyšší obsah C_{org} polohy tmavého až čierneho jemne laminovaného alginitu (polohy: 13,0 - 15,05 m; 15,05 - 15,50m; 18,90 - 20,0 m a 25,0 - 28,7 m). Naopak najmenej C_{org} majú polohy sivého, resp. hnedého alginitu (8,95 - 11,0 m a 31,0 - 38,25 m; obr. 4). Aj zastúpenie ílovej, resp. prachovej frakcie negatívne koreluje s obsahom C_{org}. Polohy s nízkym obsahom C_{org} obsahujú relatívne najmenej ílovej a najviac prachovej, resp. hrubšej frakcie. Obsah $CaCO_3$ nemá k obsahu C_{org} nijaký vzťah.

Z obsahu C_{org} sa vypočítal obsah humusu, a to násobením Weltovým keoficientom 1,724 (Valla et al., 1980). Podľa tohto prepočtu obsah humusu v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 kolíše od 7,95 do 25,15 % (priemer 14,33 %; tab. 2) a z vrtu VPA-7 od 2,9 do 49,27 % (priemer 15,43 %; tab. 3, obr. 7). Z uvedeného vyplýva, že alginit z Pincinej je bohatý na humus.

Pyrolýza Rock-Eval

Pyrolýza Rock-Eval sa v súčasnosti bežne používa na rýchle zhodnotenie ropného potenciálu, typu kerogénu a stupňa zrelosti skúmanej horninovej vzorky (Espitelié et al., 1977). Merania sa vykonali prístrojom typu Rock-Eval II (JATE, Segedín, Maďarsko), resp. Rock-Eval V (Agema Brno, s. r. o.). Priame meranie poskytlo nasledujúce parametre:

S1 - obsah voľných uhľovodíkov v mg na g horniny (mgHC/g hor),

S2 - obsah viazaných uhľovodíkov v kerogéne (mgHC/g hor) a

T_{max} - teplota maxima pyrolytického efektu (°C).

Z nich sa vypočítal

HI - vodíkový index: HI = (S_2/TOC) x 100 v mgHC/gTOC a GP - genetický potenciál: GP = (S1+S2).

Pyrolýza Rock-Eval ukázala, že alginit má vysoký uhľovodíkový potenciál a že podstatná časť uhľovodíkov vystupuje vo viazanej forme (S_2, tab. 2 a 3). To je v súlade so stupňom premeny organickej hmoty indikovanej parametrom T_{max}. T_{max} 431 - 436 °C pri kerogéne typu II zodpovedá nezrelému štádiu kerogénu, resp. počiatočnému štádiu produkcie ropných uhľovodíkov. V súlade s tým je veľmi nízky aj index produkcie (PI), t.j. obsah voľných (vyprodukovaných) uhľovodíkov voči viazaným je zodpovedajúco nízky. Vodíkový index (HI) a jeho vzťah k T_{max} poukazuje na prevahu kerogénu typu II. Prítomný je aj kerogén typu I a III, ale v podradnom množstve (obr. 8). Charakter prevládajúceho kerogénu poukazuje na vysoký podiel organickej hmoty riasového pôvodu.

Elementárna analýza organickej hmoty a obsah bitúmenu

Elementárnu analýzu vykonali v laboratóriách chemického ústavu Prírodovedeckej fakulty UK Bratislava (analyzovala E. Greiplová) a laboratórium JATE v Segedíne. Vzorky sa pred analýzou zbavili karbonátov pôsobením HCl. Ako vidieť v tab. 4, obsah C elementárnej analýzy organickej hmoty vo vzorkách analyzovaných v laboratóriách UK je v zhode s celkovým obsahom organického N v hornine (AGEMA Brno). Na druhej strane celkový obsah S, N a H mohla v tomto prípade veľmi ovplyvniť prítomnosť týchto prvkov v minerálnom matrixe skúmaných vzoriek.

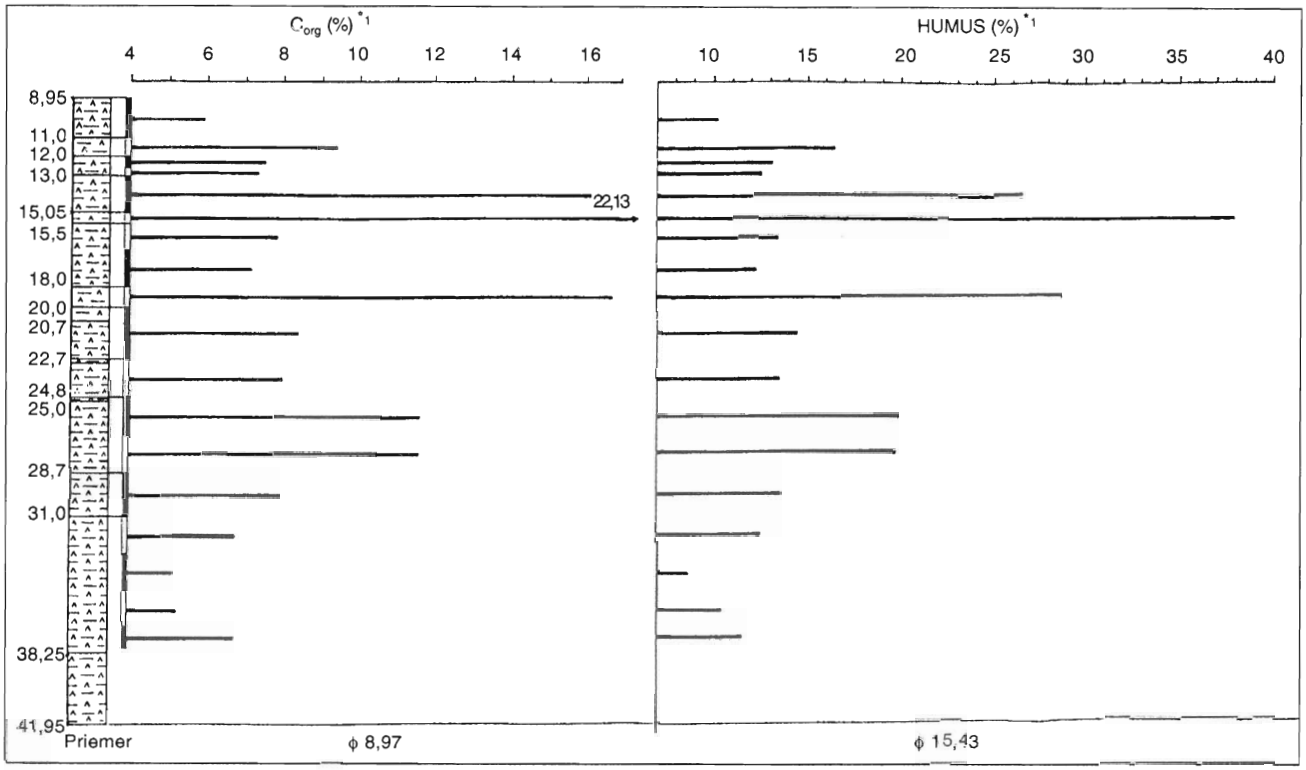
Tab. 3

Organicko-geochemická charakteristika alginitu z vrtu VPA-7 (Pinciná), parametre pyrolýzy Rock-Eval, C_{org} (TOC), C_{anorg} (TIC), humus (AGEMA Brno)

Organic-geochemic characteristics of alginite from well VPA-7 (Pinciná): parameters of Rock-Eval pyrolysis (TOC, TIC), humus (AGEMA Brno)

hĺbka m	TIC hm. %	TOC hm. %	humus %	S1 mgHC/g hor.	S2 mgHC/g hor.	HI mgHC/g TOC	PI	GP kgHC/1 hor	T_{max} °C	typ kerogénu
8,40	0,12	4,48	7,72	2,24	16,10	359	0,12	18,34	435	II
9,00	<0,05	4,16	7,17	1,12	14,00	337	0,07	15,12	436	II
9,50	<0,05	6,20	10,69	2,33	30,10	485	0,07	32,43	437	II
10,00	<0,05	5,20	8,96	1,54	20,20	388	0,07	21,74	435	II
10,50	<0,05	8,19	14,12	1,95	33,30	407	0,06	35,25	433	II
11,00	<0,05	5,09	8,78	1,43	17,00	334	0,08	18,43	431	II
11,50	<0,05	8,55	14,74	2,75	46,10	539	0,08	48,85	435	II
12,00	<0,05	10,6	18,27	3,13	43,10	407	0,07	46,23	434	II
12,10	1,17	7,00	12,07	1,32	23,10	330	0,05	24,42	434	II
12,50	0,15	8,27	14,26	3,05	40,20	486	0,07	43,25	437	II
12,80	1,36	7,30	12,59	2,24	30,90	423	0,07	33,14	428	II
13,10	<0,05	28,58	19,27	12,30	113,80	398	0,10	126,10	429	II
13,50	0,23	14,44	24,89	3,52	55,30	383	0,06	58,82	432	II
14,00	0,17	12,76	22,00	4,16	55,90	438	0,07	60,06	436	II
14,50	<0,05	13,29	22,91	6,32	53,10	400	0,11	59,42	434	II
14,90	0,05	11,46	19,76	4,40	50,60	442	0,03	55,00	432	II
15,40	0,25	22,13	38,15	2,68	115,17	523	0,02	118,38	442	II
15,90	0,08	5,20	8,96	1,15	23,10	444	0,05	24,25	433	II
16,40	0,35	8,11	13,98	3,20	40,30	497	0,07	43,50	433	II
16,90	<0,05	10,01	17,26	3,49	60,80	607	0,05	64,29	436	I
17,40	0,16	7,16	12,34	1,45	26,90	376	0,05	28,35	425	II
17,90	0,07	5,64	9,72	1,33	23,10	410	0,05	24,43	431	II
18,40	0,17	7,38	12,72	2,75	35,40	480	0,07	38,15	431	II
18,90	0,08	7,91	13,64	2,35	42,10	532	0,05	44,45	433	II
18,95	0,34	23,25	40,08	6,10	169,40	729	0,03	175,50	435	I
19,50	<0,05	14,19	24,46	6,08	90,80	640	0,06	96,88	434	I
19,95	<0,05	12,92	22,27	4,20	62,40	483	0,06	66,60	434	II
20,20	0,64	6,89	11,88	1,42	25,90	376	0,05	27,32	431	II
20,60	0,41	6,03	10,40	1,47	25,30	420	0,05	26,77	428	II
20,80	0,40	5,64	9,72	1,09	22,10	392	0,05	23,19	431	II
21,30	0,48	9,47	16,33	2,13	33,70	356	0,06	35,83	431	II
21,80	0,25	11,84	20,41	4,06	68,90	582	0,06	72,96	434	II
22,30	0,31	11,89	20,50	3,45	54,60	459	0,06	58,05	435	II
22,65	5,30	7,19	12,40	6,93	69,20	962	0,09	76,18	434	I
22,80	0,76	14,88	25,65	5,00	70,80	476	0,07	75,80	434	II
23,10	<0,05	8,58	14,79	3,54	38,60	450	0,08	42,41	429	II
23,50	<0,05	6,25	10,73	2,37	28,80	461	0,08	31,17	432	II
24,00	2,78	5,74	9,90	1,94	20,80	362	0,09	22,74	433	II
24,50	0,11	6,54	11,27	1,89	33,60	514	0,05	35,49	434	II
24,75	0,53	5,82	10,03	1,22	22,60	388	0,05	23,82	430	II
24,90	0,19	15,47	26,67	4,93	89,00	575	0,05	93,93	436	II
25,10	0,17	9,99	17,22	4,60	46,50	465	0,09	51,10	434	II
25,60	0,46	10,76	18,55	3,65	50,80	472	0,07	54,45	436	II
26,10	0,31	12,46	21,48	7,18	56,30	452	0,11	63,48	434	II
26,70	0,76	9,54	16,45	4,79	48,40	507	0,09	53,19	434	II
27,20	0,51	9,12	15,72	5,86	43,40	476	0,12	49,26	435	II
27,70	0,55	9,56	16,48	5,43	47,80	500	0,10	53,23	434	II
28,20	0,69	9,01	15,53	4,09	40,60	451	0,09	44,69	434	II
28,60	<0,05	18,82	32,45	9,31	116,30	618	0,07	125,61	436	I
29,00	0,10	12,72	21,93	5,09	68,30	537	0,07	73,39	433	II
29,50	0,19	5,76	9,93	1,44	27,30	474	0,05	28,74	437	II
30,00	1,76	6,46	11,14	1,43	25,10	389	0,05	26,53	432	II
30,50	0,28	5,05	8,72	0,76	18,80	372	0,04	19,56	430	II
30,95	0,08	9,45	16,31	3,90	49,70	525	0,07	53,60	432	II
31,10	1,88	5,23	9,02	0,91	18,10	346	0,05	19,01	430	II
31,50	0,08	9,04	15,58	1,17	45,90	508	0,02	47,07	437	II
32,00	0,24	9,84	16,96	1,76	52,00	528	0,03	53,76	435	II
32,50	0,10	7,88	13,59	1,42	47,10	598	0,03	48,52	436	II
33,00	3,00	1,68	2,90	0,09	2,80	167	0,03	2,89	426	III
33,50	0,83	3,10	5,34	0,29	10,50	339	0,03	10,79	434	II
34,00	0,78	4,94	8,52	0,81	16,30	330	0,05	17,11	435	II
34,50	0,23	8,20	14,14	1,28	41,50	506	0,03	42,78	437	II
35,00	1,08	4,12	7,10	0,74	19,60	476	0,04	20,34	432	II
35,50	1,19	4,75	8,19	0,63	16,20	341	0,04	16,83	432	II
36,00	0,60	4,08	7,03	0,65	18,00	441	0,03	18,65	436	II
36,50	0,14	8,10	13,96	2,08	41,50	512	0,05	43,58	433	II
37,00	2,46	4,09	7,05	0,44	11,60	284	0,04	12,04	430	III
37,50	0,17	8,02	13,83	1,31	40,30	502	0,03	41,61	434	II
38,00	0,68	5,49	9,46	0,64	21,00	383	0,03	21,64	430	II
38,40	-	8,96	15,45	2,29	51,70	577	0,04	53,99	434	
38,70	-	13,31	22,93	2,61	76,12	572	0,03	78,73	437	
39,20	-	10,51	18,10	2,69	49,52	471	0,05	52,21	435	
39,70	-	7,08	13,45	1,45	34,02	481	0,04	35,47	436	
40,20	-	8,64	14,90	1,36	33,36	386	0,04	34,72	435	
priemer[1]	0,67	9,02	15,16	2,87	43,55	459,95	0,059	46,02	433,41	
š. odch.[2]	0,92	4,59	6,88	2,18	27,86	107,88	0,023	29,66	2,78	
rel. odch.%[3]	137,42	50,94	45,37	75,91	63,98	23,46	39,550	64,44	0,64	

[1]average, [2]standard deviation, [3]relative deviation



Obr. 7.Obsah C_{org} a humusu v alginite - vrt VPA-7 (Pinciná). * - priemerné hodnoty vypočítané pre jednotlivé litotypy alebo polohy hrubé okolo 2 m, ϕ - priemer zo všetkých polôh (celkový priemer).
Fig. 7. Content of TOC and humus in alginite - the well VPA-7 (Pinciná).* - average values calculated for individual lithotypes or levels thick approximately 2 m, ϕ - average from all levels.

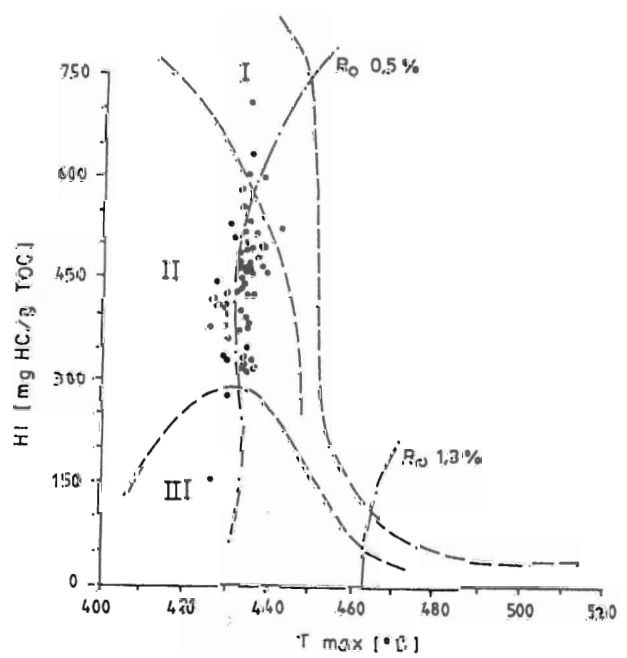
Obsah bitúmenov v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 kolíše od 1150 do 25 370 mg/kg (tab. 4).

Mikroskopické štúdium organických zvyškov v alginite

Alginit sa mikroskopicky skúmal zo 14 vzoriek z troch vrtov

VPA-1 (5 vz.): 9,90 - 10,00 m, 13,20 - 13,40, 19,70 - 19,80, 24,60 - 24,70, 27,40 - 27,80
VPA-3 (3 vz.): 16,80 - 16,90 m, 24,50 - 24,60, 37,60 - 37,70
VPA-5 (6 vz.): 12,70 - 12,80 m, 17,60 - 17,70, 20,60 - 20,70, 26,60 - 26,70, 32,50 - 32,60, 37,60 - 37,70

V alginite sú z organických zvyškov najhojnejšie riasy rodu *Botryococcus braunii* Kütz (foto III/1, 2; IV/1, 2) vytvárajúce kolónie. Riasy nie sú zastúpené rovnomerne. V niektorých polohách prevládajú absolútne, v iných je ich menej, ale celkove možno konštatovať, že boli hlavným dodávateľom organickej hmoty pre alginitovú biomasu. Kým geologické podmienky hromadenia sa biomasy boli počas tvorby alginitu viac-menej stabilné, biologické sa menili. Bohatý výskyt riasových kolónií spolu s bohatými asociáciami palinomorf poukazujú na biologicky neaktívne prostredie sedimentácie, čiže vplyv



Obr. 8. Priemety vzoriek alginitu z vrtu VPA-7 do modifikovaného Van Krevelenovho diagramu. I, II, III - typ kerogénu. V alginite prevláda II. typ kerogénu.
Fig. 8. Projection of alginite samples from the well VPA-7 into the modified Van Krevelen diagramme. I, II, III - types of kerogen. In alginite type II of kerogen prevails.

Tab. 4
Elementárna analýza organickej hmoty celohorninových vzoriek alginitu z Pincinej, porovnanie s obsahom C_{org} a bitúmenu
Elementary analysis of organic matter of the whole-rock samples of alginite from Pinciná, comparison with the TOC and bitumen contents

lokalita	vrt [1]	analytické pracovisko [2]	hĺbka v m [3]	C hm.%	H hm.%	N hm.%	S hm.%	C_{org} hm.%	bitúmen mg/kg
Pinciná	VPA-1	JATE	7,0 - 7,3	14,80	2,50	na	0,80	11,7	11 370,0
		JATE	10,0 - 10,2	12,00	2,10	na	0,70	9,86	14 780,0
		JATE	12,0 - 12,2	17,70	2,80	na	0,80	14,62	25 370,0
		JATE	20,0 - 22,2	8,30	1,70	na	0,40	6,45	11 450,0
		JATE	27,0 - 27,2	12,50	2,20	na	0,70	9,90	13 070,0
		CHÚ PFUK	7,5 - 11,5	12,54	2,46	0,34	0,79	10,43	5 287,8
		CHÚ PFUK	11,5 - 14,5	8,00	1,97	0,21	0,95	7,76	4 114,2
		CHÚ PFUK	14,5 - 17,5	4,52	1,32	0,10	0,57	4,88	2 123,1
		CHÚ PFUK	17,5 - 20,0	5,08	1,38	0,11	0,40	4,62	1 733,5
		CHÚ PFUK	20,0 - 23,0	5,87	1,40	0,06	0,50	5,16	1 452,4
		CHÚ PFUK	23,0 - 26,0	8,16	1,78	0,16	0,50	7,21	2 655,4
		CHÚ PFUK	26,0 - 29,0	5,64	1,34	0,16	0,65	5,48	2 097,8
Pinciná	VPA-3	CHÚ PFUK	32,0 - 35,0	6,30	1,52	0,15	0,55	6,19	1 291,6
		CHÚ PFUK	35,0 - 38,0	6,18	1,56	0,02	0,49	6,11	2 548,8
		CHÚ PFUK	38,0 - 41,0	7,32	1,70	0,17	0,62	7,09	2 544,7
		CHÚ PFUK	41,0 - 44,7	4,62	1,32	0,03	1,13	5,05	2 481,1
Prnciná	VPA-4	CHÚ PFUK	7,0 - 8,9	4,63	1,43	0,13	0,16	5,26	1 150,0
Pinciná	VPA-4	CHÚ PFUK	8,7 - 14,0	8,44	1,88	0,29	0,47	8,51	3 150,0
		CHÚ PFUK	14,0 - 19,0	14,05	2,52	0,45	0,52	14,10	7 260,0
		CHÚ PFUK	19,0 - 24,0	13,57	2,43	0,47	0,93	13,40	7 830,0
		CHÚ PFUK	24,0 - 29,0	10,07	2,05	0,32	0,56	10,30	4 830,0
		CHÚ PFUK	29,0 - 34,0	11,70	2,22	0,35	0,56	11,95	5 370,0
		CHÚ PFUK	34,0 - 48,0	5,93	1,52	0,18	0,50	5,26	1 910,0

[1]well, [2]laboratory, [3]depth in m, hm % = weight %, C_{org} = TOC

bakteriálnej činnosti bol obmedzený. Biologicky neaktívne prostredie indikuje väčšina vzoriek z vrtu VPA-1 a VPA-5. Dominujú v nich riasy (75 - 99 % z organických zvyškov). V istých obdobiach sa prostredie v maarovom jazere zmenilo, stalo sa biologicky aktívnym a činnosť baktérií sa aktivizovala. Prejavuje sa to znížením množstva rias, ich kolónie majú malé, niekedy pozdĺžne bunky, ktoré dokazujú rýchle delenie pod vplyvom biologicky aktívneho sedimentačného prostredia. Kolónie sú zväčša porušené, ale sporomorfy dobre zachované. Aktívne biologické prostredie indikuje vzorka z vrtu VPA-1 (27,40 m) a vzorky z VPA-3 (16,80 a 24,50 m). Vo vzorkách z vrtu VPA-5 sa zistil pozoruhodný nedostatok sporomorf. Dá sa to vysvetliť stúpnutím hodnoty pH, čiže voda v okolí tohto vrtu bola zásaditejšia (blízkosť hydrotermálneho výronu, ktorý pre bázický charakter vulkanizmu bol tiež zásaditejší?). Býva pravidlom, že sedimenty s kyslou chemickou reakciou sú na sporomorfy bohatšie.

V peľových spektrách majú dominantné postavenie peľové zrná nahosemenných rastlín rodu *Pinus, Abies, Picea, Tsuga,* zriedkavejšie *Podocarpus, Cedrus, Cathya, Larix.* Nedostatok peľových zŕn močiarnych rastlín, napr. z čeľade *Taxodiaceae,* poukazuje na to, že maarové jazero nemalo tendenciu zmeniť sa na močiar s uhoľnou sedimentáciou. Peľové zrná listnáčov sú zriedkavejšie a reprezentuje ich peľ rodu *Betula, Carya, Pterocarya, Ulmus, Quercus, Fagus,* vzácne aj *Corylus, Almus, Carpinus* a *Tilia.* Z bylín sú zastúpené rody čeľade *Gramineae.* V niektorých vzorkách pristupujú peľové zrná vodných bylín, ktoré zrejme rástli na plytčinách pri okraji maarového jazera. Spóry papraďorastov sa nachádzali ojedinele.

Peľové spektrá potvrdzujú pontský, resp. ranopontský vek peľu, čo je v zhode s biostratigrafickými závermi na základe mikroflóry o veku poltárskeho súvrstvia (Planderová, 1986), ako aj o veku diatomitického ílu zo západnej časti pincinského maaru (Sitár et al., 1989).

Podnebie počas sedimentácie alginitu bolo teplé, mierne, vhodné na bujný rast vegetácie.

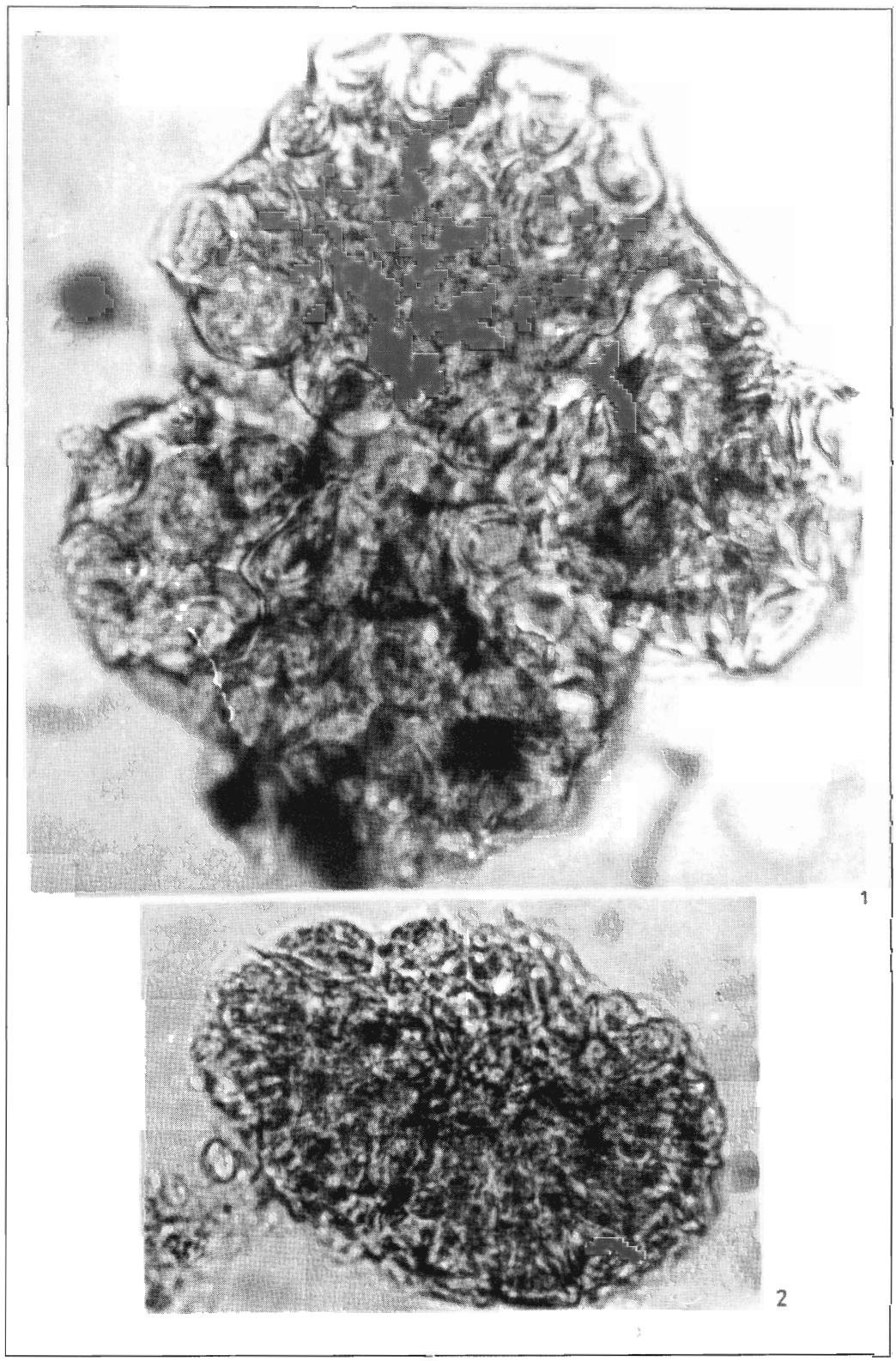
Technologické a chemické analýzy alginitu a mineralógia ílovej prímesi

Pri technologických a chemických analýzach alginitu sa sledovali fyzikálno-mechanické vlastnosti, kapacita absorpcie vody, chemická reakcia pH, úplná silikátová analýza, vápnitosť, obsah nutritívnych prvkov, obsah stopových prvkov, obsah solí a pomocou rtg jeho ílová zložka na identifikáciu ílových minerálov a stanovenie merného povrchu.

Fyzikálno-mechanické vlastnosti alginitu

Fyzikálno-mechanické vlastnosti alginitu z Pincinej sa zisťovali zo vzoriek z vrtu VPA-7 (7 neporušených) a jedna vzorka bola z podložia alginitu. Výsledky sú v tab. 5.

Keďže alginit má povahu organickej zeminy, organická prímes výrazne zvyšuje vlhkosť a plasticitu. Vlhkosť stanovená sušením pri teplote 22 - 30 °C sa pohybovala medzi 57,75 a 78,63 %. Vzorky z vrchnej časti alginitu vykazovali pri sušení pri 60 °C o 15 % vyššiu vlhkosť ako pri voľnom sušení (W_L). Pri sušení pri teplote 105 °C bola vlhkosť vyššia ako 100 % (Wp). Tieto údaje dobre korešpondujú s kapacitou absorpcie vody.



Fototab. III. 1 - Kolónie riasy *Botryococcus braunii* Kützing. Bunky v kolónii majú lievikovitý, príp. hruškovitý tvar. V kolónii sú usporiadané radiálne, s hranicou delenia pozdĺžne. Vrt VPA-1, hĺbka 9,90 - 10,0 m. 2 - Kolónie riasy *Botryococcus braunii* Kützing s malými bunkami pôvodne vajcovitého tvaru, ktoré sa pod vplyvom rýchleho delenia menia na tenké dlhé bunky. Vrt VPA-1, hĺbka 9,90 - 10,0 m.

Photo III. 1 - The *Botryococcus braunii* Kützing. Individual cells in cluster have the funnel-like, and/or pear-like shape. In the cluster they are arranged radially with longitudinal splitting boundary. Well VPA-1, depth 9.90 - 10.0 m. 2 - The *Botryococcus braunii* Kützing cluster with small cells originally of egg-like shape. Cells are changed to thin long ones as a result of rapid splitting. Well VPA-1, depth 9.90 - 10.0 m.

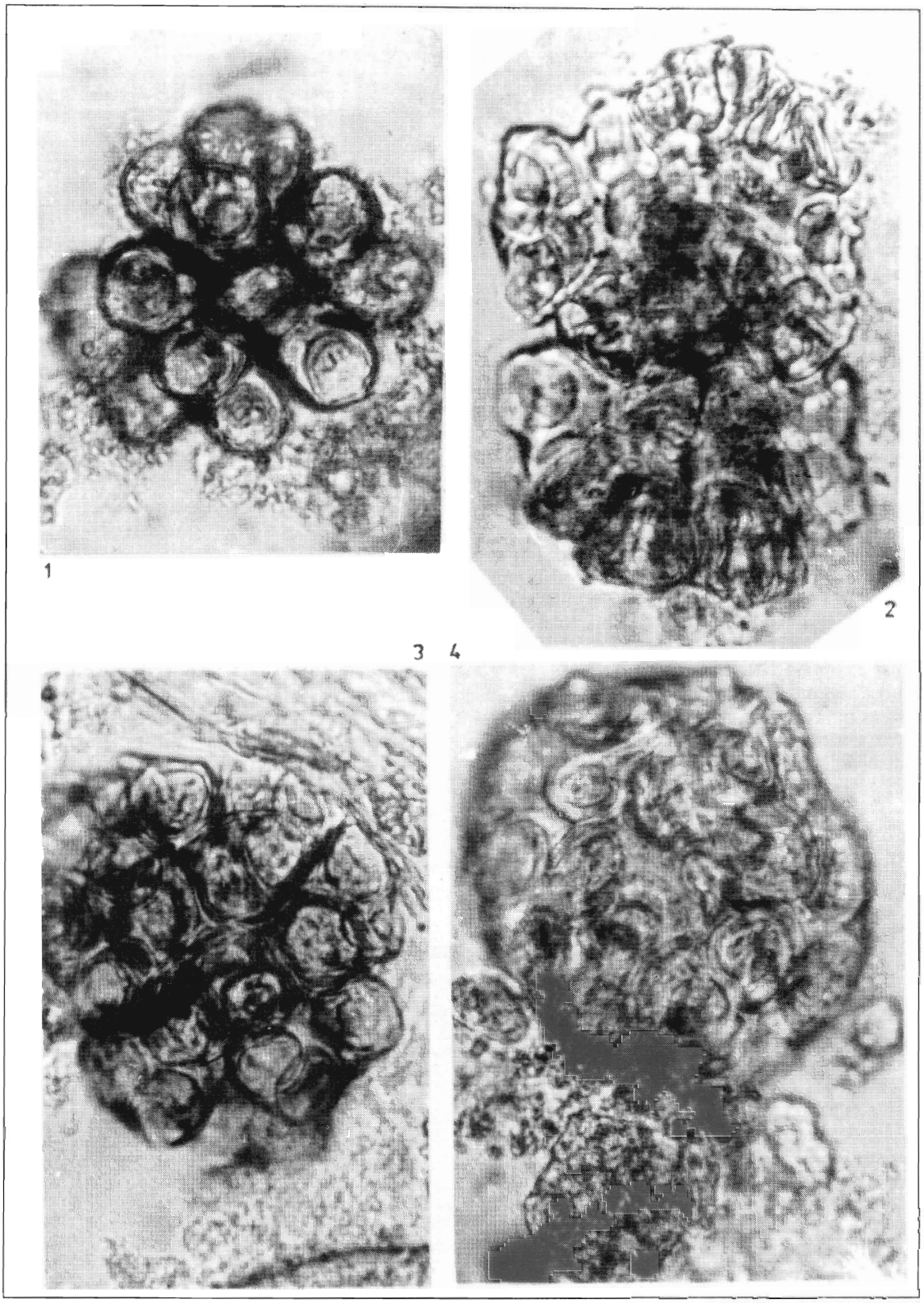


Foto IV. 1 - *Botryococcus braunii* Kützing s výraznými lievikovitými bunkami. Vrt VPA-1, hĺbka 24,60 m. 2 - *Botryococcus braunii* Kützing s výraznými lievikovitými bunkami. Vrt VPA-1, hĺbka 13,30 - 13,40 m.

Photo IV. 1 - *Botryococcus braunii* Kützing with distinct funnel-like cells. Well VPA-1, depth 24.60 m. 2 - *Botryococcus braunii* Kützing with distinct funnel-like cells. Well VPA-1, depth 13.30 - 13.40 m.

Tab. 5
Fyzikálně a mechanické vlastnosti alginitu z vrtu VPA-7 (Pinciná)
Physical and mechanical characteristics of alginite from the well VPA-7 (Pinciná)

hornina [1]	hĺbka [2] (m)	prirodzená vlhkosť [3]	konzist. medze [4]			objem. hmotnosť [5]		merná hmotnosť [6]	póro-vitosť [7]	nasia-kavosť [8]	napuča-vosť [9]	pevnosť v prostom tlaku [10]	šmyková pevnosť [11]		nepriamy ťah [12]
		w (%)	w_L (%)	w_P (%)	I_P (%)	I_c	P_d (g.cm^{-3})	ρ (g.cm^{-3})	P_s (g.cm^{-3})	n (%)	NV (%)	b (%)	σ_c (MPa)	φ (o)	c (MPa)	τ (MPa)
alginit	9,2 - 9,5	57,75	150,4	65,1	85,3	1,09	0,75	1,33	2,23	66,37	X	8,42	0,1	15,0	0,039	X
alginit	11,3 - 11,5	69,025	168,2	81,4	86,8	1,14	0,72	1,3	2,15	66,51	X	5,52	0,5	19,7	0,078	X
alginit	18,6 - 18,8	76,415	188,7	73,2	115,5	0,97	0,65	1,28	2,06	68,45	X	6,20	0,3	13,3	0,074	X
alginit	24,5 - 24,7	78,631	140,7	78,5	62,2	1,00	0,67	1,31	2,1	68,09	X	3,05	0,3	17,5	0,044	X
alginit	30,4 - 30,6	70,375	172,6	71,3	101,3	1,01	0,75	1,3	2,19	65,75	X	5,4	0,2	13,3	0,074	X
alginit	36,1 - 36,3	68,443	127,5	70,5	56,98	1,04	0,86	1,42	2,35	63,4	X	3,25	0,4	14,2	0,078	X
alginit	41,0 - 41,3	62,565	215,1	94,5	120,6	1,24	0,83	1,42	2,21	62,44	X	4,1	0,2	13,8	0,092	X
lapil. tuf	49,6 - 49,8	2,73	X	X	X		2,15	2,21	2,27	31,957	14,46	X	23,2	X	X	2,4

X - nestanovené/undetermined; [1]rock, [2]depth in m, [3]natural humidity, [4]Atterberg limits, [5]bulk density, [6]specific density, [7]porosity, [8]absorption, [9]swelling, [10]uniaxial compression strength, [11]shear strenght, [12]indirect tension

Plasticita alginitu je pomerne vysoká (I_p je 56,98 - 120,6 %).

Index konzistencie $I_c = \frac{(W_L - W)}{I_p}$ kolíše od 0,97 do 1,24.

Merná hmotnosť alginitu P_s sa pohybuje od 2,06 do 2,35 g.cm^{-3}. Hmotnosť v porovnaní so štandardnou zeminou (2,65 - 2,75 g.cm^{-3}) je relatívne nízka. Prítomnosť organickej hmoty ovplyvnila sypnú aj objemovú hmotnosť (suchej horniny). Hodnota ρsyp je od 0,65 do 0,86 g.cm^{-3} a ρobj od 1,28 do 1,42 g.cm^{-3}.

Pórovitosť alginitu je od 62,44 do 68,45 %. Jeho nasiakavosť sa pri fyzikálno-mechanických testoch meria veľmi ťažko a napučavosť kolíše od 3,25 do 8,42 %.

Z mechanických vlastností je pevnosť v prostom tlaku 100 - 500 kPa, efektívna šmyková pevnosť resp. súdržnosť 39 - 92 kPa a uhol vnútorného trenia 13,3 - 19,7°.

Podľa fyzikálno-mechanických vlastností alginit patrí do 4. triedy hornín podľa rozpájateľnosti (ČSN 73 3050).

Kapacita absorpcie vody

Kapacita absorpcie vody alginitu z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 sa analyzovala v laboratóriu Algalit v Budapešti a z vrtu VPA-7 v laboratóriu ATNS Košice. Výsledky v Maďarsku zhodnotili Ravasz et al. (1994) s ohľadom na maďarské kondície kvality pôdy. Termínom kapacita absorpcie vody sa podľa maďarských noriem označuje numerická hodnota vzťahujúca sa na schopnosť pôdy absorbovať vodu. Využíva sa na to koeficient K_A (Aranyiho koeficient), ktorý vyjadruje množstvo vody potrebné na zachovanie istej konzistencie pôdy. K_A je priamoúmerný schopnosti zadržiavať vodu. Veľkosť koeficienta K_A, a teda vodná bilancia pôdy závisí od obsahu ílovej zložky v pôde a od jej mineralogického zloženia, v prípade alginitu zrejme aj od obsahu organickej hmoty.

K_A kapacity absorpcie vody v pincinskom alginite varíruje v pomerne úzkom rozsahu 80 - 108, v priemere 95 a štandardná odchýlka je 4,99. Je to viac ako hodnota K_A v prírodných pôdach. Najväčšiu kapacitu absorpcie vody, a to 61 - 80 K_A, má ťažká pôda.

Absorpcia vody, resp. nasiakavosť alginitu sa merala aj v laboratóriu Geologickej služby SR, pracovisko ATNS (OTNS) v Košiciach. Vzorky alginitu boli vysušené pri teplote 105 °C a ich absorpcia sa skúšala dvojakým spôsobom, a to: 1. tak, že sa úlomky alginitu vystavili pôsobeniu vody na 24 hod a potom sa zmerala zmena hmotnosti, a 2. vzorka alginitu sa zomlela na zrno pod 0,2 mm a na takto upravený alginit pôsobila voda 4 hodiny.

V prvom prípade sa zistila absorpcia od 74,14 do 160,94 hm %, v priemere 110,66 %, v druhom od 75,3 do 135,0 hm % a priemerná hodnota bola blízka predchádzajúcej, a to 109,4 hm % (tab. 6). Hodnoty sa týkajú hmotnosti vysušenej vzorky.

Obidve priemerné hodnoty sú asi o 15 jednotiek vyššie ako priemerná hodnota K_A alginitu z vrtu VPA-1 a 3 sta-

Tab. 6
Nasiakavosť (resp. absorpcia vody) alginitu z vrtu VPA-7 (Pinciná)
Absorption (resp. absorption of water) of alginite from the well VPA-7 (Pinciná)

vzorka [1]	nasiakavosť na kúskoch (úlomkoch) alginitu po 24 hod. [2] %.hm	nasiakavosť alginitu pomletého na zrno pod 0,2 mm po 4 - 5 hod. [3] %.hm
10,20 m	74,14	75,3
11,80 m	91,06	100,8
16,50 m	145,15	135,0
20,50 m	160,94	123,7
24,40 m	113,40	107,9
28,60 m	90,76	95,3
32,70 m	133,36	130,7
37,60 m	málo vzorky	114,9
39,00 m	102,53	118,0
41,85 m	84,63	92,4
priemer	110,66	109,4
š.odch.	28,08	17,73
rel. odch. %	25,37	16,20

[1]sample, [2]absorption by alginite fragments after 24 hours, [3]absorption by alginite crushed in grains < 0,2 mm, %.hm. = weight %

novená v laboratóriu Algalit. Z uvedeného vyplýva, že by alginit z Pincinej mohol byť vhodným materiálom na zlepšenie absorpčných a väzobných vlastností pôdy, ako aj na zvýšenie schopnosti zadržiavať vodu. 1 kg pincinského alginitu je schopný absorbovať a dlhodobo zadržiavať asi 1 l vody bez toho, aby jeho objem expandoval. Zachováva si aj rozpad podobne ako v nenasýtenom stave. Alginit zrýchľuje a zlepšuje transport vody do rastlín podľa potrieb jednotlivých rastlinných druhov.

Chemická reakcia pH

Chemická reakcia pH sa stanovovala potenciometricky zo suspenzie v pomere 1 diel alginitu a 2,5 dielov 1 mol/dm^3 roztoku KCl.

V pedológii sa používa takáto stupnica chemickej reakcie pH: 4,5 - 5,5 kyslá, 5,5 - 6,8 slabokyslá, 6,8 - 7,2 neutrálna, 7,2 - 8,5 zásaditá.

Hodnota pH alginitu z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 kolíše od 5,87 do 7,1, čiže chemická reakcia je slabokyslá a neutrálna. Priemerné pH je 6,28 a študovaná odchýlka 0,34 (tab. 6). Výsledky sa v zásade zhodujú s analýzami v laboratóriu Algalit, podľa ktorých je pH 4,79 až 6,94, v priemere 5,94 a štandardná odchýlka 0,49 (Ravas et al., 1994).

Chemická reakcia alginitu z vrtu VPA-7 kolíše od 5,99 do 7,9, priemer je 6,79 štandardná odchýlka 0,42. Štyri vzorky majú mierne alkalickú a dve alkalickú reakciu (tab. 7). Vcelku možno konštatovať, že alginit z Pincinej má v priemere slabokyslú reakciu a pri jeho aplikácii ako pôdneho aktivátora, resp. fertilizéra v poľnohospodárstve nehrozí okyslenie ošetrovanej pôdy.

Obsah $CaCO_3$

Obsah $CaCO_3$ v alginite sa stanovoval vo výluhu vzorky v HCl koncentrácie 1:1 metódou atómovej absorpčnej spektrometrie. V priemerných vzorkách z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5, analyzovaných v laboratóriách GÚDŠ, je obsah $CaCO_3$ od 1,16 do 3,72 %, priemer 2,17 % a štandardná odchýlka 0,66. Vo vzorkách analyzovaných v laboratóriu Algalit obsah $CaCO_3$ kolíše od 0,0 do 14,0 %, priemer je 0,7 % a štadandardná ochýlka 2,16 (Ravas et al., l. c.). V alginite z vrtu VPA-7 je obsah $CaCO_3$ 1,06 až 14,74 %, priemer 2,61 % a štandardná odchýlka 3,03 % (tab. 7). Horná krajná hodnota je výnimočná. Ide o vápnitý alginit. Väčšina ostatných vzoriek mala $CaCO_3$ pod 2 %. Alginit s takýmto obsahom $CaCO_3$ možno označiť ako nevápnitý. Priemerná hodnota vo vrte VPA-7 je blízka priemeru z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5.

Relatívne nízky obsah $CaCO_3$ v alginite z Pincinej spôsobili geologické podmienky. V jej širokom okolí chýbajú karbonátové horniny. V podloží vystupujú nekarbonátové horniny vrchného paleozoika, gemerika, najmä ochtinské súvrstvie, ktoré tvoria dynamometamorfné silikoklastické horniny. Sedimenty poltárskeho súvrstvia pontského veku, obklopujúce a podstielajúce ložisko zo S (obr. 2), sú nekarbonátové. Karbonátovosť sedimentov

Tab. 7
Chemická reakcia pH a obsah $CaCO_3$ v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4, 5, 7 (Pinciná)
Chemical reaction of pH and $CaCO_3$ content in alginite from the wells VPA-1, 3, 4, 5, 7 (Pinciná)

vrt	metráž vrtu	pH	$CaCO_3$ (%)
VPA-1	7,5 - 11,5	6,24	1,16
	11,5 - 14,5	5,87	1,70
	14,5 - 17,5	6,25	3,04
	17,5 - 20,0	6,23	2,30
	20,0 - 23,0	6,11	1,70
	23,0 - 26,0	6,04	1,80
	26,0 - 29,0	6,10	2,02
VPA-3	32,0 - 35,0	6,53	2,20
	35,0 - 38,0	6,35	1,70
	38,0 - 41,0	6,13	1,75
	41,0 - 44,7	5,94	1,65
VPA-4	7,0 - 8,9	6,9	1,72
VPA-5	8,7 - 14,0	7,1	2,90
	14,0 - 19,0	6,8	3,45
	19,0 - 24,0	6,6	3,72
	24,0 - 29,0	6,1	2,15
	29,0 - 34,0	6,0	2,02
	34,0 - 40,0	6,0	2,22
	priemer [1]	6,28	2,17
	š. odch. [2]	0,34	0,66
	rel. odch. % [3]	5,45	30,46
VPA-7	8,95 - 11,0	6,72	2,54
	11,0 - 12,0	6,84	1,49
	12,0 - 12,5	7,90	14,74
	12,5 - 13,0	7,52	5,92
	13,0 - 15,0	6,78	1,52
	15,0 - 17,0	7,07	2,52
	17,0 - 18,9	6,71	1,69
	18,9 - 20,0	6,84	1,98
	20,0 - 22,7	6,67	1,73
	22,7 - 24,8	6,79	1,51
	24,8 - 26,8	6,93	1,74
	26,8 - 28,7	7,01	1,89
	28,7 - 31,0	6,24	1,98
	31,0 - 33,0	6,52	1,39
	33,0 - 35,0	6,72	1,75
	35,0 - 37,0	6,90	1,70
	37,0 - 39,0	6,70	1,31
	39,0 - 41,0	6,07	1,06
	41,0 - 41,95	5,99	1,17
	priemer [1]	6,79	2,61
	š. odch. [2]	0,42	3,03
	rel. odch. % [3]	6,32	116,16

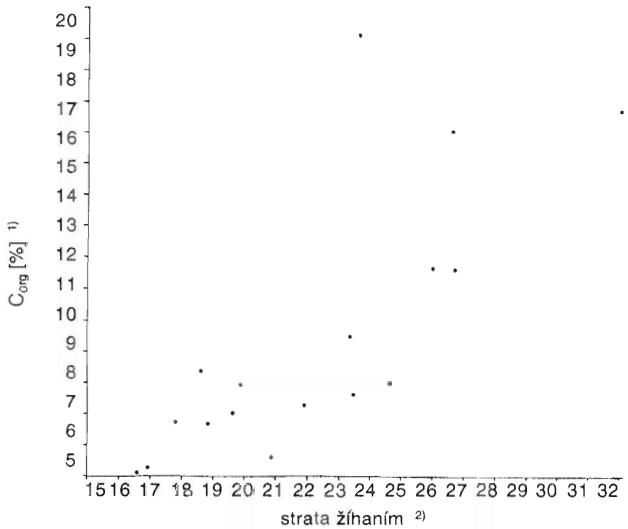
[1]average, [2]stand. deviation, [3]relative deviation

lučenského a čížskeho súvrstvia (eger a kišcel) je 10 - 25 % (Vass a Elečko et al., 1992), čo zrejme podstatne ovplyvniť vápnitosť alginitu nemohlo. Alginit z maďarských ložísk je vápnitejší (Pula 13,2 %, Gérce 14,38 %).

Chemická analýza alginitu (kompletná silikátová analýza)

Chemické analýzy alginitu z vrtu VPA-1, 3, 4, 5 a 7 urobilo chemické laboratórium GÚDŠ Bratislava a z vrtu VPA-1 MAFI Budapešť.

V GÚDŠ sa obsah SiO_2 stanovil gravimetricky (vážkové stanovenie) a FeO titračne po rozklade zmesou



Obr. 9. Vzťah medzi C_{org} a stratou žíhaním (zo silikátovej analýzy) v alginite z vrtu VPA-7 (Pinciná).
Fig. 9. Relation between TOC (1) and the lost of ignition (LOI) from silicate analysis (2) in alginite from the well VPA-7 (Pinciná).

HF + H_2SO_4, P_2O_5 a TiO_2 z rozkladu v zmesi kyselín HF + $HClO_4$ fotometricky, ostatné kysličníky, t. j. Al_2O_3, MnO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, metódou AAS, obsah Fe_2O_3 sa vyrátal z celkového obsahu Fe po odpočítaní FeO, strata sušením (105 °C) a strata žíhaním (900 °C) gravimetricky. Celkový obsah S sa zistil po sintrovaní gravimetricky.

V laboratóriu MAFI sa stanovili identické kysličníky, navyše aj CO_2, ale obsah FeO sa nezisťoval. Na rozklad vzorky sa použilo tavenie s $LiBO_2$ s následným rozpustením taveniny v zriedenej HCl. H_2O sa stanovilo gravimetricky, CO_2 gravimetricky, SiO_2 gravimetricky, TiO_2, P_2O_5 rozkladom kyselinami + spektrometriou, Al_2O_3, CaO, MnO, K_2O atómovou absorpčnou spektrometriou plameňovou (AAS).

Výsledky chemických analýz sú v tab. 8 - 10.

Chemické analýzy poskytujú obraz o chemickom zložení silikátov anorganickej zložky alginitu a o približnom kvantitatívnom zastúpení organickej hmoty, ktoré indikuje strata žíhaním.

Strata žíhaním v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 vykazuje veľkú variabilitu, a to 12,45 - 27,39 % (GÚDŠ) a 16,9 - 32,0 % (MAFI). Vzorky analyzované v laboratóriu MAFI majú väčšiu stratu žíhaním (priemer 24,8 %) ako vzorky z toho istého vrtu analyzované v GÚDŠ (priemer 17,66 %). Pri alginite z vrtu VPA-7 je strata žíhaním 14,10 - 32,0 % a pri jednotlivých vzorkách je dobrá korelácia medzi stratou žíhaním a obsahom organickej hmoty (obr. 9). Všeobecne možno konštatovať, že strata žíhaním získaná v obidvoch laboratóriách poukazuje na významný podiel organickej hmoty v alginite a potvrdzuje, že surovina je fosílnou biomasou.

Obsah hlavných kysličníkov v alginite z vrtu VPA-7 je viac rozkolísaný ako z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 (údaje v zátvorke). Obsah SiO_2 varíruje od 37,50 - 53,3 % (39,1 - 53,04 %), Al_2O_3 od 11,0 do 22,5 % (13,06 - 17,89 %). Kolíše aj obsah kysličníkov nutritívnych prvkov s výnimkou K_2O, a to P_2O_5 0,15 - 1,64 % (0,42 - 0,92 %), K_2O 0,9 - 1,81 % (1,05 - 1,85 %), CaO 0,82 - 8,4 % (0,93 - 2,32 %) a MgO 0,66 - 4,02 % (0,62 - 1,92 %).

Najväčšia variabilita je pri kysličníkoch železa, a to Fe_2O_3 0,20 - 8,0 % (0,97 - 5,75 %) a FeO 0,85 - 4,80 % (1,22 - 8,47 %).

Maximálny obsah Fe_2O_3 je až 40-násobkom minimálneho obsahu a maximálny obsah FeO 6-násobkom minimálneho obsahu.

Obsah Na_2O a MnO kolíše menej, a to Na_2O 0,33 - 0,74 % (0,33 - 0,81 %) a MnO 0,04 - 0,3 % (0,01 - 0,36 %).

Obsah nutritívneho materiálu

Nutritívnou zložkou alginitu sú makronutritívne a mikronutritívne prvky. Ich optimálny obsah zabezpeču-

Tab. 8
Silikátové analýzy alginitu, Pinciná (vrty VPA-1, 3, 4, 5, laboratórium GÚDŠ Bratislava, analytička M. Letková)
Rock analyses of alginite, Pinciná (wells VPA-1, 3, 4, 5, GÚDŠ laboratory Bratislava, analyst M. Letková)

vrt	hĺbka 1) (m)	str. suš. 2)	str.žíh. 3)	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	SO_3
VPA-1	7,5 - 11,5	3,59	26,36	40,75	3,18	3,60	13,47	0,09	1,23	0,62	1,05	0,33	0,49	1,28	1,42
	11,5 - 14,5	4,60	19,29	50,14	2,18	3,01	13,72	0,25	1,04	0,84	1,27	0,61	0,58	1,30	2,47
	14,5 - 17,5	5,20	12,45	53,04	2,69	2,85	14,16	0,07	1,82	1,33	1,54	0,79	0,30	1,02	1,32
	17,5 - 20,0	5,06	14,54	47,79	4,60	3,23	16,40	0,18	1,15	0,91	1,43	0,63	0,43	0,90	0,67
	20,0 - 23,0	3,64	16,47	45,21	7,27	2,04	16,04	0,36	1,08	0,84	1,35	0,61	0,51	0,93	0,92
	23,0 - 26,0	3,22	19,59	43,56	8,47	0,97	15,05	0,37	1,15	0,74	1,31	0,58	0,52	0,95	1,12
	26,0 - 29,0	4,85	14,92	48,77	4,15	3,27	14,77	0,21	1,21	1,04	1,64	0,78	0,45	1,00	1,05
VPA-3	32,0 - 35,0	2,21	16,93	48,93	4,60	2,20	14,94	0,10	1,23	0,50	1,34	0,62	0,29	1,16	1,52
	35,0 - 38,0	3,39	16,05	48,36	4,48	2,91	16,43	0,09	0,93	0,83	1,56	0,60	0,44	1,09	0,92
	38,0 - 41,0	4,98	17,21	46,98	4,43	2,74	14,73	0,20	1,11	0,79	1,44	0,74	0,24	1,25	1,17
	41,0 - 44,7	5,32	12,74	51,14	2,19	3,62	15,82	0,01	1,03	1,03	1,85	0,81	0,37	1,13	3,52
VPA-4	7,0 - 8,9	3,56	13,67	52,39	1,22	5,75	17,89	0,08	0,99	0,99	1,27	0,45	0,34	1,10	0,42
VPA-5	8,7 - 14,0	3,66	19,69	46,81	1,61	4,78	16,64	0,05	1,69	1,24	1,34	0,47	0,37	1,24	0,50
	14,0 - 19,0	4,52	27,39	41,80	2,31	3,90	13,06	0,07	2,31	1,34	1,05	0,42	0,40	1,15	1,25
	19,0 - 24,0	4,35	26,75	41,54	2,91	3,45	13,66	0,10	2,32	1,15	1,18	0,47	0,68	1,04	2,37
	24,0 - 29,0	3,19	22,04	47,15	1,93	4,16	15,13	0,07	1,51	0,84	1,19	0,49	0,51	1,20	1,32
	29,0 - 34,0	3,49	24,67	44,36	2,59	4,00	14,86	0,08	1,84	0,78	1,05	0,47	0,50	1,16	1,25
	34,0 - 40,0	3,47	16,21	45,94	4,97	5,07	17,34	0,12	1,81	1,01	1,46	0,56	0,46	1,24	0,67

1)depth in m, 2)lost of drying, 3)lost of iqnition (LOI)

Tab. 9
Silikátové analýzy alginitu, ložisko Pinciná (vrt VPA-1)
Rock analyses of alginite, Pinciná deposit (well VPA-1)

hĺbka v m [1]	str. suš. [2]	str. žíh. [3]	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 spolu	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	^+H_2O	CO_2	P_2O_5
7,0 - 7,3	5,65	29,7	43,3	1,13	14,5	4,36	0,140	1,15	0,87	0,34	1,13	-	0,45	0,142
10,0 - 10,2	3,66	25,9	43,4	1,20	17,3	4,86	0,080	1,12	0,98	0,36	1,37	-	0,22	0,198
12,0 - 12,2	4,90	32,9	39,1	1,08	14,0	3,90	0,151	1,38	0,90	0,39	1,23	-	0,34	0,350
20,0 - 20,2	4,10	16,9	48,4	1,34	16,1	7,12	0,147	1,34	0,94	0,46	1,37	-	1,90	0,439
27,0 - 27,2	4,27	24,4	39,1	1,14	15,4	8,67	0,146	1,92	0,91	0,34	1,23	-	2,76	0,317

Laboratórium MAFI Budapešť, analytik I. Soha
Laboratory MAFI Budapest, analyst I. Soha; [1]depth in m, [2]lost of drying, [3]LOI

Tab. 10
Silikátové analýzy alginitu, ložisko Pinciná (vrt VPA-7)
Silicate analyses of alginite, Pinciná deposit (Well VPA-7)

hĺbka v m [1]	s. suš. [2]	s. žíh. [3]	SiO_2	Na_2O	K_2O	TiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	MnO	FeO	P_2O_5	S spolu	súčet
8,95 - 11,0	1,03	20,80	48,50	0,56	1,37	0,70	17,04	2,70	1,38	2,60	0,05	1,70	0,74	0,52	99,69
11,0 - 12,0	4,80	23,30	44,80	0,41	1,08	0,90	15,23	2,00	1,30	3,50	0,05	1,40	0,31	0,51	99,59
12,0 - 12,5	3,50	23,40	36,60	0,44	1,03	0,50	11,00	8,40	3,60	8,00	0,21	0,85	1,64	0,44	99,61
12,5 - 13,0	4,90	21,9	39,60	0,46	1,20	0,70	14,55	3,46	4,02	4,40	0,15	2,00	1,34	1,35	100,03
13,0 - 15,0	1,70	26,6	46,50	0,44	1,16	0,90	15,13	1,10	1,15	1,20	0,07	2,80	0,31	0,58	99,64
15,0 - 17,0	4,80	23,6	43,00	0,44	1,18	0,60	15,05	1,72	1,04	2,80	0,10	2,60	1,30	0,86	99,69
17,0 - 18,9	2,45	19,6	50,30	0,41	1,20	0,90	16,60	1,20	0,96	1,30	0,05	3,40	0,77	0,47	99,61
18,9 - 20,0	8,70	32,0	37,50	0,33	0,90	0,90	12,60	1,40	0,73	0,20	0,06	2,90	0,15	1,10	99,47
20,0 - 22,7	3,60	18,6	49,50	0,50	1,17	0,80	15,50	1,10	1,60	1,10	0,09	4,40	1,46	0,45	99,87
22,7 - 24,8	4,56	19,9	51,10	0,38	1,03	0,80	15,43	1,02	0,76	0,90	0,04	2,90	0,29	0,46	99,57
24,8 - 26,8	4,80	26,7	44,00	0,50	1,14	0,80	15,44	1,18	0,75	0,20	0,05	3,20	0,23	0,58	99,57
26,8 - 28,7	7,60	26,0	40,50	0,48	1,11	0,80	14,55	1,16	0,66	2,30	0,06	3,80	0,60	0,36	99,98
28,7 - 31,0	1,80	24,6	45,00	0,46	1,13	0,80	14,10	1,38	0,76	2,60	0,30	4,80	0,45	1,34	99,52
31,0 - 33,0	3,10	18,8	49,50	0,56	1,46	0,80	17,04	1,05	0,92	2,90	0,06	2,00	0,65	0,68	99,52
33,0 - 35,0	1,20	16,6	45,70	0,56	1,61	0,90	22,50	1,36	1,03	2,60	0,09	4,70	0,54	0,27	99,66
35,0 - 37,0	1,40	16,9	53,30	0,55	1,43	0,80	16,13	1,12	0,90	2,10	0,09	4,60	0,35	0,18	99,85
37,0 - 39,0	1,70	17,8	52,60	0,54	1,44	0,90	17,50	0,90	0,87	2,10	0,06	2,60	0,28	0,21	99,50
39,0 - 41,0	6,30	16,1	51,80	0,62	1,52	1,00	16,00	0,82	0,89	2,05	0,06	1,80	0,44	0,46	99,85
41,0 - 41,95	4,90	14,1	52,90	0,74	1,81	0,80	17,80	0,95	0,95	2,19	0,04	1,80	0,20	0,39	99,57

Laboratórium GS SR Bratislava, analytik R. Škrabana
GS SR laboratory, Bratislava; [1]depth in m, [2]lost of during, [3]LOI

je výživu rastlín a je jedným z rozhodujúcich činiteľov ovplyvňujúcich rast a úrodnosť rastlín. Makronutritívnym prvkom je N, P, K, Ca a Mg a mikronutritívnym prvkom alebo látkou Na, Zn, Cu, Mn, Fe, Mo, SO_4 a B.

Obsah makronutritívnych prvkov

Dusík. Obsah NO_3 a NO_2 v alginite z vrtu VPA-1 a 3 stanovilo laboratórium Algalit (Ravasz et al., 1994). Obsah N vyrátaný z kysličníkov dusíka je 0,1 až 23,8 ppm, v priemere 3,1 ppm a štandardná odchýlka 3,39 (tab. 11). Obsah kysličníkov dusíka vo vodnom výluhu alginitu z vrtu VPA-7 stanovilo laboratórium GS SR Bratislava, je 1,9 až 337 ppm a priemer 56,92 ppm (tab. 12). Obsah N vypočítaný z kysličníkov kolíše od 0,53 do 80,75 ppm a priemer je 15,52 ppm (tab. 13). Takto stanovený N v alginite by mal byť v rozpustnej a rastlinám prístupnej forme. Záver o obsahu N v alginite je povzbudzujúci, lebo N je jedným z hlavných nutritívnych prvkov rastlín. Vyšší obsah N v porovnaní s požadovaným množstvom pre pôdu rozličných výrobných oblastí (tab. 13) by zvýhodňoval použitie alginitu v poľnohospodárstve, ale priaznivú prognózu oslabuje fakt, že sa v alginite z vrtu VPA-1 a 3 v laboratóriu Algalit zistila podstatne nižšia priemerná koncentrácia kysličníkov N (3,1 ppm).

Potvrdili to aj nádobové pokusy s alginitom z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 (Plesková a Králý, 1995). V nádobách, v ktorých sa do pôdy chudobnej na živiny pridal alginit v takom pomere, ako sa prihnojuje maštaľným hnojom, pokusné rastliny zaostávali v raste. Upravilo sa to až po pridaní dusíkatého hnojiva. Okrem toho aj údaje o priemernej koncentrácii kysličníkov N v maďarskom alginite sú relatívne nízke (alginit z Gérce 3,76 ppm, z Pulyi 11 ppm).

Nemožno vylúčiť, že zvýšený obsah N v alginite z vrtu VPA-7 spôsobuje priesak z ornice vinohradu nad ložiskom, ktorý mohol byť prihnojovaný umelými hnojivami. Takúto možnosť prezrádza fakt, že sa najvyšší obsah N zistil vo vrchných polohách alginitu, t. j. v hĺbke od 8,95 do 13 m, kde kolíše od 30,14 do 80,75 ppm (s výnimkou jednej na N chudobnej polohy - 3,72 ppm). Hlbšie obsah N klesá až pod 1 ppm (tab. 8).

Oxid fosforečný (P_2O_5). Obsah rastlinám dostupného oxidu fosforečného v alginite z vrtov VPA-1 a 3 sa stanovil v laboratóriu Algalit (Ravasz et al., 1994). Koncentrácia

Tab. 11
Obsah makronutritívnych a mikronutritívnych prvkov (ppm) v alginite z vrtu VPA-1 a 3 (Pinciná)
Content of macronutritive and micronutritive elements (ppm) in alginite from the wells VPA-1, 3 (Pinciná)

vrt	hĺbka [1]	$NO_3 + NO_2$	P_2O_5	K_2O	Ca	Mg	Na	Zn	Cu	Mn	Fe	Mo	B
VPA-1	4,0 - 4,5	4,5	391	408	4 236	1 085	113	16,2	25,9	235,6	558,5	0,64	≤ 0,100
	4,5 - 5,0	3,6	357	327	4 058	1 225	108	10,6	14,1	390,1	581,4	0,68	0,13
	5,0 - 5,5	2,7	292	416	3 993	1 036	113	9,5	22,5	432,5	463,0	0,62	0,18
	5,5 - 6,0	2,1	202	455	3 951	946,3	158	15,8	13,5	400,5	1 268,0	0,66	0,18
	6,0 - 6,5	1,3	331	496	3 790	962,7	136	20,1	23,7	279,4	1 154,0	0,60	0,33
	6,5 - 7,0	2,4	183	505	3 510	1 079	199	36,5	16,5	328,7	1 688,0	0,72	0,1
	7,0 - 7,5	3,4	147	548	5 227	1 056	183	46,0	12,4	459,7	1 321,0	0,74	0,41
	8,0 - 8,5	2,6	70	518	4 177	942	193	35,3	15,5	596,6	1 443,0	0,76	0,06
	8,5 - 9,0	1,4	133	526	4 310	885	195	36,8	17,8	215,9	874,4	0,60	0,31
	9,5 - 10,0	1,5	151	357	4 740	1 091	140	37,5	20,7	143,7	1 879,0	0,64	≤ 0,100
	10,0 - 10,5	1,0	164	352	5 073	1 092	144	29,6	20,5	100,1	1 041,0	0,68	0,23
	10,5 - 11,0	1,2	181	331	4 838	1 134	134	33,4	20,2	85,6	1 347,0	0,69	0,14
	11,0 - 13,0	1,3	198	374	6 305	959	153	39,7	19,9	500,8	1 368,0	0,69	≤ 0,100
	13,5 - 14,0	0,9	165	419	4 012	965	169	35,6	20,7	258,6	1 499,0	0,68	≤ 0,100
	18,0 - 18,5	1,3	245	411	3 249	794	120	32,1	28,7	25,6	871,7	0,53	≤ 0,100
	20,5 - 21,0	1,5	291	264	2 838	698	82	31,2	25,3	34,3	1 193,0	0,51	≤ 0,100
	24,0 - 24,5	2,2	23,5	314	2 809	681	97	32,3	18,9	71,9	963,9	0,52	0,06
	26,5 - 27,0	1,7	160	380	3 346	888	125	32,4	25,5	65,3	823,1	0,65	0,08
VPA-3	12,0 - 13,5	5,1	106	324	3 886	2 559	206	31,6	9,5	129,0	944,0	1,09	0,69
	14,0 - 14,5	3,2	123	321	3 655	2 443	192	32,6	12,3	109,3	780,1	1,09	0,50
	14,5 - 15,0	1,8	468	239	9 594	2 128	197	36,8	12,2	175,9	718,7	1,11	0,16
	15,0 - 15,5	2,3	10	306	26 560	2 167	286	23,2	7,1	230,2	483,9	1,06	0,06
	15,5 - 16,0	1,3	10	265	36 870	2 162	303	16,3	5,3	189,7	341,8	1,01	≤ 0,100
	16,0 - 16,5	1,1	174	222	5 119	1 617	162	25,3	8,3	104,7	710,7	0,85	≤ 0,100
	16,5 - 17,5	0,1	129	237	22 630	1 719	211	31,2	8,6	148,7	359,2	0,96	0,08
	17,5 - 18,0	4,1	170	326	6 759	1 291	171	20,6	9,3	40,1	907,0	0,80	0,15
	18,0 - 18,5	1,5	181	263	6 042	1 412	192	29,0	15,0	69,2	911,5	0,83	0,49
	18,5 - 19,0	1,1	129	246	5 406	1 302	168	18,1	11,4	59,7	921,2	0,80	0,58
	19,0 - 19,5	1,3	166	211	7 783	1 418	193	32,3	9,4	200,4	1 186,0	0,85	0,41
	19,5 - 20,0	1,3	222	323	17 110	844	191	22,4	6,0	89,3	501,6	0,83	0,08
	20,0 - 20,5	1,4	255	355	4 558	1 034	176	30,1	14,7	40,8	1 428,0	0,70	≤ 0,100
	20,5 - 21,5	3,1	209	355	4 351	968	186	31,1	16,1	41,2	1 245,0	0,71	0,06
	21,5 - 22,0	23,8	204	359	5 054	892	412	22,0	12,6	42,0	1 382,0	0,66	≤ 0,100
	22,0 - 22,5	7,6	183	290	4 211	449	188	20,3	11,6	48,3	819,6	0,46	0,04
	23,0 - 23,5	4,1	156	280	4 343	589	170	30,3	13,1	210,6	1 319,0	0,52	0,09
	23,5 - 24,0	3,0	162	287	4 221	831	161	36,7	18,4	38,6	1 523,0	0,61	≤ 0,100
	24,0 - 24,5	2,1	122	320	4 526	737	199	27,9	13,6	76,9	121,0	0,56	0,19
	24,5 - 25,0	4,1	170	293	3 457	779	158	34,0	21,1	424,3	1 611,0	0,66	≤ 0,100
	25,0 - 25,5	2,8	169	327	3 849	809	170	31,4	18,2	157,6	1 272,0	0,63	≤ 0,100
	25,5 - 26,0	2,7	183	279	3 788	757	158	34,3	21,0	147,9	1 258,0	0,62	≤ 0,100
	26,0 - 26,5	4,0	200	304	3 874	797	163	27,7	16,9	34,0	1 317,0	0,61	≤ 0,100
	27,5 - 28,0	2,7	152	373	3 664	703	209	20,6	9,2	22,7	743,4	0,54	0,08
	28,0 - 28,5	5,3	167	341	4 448	726	169	17,8	10,8	27,2	1 565,0	0,61	≤ 0,100
	29,0 - 29,5	1,6	124	322	3 890	771	189	28,4	14,8	29,2	1 703,0	0,61	≤ 0,100
	29,5 - 30,0	6,5	146	317	3 650	680	165	26,0	14,8	92,2	1 314,0	0,56	≤ 0,100
	30,0 - 30,5	4,3	170	277	4 093	609	160	14,7	11,8	45,9	1 930,0	0,54	≤ 0,100
	30,5 - 31,0	3,5	156	252	4 300	732	154	19,4	12,6	41,3	1 690,0	0,59	≤ 0,100
	31,0 - 31,5	4,3	174	324	4 349	698	161	19,8	12,2	25,0	1 490,0	0,55	≤ 0,100
	31,5 - 32,0	2,3	97	264	4 207	772	165	17,5	8,4	480,9	751,4	0,81	0,1
	priemer	3,1	179,4	338,4	6 218,6	1 079,8	174,4	27,3	15,10	169,40	1 122,10	0,70	0,16
	š. odch.	3,4	84,7	80,4	6 299,5	483,5	52,2	8,1	5,43	152,28	404,97	0,16	0,15
	rel. odch. %	109,7	47,3	23,7	101,3	44,7	29,9	29,7					

Laboratórium Algalit, Budapešť; Algalit Laboratory, Budapešť, [1]depth in m

P_2O_5 kolíše v rozmedzí 10 - 468 ppm, priemer 179,4 ppm (tab. 11), čo zodpovedá 78,22 ppm P.

V laboratóriu GS SR sa zistila koncentrácia rozpustného P_2O_5 v alginite z vrtu VPA-7. Modifikovanou metódou podľa literatúry (Baranyai et al., 1987) sa 5 g vzorky 2 hod vytrepávalo v 100 ml roztoku obsahujúcom 0,05 mol/dm^3 laktátu vápenatého a 0,4 mol/dm^3 kyseliny octovej s pH = 3,7. P vo výluhu sa stanovil kolorimetricky. Koncentrácia kolíše od 28,5 do 977,6 ppm, priemer je 509,7 ppm (tab. 12), čo zodpovedá 222,23 ppm P. Táto priemerná hodnota je takmer trojnásobne vyššia a má i vyššiu štandardnú odchýlku ako priemer z laboratória Algalit.

V Maďarsku sa pôda obsahujúca 0,2 - 0,3 % P_2O_5 rozpustného v aqua regia pokladá za pôdu s dostatkom P a obsah vyšší ako 0,3 % je charakteristický pre pôdu bo-

Tab. 12
Obsah vybraných rozpustných makronutritívnych a mikronutritívnych prvkov, resp. oxidov a SO_4 (ppm) v alginite z vrtu VPA-7 (Pinciná)
Contents of selected soluble macronutritive and micronutritive elements, resp. oxides and SO_4 (ppm) in alginite from well VPA-7 (Pinciná)

hĺbka v m [1]	NO_3+NO_2	P_2O_5	K_2O	Ca	Ca*	Mg	Na	Mn	Cu	Zn	SO_4
8,95 - 11,0	357,0	451,7	282	10 185	10 185	3 700	218	22,66	8,24	27,1	18 497
11,0 - 12,0	15,8	364,8	330	5 979	5 979	3 550	210	18,16	9,66	26,7	9 362
12,0 - 12,5	270,8	758,6	292	59 024		2 950	324	22,02	3,16	9,82	9 492
12,5 - 13,0	133,0	912,1	542	23 703		3 350	230	20,42	3,5	19,6	14 236
13,0 - 15,0	51,8	469,1	306	6 104	6 104	2 300	218	18,98	12,7	16,9	4 989
15,0 - 17,0	49,4	266,4	241	10 102	10 102	1 138	156	16,44	8,38	20,1	5 507
17,0 - 18,9	28,9	567,5	359	6 767	6 767	1 030	174	3,9	13,1	23,8	2 963
18,9 - 20,0	14,3	289,6	248	7 920	7 920	922,5	180	21,68	10	33,5	3 704
20,0 - 22,7	42,2	125,1	557	6 942	6 942	852,5	172	18,74	14,6	23,1	2 121
22,7 - 24,8	97,3	560,6	436	6 042	6 042	767,5	214	3,74	15,3	22,2	1 029
24,8 - 26,8	72,2	977,6	378	6 978	6 978	717,5	154	7,74	14,7	13,5	749,5
26,8 - 28,7	69,8	27,8	506	7 556	7 556	712,5	186	5,32	15,8	12,2	925,9
28,7 - 31,0	12,8	354,4	414	7 934	7 934	715	174	55,62	13,1	24,8	3 733
31,0 - 33,0	16,7	532,8	385	5 548	5 548	707,5	150	7,14	26,1	21,8	1 553
33,0 - 35,0	21,7	604,6	407	7 022	7 022	745	136	2,24	28,5	19,4	1 389
35,0 - 37,0	17,5	505	352	6 813	6 813	692,5	116	2,16	28	16,4	853,9
37,0 - 39,0	16,2	366	342	5 257	5 257	665	126	2,04	28,4	19,5	823
39,0 - 41,0	1,9	310,4	607	4 236	4 236	735	134	9,78	19	21,3	2 284
41,0 - 41,95	2,2	113,5	366	4 702	4 702	957,5	124	3,48	15,6	19,9	2 081
priemer	56,92	509,7	387	10 464	6 829	1 432	179	13,8	15,1	20,6	4 542
st. odch.	-	291,5	101	12 140	1 576	1 077	48,5	12,48	7,59	5,41	4 837
rel. odch. %	-	57,2	26,1	12 140	1 335	75,21	27,1	90,43	50,1	26,2	106,5

Laboratórium GS SR Bratislava, * bez extrémnych hodnôt
Laboratory GS SR Bratislava, * extreme values omitted, [1]depth in m

Tab. 13
Porovnanie optimálneho obsahu makronutritívnych prvkov v ornej pôde* a v alginite z Pincinej
Comparison of the optimal content of macronutritive elements in soil and in alginite from Pinciná

Dusík (N)		Fosfor (P)		Draslík (K)		Horčík (Mg)	Vápnik (Ca)
výrobná oblasť [1]	priemerný obsah [5] v [mg.kg^{-1}]	pH	priemerný obsah [5] [mg.kg^{-1}]	pôda [6]	priemerný obsah [5] [mg.kg^{-1}]	priemerný obsah [5] [mg.kg^{-1}]	priemerný obsah [5] [mg.kg^{-1}]
kukuričná [2]	10,97	5,5	131 - 170	ľahká [7]	151 - 230	71 - 120	1 601 - 2 100
repná [3]	9,77	5,5 - 6,5	91 - 110				
zemiaková [4]	10,53	6,7 - 7,2	66 - 80	stredná [8]	201 - 300	111 - 180	2 101 - 3 000
		7,2	46 - 55	ťažká [9]	261 - 400	191 - 320	2 801 - 3 900
Pinciná vrt VPA-1 a 3(ppm)	3,1***		78,22		280,87	1 083,9	6 278
Pinciná vrt VPA-7 (ppm)	15,52		222,23		321,21	1432	12 794**

* Komplexná metodika výživy rastlín. Praha, 1990, UVTIZ, príl. 13, s. 272 - 278, ** celkový obsah, *** NO_3 + NO_4
[1]production area, [2]maize, [3]sugar beet, [4]potatoes, [5]average content, [6]soil, [7]light, [8]medium, [9]heavy

hatú na P (Stefanovicz, fide Ravasz et al., 1994). Podľa priemernej koncentrácie P_2O_5 (0,018 a 0,051 %) alginit z Pincinej tieto požiadavky nespĺňa. Podľa údajov o optimálnom množstve P v ornej pôde v závislosti od ich chemickej reakcie (pH) v bývalom Česko-Slovensku (46 až 170 ppm) je pincinský alginit vhodný na meliorácie každej pôdy, lebo obsahuje v priemere 78,22 (vrt VPA-1 a 3), resp. 222,23 ppm (vrt VPA-7) P.

Oxid draselný (K_2O). Obsah rozpustného K_2O v alginite z vrtu VPA-1 a 3 stanovilo laboratórium Algalit. Koncentrácia je 211 - 548 ppm, priemer 338,4 ppm, čo v priemere zodpovedá 280,87 ppm K. Koncentrácia v alginite z vrtu VPA-7 stanovená vo výluhu použitom na stanovenie P v laboratóriu GS SR je 241 - 607 ppm, priemer 387 (tab. 12), čo zodpovedá v priemere 321,21 ppm K.

Priemerná koncentrácia K v pincinskom alginite 280,87 a 321,21 ppm je blízka dolnému limitu obsahu K_2O v ílovitej pôde dobre zásobenej K (>360 ppm, Sarkádiho klasifikácia, fide Ravasz et al., 1994). Iným kritériom na obsah K je optimálny obsah v nerovnako ťažkej pôde, ktorý kolíše od 151 do 400 ppm. Pincinský alginit má toľko K, koľko vyžaduje ťažká ílovitá pôda (261 - 400 ppm; tab. 13).

Vápnik (Ca). V časti o obsahu $CaCO_3$ v pincinskom alginite sa konštatovalo, že je nízky, a uviedli sa aj geologické dôvody takéhoto stavu. Potvrdil to aj nízky obsah CaO (tab. 8 - 10). Obsah rastlinám prístupného Ca stanovený v laboratóriu Algalit je 2809 - 36 870

ppm (0,2809 - 3,6870 %), priemer 6278,4 ppm (0,6278 %; tab. 11) (Ravasz et al., 1994). Rastlinám prístupné Ca sa stanovilo aj v alginite z vrtu VPA-7, a to 4236 - 59 024 ppm a priemer 10 464 ppm. Po vylúčení dvoch krajných vysokých hodnôt priemer klesol na 6829 ppm (tab. 12), v percentovom vyjadrení 0,6829 %, čo je veľmi blízke priemeru laboratória Algalit. Obsah Ca vypočítaný z obsahu $CaCO_3$ zisteného v laboratóriách GÚDŠ je od 0,67 do 1,66 %, čo zodpovedá 6700 až 16 600 ppm (vrt VAP-1, 3, 4, 5). V alginite z vrtu VPA-7 5861 (0,59 %) do 60 035 ppm (6,004 %) a v priemere 12 797 ppm (1,28 %). Táto priemerná koncentrácia je zásluhou dvoch extrémnych hodnôt (60 035 a 24 729 ppm) vyššia ako z analýz laboratória Algalit aj ako v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 vypočítaná z chemických analýz laboratória GÚDŠ. Každá zistená priemerná koncentrácia Ca v pincinskom alginite je vyššia ako optimálna koncentrácia tohto prvku v ľahkej, stredne ťažkej a ťažkej pôde (tab. 13).

Magnézium (Mg). Obsah rozpustného Mg v pincinskom alginite z vrtu VPA-1 a 3 podľa zistenia laboratória Algalit je 449 - 2559 ppm, v priemere 1083,9 ppm (tab. 11; Ravasz et al., 1994). V alginite z vrtu VPA-7 kolíše od 655 do 3700 ppm, priemer je 1432 ppm (tab. 12). Celkový obsah Mg v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 vypočítaný z obsahu MgO v silikátových analýzach je 3800 - 8100 ppm, vo vrte VPA-7 403 - 24 245 ppm, v priemere 7704 ppm. Poloha alginitu z hĺbky 12,0 - 13,0 m, ktorá má vyšší obsah Ca, má vyšší aj obsah Mg, ale v opačnom poradí (vyššia časť, bohatšia na Ca, má koncentráciu Mg 21 712 ppm, kým spodná, chudobnejšia na Ca, 24 245 ppm).

Mg sa stanovovalo z dvojhodinového výluhu 20 g alginitu v 50 ml 1 mol/dm^3 KCl (Baranyai et al., 1987).

Obsah Mg v pôde kolíše od 0,05 do 0,5 % (500 - 5000 ppm, fide Ravasz et al., 1994), ale podľa kvality pôdy je od 71 do 320 ppm (tab. 17).

Pincinský alginit má z tohto hľadiska dostatok Mg a pri aplikácii v poľnohospodárstve môže zlepšovať jeho bilanciu v pôde.

Obsah mikronutritívnych prvkov

Medzi mikronutritívne prvky, t. j. prvky, ktoré rastliny potrebujú na svoj rast v malom množstve, patrí Na, Fe a Mn a zo stopových prvkov B, Cu, Zn a Mo. Ak je Zn, Cu a Mo v pôde vo vyššej koncentrácii, pôsobia na rastlinstvo toxicky.

Všeobecne je známe, že vulkanické horniny, najmä bázické, obsahujú hodne stopových prvkov. V prípade alginitu a ostatných mikronutritívnych prvkov bol ich zdrojom zvetrávajúci bazaltový tuf maarových valov, odkiaľ sa zvetrávajúci materiál splavoval do maarového jazera, kde sa ukladal alginit. Koncentráciu stopových prvkov v alginite maarového pôvodu zvýšili aj riasy masovo obývajúce kráterové jazerá, ktoré na seba viazali isté mikroprvky, a tak sa po ich odumretí tieto prvky hromadili v biomase na dne kráterových jazier.

Obsah všetkých netoxických mikronutritívnych prvkov viažucich sa v alginite v rozpustnej, t. j. rastlinám dostupnej forme, sa stanovil pri vzorkách z vrtu VPA-1 a 3 v laboratóriu Algalit (Ravasz et al., 1994) a z VPA-7 v laboratóriu GS SR (tab. 14).

Koncentrácia rozpustného Na v alginite z vrtu VPA-1 a 3 je 82 - 412 ppm, priemerná 175,5 ppm (tab. 11), z vrtu VPA-7 zistená vo výluhu na stanovenie P je od 116 do 324 ppm, priemer 179 ppm (tab. 14).

Koncentrácia rozpustného Fe v alginite z vrtu VPA-1 a 3 kolíše od 341,8 do 1930 ppm, priemer je 1122,1 ppm 404,97 (tab. 11). Celkový obsah Fe v alginite napríklad vo vrte VPA-7 je podstatne vyšší, od 23 941 do 62 562 ppm (2,39 - 6,26 %), v priemere 38 775 ppm (3,88 %; tab. 25).

V poľnohospodárskej pôde je obsah Fe od 200 do 100 000 ppm (fide Ravasz et al.,1994). Z toho vychodí, že v alginite z Pincinej obsah voľného Fe, ale ani celkový obsah Fe neprekračujú hodnoty bežné v ornej, resp. v poľnohospodársky využívanej pôde.

Obsah rozpustného Mn v alginite z vrtu VPA-1 a 3 je od 22,7 do 596,5 ppm, priemer 169,4 ppm (tab. 11), vo vrte VPA-7 od 2,04 do 55,62 ppm, priemer 13,8 ppm (tab. 12). Hodnoty sa namerali z dvojhodinového výluhu 25 g alginitu v 50 ml roztoku 0,05 mol/dm^3 Chelatonu 3 a 0,1 mol/dm^3 KCl (Baranyai et al., 1987). Priemerná koncentrácia rozpustného Mn stanovená v laboratóriu Algalit až 12-násobne prekračuje koncentráciu zistenú v laboratóriu GS SR.

V poľnohospodárskej pôde obsah Mn kolíše od 20 do 5000 ppm (Ravasz et al., l. c.). Vyplýva z toho, že v alginite z Pincinej obsah rozpustného Mn a celkový obsah Mn neprekračujú hodnoty bežné v ornej, resp. v poľnohospodársky využívanej pôde.

Bór patrí medzi stopové prvky, ale na rozdiel od mnohých stopových prvkov, najmä ťažkých kovov, nepôsobí v koncentrácii, v akej sa bežne v pôde vyskytuje, toxicky. V alginite z vrtu VPA-1 a 3 je obsah rozpustného B 0,04 až 0,69 ppm, priemer 0,16 ppm (tab. 11). Celkový obsah B v alginite z vrtu VPA-7 je od 76 do 185 ppm, priemer 116,16 ppm (tab. 15) a vo vrte VPA-1, 3, 4 a 5 69 až 193 ppm, priemer 125 ppm (tab. 14).

Obsah B v poľnohospodárskej pôde kolíše od 10 do 200 ppm (Ravasz et al., 1994). Z toho rezultuje, že v alginite z Pincinej obsah rozpustného B ani celkový obsah B neprekračujú koncentráciu bežnú v pôde.

Zn, Cu a Mo sú mikronutritívne prvky, ale ich vyššia koncentrácia v pôde je toxická. Podobne ako ostatné ťažké kovy sú zahrnuté v Rozhodnutí Ministerstva pôdohospodárstva SR č. 531/1994-500 o prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde.

Zinok v rozpustnej forme v alginite z vrtu VPA-1 a 3 kolíše od 9,5 do 46 ppm, priemer je 27,2 ppm (tab. 11), vo vrte VPA-7 9,82 - 33,5 ppm, priemer 20,6 ppm (tab. 12). Jeho celkový obsah nameraný v laboratóriu GS SR je vyšší. V alginite z VPA-1, 3, 4 a 5 má obsah 76 - 120 ppm a priemer 98,67 ppm, vo vrte VPA-7 71,5 - 129,4 ppm a priemer 96,74 ppm (tab. 15). Nijaká z týchto hodnôt neprekračuje limit toxicity (500 ppm).

Tab. 14
Obsah stopových prvkov v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5, ložisko Pinciná [ppm]
Content of trace elements in alginite from the wells VPA-1, 3, 4 and 5, Pinciná deposit [ppm]

vrt/well	hĺbka v m [1]	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Sn
VPA-1	7,5 - 11,5	1,48	467	1,65	0,010	4	35	51	0,195	<3	119	8	0,04	<3
	11,5 - 14,5	3,67	818	0,98	0,068	26	43	44	0,133	<3	184	14	0,02	<3
	14,5 - 17,5	2,67	831	1,48	0,062	29	67	36	0,082	<3	209	26	0,01	<3
	17,5 - 20,0	1,87	981	1,27	0,010	28	32	77	0,109	<3	207	11	0,03	<3
	20,0 - 23,0	3,07	1021	1,06	0,078	27	35	49	0,199	<3	147	6	0,02	<3
	23,0 - 26,0	3,40	1109	1,10	0,102	20	18	52	0,281	<3	93	8	0,02	<3
	26,0 - 29,0	3,02	918	1,40	0,057	24	37	83	0,117	<3	114	16	0,04	<3
VPA-3	32,0 - 32,5	1,87	921	0,93	0,075	27	43	47	0,164	<3	157	14	0,05	<3
	35,0 - 38,0	1,86	845	1,11	0,106	28	39	49	0,109	<3	157	4	0,04	<3
	38,0 - 41,0	2,26	681	1,04	0,085	26	26	48	0,105	<3	112	12	0,02	<3
	41,0 - 44,7	2,86	771	1,29	0,088	23	36	45	0,124	<3	98	16	0,03	<3
VPA-4	7,0 - 8,9	9,35	187	1,52	0,043	13	42	32	0,137	<3	70	12		<3
VPA-5	8,7 - 14,0	4,59	301	1,63	0,145	12	47	36	0,137	<3	66	32		<3
	14,0 - 19,0	4,02	196	1,38	0,065	11	32	31	0,181	<3	48	19		<3
	19,0 - 24,0	5,28	365	1,32	0,124	10	68	32	0,143	<3	46	12		<3
	24,0 - 29,0	4,90	320	1,54	0,128	6	22	36	0,132	<3	46	19		<3
	29,0 - 34,0	5,22	363	1,44	0,089	6	31	39	0,117	<3	43			<3
	34,0 - 40,0	6,05	546	1,85	0,116	17	34	48	0,129	<3	69	58		<3
	priemer [2]	3,75	646,7*	1,33	0,081	19	38	48	0,144	-	110,3*	-	0,03	
	š. odch. [3]	1,89	296	0,25	0,036	8,6	13	14	0,045	-	54,13	344	0,01	
	rel. odch. % [4]	50,5	45,76	18,8	44,83	46	33	30	31,22	-	49,09	-	40	

vrt/well	hĺbka v m [1]	V	Zn	Ga	Bi	W	Zr	B	Rb	Sr	Li	Ag	Sb
VPA-1	7,5 - 11,5	75	76	14	<10	<3	189	167	64	51	20	0,1	0,94
	11,5 - 14,5	68	99	18	<10	<3	199	134	59	75	32	0,1	0,97
	14,5 - 17,5	74	89	16	<10	<3	135	99	77	110	30	0,5	0,27
	17,5 - 20,0	52	91	17	<10	<3	157	100	61	119	33	0,5	0,16
	20,0 - 23,0	64	120	17	<10	<3	209	70	69	75	41	0,5	2,97
	23,0 - 26,0	57	87	15	<10	<3	240	69	45	93	32	0,9	7,80
	26,0 - 29,0	61	93	15	<10	<3	199	78	75	83	42	0,1	1,31
VPA-3	32,0 - 32,5	59	94	20	<10	<3	180	106	73	114	43	0,1	0,04
	35,0 - 38,0	71	92	19	<10	<3	218	112	75	96	47	0,1	0,64
	38,0 - 41,0	57	97	15	<10	<3	267	108	62	74	44	0,1	0,09
	41,0 - 44,7	62	91	20	<10	<3	321	72	70	70	46	0,1	1,23
VPA-4	7,0 - 8,9	45	102	13	<10	<3	296	167	98	83	28	1,40	0,16
VPA-5	8,7 - 14,0	50	102	14	<10	<3	290	193	81	101	26	1,46	0,07
	14,0 - 19,0	36	109	9	<10	<3	192	176	72	98	20	0,96	0,10
	19,0 - 24,0	60	91	10	<10	<3	204	155	85	123	19	1,06	0,11
	24,0 - 29,0	30	117	9	<10	<3	175	158	88	103	19	2,19	0,09
	29,0 - 34,0	30	116	11	<10	<3	178	178	72	98	19	1,51	0,16
	34,0 - 40,0	54	110	19	<10	<3	205	110	98	100	23	1,96	0,20
	priemer [2]	55,8	98,67	15,1	10	5,7	214	125	100	93	31,33	0,76	0,96
	š. odch. [3]	13,2	11,47	3,49	0	3,4	49	40	93	18	9,978	0,68	1,81
	rel. odch. % [4]	23,6	11,63	23,2	0	60	23	32	18	20	31,84	89,9	188

* kontrolné analýzy /control analyses: Ba 310,3 ppm, Ni 103,58 ppm ; [1]depth in m, [2]average, [3]stand. deviation, [4]relative deviation

Molybdén v alginite z vrtu VPA-1 a 3 kolíše od 0,46 do 1,11 ppm, priemer je 0,7 ppm (tab. 11), vo vrte VPA-7 od hodnoty nižšej ako je citlivosť metódy (0,03 ppm), po 1,77 ppm v priemere 0,88 ppm. Limitnú hodnotu toxicity (2 ppm) neprekračuje.

Rozpustná Cu v alginite z vrtu VPA-1 a 3 (Algalit) kolíše od 5,3 do 28,7 ppm, priemer je 15,1 ppm. Vo vrte VPA-7 vo výluhu použitom na stanovenie Mn je 3,16 až 28,5 ppm, priemer 15,6 ppm (tab. 12), čo je navzájom v dobrej zhode. Koncentrácia nedosahuje limit toxicity (100 ppm). Celkový obsah Cu v alginite podľa analýz v GS SR je od 31 do 83 ppm, v priemere 46,4 ppm (vrty VPA-1, 3, 4 a 5; tab. 14), resp. 28,49 - 57,03 ppm a priemer 37,99 ppm (vrt VPA-7, tab. 15).

Koncentrácie toxickych stopovych prvkov

V citovanom rozhodnutí Ministerstva poľnohospodárstva SR sa v pôde za toxické prvky pokladajú: As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn V a Zn. Mo, Cu a Zn sme už opísali v predchádzajúcej kapitole.

Obsah stopovych prvkov zisťovalo laboratórium GS SR. Použili sa nasledujúce metódy stanovenia obsahu stopových prvkov: DC-arc OES pri stanovení Mo, Sn, V, Ni, Co, Cr, Ba, B, F-AAS pri Be, Cu, Zn a v alginite z vrtu VPA-7 aj pri Ba, Co, Cr, Ni, V, ETA-AAS pri Pb, Cd a vo vrte VPA-7 pri Mo. Ortuťový analyzátor

TMA-254 sa použil pri Hg. Pre merania pomocou AAS bola vzorka rozložená zmesou HF + $HClO_4$.

Po rozklade zmesou HNO_3+HCl sa na MHS-AAS stanovil Se, As a Sb.

Koncentrácia toxickych stopovych prvkov v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4, 5 a 7 je v tab. 14 a 15.

Obsah arzénu (As). Koncentrácia, ako aj priemerný obsah sú nižšie ako limitná hodnota toxicity 30 ppm (tab. 14, 15).

Obsah bária (Ba) v alginite z vrtu VPA-7 je 189,9 až 465,1 ppm, v priemere 269,7 ppm, čo je menej ako limit toxicity v pôde (1000 ppm). V alginite z vrtu VPA-1, 3, 4, 5 sa pôvodne zistila vyššia koncentrácia Ba (priemerná 646,7 ppm), ale kontrolné analýzy ju nepotvrdili a priemerný obsah Ba stanovili na 310,3 ppm.

Obsah berýlia (Be) v alginite z vrtu VPA-7 je 0,79 až 2,95 ppm a priemer 1,47 ppm a z vrtov VPA-1, 3, 4, 5 od 0,93 do 1,85 a priemer 1,33 ppm. Koncentrácia Be je nižšia ako limit toxicity (20 ppm).

Obsah kadmia (Cd) v alginite z vrtu VPA-7 je 0,192 - 0,549 ppm, v priemere 0,395 ppm, z vrtov VPA-1, 3, 4, 5 ešte nižší (0,01 a 0,145 ppm) a priemer 0,081 ppm. Každá koncentrácia je podstatne nižšia ako limit toxicity (5 ppm). Obsah Cd stanovilo aj laboratórium Algalit s nižšou citlivosťou. Zistili sa hodnoty menšie ako 2,0 ppm,

Tab. 15
Obsah stopových prvkov v alginite z vrtu VPA-7 (Pinciná) [ppm]
Content of trace elements in alginite from the well VPA-7 (Pinciná) [ppm]

hĺbka v m [1]	B	Zn	Cu	Mo	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb
8,95 - 11,0	152	105,3	34,39	0,90	8,88	314,0	1,50	0,439	21,47	123,5	0,129	116,0	68,72
11,0 - 12,0	120	99,6	29,45	0,63	2,30	240,1	0,96	0,496	20,49	137,0	0,136	118,1	32,06
12,0 - 12,5	105	85,2	25,29	1,32	4,83	465,1	0,87	0,399	18,59	94,5	0,102	158,4	22,55
12,5 - 13,0	102	116,7	32,88	1,14	3,09	306,7	0,95	0,549	31,77	126,1	0,115	151,8	24,87
13,0 - 15,0	83	94,4	31,25	1,60	2,63	235,2	0,98	0,504	9,61	120,5	0,119	149,6	49,97
15,0 - 17,0	96	87,5	43,26	0,48	4,00	304,2	0,98	0,220	13,81	105,2	0,107	159,7	24,42
17,0 - 18,9	76	96,8	35,27	0,63	3,03	252,8	1,00	0,455	16,24	120,5	0,107	142,6	18,29
18,9 - 20,0	84	91,5	31,01	1,42	2,39	225,0	0,91	0,465	10,87	113,1	0,128	128,6	19,67
20,0 - 22,7	105	87,9	32,59	<0,03	3,60	282,2	1,19	0,314	10,27	96,6	0,133	137,9	11,91
22,7 - 24,8	164	91,9	35,54	1,77	1,89	277,6	1,17	0,436	22,31	111,1	0,089	116,4	18,69
24,8 - 26,8	167	90,3	32,17	<0,03	1,90	293,8	0,80	0,395	16,17	127,4	0,092	94,6	27,94
26,8 - 28,7	185	71,5	28,81	0,60	2,03	264,9	2,02	0,192	19,59	98,7	0,093	91,7	18,41
28,7 - 31,0	130	99,1	41,61	0,09	5,19	250,7	1,34	0,392	17,65	100,6	0,086	120,6	24,15
31,0 - 33,0	124	104,9	42,48	1,58	3,19	279,3	2,47	0,421	15,40	107,5	0,076	95,7	35,74
33,0 - 35,0	97	129,4	47,50	0,99	4,99	228,1	2,78	0,318	21,98	111,3	0,127	102,8	32,92
35,0 - 37,0	115	99,0	43,57	0,90	3,99	242,8	2,74	0,355	23,65	109,2	0,091	83,7	37,65
37,0 - 39,0	123	100,2	44,99	<0,03	4,04	189,9	1,52	0,336	24,68	103,4	0,089	105,5	31,99
39,0 - 41,0	87	95,0	42,74	1,56	7,26	246,5	0,79	0,403	22,12	89,7	0,131	39,8	26,33
41,0 - 41,95	92	92,2	47,56	1,05	5,92	225,4	2,95	0,410	18,96	122,7	0,107	64,4	39,77
priemer [2]	116,16	96,74	36,97	0,88	3,96	269,7	1,47	0,395	18,96	111,51	0,108	114,63	29,79
š. odch. [3]	30,45	11,90	6,70	0,58	1,83	58,03	0,72	0,09	5,42	12,45	0,02	31,38	12,77
rel. odch. % [4]	26,21	12,30	18,13	65,58	46,35	20,78	48,95	22,37	28,56	11,17	16,88	27,38	42,87

hĺbka v m[1]	Se	Sn	V	Ga	Bi	W	Zr	Rb	Sr	Li	Ag	Sb
8,95 - 11,0	0,46	<3	194,4	3,98	<10	<3	145,96	74,76	2,78	26,61	1,44	6,502
11,0 - 12,0	0,22	<3	147,2	5,30	<10	<3	155,92	57,62	4,35	21,45	1,32	1,249
12,0 - 12,5	0,52	<3	139,5	4,92	<10	<3	119,94	46,51	22,62	15,41	1,51	0,847
12,5 - 13,0	0,33	<3	139,1	1,97	<10	<3	149,54	63,23	7,59	22,13	1,25	0,150
13,0 - 15,0	0,62	<3	133,9	2,35	<10	<3	140,80	58,80	4,28	21,23	1,48	0,069
15,0 - 17,0	0,30	<3	95,1	3,62	<10	<3	133,75	53,87	7,86	20,60	1,54	0,155
17,0 - 18,9	0,31	<3	121,7	6,42	<10	<3	133,08	65,54	4,93	24,66	1,83	<0,010
18,9 - 20,0	0,83	<3	109,5	6,63	<10	<3	117,15	45,61	4,23	18,24	1,46	<0,010
20,0 - 22,7	0,33	<3	107,7	6,44	<10	<3	144,63	52,37	5,41	20,08	1,37	0,060
22,7 - 24,8	0,35	<3	100,2	4,27	<10	<3	136,77	50,81	5,04	19,88	1,71	0,007
24,8 - 26,8	0,41	<3	102,1	4,97	<10	<3	156,67	58,77	6,03	18,56	1,94	<0,010
26,8 - 28,7	0,43	<3	115,9	7,48	<10	<3	147,55	46,36	4,44	22,19	2,08	<0,010
28,7 - 31,0	0,51	<3	104,4	9,14	<10	<3	154,13	50,73	3,46	27,16	1,44	0,040
31,0 - 33,0	0,32	<3	101,0	7,23	<10	<3	161,26	77,24	4,19	23,47	1,74	<0,010
33,0 - 35,0	0,27	<3	131,3	8,76	<10	<3	169,16	71,88	4,75	25,63	1,77	0,055
35,0 - 37,0	0,25	<3	140,1	9,33	<10	<3	165,39	68,47	4,14	24,59	2,04	0,040
37,0 - 39,0	0,33	<3	128,5	8,14	<10	<3	158,49	64,27	4,27	24,25	2,11	<0,010
39,0 - 41,0	0,34	<3	88,8	6,03	<10	<3	150,82	62,46	5,62	24,65	1,87	0,080
41,0 - 41,95	0,47	<3	106,5	5,86	<10	<3	135,21	83,36	5,50	27,02	2,52	<0,010
priemer [2]	0,3996	0	121,41*	5,939	0	0	146,12	60,666	5,8671	22,515	1,7061	0,771
š. odch. [3]	0,14	0	24,23	2,08	0	0	13,91	10,71	4,13	3,16	0,32	1,77
rel. odch.% [4]	35,69	0	19,96	35,10	0	0	9,52	17,66	70,39	14,03	18,87	229,19

* kontrolné analýzy/control analyses: V: 104,3 ppm; [1]depth in m, [2]average, [3]stand. deviation, [4]relative deviation

čo neprotirečí stanoveniam v laboratóriách GÚDŠ/GS SR.

Obsah kobaltu (Co) v alginite z vrtu VPA-7 je 17,63 - 64,38 ppm, v priemere 27,93 ppm. Je to nižšia koncentrácia ako limitná hodnota toxicity v pôde (50 ppm). Kontrolné analýzy stanovili nižší obsah Co (9,61 - 31,77 ppm), priemer 18,96 ppm (tab. 15) je takmer zhodný s obsahom Co v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4, 5 (19,0 ppm, pri krajnej hodnote 4 až 29 ppm; tab. 14).

Tab. 16
Obsah SO_4 v alginite, ložisko Pinciná
Content of SO_4 in alginite, Pinciná deposit

laboratórium Algalit Budapešť			laboratórium GSSR Bratislava		
vrt [1]	hĺbka v m [2]	SO_4 [ppm]	vrt [1]	hĺbka v m [2]	SO_4 [ppm]
VPA-1	4,0 - 4,5	55,0	VPA-7	8,95 - 11,00	18 497
	4,5 - 5,0	74,6		11,00 - 12,00	9 362
	5,0 - 5,5	60,4		12,00 - 12,50	9 492
	5,5 - 6,0	500,4		12,50 - 13,00	14 236
	6,0 - 6,5	102,0		13,00 - 15,00	4 989
	6,5 - 7,0	698,8		15,00 - 17,00	5 507
	7,0 - 7,5	869,3		17,00 - 18,90	2 963
	8,0 - 8,5	837,6		18,90 - 20,00	3 704
	8,5 - 9,0	421,4		20,00 - 22,70	2 121
	9,5 - 10,0	614,0		22,70 - 24,80	1 029
	10,0 - 10,5	421,4		24,80 - 26,80	749,5
	10,5 - 11,0	499,1		26,80 - 28,70	925,9
	11,0 - 13,0	830,7		28,70 - 31,00	3 733
	13,5 - 14,0	2 413,0		31,00 - 33,00	1 553
	18,0 - 18,5	351,7		33,00 - 35,00	1 389
	20,5 - 21,0	195,2		35,00 - 37,00	853,9
	24,0 - 24,5	262,0		37,00 - 39,00	823,0
	26,5 - 27,0	226,3		39,00 - 41,00	2 284
VPA-3	12,0 - 13,5	1 169,0		41,00 - 41,95	2 081
	14,0 - 14,5	876,6			
	14,5 - 15,0	1 504,0			
	15,0 - 15,5	4 029,0			
	15,5 - 16,0	4 266,0			
	16,0 - 16,5	1 552,0			
	16,5 - 17,5	3 096,0			
	17,5 - 18,0	686,0			
	18,0 - 18,5	718,8			
	18,5 - 19,0	468,7			
	19,0 - 19,5	2 070,0			
	19,5 - 20,0	831,4			
	20,0 - 20,5	803,9			
	20,5 - 21,5	556,2			
	21,5 - 22,0	455,8			
	22,0 - 22,5	215,3			
	23,0 - 23,5	320,9			
	23,5 - 24,0	477,1			
	24,0 - 24,5	1 117,0			
	24,5 - 25,0	656,1			
	25,0 - 25,5	741,8			
	25,5 - 26,0	290,9			
	26,0 - 26,5	235,1			
	27,5 - 28,0	311,1			
	28,0 - 28,5	107,3			
	29,0 - 29,5	1 392,0			
	29,5 - 30,0	169,4			
	30,0 - 30,5	166,5			
	30,5 - 31,0	123,6			
	31,0 - 31,5	89,1			
	31,5 - 32,0	1 232,0			
priemer [3]		832			4542
St. odch. [4]		927,3			4837
RSD % [5]					106,5

[1]well, [2]depth in m, [3]average, [4]stand. deviation, [5]relative deviation

Obsah chrómu (Cr) je 18 až 137 ppm. V alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 sa zistila nižšia koncentrácia (18 - 68 ppm, priemer 38 ppm) ako vo vrte VPA-7 (89,7 - 137,0 ppm, priemer 111,51 ppm). Koncentrácia Cr neprekračuje limit toxicity 250 ppm.

Obsah ortuti (Hg) v alginite z vrtu VPA-7 kolíše od 0,076 do 0,136 ppm a v priemere je 0,108 ppm. Ani jedna nameraná koncentrácia nedosahuje limit toxicity (2 ppm) a priemerná koncentrácia je hlboko pod ním. V alginite z vrtov VPA-1, 3, 4, 5 je koncentrácia Hg o málo vyššia (0,082 - 0,281 ppm, priemer 0,144 ppm), ale tiež neprekračuje limit toxicity.

Obsah niklu (Ni) v alginite z vrtu VPA-7 je 39,8 - 159,7 ppm, v priemere 114,63 ppm, priemerná koncentrácia mierne prekračuje limit toxicity v pôde, ktorý je 100 ppm. Priemer koncentrácie Ni v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4, 5 je 110,3 ppm a výsledná hodnota kontrolných stanovení koncentrácie Ni iba o málo nižšia ako 103,58 ppm. Predpokladáme, že sa Ni viaže prevažne pevne vo zvyškových vulkanických mineráloch, ktoré nerozrušilo zvetrávanie, a je v alginite fixovaný. Iba menšia časť koncentrácie Ni by mala byť dostupná rastlinám z pôdy upravenej alginitom. Stanovovanie prístupného Ni vo výluhu použitom na stanovenie Mn ukázalo, že obsah takejto formy je nižší, kolíše od 28 do 78,2, v priemere 54,17 (alginit z vrtu VPA-7).

Obsah olova (Pb) v alginite z vrtu VPA-7 je 11,91 - 68,72 ppm a v priemere 29,79 ppm. Ani jedna meraná koncentrácia neprekračuje limit toxicity v pôde (85 ppm). Koncentrácia Pb v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 je o málo nižšia, 4 až 58 ppm.

Obsah selénu (Se) v alginite z vrtu VPA-7 je od 0,22 do 0,83 ppm, v priemere 0,40 ppm. Ani jedna nameraná koncentrácia neprekračuje limit toxicity v pôde (5 ppm). V alginite z vrtu VPA-1, 3, 4, 5 sa zistila koncentrácia Se nižšia o jeden rad (od 0,01 do 0,05 ppm). Príčinou je odlišný spôsob hodnotenia analytického signálu. Hodnoty z vrtu VPA-1, 3, 4, 5 sa odčítali graficky a menej presne, kým z vrtu VPA-7 sa stanovili priamo využitím elektroniky prístroja, a preto ich treba pokladať za objektívnejšie.

Obsah cínu (Sn) bol menší ako 3 ppm. Limit toxicity v pôde je až 50 ppm.

Obsah vanádu (V) v alginite z vrtu VPA-7 je 88,8 - 194,4 ppm, v priemere 121,41 ppm. Nameraná koncentrácia je vyššia ako v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5, kde kolíše od 30 do 75 ppm, v priemere 55,8 ppm. Priemerná koncentrácia V v alginite z vrtu VPA-7 je podľa kontrolných stanovení len 104,3 ppm. Limit toxicity V v pôde je 200 ppm.

Obsah síry

Celkový obsah S v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4, 5 vypočítaný z koncentrácie SO_3 stanovenej v laboratóriu GÚDŠ je 1700 - 14100 ppm (0,17 - 1,41 %), priemer 0,56 (tab. 8). V alginite z vrtu VPA-7 je od 0,18 do 1,35 % (1800 ppm - 13500 ppm; tab. 10).

Len malé percento S v pôde je v rozpustnom stave.

Napr. z celkového množstva S viažuceho sa na alginit z Gérce je iba 10 % v rozpustnom stave (Hargitay, fide Ravasz et al.,1994). Preto sa v laboratóriu Algalit v alginite z vrtu VPA-1 a 3 stanovila koncentrácia rozpustného SO_4, a to od 55 do 4266 ppm, priemer 832 ppm. Obsah SO_4 vo vrte VPA-3 s hĺbkou klesá, vo vrte VPA-1 sa jeho najvyšší obsah zistil približne uprostred alginitovej polohy a ďalej s hĺbkou klesá. Koncentrácia rastlinám prístupného SO_4 vo vrte VPA-7 je 749,5 - 18497 ppm, priemer 4542 ppm. Najvyššia koncentrácia bola vo vrchnej časti ložiska (tab. 16). Na stanovenie prístupného SO_4 sa použil ten istý výluh ako pri Mg.

S sa v alginite okrem iného viaže aj na organickú hmotu. Podľa elementárnej analýzy organickej hmoty z celohorninovych vzoriek obsah S v organickej hmote obsiahnutej v alginite je 0,16 - 1,13 % (tab. 4) a priemer 0,61 % (6190 ppm).

Nerozpustná S sa oxidáciou uvoľňuje zo svojich zlúčenín, čo na jednej strane kompenzuje jej úbytok spotrebovaný rastlinami, ale na druhej strane nadmerné uvoľnovanie S zo zlúčenín vyvoláva pokles pH a vedie k okysleniu pôdy.

Obsah soli

Obsah soli je dôležitým ukazovateľom pri hodnotení fertilizérov a pôdnych aktivátorov. Tie by mali obsahovať čo najmenej soli, aby nepodporovali zasoľovanie pôdy.

Podľa celkového obsahu soli sa rozlišujú: pôdy so stopovým obsahom soli (< 0,05 %), slabo zasolené pôdy (0,05 - 0,15 %), zasolené pôdy (0,15 - 0,40 %) a vysoko zasolené pôdy (> 0,40 %).

Na slabo zasolenej pôde nerastú rastliny citlivé na kvalitu pôdy, na zasolenej iba najodolnejšie rastliny a na silne zasolenej nerastú nijaké rastliny (Stefanovicz, fide Ravasz et al., 1994).

Koncentráciu soli stanovilo laboratórium Algalit (vrt VPA-1 a 3) a GS SR (vrt VPA-7). Priemerný obsah je 0,1, resp. 0,041 % (tab. 17). Pincinský alginit obsahom soli zodpovedá slabo zasolenej pôde, resp. pôde so stopovým obsahom soli.

Tab. 17
Obsah soli v alginite z vrtu VPA-7 (Pinciná)
Content of salt in alginite from the drill well VPA-7 (Pinciná)

hĺbka v m [2]	% soli	hĺbka v m [2]	% soli
8,95 - 11,0	0,042	26,8 - 28,7	0,025
11,0 - 12,0	0,071	28,7 - 31,0	0,025
12,0 - 12,5	0,051	31,0 - 33,0	0,034
12,5 - 13,0	0,05	33,0 - 35,0	0,039
13,0 - 15,0	0,056	35,0 - 37,0	0,033
15,0 - 17,0	0,048	37,0 - 39,0	0,032
17,0 - 18,9	0,048	39,0 - 41,0	0,033
18,9 - 20,0	0,032	41,0 - 41,95	0,033
20,0 - 22,7	0,047	priemer [3]	0,041
22,7 - 24,8	0,04	š. odch. [4]	0,011
24,8 - 26,8	0,032	rel. odch.% [5]	27,91

[2], [3], [4], [5] see Tab. 16

Ílové minerály

Základnú masu alginitu tvorí íl, ktorý vznikol zvetraním maarového valu, oddiaľ sa splavil do maarového jazera a tam sedimentoval spolu s odumretými kolóniami rias a s inými organickymi zvyškami.

Ílová hmota alginitu z vrtu VPA-1, 3, 4, 5 a 7 sa mineralogicky analyzovala v laboratóriu katedry ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave. Zo 40 vzoriek 5 pochádza z ílu prevrstvujúceho lapilový tuf v podloží alginitu vo vrte VPA-7 a VPA-4.

Vzorky boli rozdelené na dve časti. Jedna sa vysušila, pulverizovala a analyzovala v pôvodnom stave vo forme neorientovaného práškového preparátu, druhá sa ďalej separovala podľa nasledujúceho postupu: hrubé drvenie, ultrazvuková dezintegrácia, sedimentačná separácia frakcie pod 2 μm, koagulácia a sušenie suspenzie.

Z takto upravených vzoriek sa pripravili orientované preparáty a tie sa analyzovali v prírodnom stave a po sytení etylénglykolom rtg. difrakčnou analýzou na difraktometri Dron a Philips. Kvalitatívne minerálne zloženie sa stanovilo na základe kombinácie teoretických a nameraných intenzít rtg. difrakčných reflexov a teoretických a nameraných hodnôt hmotnostných absorpčných koeficientov identifikovanych minerálov. Štandardom bol čistý kryštalicky kremeň.

Podiel ílovej frakcie v alginite z Pincinej sa granulometrickymi analýzami nezisťoval, ale zastúpenie možno odčítať z kvantitatívneho zastúpenia minerálnych fáz. V alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 je od 11 (anomálna hotnota) do 79 %, resp. od 43 do 79 % (tab. 18).

Z ílových minerálov sa semikvantitatívne stanovil (tab. 20) illit (13 - 43 %), ktorý dominuje v 13 vzorkách z 21, kaolinit (19 - 45 %) prevláda v 7 vzorkách, smektit (16 - 37 %) dominuje v jednej vzorke a chlorit (3 - 8 %, v jednom prípade 47 %).

V alginite z vrtu VPA-7 je podiel ílovej frakcie 26 - 85 % a priemer 69,63 % (tab. 19). Ílovú frakciu tvoria minerály, ktorých semikvantitatívne zastúpenie je v tab. 21:

- kaolinit (podiel 24 - 45 %) prevláda v 8 vzorkách z 19 a v ďalších dvoch má rovnaké zastúpenie ako illit,
- illit (20 - 50 %), dominantný tiež v 8 vzorkách,
- smektit (9 - 35 %) prevláda iba v jednej vzorke.

Z uvedeného vyplýva, že z ílových minerálov v alginite z Pincinej prevláda illit dominujúci v 21 vzorkách, druhý je kaolinit, dominujúci v 15 vzorkách a v dvoch vzorkách sú illit a kaolinit zastúpené rovnako. Smektit je prevládajúcim iba v dvoch vzorkách.

V najvrchnejšej polohe alginitu dominuje kaolinit, vo vrte VPA-1 do hĺbky 7,4, resp. 11,5 m, vo vrte VPA-4 v celej polohe alginitu, ktorý má vzhľadom na vykliňovanie smerom k okraju maaru v tomto vrte hrúbku iba 1,8 m. Vo vrte VPA-5 kaolinit dominuje do hĺbky 14 m a vo vrte VPA-7 do hĺbky 18,9 m (s výnimkou polohy v hĺbke 12 až 12,5 m, kde prevláda smektit). Zrejme to súvisí s meniacimi sa paleogeografickými podmienkami na konci zapĺňania sa pincinského maaru. Maarové jazero začalo postupne strácať autonómiu, až sa napokon stalo súčasťou jazerno-riečneho systému, v ktorom vzniklo poltárske súvrstvie. Íl tohto súvrstvia je kaolinický.

Tab. 18
Kvantitatívne minerálne zloženie a podiel ílovej frakcie v alginite z vrtu VPA-1, 3, 4 a 5 (Pinciná) [hm %]
Quantitative mineral composition and percentage of the clay fraction in alginite from the wells VPA-1, 3, 4 and 5 (Pinciná) [in weight %]

vrt	hĺbka v m [1]	Kr	Cr	Plg	K-ž	Sid	Kal	Dol	Sm	Ill	Kaol	Chl	Podiel ílovej frakcie [2]
						alginit/alginite							
VPA-1	7,3 - 7,4	14	-	3	-	3	1	2	10	47	20	-	77
	7,5 - 11,5	14	-	4	-	2	1	1	15	30	30	2	77
	11,5 - 14,5	27	-	5	5	1	1	2	7	37	11	2	37
	14,0 - 14,1	16	-	5	-	2	1	3	5	56	5	2	68
	14,5 - 17,5	27	-	17	-	1	1	6	6	32	7	3	48
	17,5 - 20,0	12	-	12	-	2	1	2	13	36	16	5	70
	20,0 - 23,0	14	-	5	-	4	-	-	9	46	19	2	76
	23,0 - 26,0	10	-	3	-	4	1	2	13	45	16	4	78
	26,0 - 29,0	19	-	6	-	2	1	3	9	44	11	3	67
	28,3 - 28,4	20	38	9	-	1	-	2	4	3	2	2	11
VPA-3	32,0 - 35,0	11	-	4	-	1	1	2	10	45	21	3	79
	35,0 - 38,0	12	-	5	-	2	1	2	11	40	22	3	76
	38,0 - 41,0	16	-	4	9	2	1	2	9	41	14	1	45
	41,0 - 44,7	20	26	6	-	1	1	2	6	26	10	1	43
VPA-4	7,0 - 8,9	41	-	5	8	1	1	-	10	18	15	-	-
VPA-5	8,7 - 14,0	22	5	8	11	1	2	-	12	26	12	-	50
	14,0 - 19,0	27	6	4	6	1	1	-	11	26	16	-	53
	19,0 - 24,0	23	7	6	9	1	-	-	14	24	14	-	52
	24,0 - 29,0	25	8	6	7	2	1	-	5	28	17	-	50
	29,0 - 34,0	28	10	5	-	2	1	-	6	27	20	-	53
	34,0 - 40,0	24	12	8	8	3	-	-	5	29	11	-	45
						íl/clayl							
VPA-4	14,95 - 15,05	3	-	-	-	18	1	2	17	43	17	-	77
	21,5 - 21,6	23	-	5	-	1	-	-	9	42	14	2	67

Kr - kremeň/quartz; Cr - cristobalit; Plg - plagioklas; K-ž - K živec/K-feldspar; Sid - siderit; Kal - kalcit; Dol - dolomit; Sm - smektit; Ill - Illit; Kaol - kaolinit; Chl - chlorit; Sadr - sadrovec/gypsum; [1]depth in m, [2]percentage of clay fraction

Tab. 19
Kvantitatívne minerálne zloženie a podiel ílovej frakcie v alginite z vrtu VPA-7 (Pinciná) [hm %]
Quantitative mineral composition and percentage of the clay fraction in alginite from the well VPA-7 (Pinciná) [in weight %]

vzorka v m [1]	Kr	Plg	Kal	Dol	Sadr	Co	K-ž	Sm	Ill	Kaol	Chl	podiel ílovej frakcie [2]
						alginit/alginite						
8,95 - 11	20	4	2	3	0	4	0	12	35	20	-	67
11 - 12	13	3	1	1	0	4	0	16	36	26	-	78
12 - 12,5	9	2	2	2	0	0	0	26	42	17	-	85
12,5 - 13	13	3	1	2	2	3	0	13	30	33	-	76
13 - 15	14	3	1	1	0	4	0	10	45	21	-	76
15 - 17	14	3	1	4	1	3	0	11	40	23	-	74
17 - 18,9	13	3	1	4	1	3	0	10	40	25	-	75
18,9 - 20	48	13	1	2	2	8	0	7	7	12	-	26
20 - 22,7	14	5	0	8	st	3	0	7	35	28	-	70
22,7 - 24,8	14	3	1	2	st	4	0	10	47	19	-	76
24,8 - 26,8	16	4	1	6	st	4	0	10	44	15	-	69
26,8 - 28,7	19	5	st	8	st	5	0	4	38	16	-	58
28,7 - 31	11	5	1	9	st	4	0	4	45	18	-	67
31 - 33	16	5	1	3	st	5	0	7	46	16	-	69
33 - 35	14	4	1	5	st	4	0	7	49	15	-	71
35 - 37	14	5	1	6	st	4	0	6	48	15	-	69
37 - 39	14	4	1	3	st	4	0	10	43	20	-	73
39 - 41	20	6	1	2	st	5	0	6	40	14	5	65
41 - 41,9	25	7	1	2	st	7	8	3	35	8	3	49
						íl/clay						
42 - 42,1	34	11	1	4	1	3	0	3	37	6	-	46
44,95	18	5	1	2	0	3	0	5	51	15	-	44
42,3	31	13	1	1	1	10	0	3	33	8	-	71

Vysvetlivky skratiek pozri tab. 18/Abbreviation and [1], [2] see Tab. 18

Tab. 20
Semikvantitatívne zloženie minerálov vyseparovanej ílovej frakcie z alginitu,vrt VPA-1, 3, 4 a 5 (Pinciná) [%]
Semiquantitative composition of clay minerals from alginite, wells VPA-1, 3, 4 and 5 [%]

	hĺbka v m [1]	smektit	kaolinit	illit	chlorit	kremeň [2]
		alginit/alginite				
VPA-1	7,3 - 7,4	24	41	24	-	10
	7,4 - 11,5	22	28	28	8	14
	11,5 - 14,5	17	26	33	-	22
	14,0 - 14,1	20	30	28	8	15
	14,5 - 17,5	24	19	43	5	8
	17,5 - 20,0	26	24	32	7	11
	20,0 - 23,0	26	25	38	4	6
	23,0 - 26,0	26	22	32	4	15
	26,0 - 29,0	16	27	37	3	16
	28,3 - 28,4	20	35	34	6	4
VPA-3	32,0 - 35,0	32	25	30	-	13
	35,0 - 38,0	19	28	33	47	14
	38,0 - 41,0	27	26	29	6	11
	41,0 - 44,7	19	30	34	7	9
VPA-4	7,0 - 8,9	37	45	13	-	4
VPA-5	8,7 - 14,0	35	33	29	-	2
	14,0 - 19,0	26	27	29	-	17
	19,0 - 24,0	23	28	32	-	16
	24,0 - 29,0	19	37	30	-	14
	29,0 - 34,0	18	33	29	-	18
	34,0 - 40,0	21	38	35	-	6
		íl/clay				
VPA-4	14,95	31	33	36	-	-
	21,5 - 21,6	36	26	31	3	3

[1] depth in m, [2] quartz

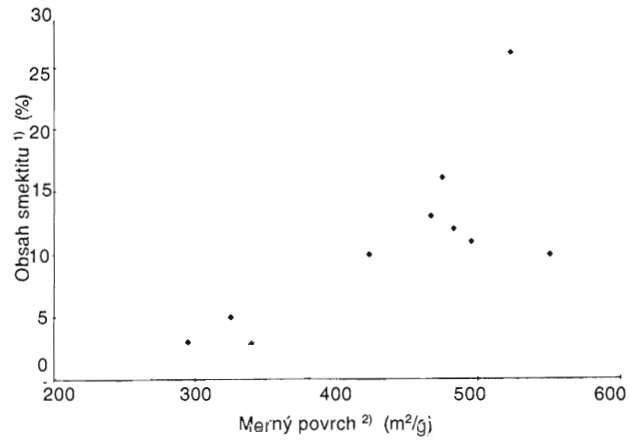
V íle, ktorý prevrstvuje lapilový tuf v podloží alginitu, je podiel ílovej frakcie od 44 do 77 %. Z ílových minerálov prevláda kaolinit (26 - 51 %), ktorý dominuje v 3 vzorkách, zastúpenie illitu kolíše od 20 do 36 % a prevláda v jednej vzorke, smektit je zastúpený od 14 do 36 % a tiež dominuje v jednej vzorke (tab. 19).

Z uvedeného vychodí, že kaolinické zvetrávanie bolo významné pri zaplňovaní maaru, a to nie iba na konci zapĺňania, ale aj pred tvorbou alginitu.

Mineralogické zloženie ílovej frakcie pincinského alginitu sa od maďarského alginitu odlišuje. V alginite z Puly a Gérce prevláda smektit (maďarskí autori uvádzajú montmorillonit, napr. Solti in Russell, 1990).

Z ostatnych minerálov stanovených rtg. analýzami treba uviesť kremeň, plagioklas, draselný živec, kalcit, dolomit, siderit, sadrovec (často zistený iba v stopovom množstve), cristobalit nájdený vo všetkych vzorkách z vrtu VPA-5 a v 18 vzorkách z vrtu VPA-7, v množstve 3 až 12 %. Z ostatných vzoriek sa cristobalit identifikoval iba v jednej z vrtu VPA-1 a v jednej z VPA-3, avšak vo vyššom zastúpení (38 resp. 26 %, tab. 18,19). Kryštáliky sadrovca ako sekundárne minerály sú viditeľné aj voľným okom.

Ílová zložka v alginite má význam pri využívaní suroviny v poľnohospodárstve, lebo v bezštruktúrnej pôde, alebo v pôde s narušenou štruktúrou po ošetrení alginitom pomáha pri obnove pôdnej štruktúry, čo zásadne ovplyvňuje úrodnosť pôdy. Expandujúci smektit zároveň



Obr. 10. Vzťah medzi obsahom smektitu a merným povrchom.
Fig. 10. Relation between the smectite content[1] and the specific surface[2].

chráni časť organickej hmoty pred rýchlou oxidáciou, a tým plní v pôde druhú významnú funkciu.

Merný povrch

Pri štúdiu ílovej frakcie alginitu sa zhodnotil aj merný povrch (SA). Stanovil sa z 26 vzoriek z celohorninových práškovych preparátov metódou retencie etylénglykolmonoetyléteru na povrchu minerálu. Vyjadruje sa v m^2/g.

Merný povrch alginitu z vrtov VPA-1 a 3 je 313

Tab. 21
Semikvantitatívne zloženie minerálov vyseparovanej ílovej frakcie z alginitu, vrt VPA-7 (Pinciná) [%]
Semiquantitative composition of separated clay fraction minerals from alginite, well VPA-7 (Pinciná) [%]

m [1]	smektit	illit	kaolinit	kremeň [2]	plagioklas
		alginit/alginite			
8,95 - 11	26	25	38	11	0
11 - 12	23	27	37	13	0
12 - 12,5	35	20	27	18	0
12,5 - 13	22	26	45	7	0
13 - 15,0	19	20	31	15	15
15 - 17	17	24	38	10	11
17 - 18,9	23	21	37	11	8
18,9 - 20	15	38	28	8	10
20 - 22,7	16	26	33	14	10
22,7 - 24,8	13	33	33	10	11
24,8 - 26,8	9	48	27	7	9
26,8 - 28,7	17	50	24	5	4
28,7 - 31	11	30	31	16	13
31 - 33	11	35	31	10	13
33 - 35	15	33	31	9	12
35 - 37	11	34	33	8	13
37 - 39	10	33	28	13	15
39 - 41	10	36	36	7	11
41 - 41,9	13	37	34	8	8
		íl/clay			
42 - 42,1	14	27	51	1	6
44,95	23	20	46	5	5
42,3	15	32	48	5	0

[1], [2] see Tab.26

Tab. 22
Merný povrch (m^2/g) celohorninových vzoriek alginitu z vrtu VPA-1, 3, 7 (Pinciná)
Specific surface (m^2/g) of the whole-rock samples of alginite from the wells VPA-1, 3 and 7 (Pinciná)

vrt [1]	hĺbka v m [2]	merný povrch [3]	hornina[4]
VPA-1	7,5 - 11,5	495	alginit
	17,5 - 20,0	339	alginit
	20,0 - 23,0	332	alginit
	23,0 - 26,0	334	alginit
	26,0 - 29,0	320	alginit
VPA-3	35,0 - 38,0	346	alginit
	41,0 - 44,7	313	alginit
VPA-7	8,95 - 11,0	482	alginit
	11,0 - 12,0	474	alginit
	12,0 - 12,5	523	alginit
	12,5 - 13,0	466	alginit
	13,0 - 15,0	550	alginit
	15,0 - 17,0	495	alginit
	17,0 - 18,9	423	alginit
	18,9 - 20,0	473	alginit
	20,0 - 22,7	426	alginit
	22,7 - 24,8	465	alginit
	24,8 - 26,8	482	alginit
	26,8 - 28,7	427	alginit
	28,7 - 31,0	468	alginit
	31,0 - 33,0	483	alginit
	33,0 - 35,0	438	alginit
	35,0 - 37,0	437	alginit
	37,0 - 39,0	654	alginit
	39,0 - 41,0	491	alginit
	41,0 - 41,9	374	alginit
	42,0 - 42,1	295	íl
	44,95	325	íl
	42,3	340	íl

[1]well, [2]depth in m, [3]specific surface, [4]rock

až 495 m^2/g a z vrtu VPA-7 od 374 do 654 m^2/g, čo značí, že 1 g alginitu má merný povrch v rozpätí 313 až 654 m^2 (tab. 22).

Medzi obsahom smektitu a merným povrchom je priamo úmerná závislosť (obr. 10), t. j. čím je viac smektitu, tým je aj merný povrch väčší. Potvrdzuje sa, že smektit rozhoduje o veľkosti merného povrchu. Organická hmota tiež ovplyvňuje merný povrch alginitu. Poukazuje na to vzťah medzi C_{org}, ktorý reprezentuje organickú hmotu, a merným povrchom, aj keď je priamo úmerná závislosť menej vyrazná (obr. 11). Priamo úmerná závislosť je aj medzi kapacitou absorpcie vody a merným povrchom (obr. 12).

Vysoký merný povrch alginitu zvýrazňuje jeho využiteľnosť v poľnohospodárstve, lebo pridávaním do pôdy zásadne zvyšuje jej sorpčné vlastnosti, schopnosť zadržiavať živiny a regulovať ich prísun do rastlín. Okrem toho chráni pôdu pred vysychaním, keď je počas vegetačného obdobia nedostatok zrážok. Vynikajúce parametre merného povrchu okrem toho predurčujú surovinu na využívanie ako sorbenta toxickych látok (filter do čističiek odpadovej vody, filtračná hlinka pri spracúvaní ropy ai.). Ako sme už spomenulí, s merným povrchom suroviny súvisí aj kapacita sorpcie vody, ale na rozdiel od fyzikálnej adsorpcie H_2O pary napríklad zo vzduchu, ktorá tiež súvisí s merným povrchom, ale je odlišným fenoménom.

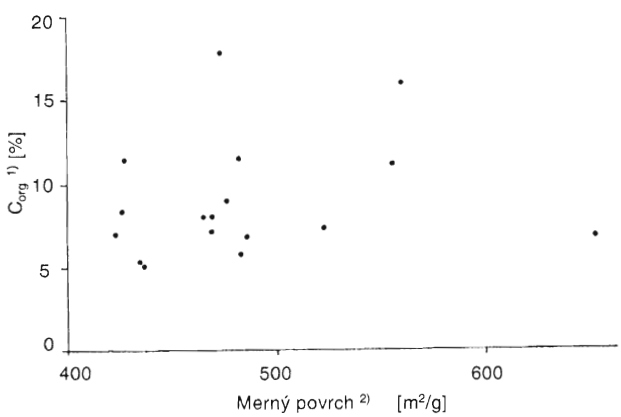
Sorpcia katiónov ťažkých toxických kovov Pb^{2+}, Cd^{2+} a amóniového katiónu NH^+_4 na pincinský alginit

Skúšky sorpcie vykonalo laboratórium OTNS GS SR v Košiciach zo 6 vzoriek alginitu z vrtu VPA-1 (7,5 - 11,5 m, 23,0 - 26,0 m), VPA-3 (32,0 - 35,0 m, 38,0 - 41,0 m) a VPA-5 (14,0 - 15,0 m, 20,0 - 21,0 m).

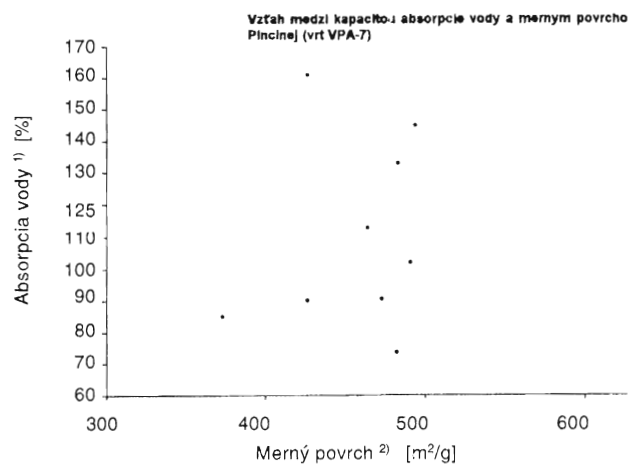
Sorpcia olova Pb^{2+}

Obsah Pb ako vysoko toxického a karcinogénneho prvku v pitnej vode sa prísne kontroluje a nariadenie v Zbierke zákonov SR č. 242/93 ho v odpadovej vode vypúšťanej do prírodných recipientov limituje na 0,5 mg/l; pri odpadovej vode zo sklární na 1,5 mg/l.

Sorpcia vybraných katiónov kovov sa skúšala v stacionárnom (neprietočnom) režime v suspenzii alginit (-0,2 mm) - voda, ale pri ustavičnom premiešavaní. Pomer solidus/likvidus (S/L) bol 1g/1000 ml, trvanie styku 30 min, konštantná teplota 293 ± 5 °K a atmosférický tlak. Na skúšky sa použil umelo pripravený kontaminovaný roztok.



Obr. 11. Vzťah medzi obsahom C_{org} a merným povrchom v alginite z Pincinej (vrt VPA-7).
Fig. 11. Relation between the TOC content [1] and the specific surface [2] in alginite from Pinciná (well VPA-7).



Obr. 12. Vzťah medzi kapacitou absorpcie vody a merným povrchom v alginite z Pincinej (vrt VPA-7).
Fig. 12. Relation between the water absorption capacity [1] and specific [2] surface in alginite from Pinciná (well VPA-7).

Skúšky sorpcie Pb ukázali, že alginit má vynikajúcu schopnosť sorbovať Pb z vody, ak stupeň jej kontaminácie Pb neprekračuje 5 ± 0,5 mg.l^{-1}. Takto znečistenú vodu je alginit z Pincinej schopný vyčistiť až na úroveň pitnej vody, a to pri pomere sorbent/likvidus (S/L) = 1/1000 (t. j. 1 kg alginitu - sorbenta na 1 m^3 kontaminovanej vody). Účinnosť takto stanovenej sorpcie bola vyše 98 %.

S rastom kontaminácie vody účinnosť sorpcie klesala, avšak do 10 mg.l^{-1} Pb vo vode bola ešte stále okolo 98 % (tab. 23).

Na dočistenie Pb kontaminovanej vody alginitom (pri S/L = 1/1000) na hodnotu 0,5 mg Pb.l^{-1} (hodnota povolená na vypúšťanie odpadovej vody do prírodných recipientov) stupeň pôvodnej kontaminácie vody môže byť maximálne 12 až 13 mg Pb.l^{-1}. Vplyv prípadných konkurujúcich iónov na sorpciu sa zatiaľ neskúmal. Pri sledovaní sorpčnej kapacity sa použili roztoky s vysokou kontamináciou.

Pri vyššom stupni kontaminácie vody mali relatívne najlepšiu sorpciu Pb dve vzorky z vrtu VPA-5 (14,0 - 15,0 m a 20,0 - 21,0 m) a jedna z vrtu VPA-1 (7,5 - 11,5 m), a to pri sorpcii Pb z vody kontamináciou nad 50 mg.l^{-1}. Najviac Pb absorbovala vzorka VPA-5 (20,0 - 21,0 m; 0,30 mmol/g), a to pri kontaminácii roztoku až 200 mg.Pb.l^{-1}, avšak pri veľmi nízkej účinnosti sorpcie v systéme (30 %). Zvýšiť účinnosť sorpcie v percentách by bolo možno úpravou pomeru S/L v prospech sorbenta.

Sorpcia kadmia (Cd^{2+})

Cd má nižšiu atómovú hmotnosť ako Pb, a preto rovnaká kontaminácia Cd v porovnaní s Pb znamená zhruba dvojnásobok Cd v mmol/l voči Pb.

Účinnosť sorpcie Cd v systéme S/L = 1 g alginitu/1000 ml vody je podstatne nižšia, len 65 - 88 %, ako Pb (98 %) aj pri najnižšej sledovanej kontaminácii roztoku 5 mg.l^{-1}. (tab. 24).

Maximálna prípustná koncentrácia Cd v priemyselnej odpadovej vode je rovnaká ako Pb, t. j. maximálne 0,5 mg.l^{-1}, ale pre jeho vysokú toxicitu v pitnej vode je iba 0,005 mg.l^{-1}.

Alginit sa nedá využívať na odstraňovanie Cd pri dočisťovaní pitnej vody. Pri odpadovej vode na úroveň 0,5 mg Cd.l^{-1} by to azda bolo možné, ale iba pri nízkej koncentrácii Cd v odpadovej vode, a to 1 - 2 mg.l^{-1}, alebo pri úprave pomeru S/L v prospech sorbenta, t.j. zvýšením množstva sorbenta alginitu pri nezmenenej koncentrácii Cd.

Tab. 23
Sorpcia olova (Pb^{2+}) alginitom z kontaminovaných roztokov v stacionárnych podmienkach, pomer S/L = 1 g/1000 ml, teplota 293 ± 5 °K, trvanie styku za miešania 30 minút
Sorption of lead (Pb^{2+}) by alginite from contaminated solutions in stationary conditions, the ratio S/L = 1 g/1000 ml, temperature 293 ± 5 °K, duration of mixing procedure 30 minutes

vzorka	hĺbka v m	kontaminovaný vstup. roztok pred sorpciou [1] (obsah kontamin. látky Pb^{2+})		roztok po sorpcii [2] (obsah. kontamin. látky Pb^{2+})		sorbované množstvo Pb^{2+} [3]		
		mg/l	mmól/l	mg/l	mmól/l	mg/g	mmól/g	%
VPA-1	7,5 - 11,05	5,479	0,0264	0,053	0,00025	5,426	0,02615	99,03
VPA-1	23,0 - 26,0	5,479	0,0264	0,026	0,00012	5,453	0,02628	99,52
VPA-3	32,0 - 35,0	5,479	0,0264	0,039	0,00019	5,440	0,02621	99,29
VPA-3	38,0 - 41,0	5,479	0,0264	0,028	0,00013	5,451	0,02627	99,49
VPA-5	14,0 - 15,0	5,479	0,0264	0,082	0,00039	5,397	0,02601	98,50
VPA-5	20,0 - 21,0	5,479	0,0264	0,076	0,00037	5,403	0,02603	98,61
VPA-1	7,5 - 11,05	10,780	0,0520	0,124	0,00060	10,656	0,0514	98,85
VPA-1	23,0 - 26,0	10,780	0,0520	0,217	0,0010	10,563	0,0510	97,99
VPA-3	32,0 - 35,0	10,780	0,0520	0,244	0,00118	10,536	0,05082	97,74
VPA-3	38,0 - 41,0	10,780	0,0520	0,157	0,00076	10,623	0,05124	98,54
VPA-5	14,0 - 15,0	10,780	0,0520	0,193	0,00093	10,587	0,05107	98,21
VPA-5	20,0 - 21,0	10,780	0,0520	0,175	0,00084	10,605	0,05116	98,38
VPA-1	7,5 - 11,05	49,84	0,2405	15,72	0,07586	34,12	0,16464	68,46
VPA-1	23,0 - 26,0	49,84	0,2405	22,40	0,1081	27,44	0,1324	55,06
VPA-3	32,0 - 35,0	49,84	0,2405	19,98	0,0964	29,86	0,1441	59,91
VPA-3	38,0 - 41,0	49,84	0,2405	21,52	0,10385	28,32	0,13665	56,82
VPA-5	14,0 - 15,0	49,84	0,2405	8,347	0,04028	41,493	0,20022	83,25
VPA-5	20,0 - 21,0	49,84	0,2405	9,978	0,04815	39,862	0,19235	79,98
VPA-1	7,5 - 11,05	103,30	0,4985	59,70	0,2881	43,60	0,2104	42,21
VPA-1	23,0 - 26,0	103,30	0,4985	70,59	0,34067	32,71	0,15783	31,66
VPA-3	32,0 - 35,0	103,30	0,4985	55,33	0,2670	47,97	0,2315	46,44
VPA-3	38,0 - 41,0	103,30	0,4985	63,74	0,3076	39,56	0,1909	38,30
VPA-5	14,0 - 15,0	103,30	0,4985	51,32	0,24767	51,98	0,25083	50,32
VPA-5	20,0 - 21,0	103,30	0,4985	51,58	0,24893	51,72	0,24957	50,07
VPA-1	7,5 - 11,05	198,9	0,9599	155,9	0,7524	43,0	0,2075	21,62
VPA-1	23,0 - 26,0	198,9	0,9599	171,0	0,8252	27,9	0,1347	14,03
VPA-3	32,0 - 35,0	198,0	0,9599	165,5	0,7987	33,4	0,1612	16,79
VPA-3	38,0 - 41,0	198,0	0,9599	164,6	0,7944	34,3	0,1655	17,24
VPA-5	14,0 - 15,0	198,0	0,9599	147,3	0,7109	51,6	0,2490	25,94
VPA-5	20,0 - 21,0	198,0	0,9599	136,6	0,6592	62,3	0,3007	31,32

[1]contaminated solution before sorption (content of Pb^{2+}), [2]solution after sorption (content of Pb^{2+}), [3]absorbed amount of Pb^{2+}

Tab. 24
Sorpcia kadmia (Cd^{2+}) alginitom z kontaminovaných roztokov v stacionárnych podmienkach, pomer S/L = 1 g/1000 ml, teplota 293 ± 5 °K, trvanie styku za miešania 30 minút
Sorption of cadmium (Cd^{2+}) by alginite from contaminated solutions in stationary conditions, the ration S/L = 1 g/1000 ml, temperature 293 ± 5 °K, duration of mixing procedure 30 minutes

označenie sorbenta/vzorky alginitu		kontaminovaný vstup. roztok pred [1] sorpciou (obsah kontamin. látky) Cd^{2+}		roztok po sorpcii obsah kontamin. látky Cd^{2+} [2]		sorbované množstvo Cd^{2+} [3]		
hĺbka v metroch		mg/l	mmól/l	mg/l	mmól/l	mg/g	mmól/g	%
VPA-1	7,5 - 11,05	5,399	0,048	1,562	0,014	3,837	0,034	71,07
VPA-1	23,0 - 26,0	5,399	0,048	2,089	0,018	3,310	0,030	61,31
VPA-3	32,0 - 35,0	5,399	0,048	1,860	0,016	3,539	0,032	65,55
VPA-3	38,0 - 41,0	5,399	0,048	1,842	0,016	3,557	0,032	65,88
VPA-5	14,0 - 15,0	5,399	0,048	0,647	0,006	4,752	0,042	88,02
VPA-5	20,0 - 21,0	5,399	0,048	1,202	0,011	4,197	0,037	77,74
VPA-1	7,5 - 11,05	10,47	0,093	4,020	0,036	6,45	0,057	61,60
VPA-1	23,0 - 26,0	10,47	0,093	5,432	0,048	5,038	0,045	48,12
VPA-3	32,0 - 35,0	10,47	0,093	5,322	0,047	5,148	0,046	49,17
VPA-3	38,0 - 41,0	10,47	0,093	5,211	0,046	5,259	0,047	50,23
VPA-5	14,0 - 15,0	10,47	0,093	2,207	0,020	8,263	0,073	78,92
VPA-5	20,0 - 21,0	10,47	0,093	3,630	0,032	6,84	0,061	65,33
VPA-1	7,5 - 11,05	51,70	0,460	37,93	0,337	13,77	0,123	26,63
VPA-1	23,0 - 26,0	51,70	0,460	41,30	0,367	10,40	0,093	20,12
VPA-3	32,0 - 35,0	51,70	0,460	39,80	0,354	11,90	0,106	23,02
VPA-3	38,0 - 41,0	51,70	0,460	41,45	0,369	10,25	0,091	19,83
VPA-5	14,0 - 15,0	51,70	0,460	32,53	0,289	19,17	0,171	37,08
VPA-5	20,0 - 21,0	51,70	0,460	36,74	0,327	14,96	0,133	28,94
VPA-1	7,5 - 11,05	101,20	0,900	86,72	0,771	14,48	0,129	14,31
VPA-1	23,0 - 26,0	101,20	0,900	89,87	0,799	11,33	0,101	11,20
VPA-3	32,0 - 35,0	101,20	0,900	88,95	0,791	12,25	0,109	12,10
VPA-3	38,0 - 41,0	101,20	0,900	89,95	0,800	11,25	0,100	11,12
VPA-5	14,0 - 15,0	101,20	0,900	77,61	0,690	23,59	0,210	23,31
VPA-5	20,0 - 21,0	101,20	0,900	81,75	0,727	19,45	0,173	19,22
VPA-1	7,5 - 11,05	211,0	1,877	174,7	1,554	36,3	0,323	17,20
VPA-1	23,0 - 26,0	211,0	1,877	190,7	1,696	20,3	0,181	9,62
VPA-3	32,0 - 35,0	211,0	1,877	183,1	1,629	27,9	0,248	13,22
VPA-3	38,0 - 41,0	211,0	1,877	175,2	1,558	35,8	0,319	16,97
VPA-5	14,0 - 15,0	211,0	1,877	171,9	1,529	39,1	0,348	18,53
VPA-5	20,0 - 21,0	211,0	1,877	175,6	1,562	35,4	0,315	16,78

[1], [2], [3] for explanation see Tab. 23

Sorpcia amóniových katiónov

Skúšky účinnosti sorpcie amóniovych katiónov ukázali malú alebo prakticky nijakú schopnosť alginitu odnímať z prostredia NH^+_4. Je to následok veľmi malej atómovej hmotnosti (v porovnaní s Pb), ktorá spôsobuje, že aj keď alginit sorbuje porovnateľné množstvo molekúl alebo mólov ako napr. Pb, vyjadrenie sorpcie v percentách hmotnosti je nízke. Za vhodných podmienok a pri nízkej kontaminácii roztoku katiónom NH^+_4 možno na 1 g alginitu naviazať 0,01 až 0,1 mmólu NH^+_4, čo je približne desatina až pätina sorpčnej kapacity bentonitu priemernej kvality.

Sorpcia vodného roztoku amoniaku (NH_3 rozpustený vo vode) sa neskúmala, ale predpokladá sa, že by v najlepšom prípade mohla dosiahnuť aj hodnotu sorpcie vody.

Porovnanie alginitu z Pincinej s alginitom maďarských ložísk Pula a Gérce

Výsledky kvalitatívnych a technologických analýz pincinského alginitu možno porovnať s analogickými analýzami z maďarského ložiska Pula a Gérce. Väčšina z nich sa vykonala rovnakou alebo podobnou metodikou. Niektoré analýzy a alginitu z Pincinej urobilo laboratórium Algalit, kde sa realizovali tiež porovnávacie analýzy maďarského alginitu (tab. 25).

Obsah organického uhlíka (C_{org}) a prepočtom odvodený obsah humusu v alginite z Pincinej je o viac ako o tretinu vyšší, resp. až takmer dvojnásobný ako v alginite z Gérce. Alginit z Puly má takmer dvojnásobne vyšší obsah C_{org} ako pincinsky alginit a to zhruba platí aj o obsahu humusu. V pincinskom aj maďarskom alginite dominuje kerogén typu II a kerogén typu I je prítomny.

Kapacita absorpcie vody pincinského alginitu je vyššia ako maďarského najmenej o 15 K_A.

Pincinsky alginit je slabo kyslý, resp. je na hranici medzi slabo kyslou a neutrálnou reakciou a je blízky alginitu z Gérce, ktorého priemerné pH je 6,8 (z vrtu VPA-7 6,79). Alginit z Puly má v priemere neutrálnu reakciu (6,98).

Otázka koncentrácie *oxidov dusíka* (NO_3+NO_2) v pincinskom alginite nie je definitívne uzavretá. Analýzy z laboratória Algalit (vrt VPA-1 a 3) preukázali nízku priemernú koncentráciu (3,1 ppm). Podobná je aj v alginite z Gérce (3,76 ppm), kým v Pule je až trojnásobne vyššia (11 ppm). Na druhej strane sa mnohonásobne vyššia prie-

Tab. 25
Porovnanie priemerných hodnôt (resp. krajných hodnôt) kvalitatívnych analýz alginitu z Pincinej (južné Slovensko), Puly a Gérce (Maďarsko), koncentrácia stopových prvkov a limity toxicity
Comparison of average values (resp. extreme ones) of qualitative analyses of alginite from Pinciná (southern Slovakia), Pula and Gérce (Hungary), concentration of trace elements and toxicity limits

Analýzy	Pinciná			Pula	Gérce	
	vrt VPA-1, 3, 4, 5 laboratoriá GÚDŠ	vrt VPA-1 a 3 laboratórium Algalit, Budapešť	vrt VPA-7 laboratoriá GÚDŠ/GS SR	vrt PUT-7 - 9	vrt Gét-6	limit toxicity
Organická hmota/Organic matter						
C_{org} [wgt%]/TOC [wgt%]	8,31***	10,51**	9,02***	15.30	5,92	
humus [wgt%]	14,33	18,12	15,16	26,38	10,21	
typ kerogénu	II***	II**	I - II***	I - II	I - II	
Fyzikálno mechanické vlastnosti/Physical and mechanical characteristics						
Prirodzená vlhkosť [%] [1]	42,75		57,75 - 78,63			
Index plast. Ip [%] [2]			56,98 - 120,6			
Index konzist. Ic [3]			0,97 - 1,24			
Kapacita absorp. vody [4]	-	95,0 K_A	109,4 hm %	79,0 K_A	80,0 K_A	
Merný povrch [m^2/g] [5]	313 - 495		374 - 654			
Chemické analýzy/Chemical analyses						
chemická reakcia pH	6,28	5,94	6,79	6,8	6,98	
Makronutritívne prvky/Macronutritive elements						
obsah $CaCO_3$ [%] [6]	2,17	0,7	2,61	13,2	14,98	
koncentrácia $NO_3 + NO_2$ [ppm]	-	3,1	56,92	11,0	3,76	
koncentrácia N [ppm]	-	-	15,52	-	-	
koncentrácia P_2O_5 * [ppm]		179,4*	509,7*		-	
koncentrácia P* [ppm]		78,22*	222,23*			
koncentrácia K_2O* [ppm]	-	338,4*	387,0*	701,0	545,0*	
koncentrácia K [ppm]	-	280,87*	321,21*	-	-	
koncentrácia Ca [ppm]	6700 - 16 600	6278,4*	6829,0*	40 000,0*	113 600*	
koncentrácia Mg [ppm]		1083,9*	1432*	1136,0*	-	
Mikronutritívne prvky/Micronutrive elements						
koncentrácia Na [ppm]		175,5*	179,0*	340,0*	161,0*	
koncentrácia Fe [ppm]		1122,1	38775,0			
koncentrácia Mn [ppm]		169,4*	13,8*	37,8*	46,6*	
koncentrácia B [ppm]	125	0,16*	116,16			
koncentrácia Zn [ppm]	76 - 120	27,2*	20,6*	5,7*	6,7*	500
koncentrácia Cu [ppm]	46,4	15,1*	15,6*	3,5*	5,0*	100
koncentrácia Mo [ppm]	<0,3	0,7	0,88			2
Toxické stopové prvky/Toxic trace elements						
koncentrácia As [ppm]	3,75		3,96			30
koncentrácia Ba [ppm]	646,7 (310,28)		269,7			1000
koncentrácia Be [ppm]	1,33		1,47			20
koncentrácia Cd [ppm]	0,01 - 0,145		0,395			5
koncentrácia Co [ppm]	19,0		27,13 (18,96)			50
koncentrácia Cr [ppm]	38,0		111,51			250
koncentrácia Hg [ppm]	0,144		0,108			2
koncentrácia Ni [ppm]	110,3 (103,58)		114,63 (54,17*)			100
koncentrácia Pb [ppm]	4 - 58		29,79			150
koncentrácia Se [ppm]	0,01 - 0,05		0,4			5
koncentrácia Sn [ppm]	<0,3		<0,3			50
koncentrácia V [ppm]	55,8		121,41 (104,3)			200
Obsah soli [%] [7]		0,1	0,041	0,08	0,11	
Obsah S [%] [8]	0,53	--	0,59		0,45 - 0,60	

* rozpustná forma/soluble form, ** JATE SZEGED, *** AGEMA BRNO, () kontrolné analýzy/control analyses; [1]natural humidity, [2]plasticity index, [3] consistence index, [4]water absorption capacity, [5]specific surface, [6]content of $CaCO_3$ [%], [7]salt content [%], [8]sulphur content [%]

merná koncentrácia zistila v alginite z vrtu VPA-7 (laboratórium GS SR): 56,92 ppm.

Koncentrácia oxidu draselného je v pincinskom alginite menšia (priemerná hodnota 338,4 a 387,0 ppm) ako v alginite z Gérce (545,0 ppm) a predstavuje zhruba polovicu priemernej koncentrácie z alginitu z Puly (701,0 ppm).

Koncentrácia Ca v pincinskom alginite je podstatne nižšia (priemerne 6278,4 a 12797,0 ppm) a v maďarskom 40 000 a 113 600 ppm.

Priemerná *koncentrácia rozpusteného Mg* v pincinskom alginite (1083,9 a 1432 ppm) a v alginite z Puly (1136 ppm) je vyrovnaná.

Priemerná *koncentrácia rozpusteného Na* v pincinskom alginite (175,5 a 179 ppm) a v Gérce (161 ppm) je vyrovnaná. Alginit z Puly obsahuje viac ako dvojnásobok Na (340 ppm).

Priemerná *koncentrácia Mn* v pincinskom alginite je nevyrovnaná (169,4 a 13,8 ppm) a v alginite z Puly a Gérce je 37,8, resp. 46,6 ppm.

Priemerná *koncentrácia rozpusteného Zn a Cu* v pincinskom alginite (Zn 27,2 a 20,6 ppm, Cu 15,1 a 15,6 ppm) je približne trojnásobne vyššia ako v maďarskom alginite (Zn 5,7 a 6,7 ppm, Cu 3,5 a 5,0 ppm).

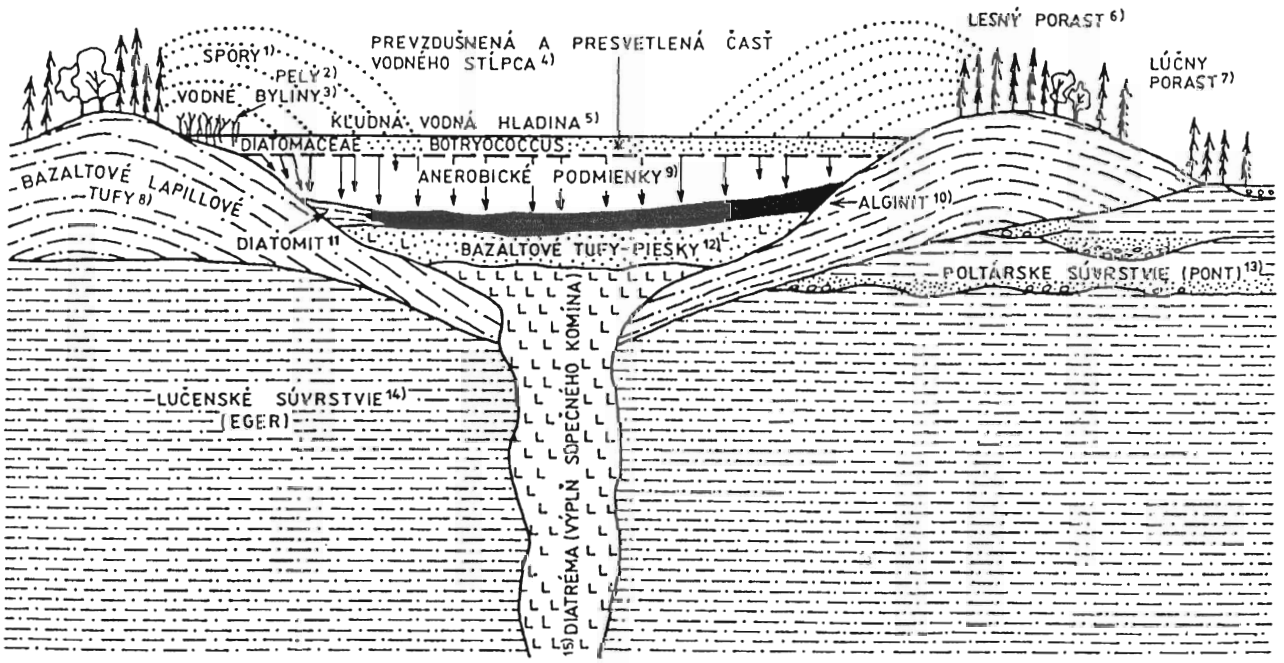
Priemerný obsah soli je o niečo nižší v pincinskom alginite (0,1 a 0,041 %) ako v maďarskom (0,08 a 0,11 %).

Priemer celkového obsahu S v alginite z Pincinej (0,53 a 0,59 %) a z Gérce (0,45 - 0,60%) je vyrovnaný.

Genéza ložiska alginitu pri Pincinej

Pred približne 6 miliónmi rokov vládli v Lučenskej kotline kontinentálne podmienky (posledné morské záplavy do tohto priestoru, aj keď okrajovo, prenikli v ranom bádene (asi pred 16 m. r.). Kotlina, najmä jej severná časť, mierne poklesávala alebo, pravdepodobnejšie, zaostávala v dvíhaní sa voči priľahlému hornatému terénu, čo mohlo byť podmienené kôrovým zlomom porušujúcim kôru v tomto priestore (Fusán et al.,1979; Vass, 1989). To umožnilo, že riečny systém drénujúci severnú časť kotliny v ponte ukladal sedimenty v riečnych dolinách a viedol k vzniku poltárskeho súvrstvia. Jeho relikty sa v kotline zachovali dodnes. Podnebie bolo vlhké a teplé, preto dominoval kaolinický typ zvetrávania (Vass a Kraus, 1985).

Súčasne s riečnou sedimentáciou sa aktivizoval bazaltový vulkanizmus a jeho produkty tvoria podrečiansku bazaltovú formáciu. Vzťahy obidvoch formácií - poltárskej sedimentárnej a podrečianskej vulkanogénnej - prezrádzajú, že boli súveké (obr. 2). Jednou z foriem vulkanickej aktivity počas pontu v Lučenskej kotline bola freatomagmatická explozívna aktivita, ktorej výsledkom bol vznik maarov kruhového až eliptického tvaru. Úvodné explózie freatického typu vyhĺbili pod paleoreliéfom depresiu, pri pokračujúcej explózii sa zmenili na freatomagmatické a počas nich sa na obvode prvotnej depresie začal formovať tufový val, resp. maarový ring. Vulkanoklastický materiál sa hromadil aj na dne maaru okrem iného aj skĺzavaním z vnútornej strany ringu pre jeho nestabilitu, pri zvlhčení zrážkovou vodou alebo pri seizmických otrasoch sprevádzajúcich vulkanickú aktivitu. Hlavnou masou materiálu pri freatomagmatických erupciách bol strednozrnný až hrubozrnný tuf s premenlivým obsahom bazaltových bômb a trosky. Pri dostatočnej teplote sa troska spekala. Po skončení freatomagmatických erupcií depresiu zaplnila voda, v prípade pincinského maaru pravdepodobne meteoriká



Obr. 13. Schéma vzniku alginitu v maare pri Pincinej (Solti in Russell, edit., 1990, modifikované).
Fig. 13. Scheme of the alginite origin in maar near Pinciná (Solti in Russell, edit., 1990, modified). [1] - spores, [2] - pollen, [3] - water grass, [4] - aerated and photic zone of water column, [5] - quiet water table, [6] - forest, [7] - meadow, [8] - basalt lapilli tuff, [9] - anaerobic conditions, [10] - alginite, [11] - diatomite, [12] - basalt tuff-sand, [13] - Poltár Fm (Pontina in age), [14] - Lučenec Fm (Egerian in age), [15] - diatreme (infill of crater.chimney).

(zrážková). Tak vznikli izolované kráterové jazerá hlboké okolo 50 m, ktorých vodnú masu neagitoval príboj ani prúdenie (obr. 13) Bazaltový tuf budujúci maarové ringy podliehal zvetrávaniu a erózii. Produkty zvetrávania sa splavovali do jazera, čím sa jeho voda obohatila o makroelementy a mikroelementy obsiahnuté v bazaltovom vulkanickom skle aj v ostatnom vulkanickom materiáli.

Bohatstvo minerálnych a organickych živín vo vode viedlo k osídleniu jazera rozličnými organizmami, najmä riasami. Riasy sú planktonické organizmy vznášajúce sa vo vode blízko pri hladine, v zóne, do ktorej preniká slnečné svetlo. V pincinskom maare sa mimoriadne darilo zeleným, resp. žltozeleným riasam druhu *Botryococcus braunii* Kütz. Ich osobitosťou je vysoký obsah tuku a oleja. Zásluhou gejzírových postvulkanických výverov mala voda v jazere teplotu 30 °C, salinita jazernej vody dosahovala 3 ‰ a chemická reakcia okolo 7,6 pH (Mezesi - Muzsi, Nagy, Hajós, fide Solti in Russell, edit., 1990). Pre žltozelené riasy to boli optimálne podmienky, a preto sa extrémne reprodukovali. Riasy v nezakalenej, slnečné svetlo prepúšťajúcej teplej, pri povrchu dobre okysličovanej, málo slanej a na nutritívne prvky bohatej vode vytvárali kolónie, ktorými bola fotická zóna jazera preplnená. Kolónie odumretých rias klesali na dno. Pre malú dynamiku jazernej vodnej masy bol vodný stĺpec zvrstvený. Vrchnú vrstvu utvorila ľahšia, na O bohatá a presvetlená voda vhodná pre život planktonických organizmov. Ťažšia, anaeróbna vrstva vody, podstielajúca vrchnú ľahšiu vrstvu, bola od nej pre nízku dynamiku prostredia (nedostatok vlnenia, neprítomnosť prúdov, chýbanie príbojového efektu atď.) dobre izolovaná. Vlnenie, ktoré na hladine jazera mohol vyvolať napr. vietor, sa tlmilo do značnej miery tým, že voda bola preplnená kolóniami rias. Vo vodnej vrstve pri dne jazera bolo málo O, čo neumožnilo osídliť dno jazera organizmami zahrabávajúcimi sa do bahna a živiacimi sa suspenziou, resp. požierajúcimi bahno (napr. *Gastropoda* a *Lamellibranchiata* v dobre vetranom vodnom prostredí konzumujú telá odumretých na dno klesajúcich planktonickych a iných organizmov). Biologicky neaktívne podmienky na dne jazera pomohli fosilizácii mŕtvych riasovych kolónií, a preto takto vzniknutá uloženina alginit má charakter fosílnej biomasy. V istých obdobiach, keď sa jazero prehlbovalo alebo pod iným vplyvom, sa prostredie na dne jazera stalo biologicky aktívnym, a tak sa riasové kolónie účinkom bakteriálnej činnosti rozkladali. Ale takéto epizódy pri vzniku alginitu neboli rozhodujúce.

Sedimentárna textúra, najmä jemná laminácia, prezrádza, že sa alginit ukladal prevažne v prostredí bez dynamiky, prúdenia alebo vlnenia. Drobné čeriny na vrstvových plochách však poukazujú na občasnú intervenciu veľmi slabého prúdenia, ktoré bolo schopné transportovať iba ľahké kremité schránky Diatomaceí a z nich formovať drobné ploché čeriny. Textúra hrnutia sa bahna upozorňuje na občasné porušenie stability na mierne sklonenom dne maarového jazera, čo iniciovalo husté bahenné prúdy (mass flow). Ale takýto hustý prúd malých rozmerov sa do väčšieho prúdu nerozvinul, lebo okrem ojedinelých textúr hrnúceho sa bahna chybajú textúry, poukazujúce na intervenciu takýchto prúdov.

Ak je alginit laminovaný striedajú sa laminky bohaté na organickú hmotu so svetlejšími ílovitými laminkami chudobnými na organickú hmotu. Z toho sa dá usúdiť, že sedimentácia v maarových jazerách bola sezónna. Sezónnosť kontrolovalo slnečné žiarenie, zrážky a množstvo živín prinášaných do jazera. V teplejších a na zrážky bohatších obdobiach, keď bol prísun živín do jazera väčší, vznikali tmavé a na organickú hmotu bohaté laminky, kým v suchších a chladnejších obdobiach vznikali svetlejšie, na organickú hmotu chudobnejšie laminky. Dvojica lamín predstavuje jeden rok v histórii ukladania sa laminovaného alginitu (porovnaj Solti in Russell, edit., 1990). Poloha laminovaného alginitu hrubá 1 meter vznikla počas 1000 až 2000 rokov.

V histórii maarového jazera pozorovať aj sedimentárnu cyklickosť vyššieho stupňa. Maarové jazero najprv zapĺňal bazaltový vulkanoklastický materiál (tufitický piesok, príp. lapilový tuf, ak ešte doznievala vulkanická freatomagmatická aktivita) a potom, už pri úplnom vulkanickom pokoji, sedimentoval alginit. Ku koncu histórie maarového jazera obsah organickej hmoty usadenej v jazere klesal a alginit postupne prechádzal do ílu s hojným zastúpením kaolinitu. Po zapĺnení maarovej depresie sedimentmi jazero zaniklo. Na západnom okraji pincinského maaru, pravdepodobne v dôsledku splachu zvetrávaním rozloženého vulkanického materiálu z tufového valu v bezprostrednej blízkosti a zlého miešania sa jazernej vody, sa voda obohatila o SiO_2, a tak na okraji jazera žili predovšetkým Diatomaceae. Z toho dôvodu sú sedimenty na západnom okraji maaru diatomitické íly a nie alginit.

Peľ nájdený v alginite z pincinského maaru svedčí o tom, že okolie maaru bolo zarastené ihličnatým lesom s malým podielom listnáčov. Na lesných čistinách rástli byliny z čeľade *Graminae* a okraj jazera zarastal vodnými bylinami z čeľade *Nympheaceae* a *Sparganiceae* (obr. 13).

Možnosti využitia alginitu z Pincinej

Analogicky podľa situácie v Maďarsku možno predpokladať, že sa pincinský alginit, veľmi podobný alginitu z ložísk Pula a Gérce, bude môcť využívať najmä na tlmenie niektorých negatívnych vplyvov poľnohospodárskej a priemyselnej výroby na životné prostredie.

Využitie v poľnohospodárstve

Alginit ako fosílna biomasa sa v poľnohospodárstve môže využívať na celkové zlepšenie kvality pôdy a zvýšenie výnosov, skvalitnenie štruktúry pôdy, zlepšenie režimu vody, živín a mikroorganizmov v pôde, regeneráciu obsahu humusu v pôde, zvýšenie obsahu koloidov v pôde a ako prostriedok proti okysličovaniu pôdy.

Alginit obsahuje relatívne vyššie množstvo P, K a pestrú paletu mikroprvkov. Je prirodzenou surovinou, ktorá svoje vlastnosti nezískala chemickou úpravou. Nemá fytoto-

xicky účinok. Nahradenie umelych hnojív alginitom významne znižuje nebezpečenstvo znečistenia životného prostredia.

Maďarský alginit úmerne zvyšuje úrodnosť pôdy. Pri aplikácii 40 t na 1 ha ľahkej pôdy stúpa jej úrodnosť, napr. slnečnice o 11,6 %, paradajok o 17,5 % a lahôdkovej kukurice o 34 %. Pri zvýšení dávky alginitu na 80 t/ha stúpne výnos kukurice až o 63 % (Solti in Russell, 1990). Alginit pôsobí dlhšie ako organické hnojivá. Ľahká pôda ošetrená alginitom dávala ešte aj v 3. roku po aplikácii o 10 % vyššiu úrodu ako neošetrená.

Alginit zlepšuje kvalitu plodín, napr. podporuje tvorbu sušiny. Je vhodný ako fertilizér pri intenzívnom pestovaní zeleniny (skleníky a fóliovníky) a okrasných rastlín. Na ovocné, ale aj okrasné a lesné dreviny pôsobí ako dobrý štartér. Ak sa aplikuje pri výsadbe drevín (do sadbových jám), zväčšuje ročný prírastok o 6 - 13 %, objem kmeňa o 10 - 20 % a výrazne znižuje počet neujatých sadeníc.

Alginit ako suspenzný postrek v ovocinárstve zvyšuje obsah niektorých biogénnych prvkov, spevňuje dužinu plodov, predlžuje čas skladovania a zlepšuje chuťové vlastnosti ovocia.

Alginit v komposte skracuje čas rozkladu jeho zložiek, znižuje prítomnosť strepotokov a zvyšuje obsah živín.

Kým väčšina umelých hnojív a prírodnych látok aplikovaných ako fertilizér odstraňuje jednu negatívnu vlastnosť ošetrovanej pôdy, alginit účinkuje komplexne, a preto ho možno použiť ako prímes do iných prirodzených surovín používaných na zlepšenie štruktúry pôdy (zeolit, perlit, bentonit, dolomit a rašelina; Solti, 1987, in Russell, 1990).

Vysoká schopnosť viazať katióny, vysoká sorpčná kapacita, veľká kapacita výmeny iónov, resp. vysoký merný povrch sú typické vlastnosti alginitu, ktoré ho predurčujú na ďalšie úpravy poľnohospodárskej pôdy. Alginit sa hodí na ošetrovanie ľahkej piesčitej pôdy a devastovanej pôde vracia vhodnú štruktúru. Pridaním 10 % alginitu s K_{A130} do piesku (K_{A36}) možno získať úrodnú pôdu.

1 g maďarského alginitu je schopný zachytiť 8 - 10 g amoniaku, čo pozitívne vplýva na režim živín v pôde, schopnosť zadržiavať v pôde živiny a nedovoliť ich vyplavenie a odstraňuje zápach amoniaku pochádzajúceho z rozpadu organickej hmoty.

Pri ošetrovaní pôdy sorpčné vlastnosti alginitu pozitívne vplývajú na životné prostredie. Alginit zadržiava v pôde živiny, dusičnany, P, K, zabraňuje ich vyplavovaniu do podzemných vôd a splachovaniu do povrchových tokov. Okrem toho reguluje a optimalizuje prísun živín z pôdy do pestovaných kultúr, čím napomáha ich rast a vývoj počas vegetačného obdobia. Sorpčné vlastnosti alginitu priaznivo ovplyvňujú hospodárenie pôdy s vodou. Alginit zadržiava vodu v pôde a zabraňuje jej vysýchaniu. Rastliny ľahšie prekonávajú sucho a nevyžadujú mimoriadne zavlažovanie, čo sa potvrdilo na skúšobných poliach v Maďarsku v abnormálne suchom lete roku 1983.

Vysokú absorpčnú schopnosť alginitu možno zužitkovať pri zvyšovaní hygieny a znižovaní úhynu zvierat v ustajňovacích priestoroch. Alginit absorbuje amoniak a odstraňuje nežiaduci pach. Pri aplikácii jemne mletého alginitu na podstielku v ovčiarňach v množstve 100 - 250 g/m^2 raz v týždni poklesla koncentrácia amoniaku vo vzduchu pod prípustnú normu, a to už v 3., resp. 5. týždni aplikácie.

Maďarský alginit vďaka vysokému obsahu $CaCO_3$ zlepšuje kyslú pôdu, ale pincinský nie, lebo má nízky obsah $CaCO_3$.

Alginit je prírodná surovina bez akýchkoľvek priemyselných agrochemických prípravkov a nemá nijaké fytotoxické účinky. Je to ekologicky neškodný fertilizér, resp. pôdny aktivátor. Na rozdiel od všeobecne známych škodlivých účinkov mnohých umelých hnojív alginit zodpovedá najprísnejším predpisom o ochrane životného prostredia, ba napomáha jeho ochranu, najmä zabraňuje vyplavovaniu živín z pôdy, a tým aj znečisťovaniu podzemných a povrchových vôd.

Využitie v priemysle

Napriek tomu, že sa v Maďarsku robili pokusy s alginitom ako palivom, resp. na získavanie ropných destilátov, podľa našej mienky by takéto využívanie alginitu z Pincinej nebolo efektívne. Napokon ani maďarský alginit na takéto účely neslúži.

Z veľmi kvalitného alginitu z Puly (stredná časť alginitovej polohy) možno jednoducho a lacno získavať kerogén, a z tohto riasového koncentrátu s čistotou až 97 % kyslou oxidáciou pripraviť hodnotné bikarbonové kyseliny.

Alginit možno v silikátovom priemysle využiť na výrobu:

- tepelného a zvukovoizolačného materiálu, a to alebo priamo z alginitu, alebo ako prímes do iných surovín,
- cementu vysokej kvality pridávaním 40 % vápencovej drviny,
- sklenej keramiky pre chemický priemysel (z alginitu vyrobená sklokeramika má malý koeficient tepelnej rozťažlivosti a vysokú chemickú odolnosť),
- ľahčenej keramiky z alginitu v zmesi s ílom a so spevňovacou prísadou (vydrží teplotu do 1000 °C),
- tesniacej keramiky (v Maďarsku ju vyrobili v laboratórnych podmienkach), ktorá má podobné vlastnosti ako šamotové výrobky,
- obaľovacieho skla hnedej farby so zodpovedajúcimi technickými vlastnosťami,
- napeneného skla (alginit sa taví s prísadou piesku, kysličníka Cr a Na sulfátu, získané sklo sa pomelie a spení) na rôznorodé využitie,
- leštiacich nástrojov (alginit slúži na výrobu abrazívneho cementu s použitím zrniek korundu),
- sklených guličiek, vyrábajú sa zo zmesi alginit - piesok - sóda a podľa potreby Na sulfátu; zmes sa homogenizuje a taví, veľkosť guličiek a ich chemické a fyzikálne vlastnosti boli vhodné pre poľnohospodárstvo a zlievárenstvo na prípravu mikroforiem),
- pomaly rozpustného umelého hnojiva (z alginitu a humusových tukov sa pripravujú sklené guličky, ktorých čas rozpustnosti možno stimulovať).

Alginit z Pincinej má vysokú sorpčnú schopnosť. Predbežné skúšky ukázali, že veľmi dobre sorbuje vodu, ale aj Pb. Dal by sa využiť napr. na čistenie odpadovej priemyselnej vody s obsahom Pb 5 $mg.l^{-1}$ s účinnosťou sorpcie nad 98 %. Je veľmi pravdepodobné, že všestrannejšie odskúšanie sorpčných vlastností alginitu preukáže možnosti jeho využitia v priemysle, pri spracúvaní ropy a v čističkách odpadovej vody.

Využitie vo farmácii

Alginit z Pincinej má obdobné vlastnosti ako maďarský alginit, a preto ho bude možno využiť vo farmaceutickom priemysle. Alginit z maďarských ložísk sa odskúšal klinicky a hodí sa na prípravu zábalov pri liečbe reumatických ochorení kĺbov a liečbu bercových vredov (ulcus cruris).

Podľa vyjadrenia Výskumného ústavu liečiv v Modre by sa dal použiť na získanie farmaceutickej suroviny ichtamol (z alginitu sa destiláciou získa decht a sulfonáciou dechtu ichtamol).

Ichtamol z iných surovín ako z alginitu sa používa v slovenskom a českom priemysle na výrobu farmaceutických prípravkov, a to v Slovenskej republike: ICHTOXYL, PITYOL, SALOXYL, UNGENTUM CAMPHORATO-ICHTAMOLI, PITYOL, SALOXYL UNGENTUM ICHTAMOLI s obsahom 10 až 50 % ichtamolu) a MASTISAN, v Českej republike ICHTOXYL a UNGENTUM ICHTAMOLI (obsah ichtamolu 10 až 50 %).

Záver

Alginit z maaru pri Pincinej (SV od Lučenca) vznikol v súvislosti s aktivitou bazaltového vulkanizmu, ktorého produkty tvoria podrečiansku bazaltovú formáciu, v ponte, t. j. pred 6 - 6,5 Ma. Ide o fosílnu biomasu s vysokým obsahom organickej hmoty, resp. humusu, pochádzajúcu prevažne zo žltozelených rias druhu *Botryococcus braunii* Kütz. Ílová hmota alginitu je produktom zvetrávania vulkanického materiálu budujúceho val okolo maarového jazera, do ktorého sa zvetraný materiál splachoval. Materské bazaltové horniny bohaté na minerálne živiny obohatili alginit o makronutritívne (s výnimkou N) a mikronutritívne prvky. Okrem nich obsahuje aj pestrú paletu stopových prvkov. Obsah toxických prvkov v rozpustnom, teda rastlinám dostupnom stave, neprekračuje limit toxicity v poľnohospodárskej pôde. Vďaka obsahu smektitu, ale aj hojnej organickej hmoty má alginit vysokú schopnosť absorbovať vodu, sorbovať ťažké kovy (Pb^{2+}) a brániť vyplavovaniu minerálnych živín z poľnohospodárskej pôdy.

Najefektívnejšie sa dá alginit využiť v poľnohospodárstve ako prírodný fertilizér alebo pôdny aktivátor. Nemá nijaké fytotoxické účinky a jeho aplikácia nezaťažuje prírodný ekosystém, ale naopak pomáha ho chrániť. Alginit možno využiť aj ako sorbent vo farmácii, napr. na výrobu farmaceutického polotovaru ichtamol. Ale tieto možnosti využitia vyžadujú ďalšie technologické a pri výrobe ichtamolu aj klinické skúšky.

Literatúra

Balogh, K. Mihaliková, A. & Vass, D., 1981: Radiometric dating of basalts in Southern and Central Slovakia. *Západ. Karpaty, Sér. Geol., 7, 113 - 126.*

Baranyai, F., Fekete, A. & Kovács, I., 1987: A Magyarozszági talajtápanyag - vizsgálatok eredményei. *Mezógazdasági Kiadó, Budapest, 138 - 185.*

Borkovcová, I. et al., 1986: Fyzikálno-chemické metódy stanovení organických sloučenin v přírodninách. *Metodické příručky ÚÚG, 3, 114.*

Espitalié, J., Laporte, J. L., Madec-M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. & Boutefeu, A., 1977: Métode rapide de caractérization des roches méres, de leur potential pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. France. Pétr., 32, 1, 23 - 43.*

Fusán, O., Ibrmajer, J. & Plančár, J., 1979: Neotectonic Bloks of the West Carpathians - Geodynamic Investigation in Czechoslovakia. *Final report. Veda, SAV, Bratislava, 187 - 192.*

Hroncová, Z. & Sýkora J., 1983: Točnica-Podrečany predbežný prieskum žiaruvzdorných a keramických ílov, stav k 27.10.1983. *Manuskript - Geofond Bratislava.*

Chromec, M. & Minko, J., 1962: Ipeľská dolina, keramické a žiaruvzdorné suroviny. Predbežný prieskum. *Manuskript - Geofond Bratislava.*

Klubert, J., Juriš, F., Sýkora, J., Šuchová, M. & Laffers, F., 1986: Rimavská a Lučenská kotlina - hnedé uhlie. *Manuskript - Geofond Bratislava.*

Kolektív autorov, 1980: Komplexná metodika výživy rastlín. *UVTIZ Praha, príl. 13, 272 - 278.*

Kuthan, M., Biely, A., Böhm, V., Čechovič, V., Fusán, O., Hovorka, D., Mazúr, E. & Regásek, F., 1963: Vysvetlivky k prehľadnej geologickej mape ČSSR 1:200 000 M-34-XXXII, Zvolen. *Manuskript - Geofond Bratislava.*

Maheľ, M., 1954: Príspevok k poznaniu poltárskej formácie. *Geol. Práce, Zpr., 1, 89 - 91.*

Milička, J., Vass, D., Konečný, V., Elečko, M., Šucha, V., Kozáč, J. & Horák, J., 1994: Geológia, organická geochémia a technologické zhodnotenie alginitu (Pinciná), diatomitu a diatomitických ílov (Jelšovec). *Manuskript - GÚDŠ Bratislava.*

Pevzner, M. A., 1987: The Pontian of the Eastern Paratethys its duration and position in the magnetochronological scale. *Ann. Inst. geol. publ. hung. Budapest, 196 - 171.*

Planderová, E., 1986: Biostratigrafické zhodnotenie sedimentov poltárskeho súvrstvia. *Geol. Práce, Spr., 84, 113 - 118.*

Pristaš, J. et al., 1983: Vysvetlivky ku geologickým mapám 1:25 000, list 36443 Poltár/3 a západnej časti listu 36444 Poltár/4. *Manuskript - Geofond Bratislava.*

Pristaš, J., et al., 1984: Vysvetlivky ku geologickej mape 1:25 000 list 46221 Fiľakovo/1. *Manuskript - Geofond, Bratislava.*

Plesková, K. & Kiraly, M., 1995: Overenie účinosti prírodného hnojiva alginit. *Manuskript - Geocomplex Bratislava.*

Puchnerová, M., et al., 1994: Geofyzikálny prieskum roponosných bridlíc na Slovensku. (Priebežná správa.) *Manuskript - Geocomplex Bratislava.*

Ravas, C., Solti, G. & Tóth, C., 1994: Report presenting the results of the research work carried out in the area of the maar craters at Pinciná in the year 1994. *Manuskript - Geocomplex Bratislava.*

Russell, P. L., 1990: Oil Shales of the World, Their Origin, Occurrence and Exploitation. *Pergamon Press, Oxford, Toronto, 412 - 450.*

Semenenko, V. N., 1979: Correlation of Mio-Pliocene of the Eastern Paratethys and Tethys. *Ann. géol. Pays hellén. Tome hors série fasc. III. VIIth Internat. Congress on Mediter. Neogene, Athens, 1101 - 1107.*

Sitár, V., Kvaček, Z. & Bůžek, C., 1989: New Late Neogene floras of Southern Slovakia (Pincina and Hajnačka). *Západ. Karpaty, Sér. Paleontológia, 13, 43 - 59.*

Snopková, P., 1994: Palynologické vyhodnotenie alginitu vo vrtoch VPA-1, 2, 3 lokalita Pinciná, Lučenská kotlina. *Manuskript - archív GÚDŠ, Bratislava.*

Solti, G., 1987: Az Alginit. *Magy. áll. földt. Intéz., Budapest, 1 - 40.*

Svoboda, J. V. & Beneš, K., 1955: Petrografie uhlí. *ČSAV, sekce geologicko-geografická, 261.*

Sztanó, O., 1994: The tide-influenced Pétervásara sandstone, Early Miocene, Northern Hungary: sedimentology, paleogeography and basin development. *Geologica ultraiectine Mededelingen van de Faculteit Aardwetenschappen Universiteit Utrecht, 120, 1 - 155.*

Valla, M., Kozák, J. & Drbal, J., 1980: Cvičení z půdoznalectví II. *SPN, Praha, 1 - 280.*

Vass, D., 1989: Alpine Molase basins as a mirror of genesis and development of block structure in the West Carpathians. *Z. geol. Wiss. 17, 9, 879 - 885.*

Vass, D., 1994: Nerastné suroviny v maaroch podrečianskej bazaltovej formácie. (Habilitačná práca.) *Manuskript - archív Fakulty BERG TU Košice.*

Vass, D., 1995: Odraz globálnych zmien morskej hladiny na severnom okraji maďarského paleogénu, vo fiľakovskej a v novohradskej panve (už. Slovensko). *Mineralia Slov., 27, 193 - 206.*

Vass, D., Jurkovičová, H., Pristaš, J., Lexa, J. & Konečný, V., 1981: Vysvetlivky ku geologickým mapám 1:25 000, listy 46222, 46224 Fiľakovo/2, 4; Šalgótarján/2. *Manuskript - Geofond Bratislava.*

Vass, D., Dovina, V., Chochol, M., Jurkovičová, H., Klinec, A., Konečný, V., Lexa, J., Lukáčik, E., Pristaš, J., Šucha, P., Vozárová, A. & Vozár, J., 1982: Vysvetlivky ku geologickej mape 1:25 000, list 36442. *Manuskript - Geofond, Bratislava.*

Vass, D., Jurkovičová, H., Pristaš, J., Konečný, V., Lexa J., Škvarka, L., Šucha, P., Kullmanová, A., Kantorová, V., Lehotajová, R., Danillová, J. & Marková, M., 1983: Vysvetlivky ku geologickým mapám 1:25 000, listy 46223 Fiľakovo/3 a Šalgótarján/1. *Manuskript - Geofond Bratislava.*

Vass, D., Elečko, M., Pristaš, J., Konečný, V., Škvarka, L., Šucha, P., Krippel, M., Kantorová, V., Kučerová, V., Planderová, E., Jurkovičová, H., Ondrejičková, A. & Lehotajová, R., 1985: Vysvetlivky ku geologickej mape list 46214 Lučenec/4. *Manuskript - Geofond Bratislava.*

Vass, D. & Kraus, I., 1985: Dvojaký vek bazaltov na južnom Slovensku a ich vzťah k poltárskemu súvrstviu. *Mineralia Slov., 17, 5, 435 - 440.*

Vass, D., Elečko, M. & Pristaš, J., 1986: Klenba Cerovej vrchoviny - mladá štruktúra na južnom Slovensku. *Geol. Práce, Spr., 84, 135 - 140.*

Vass, D., Elečko, M., Pristaš, J., Konečný, V., Chochol, M., Šucha, P., Krippel, M., Kantorová, V., Lehotajová, R., Planderová, E., Ondrejičková, A., Jurkovičová, H., Kullmanová, A., Vozárová, A. & Báldi Tamásne, M., 1986: Vysvetlivky ku geologickej mape, list 46212 Lučenec/2. *Manuskript - Geofond, Bratislava.*

Vass, D., Began, A., Kahan Š., Köhler, E., Krystek, I., Lexa, J. & Repčok, J., 1988: Regionálne geologické členenie Západných Karpát a sev. výbežkov Panónskej panvy na území ČSSR. *GÚDŠ Bratislava, Geofond Bratislava. Vojenský kartografický ústav Harmanec.*

Vass, D., Elečko, M., Pristaš, J., Lexa, J., Hanzel, V., Modlitba, J., Jánová, V., Bodnár, J., Husák, L., Fillo, M., Májovský, J. & Linkeš, V., 1989: Geológia Rimavskej kotliny. *GÚDŠ Bratislava, 7 - 149.*

Vass, D., Bezák, V., Elečko, M., Konečný, V., Lexa, J., Pristaš, J., Straka, P. & Vozár, J., 1992: Geologická mapa Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny. *GÚDŠ Bratislava.*

Vass, D., Elečko, M., Bezák, V., Bodnár, J., Pristaš, J., Konečný, V., Lexa, J., Molák, B., Straka, P., Stankovič, J., Stolár, M., Škvarka, L., Vozár, J. & Vozárová, A., 1992: Vysvetlivky ku geologickej mape Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny 1:50 000. *GÚDŠ Bratislava, 1 - 196.*

Vass, D., Elečko, M., Vozár, J. & Bodnár, J., 1993: Predterciérne podložie Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny. Vysvetlivky ku geologicko-tektonickej mape. *Manuskript - GÚDŠ Bratislava.*

Vass, D., Elečko, M., Horská, A., Petrík, F., Barkáč, Z., Mello, J., Vozárová, A., Radócz, Gy. & Dubéci, B., 1994: Základné rysy geológie Turnianskej depresie. *Geol. Práce, Spr., 99, 7 - 22.*

Vass, D., Elečko, M., Konečný, V., Lanc, J., Kubeš, P., Zakovič, M., Šucha, V., Frankovská, J., Kozač, J., Žáková, E. & Hojstričová, V., 1995: Zhodnotenie alginitu z ložiska Pinciná - II. časť: Zhodnotenie vrtu VPA-7, sorpčné vlastnosti alginitu, petrografia sprievodných vulkanických hornín, hydrogeológia a technologické zhodnotenie sprievodných surovín. *Manuskript - GÚDŠ Bratislava.*

Vass, D., Elečko, M., Konečný, V., Krippel, M., Lexa, J., Pristaš, J., Vozár, J., Zakovič, M., Bodnár, J., Husák, L., Fillo, M., Lacika, J. & Linkeš, V. (in lit.): Geologická stavba Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny. *Geol. služba SR, Bratislava.*

Zlocha, J., 1989: Výskyt horľavých a olejonosných hornín pri Drienovci. *Geol. Průzk., 31, 7, 19 - 201.*

Alginite - a new resource of the Slovak industrial minerals potential

The alginite is a rock rich in algal organic matter. An alginite deposit has been found in the southern Slovakia, near the Pinciná village, some 8 km NE of Lučenec. The deposit is located in the Lučenec Basin, filled mainly with the Upper Oligocene (Kiscelian) and Oligocene-Lower Miocene sediments (Egerian), which deposited on the basement folded during pre-Tertiary times. In the surroundings of Pinciná the Tertiary rocks are underlain by Carboniferous low-grade metamorphic rocks of the Gemericum Unit (Vass et al., in lit.). The alginite sedimented in a maar lake, which formed during the Upper Miocene basalt volcanic activity (Pontian). Its products and volcanic forms are included in the Podrečany basalt Formation (Fig. 1) of the same age as the river-lake sediments of the Poltár Fm.

The maar near Pinciná measures 760 x 930 m. It is underlain by the sediments of Lučenec Fm. (Egerian) and partly by the sediments of Poltár Fm. (Fig. 3). The maar structure can be divided into 1. the tuff wall, composed mainly of lapilli tuffs (Figs. 4 and 5), 2. the transitional zone - alternating tuffs with clays and 3. the internal zone, composed mainly of alginite, overlain by lapilli tuffs and diatreme filling (Fig.1). In moist state the alginite is a dark-coloured, occassionally grey, non lithified clayey rock. It is, in general, laminated and only rarely massive. The laminated variety is composed of alternating light and dark 0.5 - 2 mm thick laminae, which reflect seasonal variations during the course of its deposition (Photo II/1). Plant debris, leaves prints, fish bones and rare fine ripple marks (Photo II/2) have been observed on the individual layer planes. The alginite is locally disturbed by small slide structures. Secondary gypsum is also present. The thickness of alginite in the maar's centre reaches some 45 m, but decreases towards its margins.

Table 1 lists analyses, samples and laboratories, in which the material was tested. The quantitative features of organic matter in the alginite are as follows: average TOC (total organic carbon) content is around 8 - 9 % (Tab. 2 and 3), distribution of organic carbon is non-uniform (Fig. 4), humus content, calculated by multiplying the TOC content with the Welte coefficient of 1.724 (Walla et al., 1980) gave values ranging from 15 to 15.5 % (Tables 2, 3, Fig. 7).

The results of Rock-Eval analyses are listed in Tables 2 and 3. The relation between hydrogen index HI and T_{max} indicates that there predominates kerogen of 2nd type (Fig. 8), i.e. of algal origin. The results of elemental analysis of organic matter and of the bitumen content are listed in Tab. 4. The microscopic study of alginite has proven the predominance of organic relicts of yellow-green algae of the genus *Botriococcus braunii* Künz. (Photo III/1, 2; IV/1, 2).

Table 5 is a review of physico-mechanical properties of alginite. It has a high natural moisture, plastic consistency, relatively low density and high porosity. High water absorption capacity is another extraordinary attribute of alginite (Tab. 6).

As regards chemical composition and physical-chemical properties of alginite from Pinciná, it has week-acid to neutral reaction (Tab. 7), low content of $CaCO_3$ is, which ranks it among the non-calcareous rocks. The other chemical features of its inorganic component are listed in Tables 8 to 10. A linear relation exists between the annealing loss and the TOC content (Fig. 9). Of the nutritive elements accessible to plants a

low content of nitrogen should be mentioned (Tab. 11). The increased mean content of nitrogen in alginite from the drill hole VPA-7 (Table 12) is probably a result of contamination of the upper alginite strata by artificial fertilizers. The contents of phosphorus, potassium, calcium and magnesium are higher then optimum contents of these elements in the agricultural soil (Tab. 11 - 13).

The content of micronutritive elements is shown in Tables 11 and 12. A remarkable feature is that the content of elements Zn, Mo and Cu, which are toxic in excessive amount, is below toxicity limit. Similarly, the concentrations of valid toxic trace elements, namely the heavy metals (Tab. 14, 15 and 24) are also below toxicity limit. The sulphur content and the content of soluble SO_4 are listed in Tables 10 and 16. Application of alginite in the agriculture should neither contaminate the soil with heavy metals nor should it increase its acidity. The salt content is also low (Tab. 17), therefore, there is no danger to increase the salt content in soil.

Clay is the main and important component of alginite. The ratio of clay fraction varies from 11 to 79 % (Tab. 18 and 19). Of the clay minerals there prevail illite and kaolin, while smectite is present in subordinate amounts (Tables 20 and 21). The bulk surface of alginite proves its high sorption ability ranging from 313 to 654 m^2/g (Tab. 22). A direct relation exists between the bulk surface and the smectite content, as well as between the content of organic matter and the water absorption capacity (Figs. 10 - 12).

Examination of sorption ability have shown that alginite fixes lead from contaminated water (Tab. 23). On the other hand, the sorption of cadmium was less effective (Tab. 24).

Table 25 shows an attempt to compare the main qualitative characteristics of alginite from Pinciná with the alginites from Hungarian deposits of Gérce and Pula. The results have shown the differences in several characteristics, the Pinciná alginite has a better water absorption capacity and lower salt content, while the Hungarian ones have more favourable $CaCO_3$ and K_2O contents.

Hungarian experience has shown that the most effective use of alginite is in agriculture (Solti in Russel, 1990). It is suitable to meliorate unconsolidated, structurless, humus and nutrients deficient, sandy soils, prone to deflation.

Solti (in Russell, 1990) reported that sandy soils treated with alginite in amouts of 40 tons/hectare (44 st/2,471 acre) increased their crops during the first year as follows: sanflower by 34%, tomato by 17.5%, and corn by 11.6%.

Because of its water retaining capacity the crops on soils treated with alginite do not suffer from drought and remain green and fresh.

Alginite is a good starter in planting fruit and forest trees. Alginite reduces number of tree deaths and causes a surphus growth, both in height and trunk perimeter.

Owing to its high adsorption, cation-binding and ion-exchange capacity the alginite is capable of trapping 8-10 grams (0,28-0,35 oz.) of ammonia per kilogram (2,205 lb.). This feature has a positive affect upon the soil nutrient regimen and helps to retain them in the soil. Alginite eliminates the ammonia odour, a result of organic matter decay (this improves the hygiene in the livestock feedlots).

In conclusion it should be stated that since the alginite is a natural material, free of artificial chemical additives, it has (in contrast to chemical fertilizers) no phytotoxic effect. It can be used to fertilize poor sandy soils, to protect crops against drought, to trapp ammonia and other nutrients in soil, or to serve as a deodorant in farmers stables, pigeties and sheepfolds. Alginite reduces transfer of nitrogen, phosphorus and potassium from the soil into the ground and surface waters. Furthermore, it is friendly to the environment, which is appreciable especially in the areas of heavy agricultural activities.

Mineralia Slovaca, 29 (1997), 39 - 49

Signs of the Laramian resedimentation and submarine volcanic activity near Zázrivá - Grúne (Orava part of the Pieniny Klippen Belt)

ROMAN AUBRECHT

Department of Geology and Paleontology, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

(Received June 26, 1996; accepted in revised form November 11, 1996)

Abstract

Breccious layers within the greenish Gbelany Marls, grade-bedded turbidites and occurrence of mixed sedimentary- volcanic rocks presumably of Maastrichtian age were found at Zázrivá village (local part Grúne) in the Orava section of the Pieniny Klippen Belt. They represent the third known locality of Laramian resediments in the Orava region; the occurrence of volcanics is unique in this region.

Key words: Upper Cretaceous, Pieniny Klippen Belt, Laramian phase, tectonic resedimentation, submarine volcanism

Introduction

Since the beginning of investigations in the Pieniny Klippen Belt, a multiphase compressional tectonic deformation has been distinguished in its territory. The number of tectonic phases was not clear for a long time. Andrusov (1938) summarized about 5 phases responsible for deformation of the Pieniny Klippen Belt but only 2 of them are recently generally accepted. The first one (Laramian) took place during Late Cretaceous to Paleocene. The transpressional collision between the block of Central Western Carpathians and the ribbon of the Pieninic continental crust resulted in the nappe thrusting and stacking of the Pieninic units together with other units recently forming the Pieniny Klippen Belt. This nappe structure was later destroyed by the second tectonic phase during Early Miocene. It took place as a large sinistral strike-slip movement along the deep-seated peri-Pieninic lineament as a result of the oblique collision between the block of already amalgamated internides and the North European Platform margin. The original Laramian nappe structure was preserved only locally, namely in Pieniny near Jaworki village (dealt in detail by Jurewicz, 1994). Nicely outcropped Laramian discordance is also near Kňažia (Orava), where the steeply inclined Maastrichtian marlstones and Záskalie Breccias are overlain by subhorizontal Paleogene (Middle Lutetian) sediments (see Andrusov, 1959; Tab. LXXXIV, Fig. 2). One of the results of Laramian phase in the Pieniny Klippen Belt was sedimentation of synorogenic Jarmuta Beds (Birkenmajer, 1977, p. 137), represented by sandstones, breccias and conglomerates containing pebbles of all Pieninic units which already reflect their crustal shortening and stacking to the nappe pile. This tectonic event was most likely responsible also for sedimentation of Záskalie Breccias (Maastrichtian) described from Orava territory (Andrusov, 1959; Marschalko et al., 1979). They differ from typical Jarmuta Beds by their high content of very soft and irresistant detrital components i. e. Gbelany Marls (Campanian) which indicates a rapid resedimentation without longer reworking. In newly found occurrence of the Jarmuta Beds at Jelšava near Dolný Kubín (only about 1 km NE from the type locality Záskalie), these resediments bear signs of chaotic sedimentation related to seismic activity (synsedimentary folded marlstones overlain by undisturbed turbiditic layer). Numerous slump structures, turbiditic layers of sandstones, breccias and conglomerates occur in this locality (Jablonský and Halásová, 1994).

This paper deals with another occurrence of the Laramian synorogenic sediments, accompanied by submarine volcanism.

Geographical and geological setting of the examined locality (problems of the geological structure of the area)

The site of interest is represented by a small klippe situated NW from the centre of Zázrivá village in Orava (northern Slovakia), near the Janíkov vrch hill (1003 m) at local part Grúne. Haško and Polák (1978) in their map attributed this locality to the Kysuca Unit, being tectonically surrounded by sequences of the Magura Flysch Zone. However, since this map was published, many new data have been collected from this area, proving its more complex structure. These data deserve some following remarks.

1. At first, the surrounding flysch is not uniform and does not entirely belong to the Paleogene of Magura Zone. Situation is complicated by the fact that, in the surrounding of Zázrivá, at least four different lithostratigraphic units of flysch appearance were distinguished. The ol-

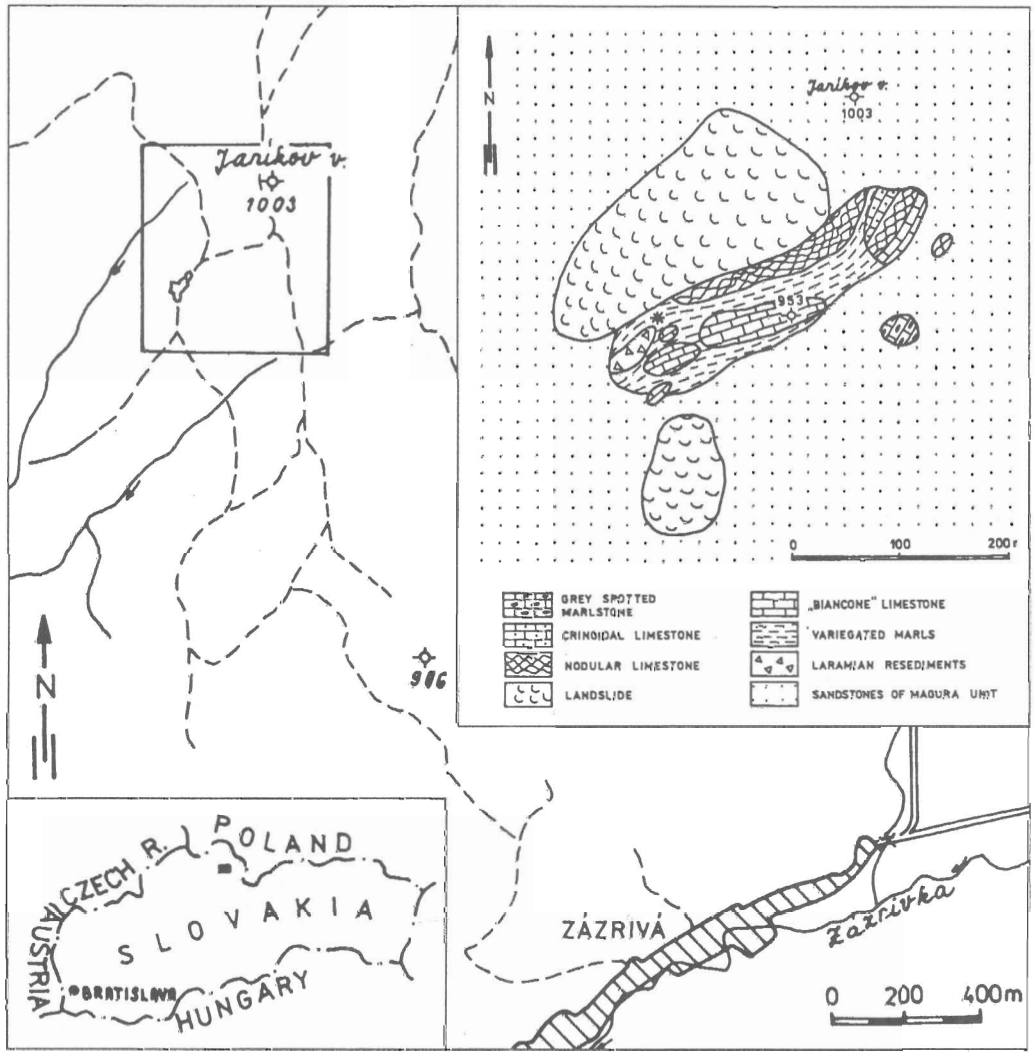


Fig. 1 Geological sketch of the examined locality and its geographical position.

dest flysch unit is the Sinemurian sequence of the Jedľovinka klippe consisting of hard, platy quartzose sandstones (almost quartzites) intercalated by thin black shales (Andrusov, 1931). The second one is the Santonian flysch, occurring mainly at Pupov vrch and at Pálenica hill (near the examined locality), attributed by Haško and Polák (1978) to the Manín Unit. The third unit belong to so called Central Carpathian Paleogene and the fourth one to the Magura Flysch zone of the Outer Carpathians. However, some outcrops of conglomerates to microconglomerates were found, containing exotic pebbles (mostly basic volcanics). They can be attributed either to the Senonian Jarmuta Beds or to the post-tectonic peri-klippen Paleogene. This way it represents a fifth flysch unit in the vicinity of Zázrivá. Nevertheless, some of the flysch units still might remain unrecognized. Two of these mentioned units, occurring in the vicinity of Janíkov vrch, were formerly erroneously attributed to the Magura Unit:

a) Some Sinemurian ammonoids were found at the beginning of the ravine about 450 m S of Janíkov vrch. Upper in the ravine, about 400 m S of Janíkov vrch, a layer of marly limestones with filamentous microfacies (typical for the Lower to Middle Jurassic) was found embedded in the siliciclastic flysch. Also some layers of grey wackestone with numerous sponge spicules (mainly rhaxa) were found. In the roadcut of an old field road about 400 m WNW of Jedľovinka hill (906 m) the siliciclastic flysch contains about 5 cm thick beds of the spotted limestones exhibiting radiolarian microfacies in thin section. All these findings suggest that at least part of the flysch in the maps attributed by Haško and Polák (1978) to the Magura Zone is actually a prolongation of the Lower Jurassic sequences of Jedľovinka klippe.

b) The exotic fine-grained conglomerates, already mentioned as the "fifth flysch unit", were found at two places. First site occurs at the cut of the field road 450 m WNW of Jedľovinka (906 m) and 150 m NE from 808 altitude point WSW of Jedľovinka, the second one at the mentio-

ned beginning of the ravine where also the Sinemurian ammonoids were found. The latter fact together with the extensive soil and grass cover complicate the research in this area and the problem of the flysch has not been fully resolved yet. Therefore in the geological sketch (Fig. 1) the surrounding flysch units are not differentiated.

2. The second problem is the attributing of examined klippe to the Kysuca Unit (Haško and Polák, 1978) since no radiolarites occur in its sequence. On the contrary, the beds of crinoidal limestones were found, allowing us to attribute the klippe to the Czorsztyn Unit, which is very rare case in the Orava part of the Pieniny Klippen belt, where only few klippen of Czorsztyn Unit are known.

The examined klippe itself is dissected, consisting of several small klippen connected by the Senonian marlstones (Fig. 1). The uppermost klippe, just beneath the overthrust Magura Unit, consists of the crinoidal limestone (Krupianka Lst.) (Tab. I, Fig. 1), red and greyish nodular and indistinctly nodular limestone (Czorsztyn Lst.) and the grey thin-bedded biancone limestone (Sobótka Lst.). Czorsztyn and Sobótka limestones occur also in the separate small klippen (see Fig. 1). South of the uppermost klippe occurs an isolated outcrop of the spotty marls of Barremian-Aptian age (Koňhora Beds). The Senonian marls are variegated, mostly with greyish and red colour. At the SW end of the klippe, the breccious and turbiditic layers were found within the Senonian strata, together with a very small outcrop of the mixed volcanic--sedimentary rocks. The latter members are the main aim of this paper. All the mentioned lithostratigraphic units are described in detail in the next chapters.

Pre-senonian rocks in the examined locality

Crinoidal limestone (Krupianka Lst.) represent pink biomicrite (packstone to grainstone) composed mostly of well-preserved crinoidal particles containing frequent twinning lamellae and syntaxial rims (mainly in the sparitic parts). Moreover, the sediment contains also echinoid spines, foraminifers *Lenticulina* sp., *Tetrataxis* sp., *Ophthalmidium* sp., nodosariid and nubeculariid foraminifers, less ostracods, thin-shelled bivalves, punctate brachiopods, rare sponge spicules, gastropods, bryozoans and tubes of serpulid worms. The lithoclasts of recrystallized oolitic limestone and wackestone with ostracods were enregistered in the crinoidal limestone. Quartzose sandy to silty admixture is also present together with rare feldspars. Also some cross-sections of ammonoids were observed macroscopically.

Nodular limestone (Czorsztyn Lst.). Three isolated occurrences of nodular limestone are scattered within the examined locality. Collected samples contain mainly filamentous (Callovian) and *Saccocoma* (Kimmeridgian) microfacies. The microfacies with *Globuligerina* foraminifers (Oxfordian) was not included in the samples for the random sampling (for the microfacial dating see Myczinski and Wierzbowski, 1994, Mišík, 1966).

Biancone limestone (Sobótka Lst.) was not treated in detail. Macroscopically it represents white to light-grey platy micritic limestone often with slightly corrugated bedding planes, sometimes resembling nodular limestones. Their age ranges from Tithonian to Lower Cretaceous.

Spotty marlstone (Koňhora Beds) contain microfacies rich in *Hedbergella infracretacea* (Glaessner) indicating Barremian-Aptian pelagic development. The marlstones contain also the nodosariid foraminifers, detritus of thin-shelled bivalves and ostracodes, rare echinoderm particles and quartzose silty admixture. The micrite consists mostly of *Nannoconus* sp.

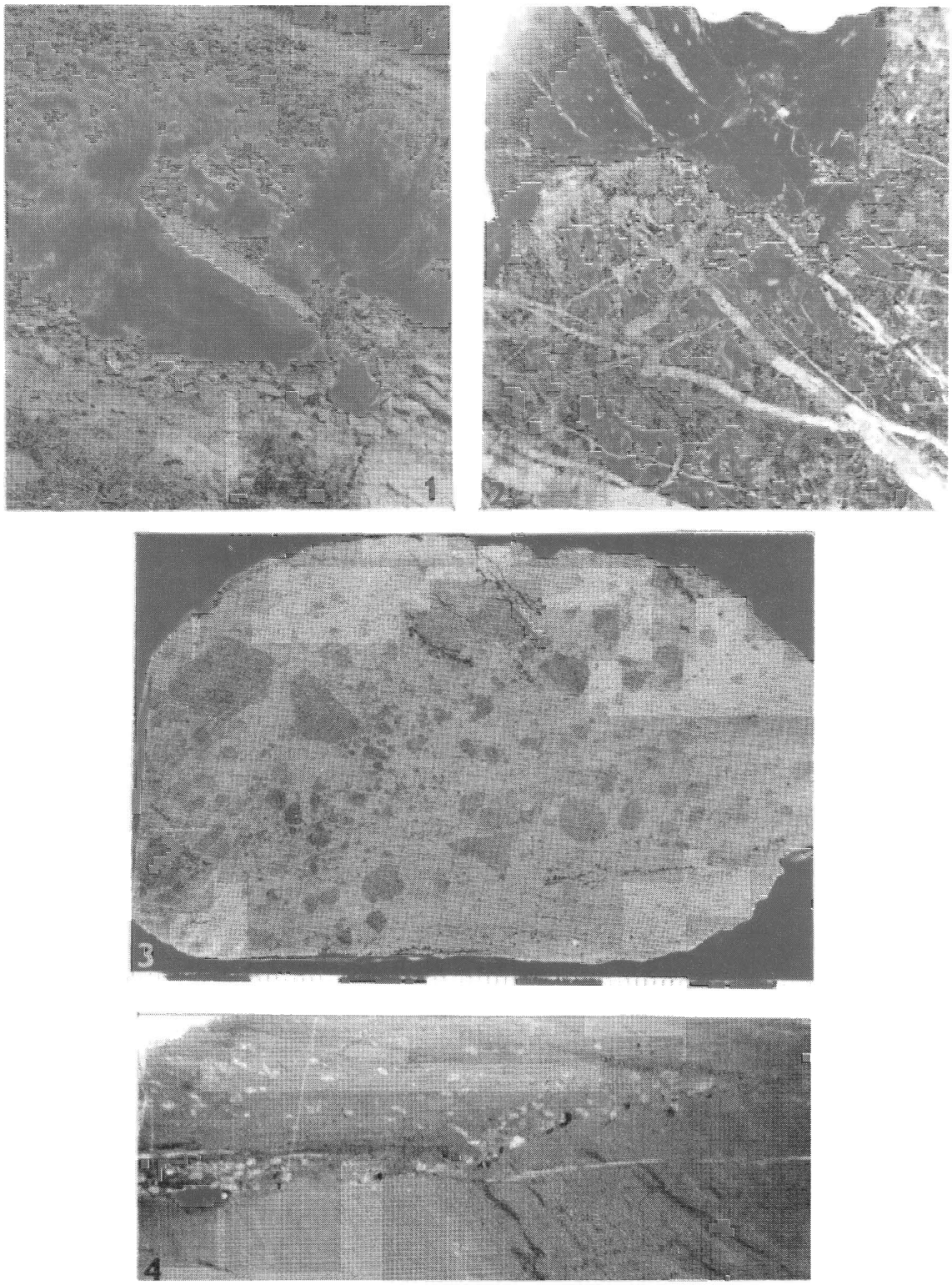
Senonian rocks in the examined locality

Undisturbed variegated marls and marlstones (Gbelany Marls, ≈Malinowa Formation, ≈Púchov Marls) connect the pre-Senonian klippen forming their soft cover. However, the contact with the klippen is not tectonic since the marlstones were found also as the filling of small depressions in the crinoidal limestone mentioned before (Tab. I, Fig. 2). Therefore, the contact is either transgressive or the klippen represent an olistostrome embedded in them. However, the marlstones in the surrounding parts of the klippen bear no signs of resedimentation which makes the latter possibility unlikely.

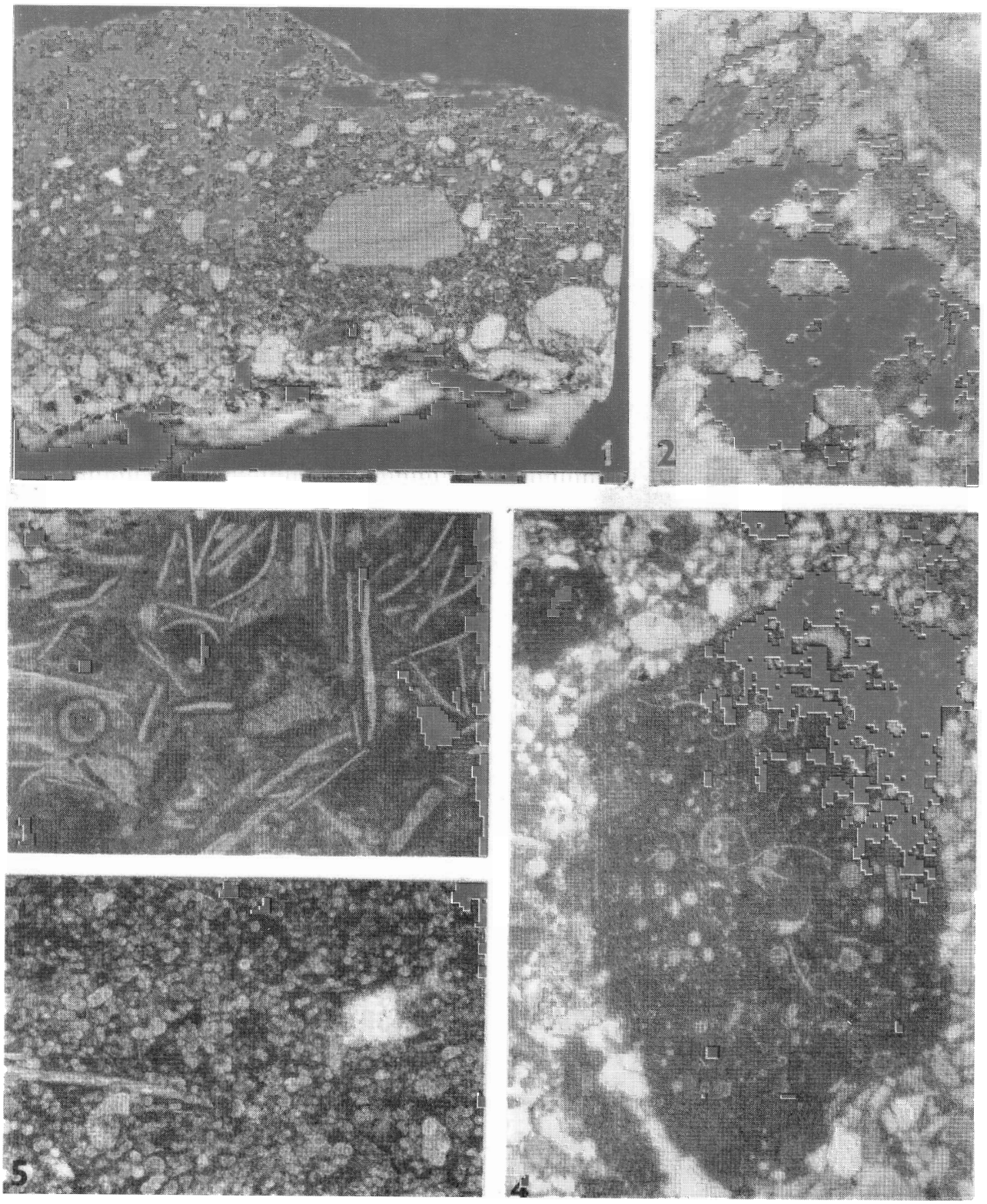
The marls and marlstones possess red to greyish colour and contain rich fauna of planktonic foraminifers. Following taxa were determined in thin section: *Marginotruncana pseudolinneiana* (Pessagno), *Globotruncana linneiana* (D'Orbigny), G. *(Rosita) fornicata* Plummer, *G. stuarti* and *Heterohelix globulosa* (Ehrenberg). The maximum time overlap of the taxa was in the Campanian which indicates also the age of the formation.

In the SW part of the examined locality (Fig. 1), in an old roadcut (largely covered without better outcrops) above the isolated settlement, a detrital sequence was found. It is composed of synsedimentary brecciated marlstones and coarse-grained turbidites apparently connected with the Laramian orogenic collisional event.

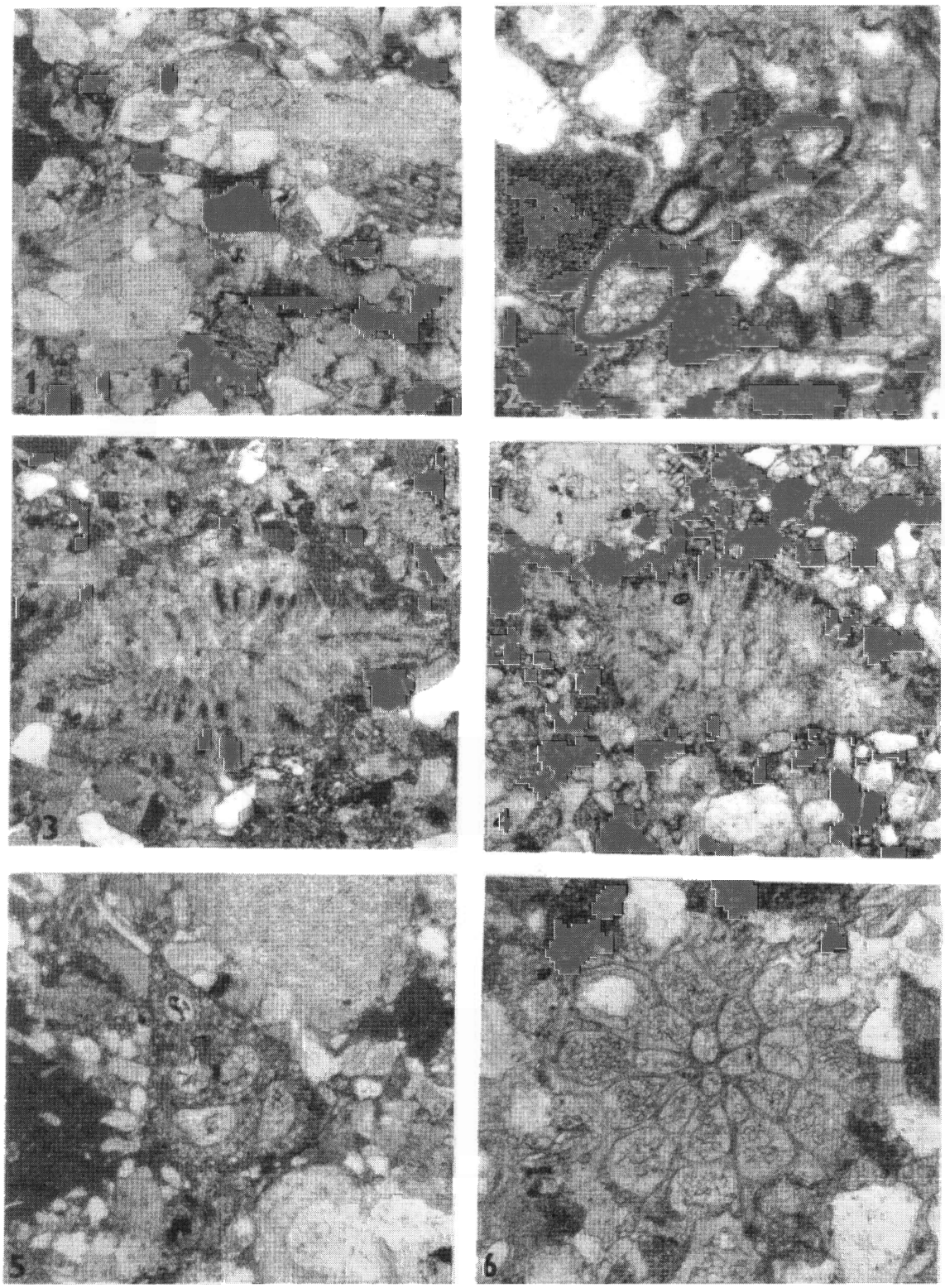
Synsedimentary brecciated marlstones (Záskalie Breccias). The intraformational breccia (Tab. I, Fig. 3) consists of the angular to subangular clasts up to 3 cm in size, embedded in the matrix of same lithology, hence the clasts are not always well distinguishable from matrix (Tab. I, Fig. 4). The best possibility of distinguishing is on the weathered surfaces or in slabs. In thin sections the clast margins are either visible forming only very thin stylolitic rim or invisible at all. It is caused by very similar colour and lithological character of both components. It suggests a very short transport of the detritus. Also the fauna of planktonic foraminifers seems to be the same in the clasts and in the matrix, indicating short time span between their sedimentation. Following foraminifers were determined in thin sections: *Marginotruncana pseudolinneiana* (Pessagno), *Globotruncana (Rosita)* cf. *fornicata* Plummer, *G. elevata* (Brotzen), *G. arca* (Cushman), *G. aff. calcarata* Cushman, *Hedbergella sp.* and *Heterohelix globulosa* (Ehrenberg). The most probable age of this assemblage is Upper Campanian. This lithotype probably



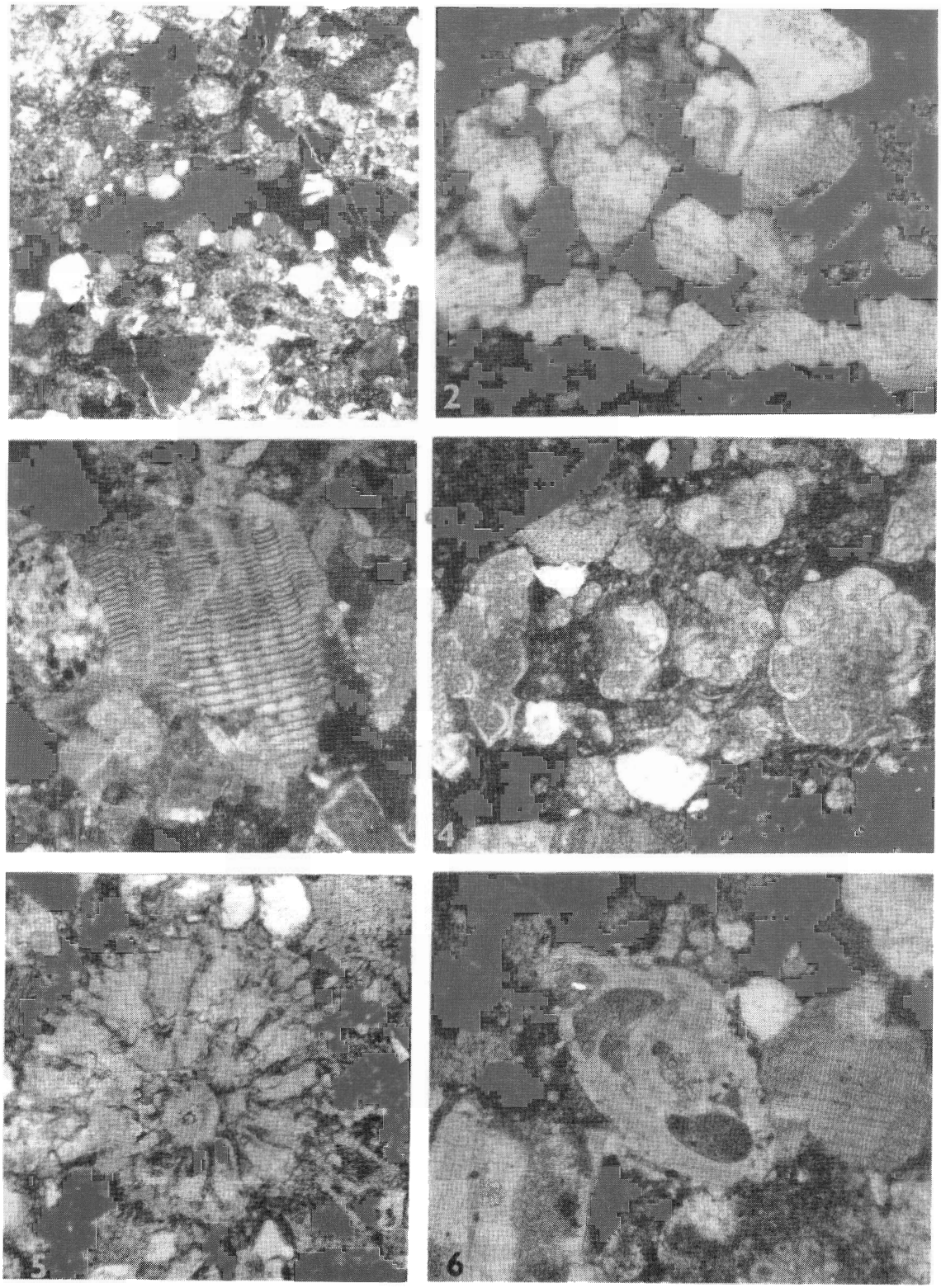
Pl. I. 1 - Oucrop of the bedded crinoidal limestone in the topmost part of the klippe near Janíkov vrch at Zázrivá. 2 - Contact between crinoidal limestone (bottom) and Senonian marlstone (dark, top). Note that only some calcite veinlets continue from the limestone to the marlstone which is caused by different physical properties of the rocks. Magn. 3.5x, thin section No. 23 496., neg. No. 90 783. (all photos except the first one were made by L. Osvald). 3 - Slab of the intraformational breccia in Senonian marlstones (Záskalie Breccia) indicating the beginning of the resedimentation event. Neg. No. 90 744. 4 - Angular contact between the marlstone clast and younger marlstone with planctonic foraminifers concentrated on the top of the clast. Magn. 3.5x, thin section No. 21 430, neg. No. 90 743.



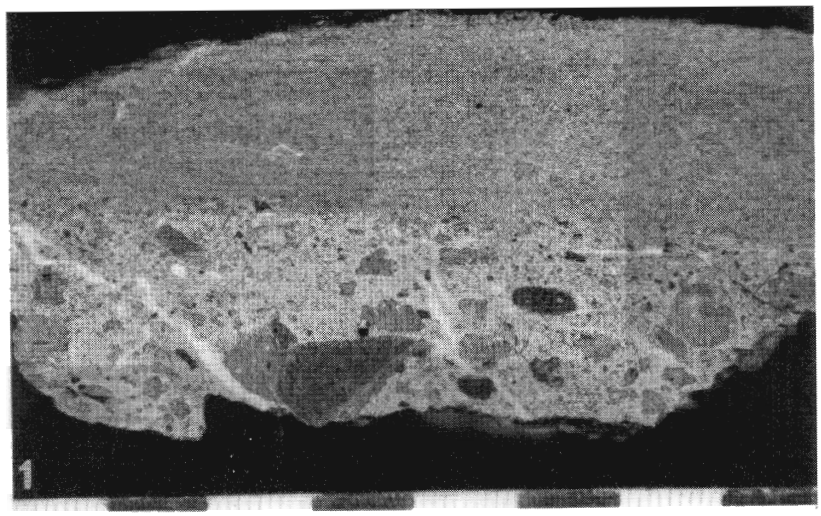
Pl. II. 1 - Slab of the polymictic grade-bedded Senonian turbidite indicating the progress of nappe stacking and erosion during Laramian folding. Neg. No. 88 889. 2 - Small clast of the Senonian Globotruncana marlstone in the polymictic turbidite. Magn. 27x, thin section No. 20 587, neg. No. 90 734. 3 - Clast with filamentous microfacies (Lower to Middle Jurassic). Magn. 45x, thin section No. 20 516, neg. No. 84 518. 4 - Limestone clast with *Calpionella alpina* Lorenz (Berriasian). Magn. 27x, thin section No. 20 515, neg. No. 90 735. 5 - Clast with *Tisinella roberti* (Gandolfi) and *Thalmanninella ticinensis* (Gandolfi) (Albian-Cenomanian). Magn. 27x, thin section No. 20 515, neg. No. 84 519.

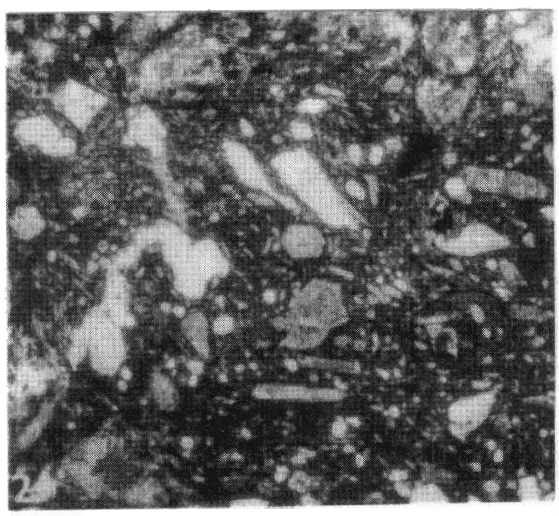


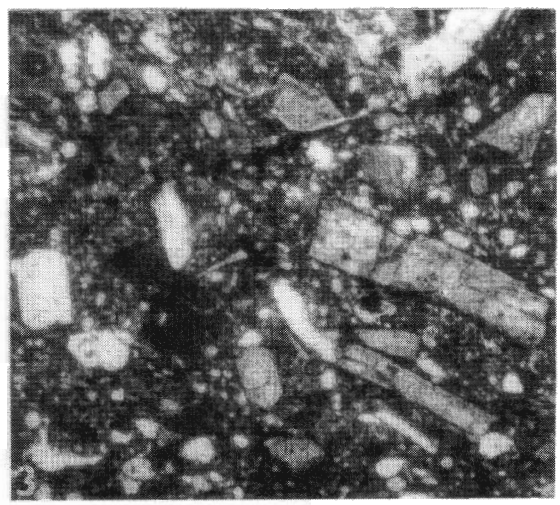
Pl. III. 1 - Large chrome-spinel grain (in the middle) in the polymictic Senonian turbidite. Magn. 45x, thin section No. 20 586, neg. No. 84 527. 2 - *Anomalina* sp. in the polymictic turbidite. Magn. 86x, thin section No. 20 510, neg. No. 84 530. 3 - *Pseudosiderolites vidali* (Douvillé) in the polymictic turbidite. Crossed polars. Magn. 45x, thin section No. 20 588, neg. No. 84 521. 4 - As in the previous picture. Plain polarized light. Magn. 45x, thin section No. 20 586, neg. No. 84 529. 5 - *Gaudryina rugosa* D'Orbigny in the polymictic turbidite. Magn. 45x, thin section No. 20 274, neg. No. 84 523. 6 - Cyclostome bryozoan zoarium - perpendicular cross-section. Magn. 86x, thin section No. 20 586, neg. No. 84 528.

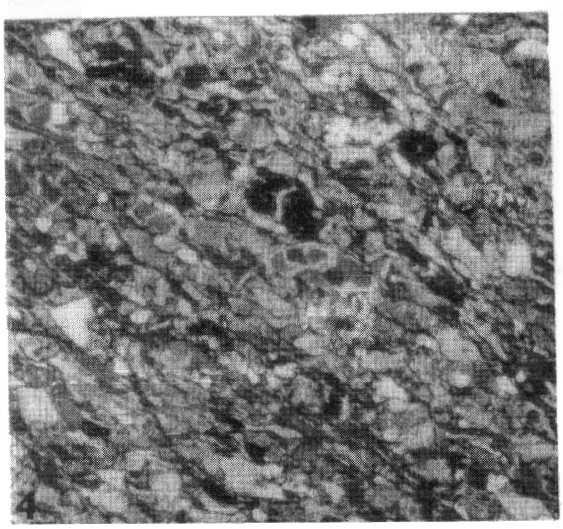


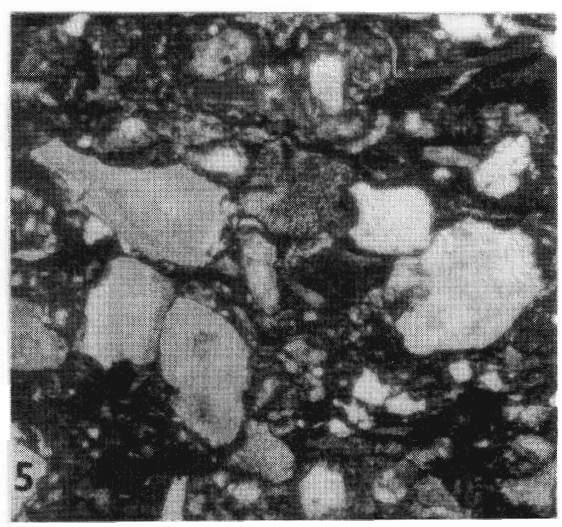
Pl. IV. 1 - Coralline alga partially replaced by authigenic quartz. Crossed polars. Magn. 45x, thin section No. 20 587, neg. No. 84 526. 2 - Coralline alga with authigenic quartz containing preserved relics of the original structure. Plain light. Magn. 86x, thin section No. 23 463, neg. No. 90 739. 3 - Fragment of rudist - one of the shallow water elements in the polymictic Senonian turbidites. Magn. 27x, thin section No. 23 464, neg. No. 90 741. 4 - *Globotruncana orientalis* El Naggar (left) and *G.* cf. *elevata* (Brotzen) (right) in the matrix of the polymictic turbidites. The first species indicates Maastrichtian age. Magn. 45x, thin section No. 20 274, neg. No. 84 522. 5 - Rotaliid foraminifera (Paleocene ?) in the polymictic turbidite. Magn. 86x, thin section No. 20 510, neg. No. 84 531. 6 - Rotaliid foraminifera - transversal view. Magn. 45x, thin section No. 23 464, neg. No. 90 742.











Pl. V. 1 - Slab of the Senonian altered grade-bedded sediment mixed with disintegrated volcanic rock (palagonite). Neg. No. 88 890. 2 - Altered volcanic rock with remnants of apatite, quartz and plagioclase phenocrysts (with organic detritus also present). Magn. 27x, thin section No. 23 458, neg. No. 90 737. 3 - As in the previous picture. Magn. 27x, thin section No. 23 458, neg. No. 90 736. 4 - Altered detritus of the globotruncanas filled by greeish- brown clay minerals. Magn. 27x, thin section No. 21 436, neg. No. 90 740. 5 - Crinoidal particles in the volcano-sedimentary mixture (atypical for Senonian). Magn. 27x, thin section No. 23 458, neg. No. 90 738.

indicates the starting of the synorogenic resedimentation in this sedimentary area. The resedimentation was not fully developed yet but the breccia already locally contains a quartz-dominated sandy admixture; also some feldspar grains, mica scales and zircon grains were found in thin sections. Nevertheless, most of the samples were still free of this admixture.

Synorogenic turbidites. The turbidites represent mostly grade-bedded sandy turbiditic breccias with clasts up to 3 cm in diameter (Tab. II, Fig. 1). The most frequent are clasts of Gbelany Marls with globotruncanas (Tab. II, Fig. 2) (Senonian), less frequent are other rocks typical for Pieninic units of the Klippen Belt: spongolites (Lower to Middle Jurassic), micritic limestones with filamentous microfacies (Tab. II, Fig. 3) (Lower to Middle Jurassic), crinoidal limestones (Middle Jurassic), radiolarites (Middle to Upper Jurassic), biancone limestones with *Calpionella* (Berriassian) (Tab. II, Fig. 4), Nannoconus limestones (Hauterivian), marlstones with *Pithonella ovalis* Kaufmann (Albian), marlstones with *Ticinella roberti* (Gandolfi) and *Thalmanninella ticinensis* (Gandolfi) (Albian-Cenomanian) (Tab. II, Fig. 5). Clasts of unknown origin were also found in the turbidites. Among them sandstones, recalcified dolomites (probably Triassic), known also as a clastic admixture in the Middle Jurassic crinoidal limestones of the Czorsztyn Unit. Tiny rounded clasts of basic volcanics and frequent chrome-spinel grains (Tab. III, Fig. 1) which might come from the exotic cordillera (Andrusov Ridge), were found also. This indicates the considerable tectonic shortening of the area between Pieninic units and the exotic ridge in this time.

Organic detritus present in the turbidites is represented mainly by echinoderm plates (mainly crinoids, abundance of which is not typical for this stratigraphic stage), foraminifers *Lenticulina* sp., *Anomalina* sp. (Tab. III, Fig. 2), *Spiroplectamina* sp., large benthic foraminifers *Pseudosiderolites* aff. *vidali* (Douvillé) (Tab. III, Fig. 3, 4), various agglutinated foraminifers, among them *Gaudryina rugosa* D'Orbigny (Tab. III, Fig. 5), cyclostome bryozoans (Tab. III, Fig. 6), frequent coralline algae (often partially replaced by authigenic quartz; Tab. IV, Fig. 1, 2), gastropods and bivalves (rudists - Tab. IV, Fig. 3 - inocerams and oysters), rare echinoid spines. Planktonic Late Cretaceous foraminifers occur both, in the marlstone clasts and in the matrix, hence they might be partially resedimented. They are as follows: *Globotruncana arca* (Cushman), *G. elevata* (Brotzen) (Tab. IV, Fig. 4), *Marginotruncana pseudolinneiana* (Pessagno), *Stensioina* sp., *Cibicides* sp., *Gavelinella* sp., *Gyroidina* sp., *Heterohelix globulosa* (Ehrenberg), *Globigerinelloides* sp., *Globotruncana gansseri* Bolli, *G. orientalis* El Naggar (Tab. IV, Fig. 4), *G. falsostuarti* Sigal. Mentioned foraminifers indicate mostly the Campanian age but latter three taxa belong to the Maastrichtian. Also rotaliid foraminifers (Tab. IV, Fig. 5) were found, with stratigraphic span reaching up to Paleogene. As in many cases in the Western Carpathians, the age appointment of the Cretaceous-Paleogene boundary strata has to be made with care because of the extensive resedimentation of the Cretaceous foraminifers into younger formations for example in the Paleogene of Myjava Group (Salaj - pers comm.). Respecting this, the age determination of the turbidites is Maastrichtian to Paleocene (?).

Synorogenic submarine volcanism. About 50 m N of the above described occurrence, a very small outcrop (cca 0.5 m^2) occurs, formed by greenish palagonite-like rock, mixed with greenish marlstones and some lithoclasts. As apparent in the slabs, this mixture sometimes possess graded-bedding (Tab. V, Fig. 1). Also the euhedral crystals of quartz, apatite and biotite are frequently found (Tab. V, Fig. 2, 3), visible even macroscopically (biotite being up to 4 mm in diameter, apatite grains up to 1 mm in length). Their shape suggests the autochthonous origin either in the volcanic rock itself or due to thermal effect on the sediment.

Observations in thin sections show that the rock is composed mainly of the altered Globotruncana marls (Tab. V, Fig. 4) mixed with volcanic remnants, lithoclasts (mainly phyllites) and sandy siliciclastic admixture. Skeletal detritus is represented by frequent planctonic foraminifers (summarized further), echinoderm particles (Tab. V, Fig. 5), bryozoans, some oyster shells and rare gastropods. The rock was largely affected by hydrothermal alteration. The interiors of foraminiferal tests are filled by greenish mineral resembling chlorite, but its isotropic behaviour indicates rather some greenish fine-grained clay mineral. The green colour is ubiquitous in the whole rock, even the volcanic remnants are completely altered. The carbonatization and hematitization is also frequent, the latter affecting mainly echinoderm particles. Moreover, some foraminifers in the marlstone clasts are silicified. This entire alteration probably caused that the washed samples contained no preserved foraminifers, though they are perfectly visible in thin section. Alteration of volcanic remnants made the determination of the type of volcanism difficult; only former euhedral plagioclase phenocrysts are distinguishable. The presence of euhedral biotite would suggest rather acid or intermediate volcanism; however, the mica scales could also crystallize at the expense of clay minerals in the sediment and they were not necessarily related to the volcanic rock. Its palagonitic character and relics of plagioclase phenocrysts rather suggest a basaltic origin.

Another question was the age of the rock. Attempts to make the fission-track dating from apatite grains were not successfull, as the length of fission-tracks was shortened by later re-heating. It reduced the density of the tracks at least of 30 %. However, the foraminifers determined from thin sections provided some stratigraphical data. Following taxa were determined: *Globotruncana coronata* Bolli, *G.* aff. *bulloides* Vögler, *G. arca* (Cushman), *G. stephensoni* Pessagno, *Radotruncana* cf. *calcarata* (Cushman) and *Praebulimina laevis* Hoffker. The foraminifers are representatives of wider time scale from Coniacian to Campanian, but the latter one indicates Maastrichtian age, which is probably the resulting age of the sediment. Large resedimentation of individual foraminifer specimens was related to the resedimentation of marls. Marlstone

clasts in the described rock even contain similar, slightly older clasts. All these facts demonstrate that the processes of resedimentation and submarine volcanism were coeval. The extrusion of lava flow probably resulted in slump and turbiditic movement on the slope, where the disintegrated lava (palagonite) was mixed with unconsolidated sediment causing its thermal alteration with newly formed secondary clay minerals. The crystallization of the biotite and apatite took place still in the disintegrating lava. The newly formed minerals are too large to be produced by a short-time thermal event, but some part of them might also crystallize at the expense of surrounding sediments. Microscopical study did not provide any satisfactory response to this question because of the indistinct boundaries between the altered volcanic rock and surrounding sediment.

Discussion

Our results, mainly the composition of detrital material, showed that the Laramian resedimentation affected all the Pieninic units together with the "exotic" (Klape) unit which were already mutually very close, most probably just being stacked into nappe pile. The presence of an elevation in that area is documented by the shallow-water Senonian fauna e. g. rudists, coralline algae, large benthic foraminifers *Pseudosiderolites vidali* (Douvillé) etc.

Our occurrence can be linked with two hitherto known sites of rapid Laramian synorogenic resedimentation in Orava part of the Pieniny Klippen Belt - Záskalie and Jelšava. The similarity in the sediments and sedimentary structures is obvious. Unlike these large outcrops, our locality is of very small size and does not provide any possibility of large-scale detailed sedimentological study. There are also some other differences concerning the exclusively greenish colour of the marlstones and their clasts and the absence of large exotic pebbles in our locality. Nevertheless, it provided the first evidence of synorogenic submarine volcanism, which is relatively atypical in the collisional tectonic regime. Gradual development of sedimentation reflects the collisional progress. In the undisturbed Gbelany Marls are the foraminifers of Campanian age, the Upper Campanian intraformational breccias contain only the clasts of the same lithology, while the youngest fauna in the polymictic turbidites and submarine volcanics indicates Maastrichtian age. The evidence of Senonian volcanism is itself a rarity in the Pieniny Klippen Belt. Several occurrences were already summarized by Birkenmajer and Wieser (1956) and Mišík (1992, see also literature quoted therein). They represent mainly Campanian and Maastrichtian tuffites either within the Jarmuta Formation or in the variegated shales (the first two authors consider their occurrence to be of Danian age). The Maastrichtian one was also radiometrically dated (Wieser, 1985).

Conclusions

1. The Laramian resediments, together with atypical submarine volcanics found near the Zázrivá-Grúne, can be linked with so far known sites of Laramian resedimentation in Orava territory.

2. Their succession and detrital content reflects the continuous collisional deformation of the Pieninic units.

3. Following evolution has been reconstructed: The deposition of Campanian marls was disrupted during the Late Campanian by shallow erosion and rapid resedimentation of the marls. It resulted from the imbrication and gradual collision between the Central Western Carpathians and the ribbon of the Pieninic units in the Late Cretaceous. During Maastrichtian, the polymictic material, together with the volcanic effusions reflect the progress in the collisional process and erosion level.

Acknowledgements. I am indebted to those who helped me with my investigation. RNDr. J. Salaj, DrSc. kindly provided all determinations of planktonic foraminifers, together with the resulting age of the assemblages. Large benthic foraminifers were determined by RNDr. E. Köhler, DrSc. Determinations of some minerals by precise optical methods were carried out by Doc. RNDr. J. Turan, CSc.; RNDr. J. Král', CSc. made the preparation works for the planned fission-track dating. Doc. RNDr. I. Rojkovič, DrSc. provided some suggestions concerning the volcanism and thermal effect on sediment. Supervisor of our department Doc. RNDr. Michal Kováč, CSc. is also warmly acknowledged for his full support of my investigations. This paper is a contribution to IGCP Project No. 362 - Tethyan and Boreal Cretaceous. Financial support was provided by the GHD (1/1812/94) grant of GAV agency as well as the project "Geodynamic evolution of the Western Carpathians" managed by the Geological Survey of Slovak Republic.

References

Andrusov, D., 1931: Geologický výzkum vnitřního bradlového pásma v Západních Karpatech. Část I a II: Stratigrafie triasu a liasu. *Rozpr. St. geol. Úst. Čs. Republ., 6, 1 - 167 (in Czech and French).*

Andrusov, D., 1938: Geologický výzkum vnitřního bradlového pásma v Západních Karpatech. Část III.: Tektonika. *Rozpr. St. geol. Úst. Čs. Republ., 9, 1 - 135 (in Czech and French).*

Andrusov, D., 1959: Geológia Československých Karpát II. *Vyd. SAV, Bratislava, 1 - 375.*

Birkenmajer, K., 1977: Jurassic and Cretaceous lithostratigraphic units of the Pieniny Klippen Belt, Carpathians, Poland. *Stud. geol. pol., 45, 1 - 158.*

Birkenmajer, K., & Wieser, T., 1956: Tufity w warstwach pstrych oslony pieninskiego pasa skalkowego. *Acta geol. pol., 6, 1, 1 - 14.*

Haško, J. & Polák, M., 1978: Geologická mapa Kysuckých vrchov a Kvivánskej Malej Fatry, 1:50 000. *GÚDŠ, Bratislava.*

Jablonský, J & Halásová, E., 1994: Resedimentation as a reflection of Laramian processes in the Pieniny Klippen Belt near Jelšava, Orava region, Western Carpathians. *Abstract Book in the IGCP 362. Project Annual Meeting, Smolenice, 93.*

Jurewicz, E., 1994: Structural analysis of the Pieniny Klippen belt at Jaworki Carpathians, Poland. *Stud. geol. pol., 106, 11, 7 - 87 (in Polish with English summary).*

Marschalko, R., Haško, J. & Samuel, O., 1979: Záskalie breccias and genesis of olistostromes. *Geol. Práce, Spr., 73, 75 - 88 (in Slovak with English summary).*

Mišík, M., 1966: Mikrofacies of the Mesozoic and Tertiary limestones of the West Carpathians. *Vyd. SAV, 1 - 269.*

Mišík, M., 1992: Pieniny Klippen Belt in relationship with Mesozoic and tertiary volcanism. *Západ. Karpaty, Sér. Geol., 16, 47 - 64.*

Myczynski, R. & Wierzbowski, A., 1994: The Ammonite Succession in the Callovian, Oxfordian and Kimmeridgian of the Czorsztyn Limestone Formation, at Halka Klippe, Pieniny Klippen Belt, Carpathians. *Bull. Pol. Acad. Sci., Earth. Sci., 42, 3, 156 - 163.*

Wieser, T., 1985: The teschenite formation and other evidences of magmatic activity in the Polish Flysch Carpathians and their geotectonic and stratigraphic significance. *In: Wieser, T. (Ed.): Fundamental Research in the Western Part of the Polish Carpathians. Guide to excursion 1, XIII. congress of CBGA, Cracow, 23 - 36.*

Znaky laramskej resedimentácie a submarinného vulkanizmu pri Zázrivej - časť Grúne (oravská časť bradlového pásma)

Neďaleko bradla pod Janíkovým vrchom (1003 m) pri Zázrivej (časť Grúne) sa zistili senónske sedimenty so znakmi laramskej resedimentácie a submarinného vulkanizmu.

Bradlo sa člení na niekoľko bradielok spojených senónskymi sedimentmi, prevažne zelenkastými, zriedka aj červenkastými púchovskými slieňmi. Keďže sa v najsevernejšom bradielku našli dogerské krinoidové vápence, ale chýbajú v ňom rádiolarity, je začlenenie bradielka do kysuckej jednotky na mape Haška a Poláka (1978) zrejme chybné. Z predsenónskych hornín sa okrem už spomenutých krinoidových vápencov (krupianskych) v bradielkach vyskytujú aj červené a sivasté czorsztynské hľuznaté vápence kelovejského až kimeridžského veku, ďalej sivé až biele doskovité kalové vápence (sobótske) titónu až neokómu a sivé škvrnité sliene (koňhorské vrstvy) barému až aptu. Zo senónskych hornín sa v bradle vyskytujú nasledujúce typy hornín:

1. Gbelianske sliene (kampán).
2. Polohy monomiktných intraformačných brekcií v rámci zelenkastých púchovských slieňov (vrchný kampán).
3. Polohy polymiktných brekcií a turbiditov s klastmi pochádzajúcimi z rozličných jednotiek bradlového pásma (mástricht).
4. Malý odkryv horniny, ktorá predstavuje zmes rozrušeného podmorského vulkanitu (palagonitu) s vtedy ešte nespevnenými globotrunkánovými slieňmi a s rozličnými litoklastmi (mástricht).

Posledné tri členy vznikli v laramskej orogénnej fáze, ktorá sa odohrala v bradlovom pásme počas senónu až paleocénu. Vek senónskych členov odráža vývoj synorogénnej sedimentácie s postupne sa zväčšujúcim eróznym zrezom a s netypickými prejavmi vulkanizmu pri kulminácii kolízie. Klastická prímes v polymiktných sedimentoch predstavuje veľmi pestrú škálu hornín zo všetkých jednotiek bradlového pásma, čo už svedčí o tektonickom zblížení týchto jednotiek. Opísané sedimenty charakterom zodpovedajú záskalským brekciám opísaným napr. v práci Marschalka et al. (1979) a Jablonského a Halásovej (1994) a sú vekovým ekvivalentom (alebo priamo súčasťou) jarmutských vrstiev (Birkenmajer, 1977, s. 137). Ide o tretí zistený výskyt takýchto hornín v oravskom úseku bradlového pásma, ale nález vulkanitu je v rámci oravskej časti bradlového pásma z tohto obdobia zatiaľ jediný.

Mineralia Slovaca, 29 (1997), 50 - 60

Izotopové zloženie O a C vo vápnitých schránkach panónskych mäkkýšov z územia Bratislavy - indikátor paleoekologických pomerov

KLEMENT FORDINÁL a EMÍLIA HARČOVÁ

Geologická služba SR, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

(Doručené 1. 8. 1996)

Isotopic composition O and C of the calcareous shells of the Pannonian molluscs from the Bratislava region - indicator of paleoecologic conditions

Oxygen and carbon isotopes were analysed from mollusc (gastropods and bivalves) found in Pannonian sediments in the Bratislava area. The results of isotopic investigations point to the gradual salinity decrease of water environment during the course of the C-E? Pannonian zones and to the differentiation of the sedimentary environment during the course of Pannonian F zone, which is corresponding with the results of qualitative assemblage changes. Differencies in carbon isotope composition were found as well. ^{13}C isotope is present in the shells coming from the sediments of Pannonian C-E? zones, while the ^{12}C isotope is characteristic for the shells of the F zone. Possible explanation is the hydrothermal outflow of metamorphic CO_2 during C-E? Pannonian on marginal faults, where the presence of ^{13}C isotope is common.

Key words: Molluscs; Pannonian; O, C isotope analysis; palaecology

Úvod

Štúdium izotopov O a C z vápnitých schránok makrofauny a mikrofauny veľmi dobre dopĺňa paleoekologické výskumy uskutočnené na základe spoločenstiev mäkkýšov a v niektorých oblastiach prináša i nové poznatky využiteľné pri rekonštrukcii sedimentačného prostredia. Takáto metodika sa po prvý raz použila v 50. rokoch (Urey et al., 1951). Práce Kantora a iných (Kantor, 1985; Kantor et al., 1981, 1986, 1987, 1990, 1991, 1992; Kantor a Ďurkovičová, 1989; Šutovská a Kantor, 1992) priniesli informácie tohto druhu z viacerých lokalít Západných Karpát.

V polovici 80. rokov v centrálnej časti Bratislavy uskutočnil š. p. IGHP v rámci štúdia geologických pomerov na výstavbu rýchlodráhy vrtný prieskum (Vlásková et al., 1986). Zo sedimentov vrtov sa skúmali mäkkýše (gastropóda a bivalviá), ostrakóda, otolity, sporomorfy a vápnitý nanoplanktón (Fordinál, 1993, 1995; Fordinál a Tuba, 1992; Fordinál et al., 1990; Nagy et al., 1995). Na tomto základe sa sedimenty stratigraficky zaradili a zrekonštruovali sa paleoekologické pomery územia centrálnej časti Bratislavy v panóne. Štúdium prispelo k poznaniu okrajového vývoja panónu západnej časti gabčíkovskej panvy (časť podunajskej panvy), z ktorej bolo o faune a stratigrafických pomeroch územia málo informácií, aj to iba z hydrogeologických vrtov (Toula, 1915; Zalány, 1923; Koutek a Zoubek, 1936; Koutek, 1937).

Bohaté asociácie mäkkýšov a poznanie stratigrafických pomerov územia centrálnej časti Bratislavy boli veľmi dobrým východiskom na systematické štúdium izotopového zloženia O a C z vápnitých schránok mäkkýšov. Vybrali sa tie druhy s väčším stratigrafickým rozšírením, t. j. také, ktoré sa väčšinou vyskytovali v celých profiloch vrtov, a pokiaľ to bolo možné, aj na celom študovanom území. Tak sa dali sledovať zmeny v izotopovom zložení O a C v čase aj priestore (Fordinál et al., 1995).

Hodnota $\delta^{18}O$ sa v normálnom morskom prostredí využíva na výpočet teploty vodného prostredia. V našom prípade však ide o brakické a sladkovodné prostredie, v ktorom hodnota vodného fónu nie je známa, a preto získané hodnoty na výpočet teploty nemožno použiť.

Cieľom našej práce bolo overiť na schránkach mäkkýšov pochádzajúcich z prostredia, v ktorom je známa salinita a jej zmeny, možnosti využitia štúdia izotopov O a C.

Geologické, stratigrafické a paleoekologické pomery

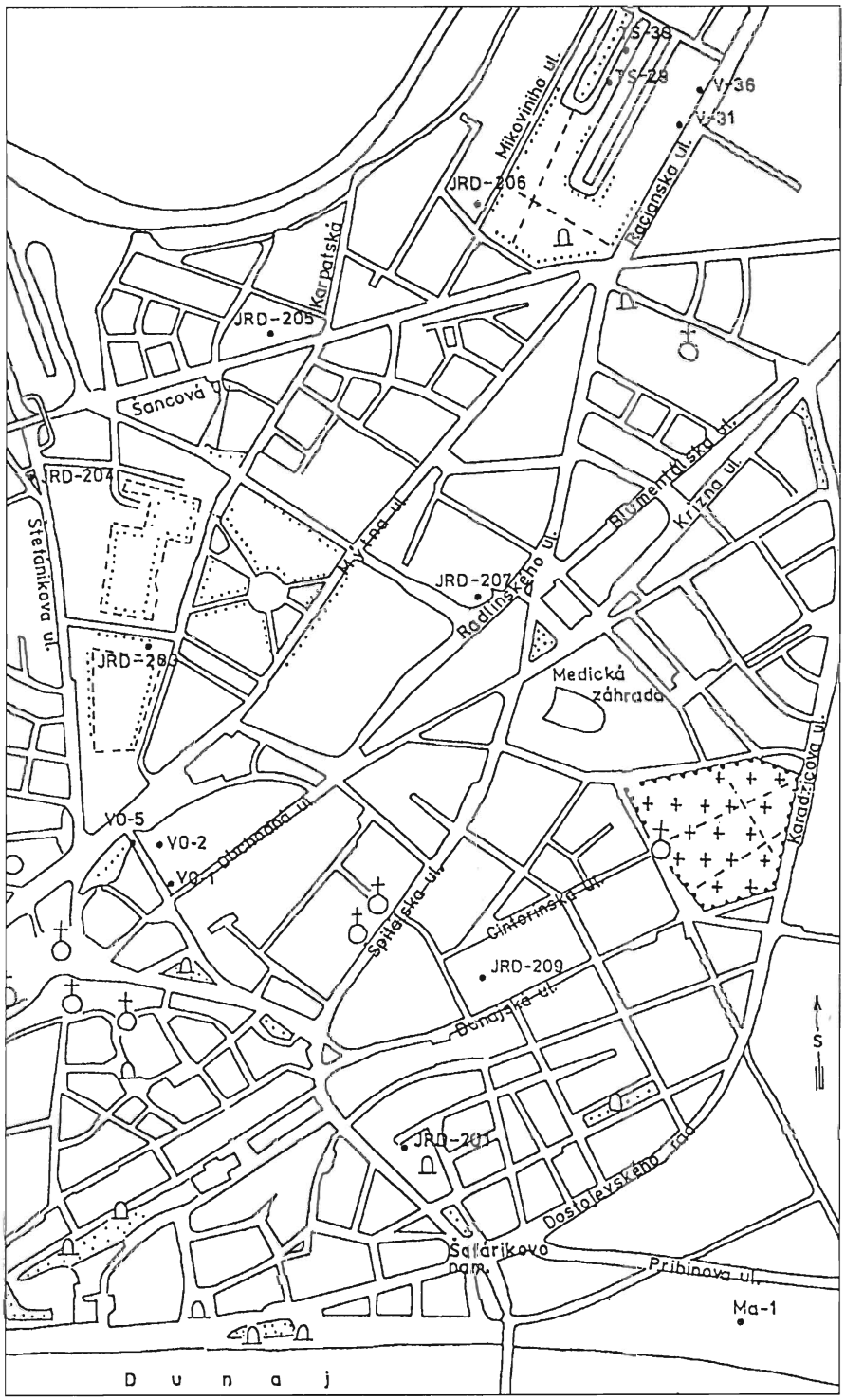
Centrálna časť Bratislavy sa z geologického hľadiska nachádza v gabčíkovskej panve, ktorá je súčasťou panónskeho tylového priehybu. Jeho väčšia časť sa rozprestiera na území Maďarska. Hlavnú výplň tvoria brakické a sladkovodné sedimenty vrchného miocénu a pliocénu - neskorá molasa (Vass et al., 1988).

Študované územie je na tektonickom styku podunajskej panvy s Malými Karpatmi. Sú preň charakteristické dva systémy zlomov, a to smeru SV - JZ a SZ - JV (Vaškovský, 1986; Ilkovič et al., 1989).

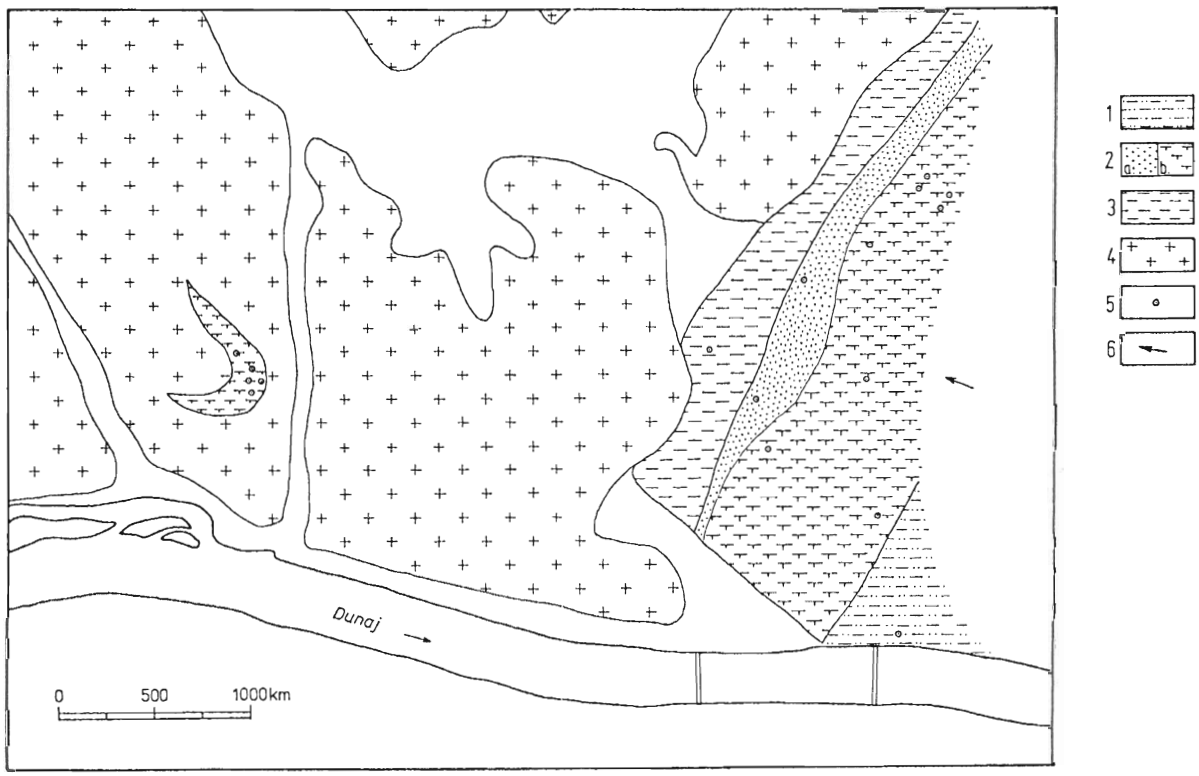
Východným ohraničením Malých Karpát je systém poklesových zlomov smeru SV - JZ, pozdĺž ktorých nastalo

kryhové poklesávanie okraja horstva smerom do hlbokej panvovej depresie (Vaškovský, 1986).

V podloží kvartérnych sedimentov sú na území centrálnej časti Bratislavy panónske sedimenty (v zmysle Rögla et al., 1993). Najstaršie sedimenty sa na študovanom území zistili v jv. časti, vo vrte Ma-1 (obr. 1). Podľa výskytu bivalvií *Congeria martonfii martonfii* Lörenthey, *C. martonfii pseudoauricularis* Lörenthey, *Lymnocardium spinosum* Lörenthey a *Parvidacna tinnyana* Lörenthey sa zaradili do zóny C panónu. V nadloží sedimentov zóny C panónu sa vo vrte Ma-1 a takmer na celom území centrálnej časti Bratislavy našli sedimenty zóny D panónu (obr. 2). Identifikovali sa podľa prítomnosti grastropód *Melanopsis austriaca* Handmann, *M. pumila* Brusina, *M. contigua* Handmann, *M. varicosa nodifera* Handmann a bivalvií *Caladacna ornata ornata* (Pavlovic) a *C. ornata bisepta* (Papp). Sedimenty zóny D panónu boli zastúpené dvoma litofáciami, a to piesčitou, vyznačujúcou sa bohatým výskytom bivalvií *Dreissena auricularis* (Fuchs) a zástupcami rodu *Melanopsis*, a prachovou, charakteristickou výskytom bivalvií *Caladacna ornata bisepta* (Papp), *Pisidium* sp. a gastropód rodu *Caspia*. Denudačný zvyšok prachovej litofácie sa našiel aj mimo územia centrálnej časti Bratislavy v Mlynskej doline (vo výkope na jadrový reaktor). V uvedených sedimentoch sa zistili bivalviá *Caladacna ornata* cf. *bisepta* (Papp), *Lymnocardium* sp. a *Pisidium* sp.. Okrem povrchového výskytu sa tieto sedimenty našli aj vo vrtoch pri výstavbe Elektrotechnickej fakulty Slovenskej technickej univerzity (Mach, 1974). Na celom sledovanom území sa identifikovali sedimenty zóny F panónu, ktoré tvorí íl a piesok, v menšej miere prach a lignit. V týchto sedimentoch sa vyskytovali brakické mäkkýše (gastropóda a bivalviá) *Melanopsis bouei multicostata* Handmann, *M. affinis* Handmann, *M. sturii* Fuchs, *Congeria* neumayri Andrusov, *C. zahalkai* Špalek, sladkovodné gastropóda *Lymnaea* sp., *Planorbis* sp., *Anisus* sp. ako aj suchozemské gastropóda *Carychium pachychilus* (Sandberger) a *Vertigo oesensis* (Halavats). Na základe zhodnotenia spoločenstiev mäkkýšov



Obr. 1. Lokalizácia vrtov na území Bratislavy.
Fig. 1. Localization of the wells in the region of Bratislava.



Obr. 2. Geologická mapka študovaného územia. *Terciér - panón:* 1 - sedimenty zóny C, 2 - sedimenty zóny D, a - piesčitá fácia, b - prachová fácia; *Paleozoikum*: 4 - granitoidy, 5 - vrty, 6 - smer transgresie.
Fig. 2. Geologic map of the studied area. *Tertiary - Pannonian:* 1 - sediments of C zone, 2 - sediments of D zone, a - sandy facies, b - silty facies; *Paleozoic:* 4 - granitoids, 5 - wells, 6 - direction of transgression.

v zmysle Korpása a Hódiho (1983) možno konštatovať, že v priebehu zóny C-D panónu bolo na území Bratislavy plytkovodné, mezohalinné (5 - 9 ‰) až miohalinné (3 - 5 ‰) brakické prostredie. Piesčitá litofácia zóny D predstavovala plytšie, energetické a fytálne prostredie a prachová hlbšie, pokojné a afytálne prostredie. Prostredie zóny E panónu sa pre ťažkosti pri jeho vyčleňovaní nerekonštruovalo. V zóne F panónu prebiehali na študovanom území relatívne rýchle zmeny prostredia. Bolo tu plytkovodné oligohalinné brakické (0,5 - 3,0 ‰) a sladkovodné prostredie. Zanášaním sedimentačného prostredia vzniklo močiarne prostredie vyznačujúce sa výskytom vlhkomilných suchozemských gastropód. V profile sedimentov zóny F sa zistili dva horizonty s oligohalinnou faunou mäkkýšov.

Metodika

Na získanie hodnoverných údajov o izotopovom zložení museli študované schránky spĺňať isté kritériá, nesmeli byť rekryštalizované a obsahovať cudzorodú výplň. Pri väčších druhoch sa analyzoval jeden exemplár, čím sa získali priemerné hodnoty izotopového zloženia O a C, a tak sa vylúčil možný vplyv krátkodobých sezónnych zmien. Pri menších druhoch sa spracovávalo viac exemplárov, výnimočne aj úlomky schránok. Podrvené a zhomogenizované schránky s hmotnosťou 20 mg sa v špeciálnej vákuovej aparatúre zahrievaním na 470 °C počas 30 minút zbavili organických prímesí. CO_2 sa extrahoval 100 % H_3PO_4 pri teplote 25 °C (McCrea, 1950). Pomer izotopov $^{18}O/^{16}O$ a $^{13}C/^{12}C$ sa nameral na hmotnostnom spektrometri Finnigan-Mat 250 (Rúčka, Kovářová) voči sekundárnemu štandardu GÚDŠ (reprodukovateľnosť voči štandardu 0,06 ‰) a hodnoty sa potom prepočítali na medzinárodne používaný štandard PDB.

Izotopové zloženie schránok

Na izotopovú analýzu sa použili schránky mäkkýšov (gastropód a bilvalvií) z vrtu Ma-1, JRD-203, JRD-205, JRD-206, JRD-207, JRD-209, VO-1, VO-2, VO-5, V-31, V-36, TS-30 (obr. 1).

Vrt Ma-1

Z vrtu Ma-1 sa izotopovej analýze podrobili schránky gastropód *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes, *M. tihanyensis* Wenz, *Melanopsis* sp. a bivalvií *Congeria martonfii pseudoauricularis* Lörentey, *Dreissena auricularis* (Fuchs), *Lymnocardium brusinense* Andrusov, *Pseudocatillus simplex* (Fuchs), *Caladacna ornata bisepta* (Papp), *Pisidium* sp. a *Unio* sp. Zo stratigrafického hľadiska patrí vzorka z hĺbky 195,0 - 195,5 m do zóny C panónu, vzorky z intervalu 147,0 - 163,5 m do zóny D, vzorka z hĺbky 141,0 - 141,5 m pravdepodobne do zóny E a z hĺbky 126,3 - 126,4 m do zóny F panónu.

Distribúcia izotopov O a C sa vo vrte Ma-1 sledovala v hĺbke 126,4 - 195,5 m (tab. 1, obr. 3, 4). Vo všeobecnosti možno konštatovať, že smerom od starších sedimentov k mladším pri bivalviách hodnota $\delta^{18}O$ klesá. Tento trend možno pozorovať pri bivalviách *Dreissena auricularis* (Fuchs), *Lymocardium brunnense* Andrusov a pri *Pseudocatillus simplex* (Fuchs) do hĺbky 147 m, hodnota $\delta^{18}O$ vzorky z hĺbky 141,0 - 141,6 m je na rozdiel od predchádzajúcej vyššia (o 0,08 ‰).

Uvedené výsledky sú z bivalvií z piesčitých sedimentov. Od všeobecného trendu sa výrazne odlišovali výsledky analýz bivalvií z prachovej litofácie vrtu Ma-1 (155,5 - 156,0 m). Schránky bivalvií *Caladacna ornata bisepta* (Papp) a *Pisidium* sp. mali v porovnaní so schránkami bivalvií z piesčitých sedimentov vyššiu hodnotu $\delta^{18}O$. Prachová litofácia sa zistila i v Mlynskej doline. Z nej sa analyzovala schránka *Lymnocardium* sp. Výsledky ukázali približne rovnaké hodnoty $\delta^{18}O$ ako v prachovej litofácii vrtu Ma-1.

Ma-1

Caladacna ornata bisepta (Papp)	$\delta^{18}O$ -0,72 ‰, $\delta^{13}C$ 2,33 ‰
Pisidium sp.	$\delta^{18}O$ -0,07 až -0,22 ‰ $\delta^{13}C$ -0,29 až -0,03 ‰

Mlynská dolina

Lymnocardium sp.	$\delta^{18}O$ 0,35 ‰ $\delta^{13}C$ 2,28 ‰

Výrazná zmena pomeru $^{18}O/^{16}O$ a $^{13}C/^{12}C$ sa prejavila pri vzorke z najmladších študovaných sedimentov (126,3 - 126,4 m). Analyzovalo sa *Unio* sp. ($\delta^{18}O$ -9,82 ‰, $\delta^{13}C$ -9,15 ‰), ktorého schránka sa tvorila v sladkovodnom prostredí. Pri gastropódach vrtu Ma-1 sa v izotopovom zložení O a C zaznamenala nízka variabilita ($\delta^{18}O$ od -2,04 do -2,96 ‰, $\delta^{13}C$ od 0,41 do 0,88 ‰), ale pokles hodnoty $\delta^{18}O$ smerom k mladším sedimentom sa neprejavil. Rozdielna distribúcia izotopov pri gastropódach a bivalviách zrejme súvisí s rozličným spôsobom života, ako aj s odlišným zabudúvaním izotopov O do schránok pri obidvoch triedach (Keith et al., 1964).

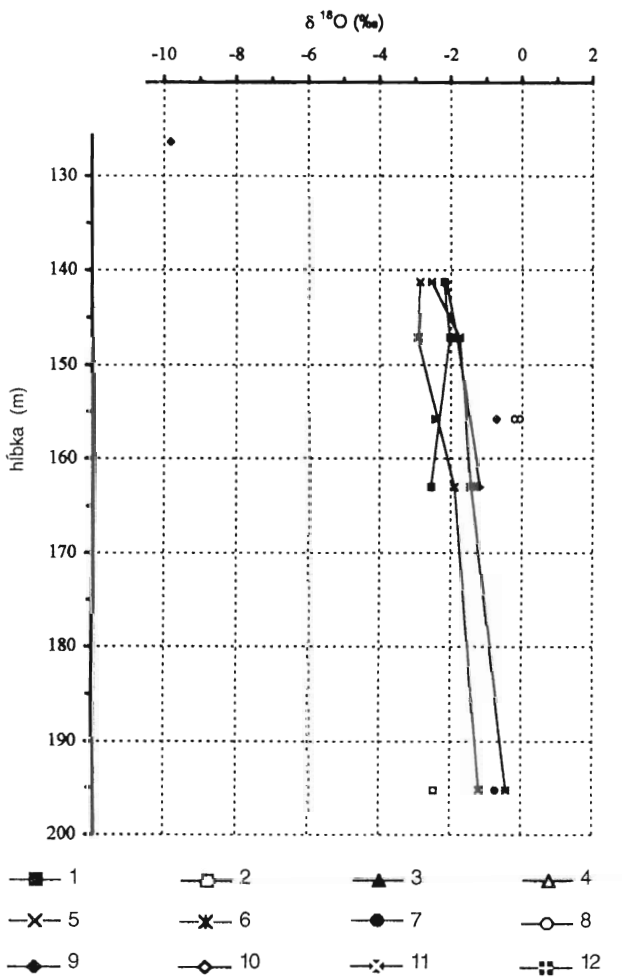
Vrt JRD-203

Z vrtu JRD-203 sa analyzovali schránky gastropód *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes, *Theodoxus soceni* Jekelius a bivalvia *Dreissena auricularis* (Fuchs) (tab. 2, obr. 5, 6). Vzorky z intervalu 61,6 - 69,0 m stratigraficky patria do zóny D panónu a vzorka z hĺbky 53,6 - 53,8 m pravdepodobne do zóny E.

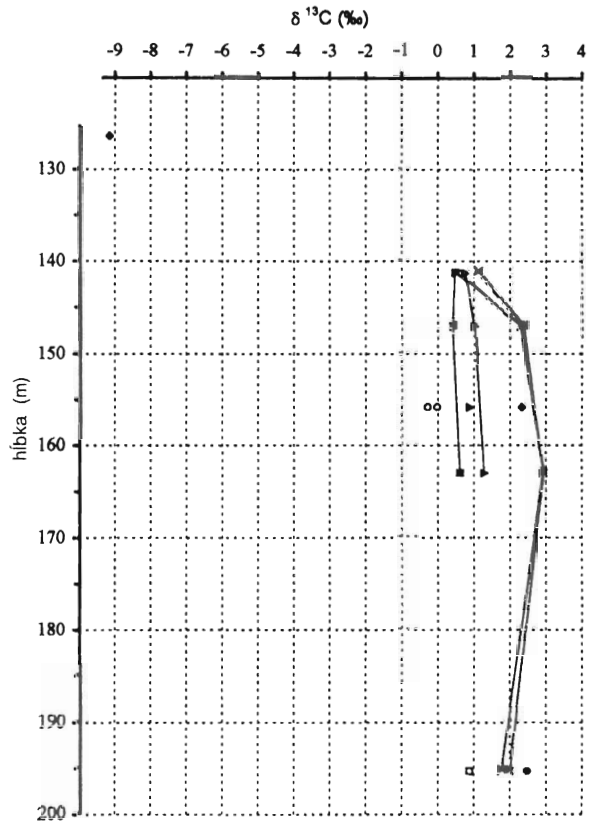
Pri gastropóde *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes hodnota $\delta^{18}O$ postupne klesá od starších sedimentov k mladším (od -1,69 ‰ do -3,25 ‰) a pri bivalvii *Dreissena auricularis* sa pri obidvoch vzorkách zistili takmer rovnaké hodnoty $\delta^{18}O$ a to -2,71 ‰ a -2,80 ‰.

Tab. 1
Izotopové zloženie C (‰) a O (‰) schránok mäkkýšov z vrtu Ma-1
Isotopic composition of C (‰) and O (‰) in molluscs shells in the well Ma-1

Druh/Rod	Hĺbka (m)											
	126,30 - 126,40		141,00 - 141,60		147,00 - 147,20		155,50 - 156,00		162,50 - 163,50		195,00 - 195,50	
	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
Melanopsis pygmaea pygmaea M. Hoernes			0,47	-2,19	0,41	-2,04			0,61	-2,56		
Melanopsis tihanyensis Wenz											0,87	-2,47
Melanopsis sp.							0,88	-2,44				
Dreissena auricularis (Fuchs)			0,76	-2,12	1,02	-1,83			1,28	-1,18		
Pseudocatillus simplex (Fuchs)			0,53	-2,87	2,29	-2,95			2,94	-1,89	1,99	-1,20
Lymnocardium brunnense Andrusov			1,12	-2,54	2,38	-1,75			2,92	-1,45	1,76	-0,42
Congeria martonfii pseudoauricularis Lörenthey											2,47	-0,73
Pisidium sp.							-0,29 -0,03	-0,07 -0,22				
Caladacna ornata bisepta (Papp)							2,33	-0,72				
Unio sp.	-9,15	-9,82										



Obr. 3. Izotopové zloženie O schránok mäkkýšov z vrtu Ma-1. Vysvetlivky k obr. 3 až 8. 1 - *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes, 2 - *Melanopsis tihanyensis* Wenz, 3 - *Melanopsis* sp., 4 - *Dreissena auricularis* (Fuchs), 5 - *Pseudocatilus simplex* (Fuchs), 6 - *Lymnocardium brunnense* Andrusov, 7 - *Congeria martonfii pseudoauricularis* Lorenthey, 8 - *Pisidium* sp., 9 - *Caladacna ornata bisepta* (Papp), 10 - *Unio* sp., 11 - *Theodoxus soceni* Jekelius, 12 - *Theodoxus brenneri* (Handmann).
Fig. 3. Oxygen isotopic composition of molluscs shells in the well Ma-1.



Obr. 4. Izotopové zloženie C schránok mäkkýšov z vrtu Ma-1.
Fig. 4. Carbon isotopic composition of molluscs shells in the well Ma-1.

Vrt JRD-206

Z vrtu JRD-206 sa analyzovali schránky gastropód *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes, *Theodoxus soceni* Jekelius, *T. brenneri* Handmann a bivalvia *Dreissena auricularis* (Fuchs) (tab. 3, obr. 7, 8).

Zo stratigrafického hľadiska patria vzorky z hĺbky 56,4 - 56,5 m a 68,10 - 68,45 m do zóny D panónu, vzorka z hĺbky 45,7 - 45,8 m pravdepodobne do zóny E a z hĺbky 22,4 - 24,0 m do zóny F panónu.

Pri schránkach *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes hodnota $\delta^{18}O$ podobne ako vo vrte JRD-203 smerom k mladším sedimentom klesá.

Z ostatných vrtov, t. j. JRD-205, JRD-207, JRD-209, VO-1, VO-2, VO-5, V-31, V-36 a TS-30, sa analyzovali schránky gastropód *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes, *M. bouei multicostata* Handmann, *M. sturii* Fuchs, *Lymnaea* sp. a bivalvia *Congeria* sp. Keďže uvedené vrty zastihli iba sedimenty zóny F panónu, tieto vrty osobitne neuvádzame, ale získané dáta sme zaradili do tab. 4, v ktorej sú aj už skôr spomenuté údaje z vrtu Ma-1 a JRD-206, pretože obsahovali vzorky zo zóny F panónu.

Izotopové zloženie schránok a rekonštrukcia prostredia

V panóne sa na území centrálnej časti Bratislavy, t. j. okrajovej časti gabčíkovskej panvy, vysladzovalo vodné prostredie. Pokles salinity sa prejavil zmenou v kvalitatívnom zložení spoločenstiev mäkkýšov. Na ich základe možno konštatovať, že počas zóny C-E? panónu bolo na študovanom území plytkovodné mezohalinné brakické (5 - 9 ‰) prostredie, ktoré sa postupne vysladilo až na miohalinné brakické (3 - 5 ‰) a v zóne F na oligohalinné brakické (0,5 - 3,0 ‰) až sladkovodné prostredie.

Izotopové zloženie študovaných schránok potvrdzuje výsledky paleoekologického štúdia spoločenstiev mäkkýšov. Dá sa to dokumentovať na príklade schránok gastropód *Melanopsis pygmaea pygmaea* z vrtu JRD-203 a 206.

Vo vrte JRD-206 $\delta^{18}O$ uvedeného taxónu dosahovalo hodnotu od -1,63 ‰ z bazálnej časti piesčitého súvrstvia

Tab. 2
Izotopové zloženie C (‰) a O (‰) schránok mäkkýšov z vrtu JRD-203
Isotopic composition of C (‰) and O (‰) in molluscs shells in the well JRD-203

Druh	Hĺbka (m)							
	53,60 - 53,80		61,60 - 61,80		62,20 - 62,30		68,80 - 69,00	
	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
Melanopsis pygmaea pygmaea M. Hoernes	0,41	-3,25	0,50	-2,45			0,31	-1,69
Theodoxus soceni Jekelius							2,06	-2,56
Dreissena auricularis (Fuchs)	0,56	-2,71			0,96	-2,80		

(reprezentuje zónu D-E?) až po -2,80 ‰ z terminálnej časti súvrstvia (obr. 7).

Obdobný trend poklesu hodnoty $\delta^{18}O$ sa zistil aj vo vrte JRD-203 ($\delta^{18}O$ od -1,69 ‰ po -3,25 ‰; obr. 5).

Pokles hodnoty $\delta^{18}O$ mohol spôsobiť rast teploty, znižovanie salinity alebo obidva faktory.

Ak sa vezme do úvahy, že na celom študovanom území bolo v zóne D-E? panónu skoro rovnaké prostredie (najmä hĺbka), čo potvrdzuje aj takmer identická povaha sedimentov a podobné spoločenstvá mäkkýšov, možno predpokladať, že priemerná teplota vody bola na celom území približne rovnaká. Z toho vychodí, že pokles hodnoty $\delta^{18}O$ v najväčšej miere spôsobilo znižovanie salinity.

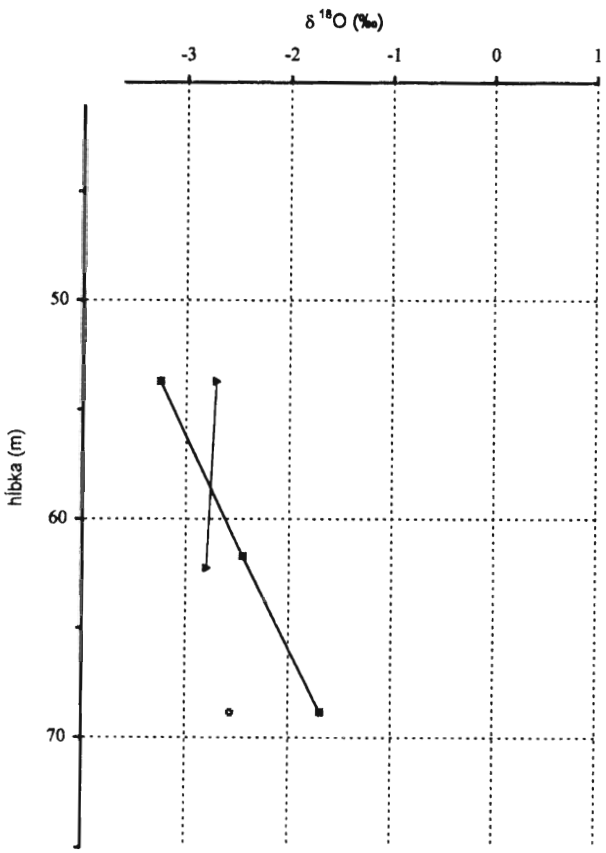
V zóne D sa na území Bratislavy prehĺbilo sedimentačné prostredie a to sa prejavilo zmenou litofácie.

Piesčitú litofáciu, charakteristickú výskytom *Dreissena auricularis* (Fuchs) a zástupcami rodu *Melanopsis*, vystriedala prachová litofácia, pre ktorú bola typická prítomnosť bivalvií *Caladacna ornata bisepta* (Papp), *Lymnocardium* sp., *Pisidium* sp. a gastropód rodu *Caspia*.

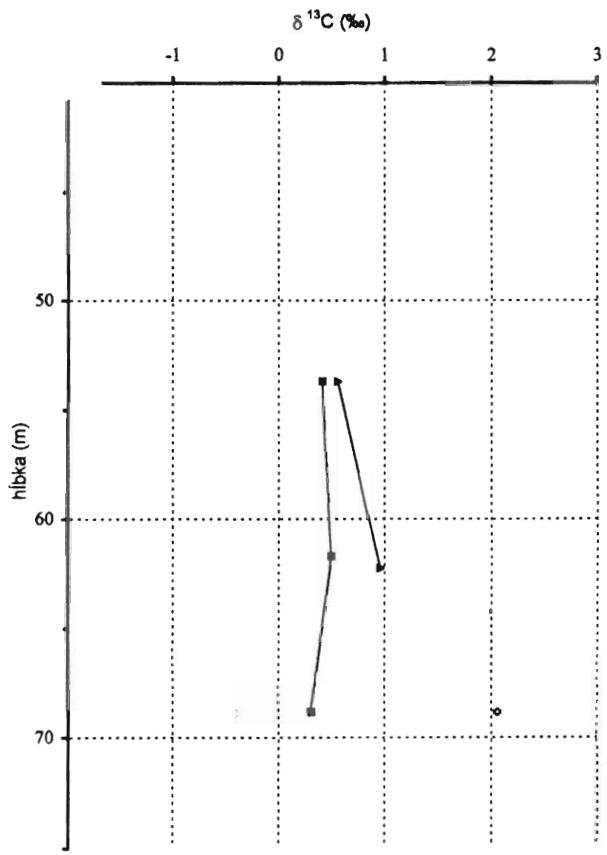
Hojný výskyt schránok rodu *Pisidium* s uvedenými rodmi v spoločenstve indikuje ich alochtónny pôvod, pretože druhy tohto rodu žijú prevažne v sladkovodnom prostredí.

Štúdiom izotopov O v schránkach rodu *Caladacna, Pisidium* z prachovej litofácie vrtu Ma-1 (155,5 - 156,0 m) a *Lymnocardium* sp. z tej istej litofácie z Mlynskej doliny sa zistili blízke hodnoty $\delta^{18}O$, z čoho vyplýva, že výskyt schránok rodu *Pisidium* je v prachovej litofácii autochtónny.

Vo vrte JRD-206 sa v piesčitých sedimentoch zóny D panónu zistili schránky gastropód *Theodoxus brenneri* Handmann, vyznačujúce sa tmavofialovou až čiernou farbou povrchu. Existencia tohto tmavého pigmentu sa pri-



Obr. 5. Izotopové zloženie O schránok mäkkýšov z vrtu JRD-203.
Fig. 5. Oxygen isotopic composition of molluscs shells in the well JRD-203.



Obr. 6. Izotopové zloženie C schránok mäkkýšov z vrtu JRD-203.
Fig. 6. Carbon isotopic composition of molluscs shells in the well JRD-203.

Tab. 3
Izotopové zloženie C (‰) a O (‰) schránok mäkkýšov z vrtu JRD-206
Isotopic composition of C (‰) and O (‰) in molluscs shells in the well JRD-206

Druh	Hĺbka (m)							
	22,00 - 24,40		45,70 - 45,80		56,40 - 56,50		68,10 - 68,45	
	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
Melanopsis pygmaea pygmaea M. Hoernes	-4,12 -4,14	-7,55 -7,63	0,52	-2,80	0,40	-2,51	0,31	-1,63
Theodoxus soceni Jekelius							1,50	-2,77
Theodoxus brennei (Handmann)							0,92	-1,72
Dreissena auricularis (Fuchs)							1,14	-1,57

pisovala kontaktu schránok s termálnou vodou (Papp, 1953), ale štúdium izotopov O (tab. 3) tento predpoklad nepotvrdilo.

V sedimentoch zóny F panónu sa na území centrálnej časti Bratislavy vyčlenili dva horizonty s oligohalinnou brakickou faunou mäkkýšov (ďalej prvý a druhý horizont).

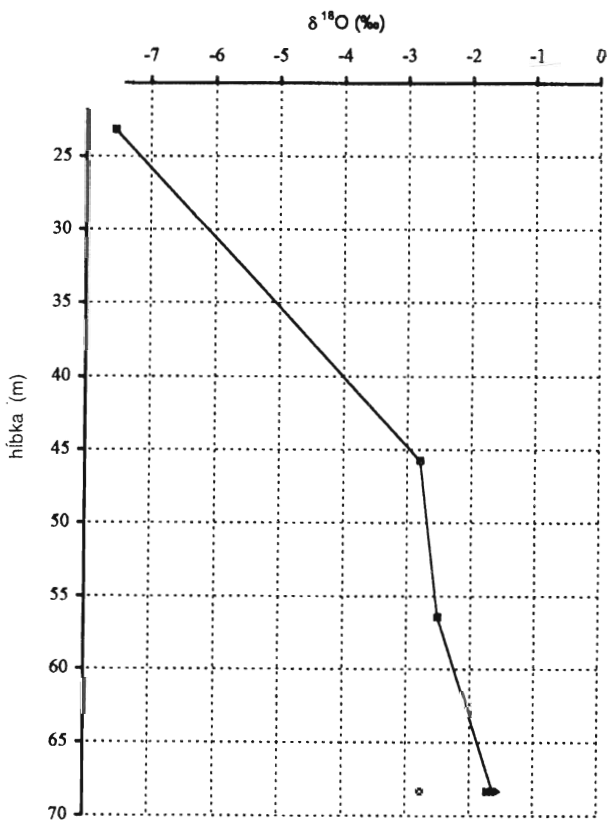
Pre prvý horizont (mladší) je charakteristický výskyt gastropód *Melanopsis bouei multicostata*, Handmann, *M. sturii* Fuchs a viečok gastropód rodu *Bithynia*. Zistil sa vo vrte JRD-205 (15,4 - 15,5 m), JRD-209 (55,5 - 55,7 m), VO-1 (18,8 - 18,9 m), TS-30 (20,0 - 20,1 m) a V-36 (17,3 - 117,6 m).

Druhý horizont (starší) sa vo vrte JRD-206 (22,4 - 24,0 m), V-31 (39,0 - 40,0 m) a JRD-207 (48,9 - 49,0 m) vyznačuje prítomnosťou *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes, *M. sturii* Fuchs a veľkým množstvom schránok rodu *Congeria* a vo vrte VO-1 (35,8 - 36,0 m), VO-2 (38,3 - 38,4 m) a JRD-209 (70,8 - 71,0 m) taxónmi *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes, *Micromelania variabilis* Lörenthey a *Dreissena auricularis* (Fuchs).

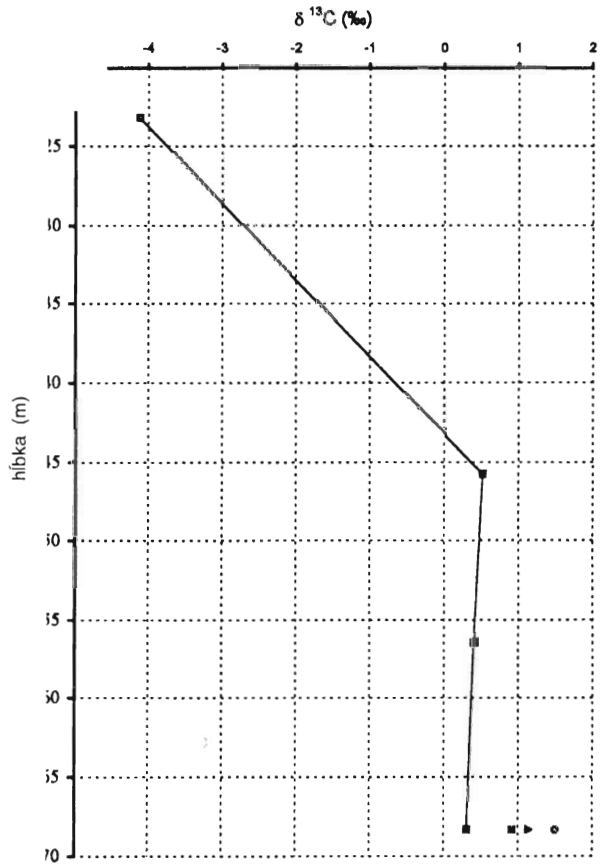
Hodnota $\delta^{18}O$ (‰) schránok *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes a *Congeria* sp. z druhého horizontu bola nasledujúca:

Melanopsis pygmaea pygmaea M. Hoernes
VO-1 (35,8 - 36,0 m) -2,04; VO-2 (38,3 - 38,4 m) -2,10; V-31 (39,0 - 40,0 m) -6,01; JRD-206 (22,4 - 24,0 m) -7,55 až -7,63; JRD-207 (48,9 - 49,0 m) -5,56; JRD-209 (70,8 - 71,0 m) -2,54

Congeria sp.
V-31 (39,0 - 40,0 m) -4,50; JRD-207 (48,9 - 49,0 m) -3,02; JRD-209 (70,8 - 71,0 m) -2,60.



Obr. 7. Izotopové zloženie C schránok mäkkýšov z vrtu JRD-206.
Fig. 7. Oxygen isotopic composition of molluscs shells in the well JRD-206.



Obr. 8. Izotopové zloženie C schránok mäkkýšov z vrtu JRD-206.
Fig. 8. Carbon isotopic composition of molluscs shells in the well JRD-206.

Tab. 4
Izotopové zloženie C (‰) a O (‰) schránok mäkkýšov zo zóny F panónu
Isotopic composition of C (‰) and O (‰) in molluscs shells of Pannonian F zone

		Melanopsis pygmaea pygmae a *bouei multicostata*		*Melanopsis sturii*		*Lymnaea* sp.		*Congeria* sp.		*Unio* sp.	
		$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$
JRD-205	15,4 - 15,5 m			-7,73	-3,29								
JRD-206	22,4 - 24,0 m	-7,55 -7,63	-4,12 -4,14										
JRD-207	48,9 - 49,0 m	-5,56	-3,81							-3,02	-5,42		
JRD-209	55,5 - 55,7 m					-2,95	-5,04						
	70,8 - 71,0 m	-2,54	-0,29							-2,6	-1,95		
VO-1	18,8 - 18,9 m					-1,82	-1,27						
	35,8 - 36,0 m	-2,04	-2,05			-4,06	-2,21						
VO-2	38,3 - 38,4 m	-2,1	-0,25										
VO-5	46,6 - 46,8 m							-5,46	-1,32				
V-31	39,0 - 40,0 m	-6,01	-2,74							-4,5	-6,35		
V-36	17,3 - 17,6 m	-5,28	-2,21										
TS-30	20,0 - 20,1 m	-5,79	-4,4			-5,52	-4,2			-2,97	-5,29		
Ma-1	126,3 - 126,4 m											-9,82	-9,15

Za predpokladu, že teplota vody bola v čase vzniku druhého horizontu na celom študovanom území približne rovnaká (dovoľuje nám to podobný charakter získaných spoločenstiev mäkkýšov), z uvedených hodnôt $\delta^{18}O$ je zreteľné, že najvyššia salinita bola v priestore vrtu VO-2 až JRD-209, vysladenejšie prostredie v okolí vrtu JRD-207 a takmer sladkovodné v okolí vrtu JRD-206 až V-31 (obr. 9). Podobná situácia bola i v čase sedimentácie prvého horizontu.

Vysvetlením uvedených faktov je pravdepodobne diferenciácia sedimentačného priestoru. Jeho časti medzi sebou komunikovali, ale priestor medzi vrtom VO-2 až JRD-209 menej ovplyvnili prítoky sladkej vody, ako to bolo v priestore vrtu JRD-207, a najmä JRD-206 a V-31. Išlo o izolovanejšiu časť, v ktorej sa pravdepodobne uplatňovali aj evaporizačné procesy, ale nemožno tvrdiť, že to bolo izolované jazero. Poukazuje na to nielen rovnaký charakter spoločenstiev mäkkýšov na celom území, ale aj prítomnosť rýb (pažerákovité zuby) rodu Scardinius v prvom horizonte vrtu VO-1 až VO-5, ktoré obývajú plytké teplé bahnité brakické prostredie porastené rastlinstvom spätým so sladkovodným prostredím (Rutte, 1962; Gaudand, 1994).

Istým prekvapením je smer poklesu salinity pozdĺž pobrežia, v našom prípade v smere JZ-SV, a nie, ako by sa čakalo, smerom k pobrežiu, t. j. v smere JV-SZ (obr. 9).

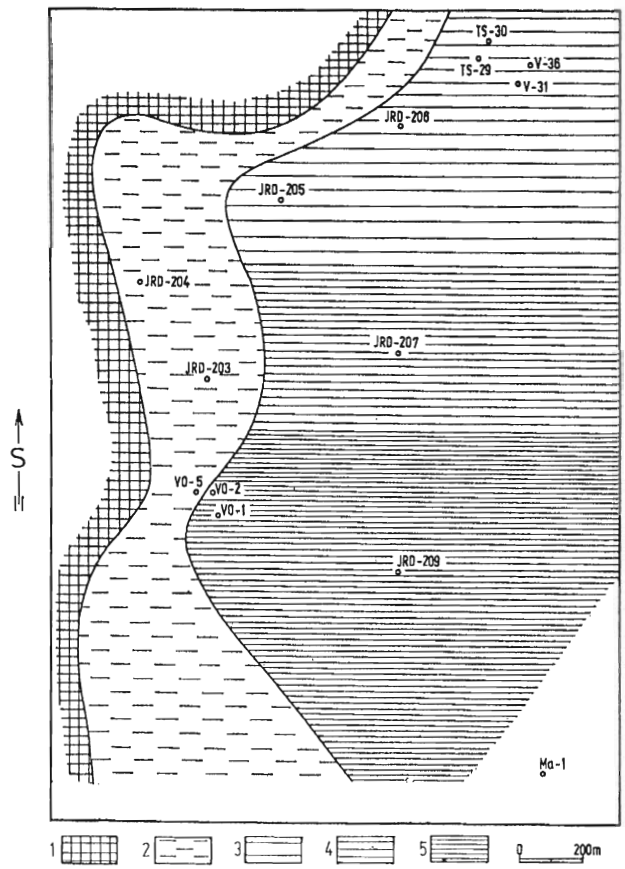
Pri hodnotení izotopov sme sa zamerali najmä na interpretáciu distribúcie ^{18}O, pretože interpretovať hodnoty ^{13}C je oveľa zložitejšie a vyžaduje si to veľké množstvo výsledkov.

Niektoré základné zákonitosti o distribúcii $\delta^{13}C$ sa zistili na počiatku výskumu distribúcie O a C. Napr. Keith et al. (1964) uvádzajú priemerné hodnoty $\delta^{13}C$ pre rieky -11,8 ‰, malé jazerá a zálivy -8,5 ‰ a veľké jazerá USA -4,2 ‰.

Z výskumu izotopového zloženia karbonátov vyplynul vzťah medzi rastom hodnoty $\delta^{13}C$ a stúpajúcou salinitou prostredia (Keith a Parker, 1965).

	$\delta^{13}C$ (v ‰)	salinita (v ‰)
estuáriá	-6,5	8,0
delty riek	-3,6	14,0
lagúny	-3,2	18,0
okraje zálivov	-1,0	34,0
otvorené more	0,5	36,0

Pri väčšine našich vzoriek zo zóny D-E? panónu bola hodnota $\delta^{18}O$ záporná, $\delta^{13}C$ kladná a obidve hodnoty zo zóny F panónu dosahovali zápornú hodnotu (obr. 10). Uvedený jav sme podrobne študovali na schránkach gastropóda *Melanopsis pygmaea pygmaea* M. Hoernes, aby sme eliminovali rozdielny spôsob zabudovania izotopov C v jednotlivých rodoch či druhoch. Tento poddruh sa vyskytoval v sedimentoch zóny D-F panónu. Zistilo sa, že pri takmer rovnakých záporných hodnotách $\delta^{18}O$ mali schránky zo zóny D-E kladnú hodnotu (od 0,31 až po



Obr. 9. Schematická rekonštrukcia sedimentačného priestoru centrálnej časti Bratislavy v priebehu vzniku tzv. 2. horizontu zóny F panónu. 1 - okraj sedimentačného priestoru, 2 - močiarne prostredie, 3 - takmer vysladené prostredie, 4 - vysladené prostredie, 5 - brakické prostredie.
Fig. 9. Schematic reconstruction of the sedimentary space of central part of Bratislava during the sedimentation of the so called 2nd horizon of the Pannonian F zone. 1 - margin of sedimentary space, 2 - swampy environment, 3 - nearly freshwater environment, 4 - moderately brackish environment, 5 - brackish environment.

2,94 ‰) a zo zóny F dosahovalo $\delta^{13}C$ zápornú hodnotu (od -0,29 až po -4,4 ‰).

Uvedený jav sa dá vysvetliť tak, že počas zóny D-E? panónu sa do vodného prostredia dostával izotop ^{13}C. Za potenciálny zdroj možno pokladať vývery hydroterm, na ktoré sa viazal CO_2 metamorfogénneho pôvodu. Tieto vývery boli pravdepodobne na okrajových zlomoch. Podobné výsledky sú zo štúdia izotopového zloženia travertínu z Turčianskej kotliny, ktorý vznikol z hydroterm vyvierajúcich na zlomoch (Kantor a Mišík, 1992).

Diskusia

Paleoekologické pomery územia Bratislavy v panóne sa zrekonštruovali na základe spoločenstiev mäkkýšov a ich zmien. Zistil sa postupný pokles salinity prostredia.

Cieľom našej práce bolo zistiť, či uvedený fakt možno potvrdiť aj štúdiom izotopu O a C.

Uvedená metodika sa využíva na zisťovanie teploty morského prostredia. V takom prípade je salinita vodného prostredia konštantná a zmeny $\delta^{18}O$ zapríčinila zmena teploty.

My sme vychádzali z opačného predpokladu. Na základe rovnakého charakteru sedimentov a spoločenstiev mäkkýšov predpokladáme takmer rovnaké sedimentačné prostredie, rovnakú teplotu vody na celom študovanom území, ako aj to, že zmeny $\delta^{18}O$ v najväčšej miere spôsobila zmena salinity.

Zistili sa takéto hodnoty $\delta^{18}O$ a $\delta^{13}C$ jednotlivých zón alebo fácií panónu:

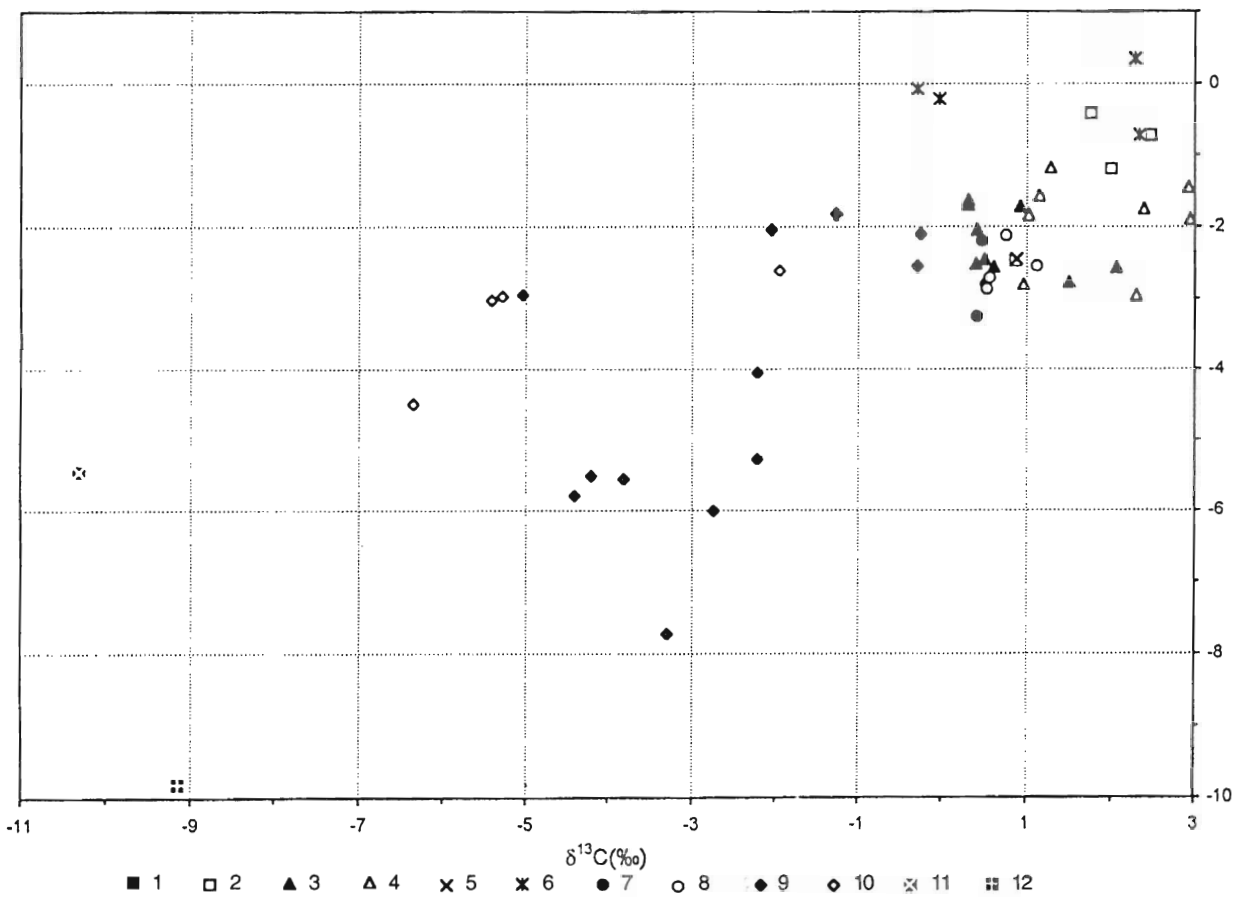
	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)
zóna C		
gastropóda	-2,47	0,87
bivalviá	-0,42 až -1,2	1,76 až 2,47
zóna D		
piesčitá litofácia		
gastropóda	-1,63 až -2,77	0,31 až 2,06
bivalviá	-1,18 až -2,80	0,96 až 2,94
prachová litofácia		
gastropóda	-2,44	0,88
bivalviá	-0,07 až -0,72	-0,29 až 2,33
zóna E?		
gastropóda	-2,19 až -3,25	0,41 až 0,52
bivalviá	-2,12 až -2,87	0,53 až 1,12
zóna F		
brakická fácia		
gastropóda	-1,82 až -7,73	-0,25 až -5,04
bivalviá	-2,60 až -4,50	-1,95 až -6,35
sladkovodná fácia		
gastropóda	-5,46	-10,32
bivalviá	-9,82	-9,15

Získané hodnoty $\delta^{18}O$ v zhode s paleoekologickými štúdiami spoločenstiev mäkkýšov poukazujú na postupný pokles salinity prostredia v priebehu zóny C-E? panónu a diferenciáciu sedimentačného prostredia v zóne F panónu.

Hodnoty izotopového zloženia O schránok zo sedimentov zóny C-E? panónu celého územia Bratislavy sa od seba veľmi neodlišujú, čo signalizuje jednotný sedimentačný priestor na celom študovanom území. Naopak hodnoty $\delta^{18}O$ schránok z brakického vývoja zóny F panónu sú v jednotlivých vrtoch dosť odlišné, čo svedčí o diferenciácii sedimentačného priestoru a vzniku častí s rozdielnou salinitou.

Schránky zo zóny C-E? panónu sa od schránok zóny F odlišujú aj zastúpením izotopov C. V schránkach mäkkýšov zo zóny C-E? je vo väčšej miere zastúpený izotop ^{13}C a v zóne F izotop ^{12}C.

Možným zdrojom ^{13}C by mohli byť vývery hydroterm s metamorfným CO_2 viažuce sa na okrajové zlomy.



Obr. 10. Celkový charakter distribúcie izotopov O a C v jednotlivých zónach panónu Bratislavy. *Zóna C panónu:* 1 - gastropóda, 2 - bivalviá; *Zóna D panónu:* 3 - piesčitá litofácia - gastropóda, 4 - piesčitá litofácia - bivalviá, 5 - prachová litofácia - gastropóda, 6 - prachová litofácia - bivalviá; *Zóna E? panónu*: 7 - gastropóda, 8 - bivalviá; *Zóna F panónu:* 9 - brakické fácie - gastropóda, 10 - brakické fácie - bivalviá, 11 - sladkovodné fácie - gastropóda, 12 - sladkovodné fácie - bivalviá.
Fig. 10. General characteristics of oxygene and carbon distribution in the individual Pannonian zones of Bratislava area.

Záver

Štúdium izotopového zloženia O a C z vápnitých schránok brakických mäkkýšov poukázalo na ich využiteľnosť pri rekonštrukcii sedimentačného prostredia. Táto metodika sa využíva na zisťovanie teploty morského prostredia (vychádza sa z predpokladu, že salinita je konštantná). My vychádzame z opačného predpokladu a podľa rovnakého charakteru sedimentačného prostredia na celom študovanom území predpokladáme rovnakú teplotu vodného prostredia a zmeny $\delta^{18}O$ pripisujeme zmenám salinity, čo dobre korešponduje s paleoekologickým hodnotením spoločenstiev mäkkýšov.

Na základe získaných výsledkov konštatujeme, že:

1. na území centrálnej časti Bratislavy bol v priebehu zóny C-E? panónu jednotný sedimentačný priestor, ktorý sa postupne vysladzoval;

2. v priebehu zóny F panónu sa študované územie diferencovalo na časti s rozdielnou salinitou;

3. v priebehu zóny C-E? panónu sa sedimentačné prostredie obohacovalo o izotop ^{13}C z výverov hydroterm s metamorfným CO_2.

Poďakovanie. Ďakujeme Ing. A. Kovářovej a Ing. I. Rúčkovi za meranie izotopového zloženia O a C vápnitých schránok na hmotnostnom spektrometri Finnigan-Mat 250.

Literatúra

Fordinál, K., 1993: Genus Melanopsis (Gastropoda) in Upper Miocene sediments in the Bratislava area. *Západ. Karpaty, Sér. Paleont., 17, 57 - 69.*

Fordinál, K., 1993: Representatives of genus Parvidacna (Bivalvia) in Pannonian sediments of the Bratislava area. *Západ. Karpaty, Sér. Paleont., 17, 71 - 79.*

Fordinál, K., 1995: Bivalvia (Dreissenidae, Cardiidae) from Upper Miocene sediments in Bratislava. *Geol. Práce, Spr., 100, 27 - 36.*

Fordinál, K., Mataniová, D. & Tuba, L., 1990: Ekostratigrafia vrchného miocénu a pliocénu Bratislavy. *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Fordinál, K. & Tuba, L., 1992: Biostratigrafické a paleoekologické vyhodnotenie sedimentov územia centrálnej časti Bratislavy. *Geol. Práce, Spr., 96, 63 - 68.*

Fordinál, K., Harčová, E., Rúčka, I. & Kovářová, A., 1995: Štúdium izotopov kyslíka a uhlíka v schránkach panónskych mäkkýšov z územia Bratislavy a ich využitie pri rekonštrukcii sedimentačného prostredia. *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Gaudant, J., 1994: Die Fischfauna aud der Ober-Pannonien von Götzendorf and der Leitha, Niederösterreich. *Ann. Naturhist. Mus. (Wien), A, 96, 117 - 131.*

Jihlavec, F., Krčmář, B., Nagy, A., Szalaiová, V., Tkáčová, H., Tuba, Ľ., Vass, D. & Vaškovský, I., 1989: Interpretácia geofyzikálnych meraní v oblasti Veľkej Bratislavy. *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Kantor, J., 1985: Izotopová charakteristika vôd rôznych genetických typov. *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Kantor, J. et al., 1981: Metodika izotopovej paleotermometrie a paleoekológie podľa vápnitých schránok fosílií. *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Kantor, J., Harčová, E. & Ďurkovičová, J., 1986: Použitie izotopov v schránkach organizmov, sedimentoch a sádrovcoch pre charakteristiku vodného prostredia a genézy, na príklade panónu z Pezinku, bádenu z Devínskej Novej Vsi a jury - kriedy od Kostolca. *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Kantor, J., Harčová, E. & Rúčka, I., 1987: Izotopový výskum a rádiometrické datovanie z oblasti Veľkej Bratislavy. *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Kantor, J. & Ďurkovičová, J., 1989: A. Dunaj, podzemné vody Žitného ostrova, meteorické zrážky, izotopové zloženie schránok moluskov. *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Kantor, J., Harčová, E. & Šutovská, K., 1990: Izotopové zloženie foraminifer ako indikátor podmienok sedimentácie sečianskych vrstiev karpatu (vrt LKŠ-1, cca 15 km jz. od Lučenca). *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Kantor, J., Harčová, E. & Ďurkovičová, J., 1991: Distribúcia izotopov O, C vo vápnitých schránkach planktonických a bentosných foraminifer a moluskov z bádenu vrtu DNV-1 (Dev. Nová Ves). *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Kantor, J., Fordinál, K. & Harčová, J., 1992: Izotopové zloženie bádenských mäkkýšov z vrtu HGP-3 od Stupavy. *Manuskript - archív GS SR Bratislava.*

Kantor, J. & Mišík, M., 1992: Isotopic composition and carbon in selected Mesozoic and Tertiary limestones and dolomites in Slovakia. *Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr., Geochém., Metalogen., 15, 7 - 27.*

Keith, M. L., Anderson, G. M. & Eichler, R., 1964: Carbon and oxygen isotopic composition of Mollusk shells from Marine and fresh water environment. *Geochim. cosmochim. Acta, 28, 1757.*

Keith, M. L. & Parker, R. H., 1965: Local variation of C and O content of mollusk shells and the relatively marine environments. *Marine Geol., 3, 1 - 2.*

Korpás-Hódi, M., 1983: A Dunantúli-Közephegység északi elötere pannóniai mollusca faunájának paleookológiai és biosztratigráfiai vizsgálata. *Magy. áll. földt. Intéz. Évk., 66, 7 - 141.*

Koutek, J., 1937: Příspěvek k poznání bratislavského neogénu. *Věst. St. geol. Úst., 13, 3, 158 - 159.*

Koutek, J. & Zoubek, V., 1936: Vysvětlivky ke geologické mapě v měřítku 1:75 000 list Bratislava 4758. *Knih. St. geol. Úst. Čs. Republ., sv., 18, 1 - 92.*

Mach, C., 1974: Inžiniersko-geologický prieskum. Zpráva, Elektrotechnická fakulta SVŠT Bratislava v Mlynskej doline. (Úvodný projekt.) *Manuskript - Geofond Bratislava.*

McCrea, J. M., 1950: On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys., 18, 849 - 857.*

Nagy, A., Fordinál, K., Brzobohatý, R., Uher, P. & Raková, J., 1995: Vrchný miocén juhovýchodného okraja Malých Karpát (vrt Ma-1, Bratislava). *Mineralia Slov., 27, 113 - 132.*

Papp, A., 1953: Die Molluskenfauna des Pannon im Wiener Becken. *Mitt. Geol. Gesell. (Wien), 44, 85 - 222.*

Rögl, F., Zapfe, H., Bernor, R. L., Brzobohatý, R., Daxner-Hock, G., Draxler, I., Fejfar, O., Gaudant, J., Herrmann, P., Rabeder, G., Schultz, O. & Zetter, R., 1993: Die Primatenfundstelle Götzendorf an der Leitha (Obermiozän des Wiener Beckens, Niederösterreich). *Jb. Geol., B.-A., 136, 2, 503 - 526.*

Rutte, E., 1962: Schlundzähne von Süsswasserfischen. *Palaeontographica A, (Stuttgart), 120, 165 - 212.*

Šutovská, K. & Kantor, J., 1992: Oxygen and carbon isotopic analysis of Karpatian foraminifera from LKŠ-1 borehole (Southern Slova kian Basin). *Mineralia Slov., 24, 209 - 218.*

Toula, F., 1915: Tiefbohrung bei Pressburg. *Verh. K.-kön. geol. Reichsanst. (Wien), 14, 265 - 271.*

Urey, H., Lowenstam, H. A., Epstein, S. & McKinney, C. R., 1951: Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern Unites States. *Bull. Geol. Soc. Amer., 62, 339 - 416.*

Vass, D. et al., 1988: Vysvetlivky k mape Regionálne geologické členenie Západných Karpát a severných výbežkov Panónskej panvy na území ČSSR 1:50 000. *GÚDŠ Bratislava, 7 - 65.*

Vaškovský, I., 1986: Príspevok k tektonike územia veľkej Bratislavy-juh. *Geol. Práce, Spr., 84, 141 - 156.*

Vlásková, D., Šechny, J., Menzelová, O., Kozakovič, M. & Motlíková, M., 1986: Orientačný prieskum v CMČ Bratislavy. *Manuskript - Geofond Bratislava.*

Zalányi, B., 1923: Pozsony város környekenek hidrogeológiai viszonyai. *Földt. Szemle, 1, 3, 145 - 158.*

Isotopic composition O and C of the calcareous shells of the Pannonian molluscs from the Bratislava region - indicator of paleoecologic conditions

Investigations of oxygen and carbon isotopes in calcareous micro- and macrofauna shells supports very well the palaeoecologic study and bring some new aspects in some topics.

These techniques had been used for the first time in the fifties (Urey et al., 1951) and were veryfied in the Department of Isotope Geology of Dionýz Štúr Institute of Geology in many various localities of the Western Carpathians.

In the first half of eighties the drilling investigation was performed in the central area of Bratislava (Vlásková et al., 1986). Sediments from cores contained rich assemblages of fossils (molluscs, ostracodes, otolites, sporomorphs and calcareous nannoplancton), on the basis of which they were stratigraphically arranged and the reconstruction of palaeoecologic conditions of Pannonian was elaborated.

These facts provided very good base for systematic study of oxygene and carbon isotopic composition of the calcareous molluscs shells.

The area of central part of Bratislava belongs to the marginal part of the Gabčíkovo basin, where the decrease of water salinity took place during Pannonian zones C-F, which was followed by changes in molluscs assemblages. The same trend was observed also on the basis of changes in isotopic composition of mollusc shells.

The values of oxygene isotopic composition in shells from the sediments of C-E? zones differ very much from each other, what points to the uniform sedimentary space througout the whole studied area. On the other hand, values of ^{18}O in shells from the brackish development of the Pannonian F zone are different in the individual wells, which is the results of differentiation of sedimentary space and creation of its part with different salinity as well.

Shells coming from Pannonian C-E? zones differ from those of zone F also in carbon isotope content. ^{13}C isotope is found in the molluscs shells of C-E?, while the ^{12}C isotope is found in zone F.

The possible source of heavy carbon isotope could be the hydrothermal outflows with the metamorphic CO_2 connected with the marginal faults.

Mineralia Slovaca, 29 (1997), 61 - 72

Guánové minerály v niektorých jaskyniach západného a stredného Slovenska

DANIEL MORAVANSKÝ a PAVEL ŽENIŠ

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

(Doručené 25. 7. 1996)

Guano Minerals in Some Caves of Western and Middle Slovakia

Guano minerals have been studied in six new localities (Haviareň Cave, Plavecká Cave, Tmavá skala Cave, Modrovská Cave, Pružinská Dúpna Cave and Havrania Cave). Gypsum, ardealite(?), dahllite (carbonate-hydroxylapatite), "colophane" (carbonate-hydroxylapatite with low degree of the crystallinity), hydroxylapatite, brushite and calcite have been identified on the basis of their optical properties, X-ray analyses, scanning electron microscopy, electron-probe microanalyses and the observation of their thermal properties (DTA, DTG, TG). We have also recognized Fe- and Mn- hydroxides, which are not guano minerals. The new successive scheme is: gypsum > ardealite(?) > "colophane", dahllite, hydroxylapatite > brushite > calcite (which is not connected with speleothems).

Key words: guano minerals, some caves of Slovakia, new successive scheme

Úvod

Pochybnosti o správnosti teórie genézy (hlavne o postupnosti vyzrážania) guánových minerálov ktorú navrhol Kašpar (1934), a neúplné topografické zmapovanie tejto problematiky v našich jaskyniach, najmä z južného Slovenska (Kašpar, 1934, 1940; Ženiš, 1984, 1985; Stibrányi a Ženiš, 1986; Durčík et al., 1992) podnietili rozsiahlejší výskum s cieľom potvrdiť alebo vyvrátiť Kašparovu teóriu a zmapovať rozšírenie tejto osobitej genetickej skupiny minerálov v ďalších jaskyniach Slovenskej republiky.

Geografická a geologická pozícia študovaných lokalít

Nové poznatky o výskyte značných guánových nánosov v niektorých jaskyniach západného a stredného Slovenska umožnili študovať túto problematiku v nasledujúcich lokalitách.

Jaskyňa Haviareň

Nachádza sa na severnej strane Malých Karpát blízko vrcholu vrchu Vápenná asi 1,5 km na JV od južného okraja Plaveckého Podhradia. Je v tmavých vápencoch s polohami dolomitov, často dolomitických, zaraďovaných do anisu, ktoré sú súčasťou chočskej jednotky - havranický vývoj (Maheľ, 1972).

Plavecká jaskyňa

Nachádza sa na severnej strane Malých Karpát v západnom svahu vrchu Pohanská asi 1,5 km na SV od severného okraja Plaveckého Podhradia. Je v svetlých vápencoch s polohami dolomitov patriacich do ilýru - ladinu, ktoré sú súčasťou chočskej jednotky - havranický vývoj (Maheľ, 1972).

Jaskyňa Tmavá skala

Nachádza sa na severnej strane Malých Karpát, v pravom svahu Mokrej doliny približne 30 m nad jej dnom asi 1,5 km na JV od východného okraja Plaveckého Mikuláša. Je v hrubolavicovitých annaberských vápencoch (80 - 100 m), ktoré tvoria súčasť veterlínskeho príkrovu (Michalík et al., 1991).

Modrovská jaskyňa

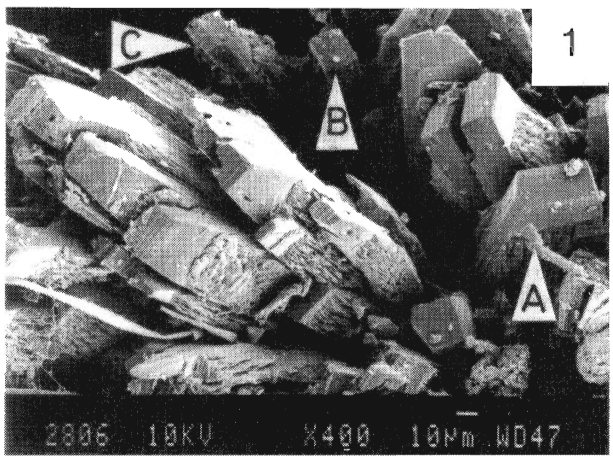
Nachádza sa na západnej strane Považského Inovca v plochom chrbte Grnica neďaleko kóty 449 asi 1,5 km na JV od južného okraja Modrovej. Je v guttensteinskom vápenci. Doskovitý a dolomitický guttensteinský vápenec je rozšírený v bazálnej štruktúre vápencovo-dolomitických komplexov chočského príkrovu (Maheľ, 1986).

Pružinská jaskyňa Dúpna

Nachádza sa na severnej strane Strážovských vrchov v severnom svahu Čierneho vrchu asi 1 km na V od východného okraja Predhoria v svetlom wettersteinskom vápenci patriacom do ladinu, ktorý je súčasťou strážovského príkrovu (Maheľ, 1983).

Havranova jaskyňa

Nachádza sa na západnej strane Veľkej Fatry v jednej z bočných doliniek Konského dolu asi 1,5 na km SV od vý-



Obr. 1. Morfológia sadrovca, vzorka PJ-1/A1/92 (SEM, sekundárne elektróny). Tabuľkovitý kryštál A (pravý okraj snímky) má neúplný vývoj pinakoidu {010}, dokonale vyvinutú prizmu {111}, nedokonale vyvinutú prizmu {110} a nedokonale vyvinutý pinakoid {100}. Tabuľkovitý kryštál B (horný okraj snímky) má nedokonale vyvinutú prizmu {111} a {110}, čiastočne je vytvorený pinakoid {0$\bar{1}$0}. Tabuľkovitý kryštál C (horný okraj snímky) má dokonale vyvinutú prizmu {111}, pinakoid {101} a neúplne vyvinutú prizmu {110}, slabo vidieť aj neúplne vyvinutý pinakoid {0$\bar{1}$0}.

Fig. 1. Morphology of gypsum. Sample PJ-1/A1/92 (SEM, secondary electrons). The tabular crystal A (right margin of a photo) has an incomplete development of the pinacoid {010}, perfect prism {111}, imperfect prism {110} and imperfect pinacoid {010}. A tabular crystal B (upper margin of a photo) has a perfect development of prisms {111} and {110}. We can also distinguish a part of the pinacoid {0$\bar{1}$0}. A tabular crystal C (upper margin of a photo) has a perfect development of the prism {111}, the pinacoid {101} and imperfect prism {110}. We can distinguish a part of the pinacoid {0$\bar{1}$0} again.

chodného okraja obce Blatnica v hnedosivom vápenci stredného triasu, ktorý pravdepodobne patrí do chočského príkrovu.

Metódy štúdia

Pod binokulárom vyseparované fosfáty, sulfáty a karbonáty sme identifikovali kombináciou viacerých metód.

Prášková rtg. difrakčná analýza sa vykonala na difraktometri DRON-3 pri žiarení Cu(Kα) s Ni filtrom, napätí 40 kV, prúde 20 mA a štrbinách 1, 1, 0,25 v geologickom ústave PF UK, analytička E. Šamajová. Pri apatite bol interval snímania 10 - 80° 2Θ pri kroku 0,10° a čase 1 s a 25 - 55° 2Θ pri kroku 0,02°, 0,05° a 0,10° a čase 1 s, pri kalcite 10 - 80° 2Θ pri kroku 0,10° a čase 1 s, pri sadrovci 10 - 80° 2Θ pri kroku 0,10° a čase 1 s a pri potenciálnom ardealite 5 - 35° 2Θ pri kroku 0,10°, 0,01° a čase 1 s. Práškové difrakčné záznamy sa získali systémom ZDS (Ondruš, 1992). Indexácia, výpočet mriežkových parametrov a ich spresnenie metódou najmenších štvorcov sa urobili programom CELREF (Appleman a Evans, 1973). Podmienky na systematické vyhasínanie sa prevzali z International tables for X-ray crystalography, Vol. I (1962). Hodnoty d a mriežkové parametre sú uvedené v 10^{-10} m. Ako referenčné sa použili údaje publikované Joint Committee for Powder Diffraction Standards v práci Selected Powder Difraction Data for Minerals (1974).

Termické vlastnosti (DTA, DTG a TG) sa skúmali derivatografom MON typu OD-102 (analytik I. Svetík, CHTF STU Bratislava). Navážky sa pohybovali od 700 do 780 mg, teplotný rozsah 20 - 1000 °C, rýchlosť ohrevu 10 °C.min^{-1} a pohyb papiera 2,5 mm . min^{-1}.

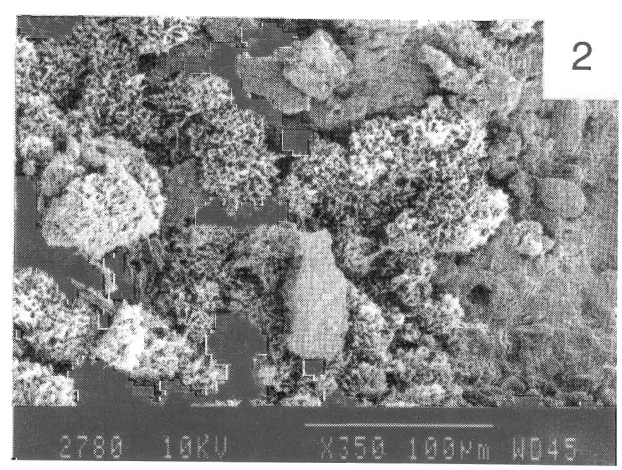
Chemické zloženie fosfátov sa stanovilo elektrónovou mikroanalýzou na prístroji JEOL S10A pri urýchľovacom napätí 15 kV, v centrálnom laboratóriu elektrónoptických metód PF UK, analytik J. Krištín. Stechiometrické koeficienty apatitu sa získali prepočtom na jeden fixný anión O pomocou vzťahu

$$X_i = c_i \times \Sigma(at.\ hmot.\ O) / (\Sigma_{ox} - \Sigma_{el}) \times (at.\ hmot.)_i$$

kde X_i udáva počet atómov príslušného prvku vo vzorci, c_i je koncetrácia príslušného prvku v hmot. %, $\Sigma(at.\ hmot.\ O)$ suma atómovej hmotnosti O nachádzajúcich sa v príslušnej vzorcovej jednotke, Σ_{ox} suma oxidov v hmot. %, Σ_{el} suma prvkov v hmot. %, $(at.\ hmot.)_i$ atómová hmotnosť prvku, ktorého počet atómov vo vzorci sa má zistiť. Analýzu z elektrónového mikroanalyzátora dopĺňajú údaje z termických analýz (obsah H_2O a CO_2) a hodnota 1,4 hmot. % pre F^- (spodná hranica intervalu obsahu F v dahllite; Nriagu, 1984).

Morfologické vlastnosti apatitu, sadrovca a kalcitu sme študovali v riadkovacom elektrónovom mikroskope (sekundárne elektróny, pozlátené vzorky) na prístroji JEOL S10A pri urýchľovacom napätí 10 kV. Morfologicky interpretovateľné kryštály sadrovca sa porovnali so súborom kryštálových tvarov sadrovca z práce von Goldschmidta (1918). Okrem toho sme použili odrazené elektróny (vzorky pokované C) na získanie informácií o zmenách, prípadne zonálnosti študovaného materiálu.

Na zistenie prítomnosti NO^{3-} aniónov vo výluhoch guána a overenie možnosti výskytu nitrátov v našich jaskyniach sme použili kapilárnu izotachoforézu v anionickom



Obr. 2. Morfológia ardealitu(?), vzorka PDJ-10/95 (SEM, sekundárne elektróny). Celkový pohľad na kríčkovité akumulácie ardealitu(?), ktoré lokálne pokrýva dahllitová (karbonát-hydroxylapatitová) kôra.

Fig. 2. Morphology of ardealite(?). Sample PDJ-10/95 (SEM, secondary electrons). A global view on the acumulation of ardealite(?) shrubs, which cover dahllite crusts.

mode. Použil sa prístroj CS ISOTACHOPHPRETIC ANALYZER s týmito podmienkami pre operačný systém: vodiaci elektrolyt LE - 6.10^{-3} mol/l HIS (histidín), 6.10^{-3} mol/l HIS-Cl (histidínchlorid), 2.10^{-3} mol/l $MgCl_2$, 0,1 % HEC (hydroxyetyléncelulóza); zakončujúci elektrolyt TE - 10^{-2} mol/l HIS a 10^{-2} mol/l CH_3COOH (kyselina octová).

V ďalšom texte a v tabuľkách sa pri označovaní vzoriek používajú nasledujúce skratky: JTS - jaskyňa Tmavá skala, JH - jaskyňa Haviareň, PJ - Plavecká jaskyňa, MJ - Modrovská jaskyňa, PDJ - Pružinská jaskyňa Dúpna a JHV - Havranova jaskyňa.

Dosiahnuté výsledky

Sadrovec

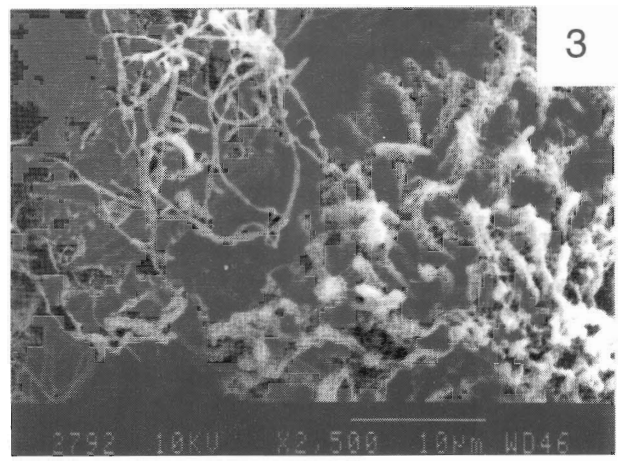
Vyskytuje sa vo forme súvislej jemnokryštalickej masy hrubej 1 až 5 cm (často pokrývajúcej niekoľko m^2) priamo pod mazľavým guánom alebo ako práškovitá až kryštalická masa v suchom guáne. Našiel sa v jaskyni Haviareň, v Plaveckej jaskyni, v jaskyni Tmavá skala, v Pružinskej jaskyni Dúpna a v Havranej jaskyni.

Tab. 1
Mriežkové parametre (10^{-10} m)
Lattice parameters (10^{-10} m)

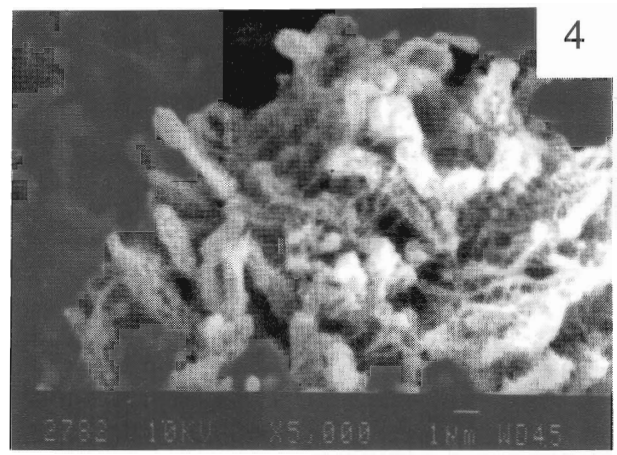
Sadrovec/Gypsum				
Vzorka/Sample	a	b	c	β
Jong a Bouman (1939)	5,63	15,15	6,23	113° 50'
JH-1/92	5,618(1)	15,2166(3)	5,893(1)	113° 27'
JTS-6/94	5,6049(5)	15,1929(2)	6,1888(4)	113° 33'
PDJ-12/95	5,647(2)	15,1368(3)	6,103(1)	111° 11'
JHV-2/94	5,591(2)	15,2105(4)	6,191(2)	114° 05'

Apatit/Apatite		
Vzorka/Sample	a	c
McConnell (1938)*	9,41	6,88
JH-4/A1/92	9,453(2)	6,869(2)
PJ-4/A1/92	9,453(1)	6,874(3)
JTS-2/A2/90	9,421(1)	6,865(1)
JTS-2/A3/90	9,384(3)	6,885(2)
JTS-2/A4/90	9,325(2)	6,876(2)
JTS-8/94	9,3944(9)	6,9008(8)
MJ-1/94	9,4278(9)	6,885(1)
MJ-10/94	9,4149(5)	6,874(1)
PDJ-3/93	9,435(3)	6,866(3)
PDJ-4/93	9,445(2)	6,897(3)
PDJ-11/95	9,4545(6)	6,8732(8)
JHV-3/94	9,4774(9)	6,864(1)
McConnell (1938)**	9,42	6,935
JTS-3/90	9,412(1)	6,877(2)

McConnell (1938)* - dahllit (karbonát-hydroxylapatit) z Quercy (Francúzko), McConnell (1938)** - hydroxylapatit z Hospenthalu. V zátvorkách sú štandardné odchýlky vzťahujúce sa na poslednú číslicu. McConnell (1938)* - dahllite (carbonate-hydroxylapatite) from Quercy (France), McConnell (1938)** - hydroxylapatite from Hospenthal. Numbers in brackets - standard deviation.



Obr. 3. Detail z predchádzajúceho obrázka, práškovitý ardealit(?) viažuci sa na pleseň (snímka neumožňuje morfologickú interpretáciu), v ľavom hornom rohu sú organické vlákna bez ardealitu.
Fig. 3. A detail of the former figure, powder ardealite(?), which is connected with an organic material (left upper corner - organic fibres without ardealite(?)).

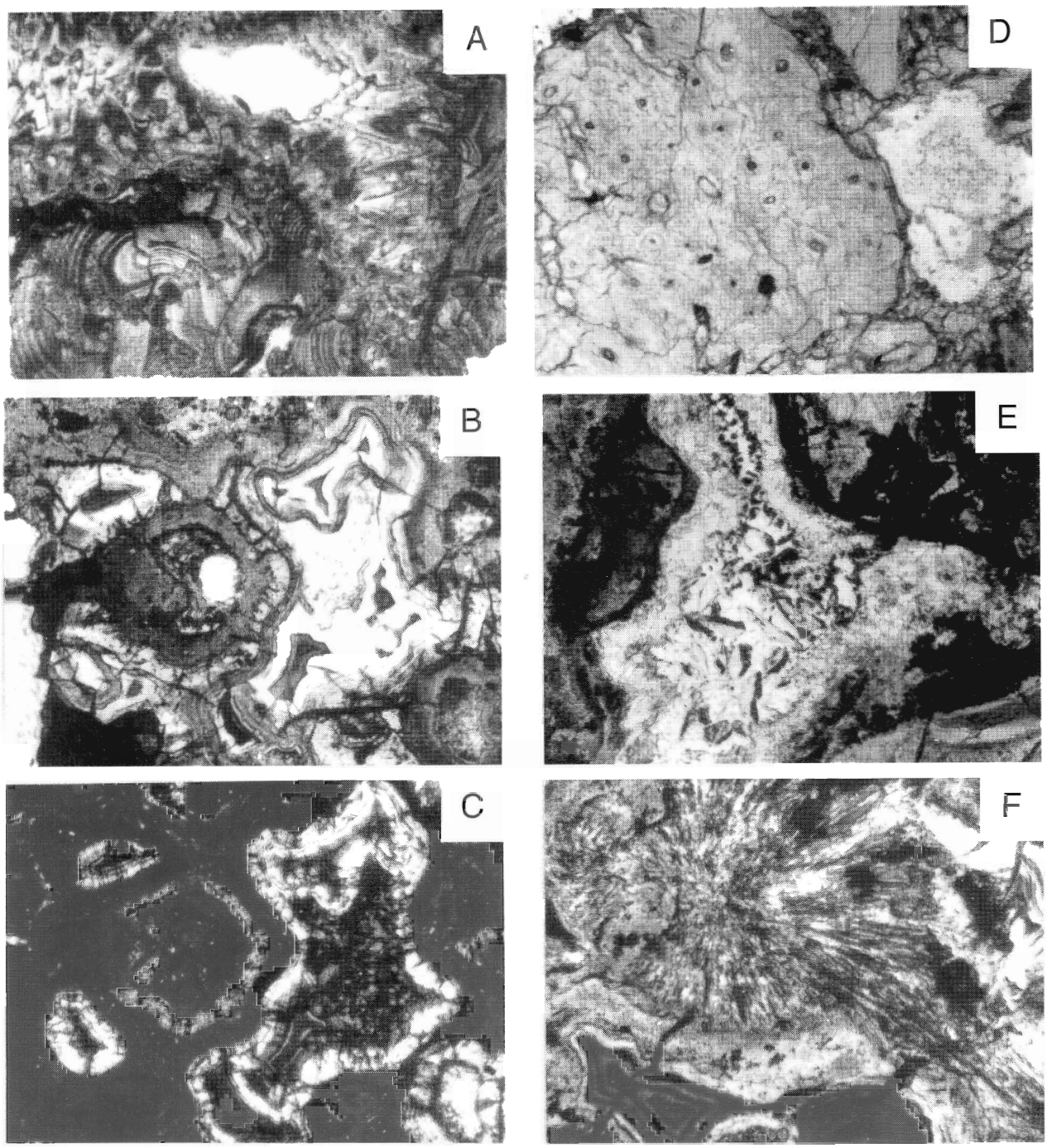


Obr. 4. Detail z predchádzajúceho obrázka. Ardealit(?) pravdepodobne tvorí aj sférolity na koncoch organických vláken.
Fig. 4. A detail of the former figure. Ardealite(?) spherulithes on the top of organic fibres.

Pretože kvalitných dostatočne veľkých kryštálov sa našlo iba niekoľko, uprednostnili sme štúdium morfologických vlastností pred optickými.

Morfologické vlastnosti sa skúmali zo vzorky JH-1/92 a PJ-1/A1/92. Výsledky sú na obr. 1. Na základe poznatkov z kryštalografie možno konštatovať, že skúmané kryštály patria do bodovej grupy 2/m monoklinickej sústavy a sú prednostne vyvinuté podľa pinakoidu {010}.

Práškové difrakčné záznamy vzoriek z viacerých lokalít korešpondujú s údajmi z kartotéky JCPDS (6 - 0046 a 21 - 816). Päť difrakčných maxím s najväčšou intenzitou mierne osciluje v nasledujúcich intervaloch (v zátvorkách sa uvádza intenzita): 7,554 - 7,694 (100), 4,226 - 4,306 (44 - 97), 3,037 - 3,055 (57 - 44), 2,627 (25) a 2,846 - 2,856 (10). Okrem difrakčných maxím patriacich sadrovcu sa v práškových difrakčných zázna-



Obr. 5. Formy výskytu apatitu a brushitu. A - Obličkovitá vrstvovito-zonálna kôra dahllitu (karbonát-hydroxylapatitu). Dutinu vypĺňa kryštalická kalcitová kôra. // nikoly, zväč. 27x. Vzorka JTS-2/A3/90. B - Skupina viacerých oolitických útvarov s niekoľkými generáciami a typickými tvarmi kryptokryštalického apatitu. // nikoly, zväč. 45x. Vzorka PDJ-3/93. C - Skupina viacerých oolitických útvarov, výrazné agregátne zhášanie. × nikoly, zväč. 45x. Vzorka PDJ-3/93. D - Fosfátovaný úlomok kosti jaskynného medveďa, priečny rez ukazuje jadrá buniek kostnej drene. // nikoly, zväč. 45x. Vzorka JTS-3/90. E - Kopijovité, kosodĺžnikovité až kosoštvorcové kryštály brushitu (svetlá farba). Pokrýva ich povlak Fe a Mn hydroxidov. Okolie je z apatitu. // nikoly, zväč. 45x. Vzorka PDJ-3/93. F - Lúčovitý agregát brushitu. Okolie je z apatitu. // nikoly, zväč. 86x. Vzorka PDJ-3/93.

Fig. 5. Forms of the occurence of apatite and brushite. A - Kidney-like and zonal crusts of dahllite. Filling of cavities is calcite. Parallel nicols, magnification 27x. Sample JTS-2/A3/90. B - A group of oolites with different generations and characteristic shapes of cryptocrystalline apatites. Parallel nicols, magnification 45x. Sample PDJ-3/93. C - The same group of some oolites with aggregate excination at crossed nicols, magnification 45x. Sample PDJ-3/93. D - A bone fragment of Urzus speleaus. A cross-section shows nuclei of the bone-marrow. Parallel nicols, magnification 45x. Sample JTS-3/93. E - Spear-like crystals of brushite (light color) with covers of Fe and Mn hydroxides. Surroundings is formed by dahllite. Parallel nicols, magnification 45x. Sample PDJ-3/93. F - A beam aggregate of brushite. Surroundings is formed by dahllite again. Parallel nicols, magnification 86x. Sample PDJ-3/93.

moch zaregistrovali aj difrakčné maximá zodpovedajúce kalcitu (reprezentované majmä maximom, zodpovedajúce medzirovinnej vzdialenosti d = 3,035 (100)).

Mriežkové parametre vypočítané pre sadrovec zodpovedajú napr. mriežkovým parametrom de Jonga a Boumana (1939; pozri tab. 1). Odchýlky pravdepodobne spôsobila prítomnosť kalcitu (splývanie difrakčných maxím sadrovca a kalcitu).

Ardealit(?)

Vyskytuje sa vo forme drobných žltých práškovitých akumulácií viažucich sa na organický materiál v suchom drobiacom sa guáne alebo ako nesúvislý žltý práškovitý povlak pokrývajúci fosfátovú kôru. Našiel sa v Plaveckej a Pružinskej jaskyni Dúpna.

Materiál neumožnil študovať optické vlastnosti. Výsledky štúdia morfologických vlastností sú na obr. 2, 3, 4.

Z dvoch analyzovaných vzoriek sa iba na práškovom difrakčnom zázname vzorky PJ-1/A2/92 prejavilo niekoľko difrakčných maxím, ktoré možno priradiť ardealitu. Konkrétne hodnoty sú v tab. 2 a sú blízke údajom zo syntetického ardealitu, ktoré publikoval napríklad Aslanian a Stoilová (1982). Tento práškový záznam neumožňuje jednoznačnú identifikáciu, pretože väčšina difrakčných maxím takmer splýva s pozadím. Práškový difrakčný záznam vzorky PDJ-10/95 v intervale snímania 5 - 35° 2Θ neposkytol nijaké difrakčné maximá, ktoré by bolo možno priradiť ardealitu. V oblasti 10° 2Θ sa zaznamenalo zvýšené pozadie, čo pravdepodobne spôsobila prítomnosť organického materiálu.

Tab. 2
Rtg. práškové údaje ardealitu(?). Hodnoty d v 10^{-10} m
X-ray powder difraction data of ardealite(?). Values of d in 10^{-10} m

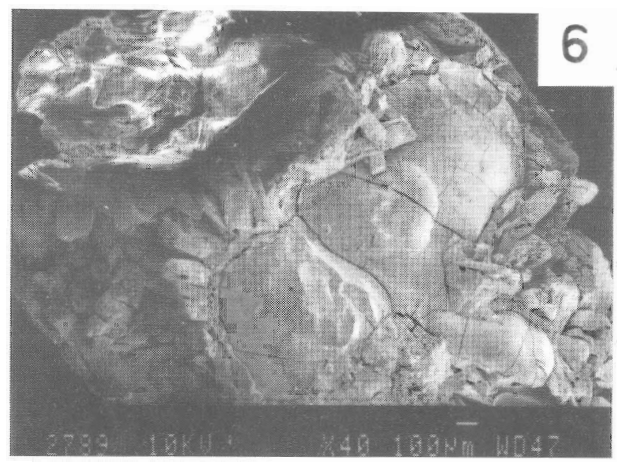
Ardealit⁺		Ardealit⁺⁺		PJ-1/A2/92	
$d_{tab.}$	$I_{tab.}$	$d_{mer.}$	$I_{mer.}$	$d_{mer.}$	$I_{mer.}$
7,52	10	7,61	100	7,564	89
4,62	1	4,80	8		
4,21	9	4,21	90	4,227	20
3,84	7	3,84	26	3,863	24
3,62	1				
3,10	8	3,06	87		
2,93	2	2,87	14		
2,82	4	2,79	13		
2,67	1	2,68	7	2,657	10
		2,59	7		
2,52	4	2,52	14		
		2,47	2		
2,42	5	2,43	17		
2,28	1				
		2,11	9		
2,08	5	2,09	15	1,992	8
		2,07	9		
		1,998	5		
		1,955	6		
		1,924	11		
1,909	2	1,864	5	1,894	8

Ardealit⁺ - prírodný ardealit z Moora Pave (Austrália), žiarenie Fe (Aslanian a Stoilova, 1982); ardealit⁺⁺ - syntetický ardealit, žiarenie CuKα, Ni filter (Aslanian a Stoilova, 1982), PJ-1/A2/92 - ardealit(?) z Plaveckej jaskyne.

Ardealite⁺ - natural ardealite from Moora Pave (Australia), radiation Fe (Aslanian and Stoilova, 1982); Ardealite⁺⁺ - synthetic ardealite, radiation CuKα, Ni filter, (Aslanian and Stoilova, 1982), PJ-1/A2/92 - ardealite(?) from Plavecká Cave.

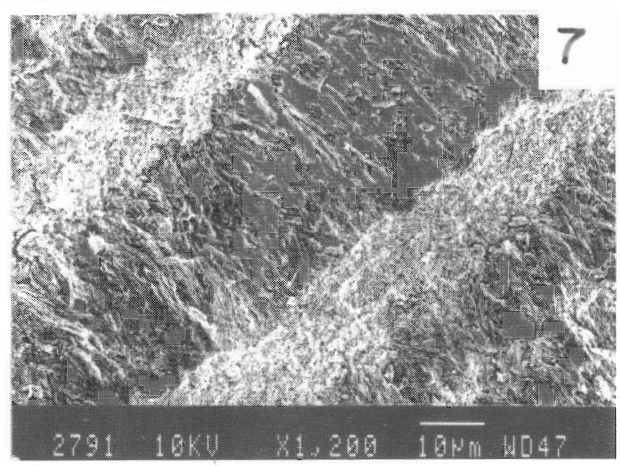
Apatit

Vyskytuje sa v rozličnej forme, a to ako krustifikačný tmel vápencových obliakov, kôra a nátek na sintri, kôra pokrývajúca steny jaskýň, kôra na veľkých zrútených skalných blokoch, súvislá fosfátová vrstva pod rozsiahlymi ná-



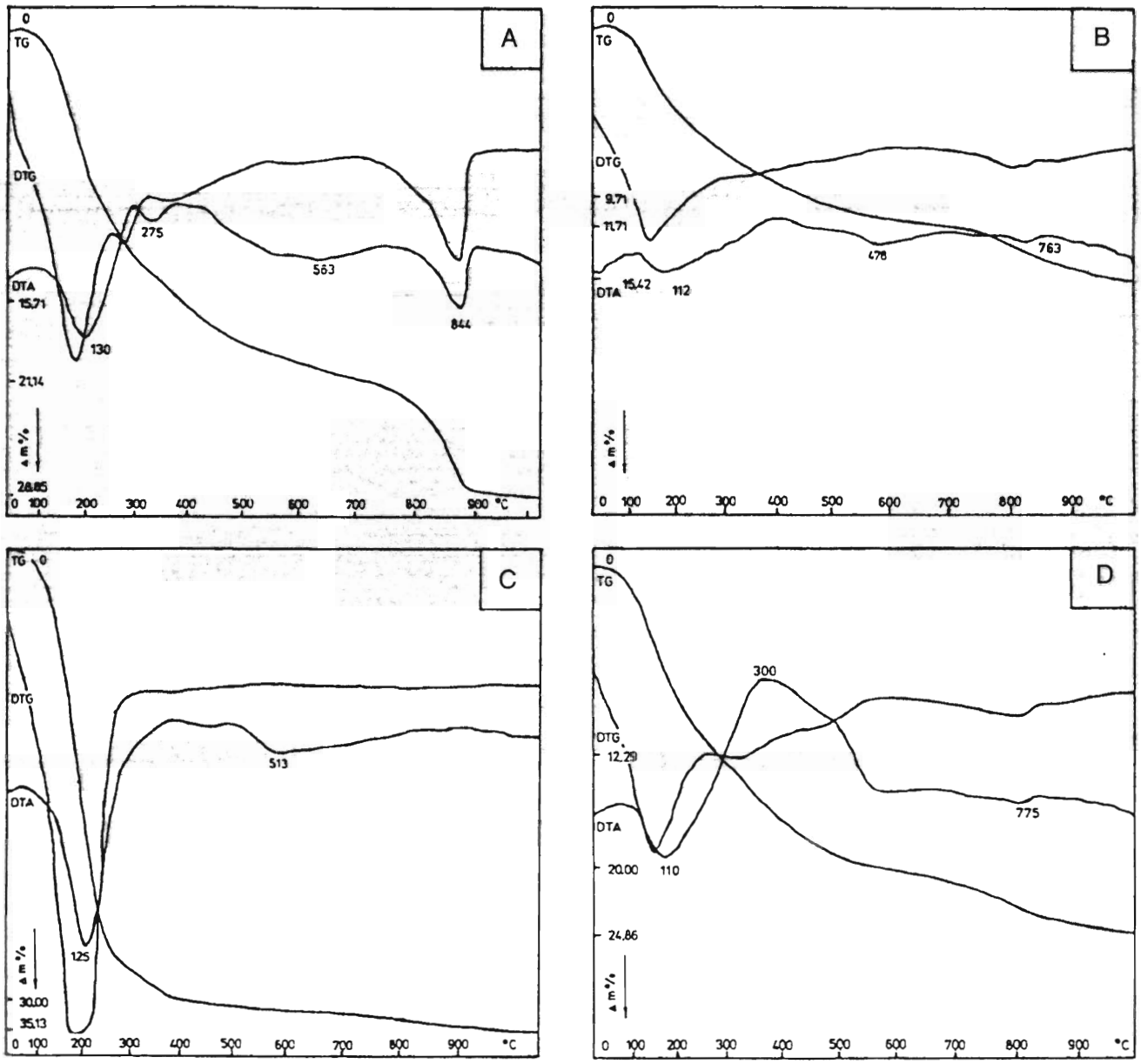
Obr. 6 Typické tvary sedimentárneho apatitu geneticky súvisiaceho s guánom, obličkovitá kôra s hladkým povrchom, trhliny spôsobil elektrónový lúč (SEM, sekundárne elektróny). Snopcovité kryštály na apatitovej kôre tvorí kalcit. Vzorka JTS-2/A4/90.

Fig. 6. Characteristic shapes of sedimentary apatites, which are connected with the guano, kidney-like crusts with a smooth surface. Cracks are due to electron beam (SEM, secondary electrons). Sheaf-like crystals on the apatite crust are calcite. Sample JTS-2/A4/90.



Obr. 7. Prierez apatitom so zónami s rozličným ekvivalentným atómovým číslom (SEM, odrazené elektróny). Tmavšiu tvoria výrazné paralelné až subparalelné vlákna apatitu, svetlejšiu tvorí apatit s nevýraznou kryštalinitou. Vzorka JTS-2/A2/90.

Fig. 7. A cross-section of apatite, which shows zones with a different equivalent atomic number (SEM, back scattered electrons). The dark zone is created by parallel or subparallel fibres of apatite, the light zone is created by apatite with a low degreee of crystallinity. Sample JTS-2/A2/90.



Obr. 8. Termické krivky apatitu. A - krivky DTA, DTG a TG vzorky JH-4/A1/92. B - krivky DTA, DTG a TG vzorky JTS-2/A2/90. C - krivky DTA, DTG a TG vzorky MJ-1/94. D - krivky DTA, DTG a TG vzorky PDJ-3/93.
Fig. 8. Thermal curves of apatites. A - DTA, DTG and TG curves of the sample JH-4/A1/92. B - DTA, DTG and TG curves of the sample JTS-2/A2/90. C - DTA, DTG and TG curves of the sample MJ-1/94. D - DTA, DTG and TG curves of the sample PDJ-3/93.

nosmi guána, korodujúca skalné podložie. Hrúbka kôry a fosfátových vrstiev sa pohybuje od 0,1 mm do 20 cm. Apatit sa našiel v jaskyni Tmavá skala, Haviareň, v Plaveckej jaskyni, v Modrovskej jaskyni, v Pružinskej jaskyni Dúpna a v Havranovej jaskyni.

Skúmaný materiál umožnil iba obmedzené štúdium optických vlastností. Apatit sa vyznačuje svetlohnedou, žltohnedou, hnedou až tmavohnedou farbou. Má rozmanitú textúru (obličkovité útvary s výraznou vrstvovitozonálnou stavbou, nerovnako veľké vrstvovitozonálne oolity, našla sa i fosfátovaná kostná dreň; detailnejší opis je na obr. 5) a má rozličné sukcesné vzťahy. Pri skrížených nikoloch sa niektoré apatitové kôry javili ako izotropné (pravdepodobne ide o amorfnú formu). Ostatné vzorky, ktoré tvorili väčšinu skúmaného materiálu, sa prejavovali ako anizotropné (kryptokryštalické formy ?) s rozličným stupňom kryštalinity. Kryptokryštalický apatit má rovnobežné, niektoré vzorky agregátne zhášanie. Časť vzoriek mala vysokú interferenčnú farbu, spôsobenú pravdepodobne prímesou kalcitu. Apatit asociuje s kalcitom, brushitom (pozri obr. 5) a s Fe a Mn hydroxidmi (pozri obr. 13 a 14).

Štúdium morfológie potvrdilo poznatky z polarizačného mikroskopu, t. j. tvorbu obličkovitých útvarov s odlišnosťami

v stavbe ich vrstiev, ako aj tvorbu rozmanitých druhov kôry kopírujúcej podkladový materiál. Dokumentuje to obr. 6. a 7.

Práškové difrakčné záznamy vzoriek z viacerých lokalít zodpovedajú napr. údajom McConnella (1938) z dahllitu (karbonát-hydroxylapatit). Päť difrakčných maxím s najväčšou intenzitou mierne kolíše v nasledujúcich intervaloch (v zátvorkách sa uvádza intenzita): 2,803 - 2,820 (100), 2,262 - 2,280 (20), 1,939 - 1,950 (21 - 19), 3,432 - 3,455 (17 - 29) a 1,943 - 1,951 (35 - 19). Vzorku JTS-3/93 treba považovať skôr za hydroxylapatit ako za dahllit, pretože ide vlastne o fosfátovanú kosť, t. j. materiál, ktorý býva tvorený hydroxylapatitom. Aj kvalitatívna difrakčná rtg. analýza (široké, málo intenzívne difrakčné maximá) potvrdila podobne ako optické metódy rozličný stupeň kryštalinity.

Vypočítané mriežkové parametre apatitu s vysokým stupňom kryštalinity sú blízke mriežkovým parametrom McConnella (1938) dahllitu (karbonát-hydroxylapatit) z Quercy (Francúzko) a sú v tab. 1. Odchýlky od McConnellových údajov pravdepodobne spôsobili izomorfné a mechanické prímesi.

Pre nedostatok výskumného materiálu sme termické vlastnosti študovali iba pokusne z niekoľkých vzoriek z rozličných lokalít.

Vzorka JH-4/A1/92. Pri diferenčnej termickej analýze nastal úbytok hmotnosti úmerný strate absorbovanej vody, vody vo forme OH a strate CO_2 postupne v dvoch stupňoch.

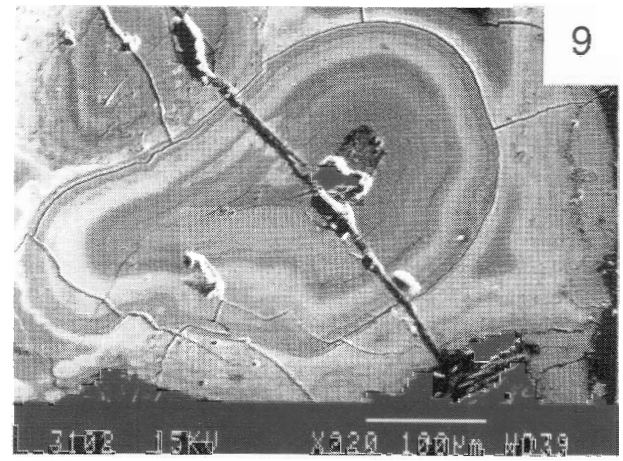
Na krivke DTA (obr. 8A) sa prejavujú endotermické reakcie s maximom pri 130, 275, 563 a 844 °C. Endotermická reakcia pri 844 °C so zvýšeným úbytkom hmotnosti CO_2 zodpovedá horninovému kalcitu, ktorý sa pri separovaní vzorky nepodarilo odstrániť.

Termickým štúdiom sa zistil celkový úbytok hmotnosti 28,85 %, z toho 21,14 % patrí absorbovanej vode a vode vo forme OH.

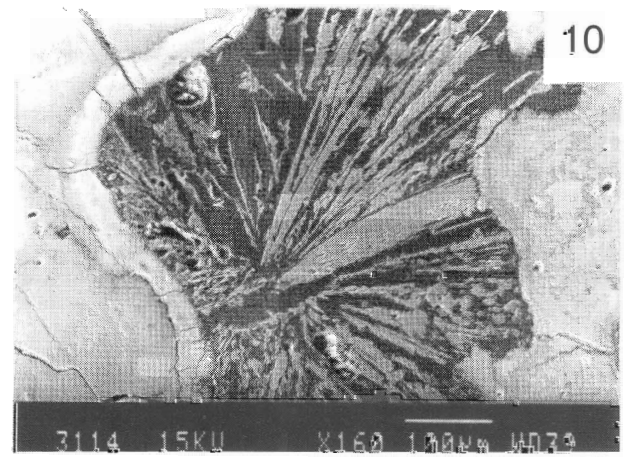
Tab. 3
Elektrónová mikroanalýza apatitu (koncentrácia v hmot.%)
Electron-probe microanalyses of apatites (concentrations in wt. %)

	1	2	3	4*	5*	6*
P_2O_5	31,61	31,61	33,16	41,13	39,01	36,48
SrO	0,03	0,03	0,03	0,06	0,05	0,01
MgO	0,04	0,06	0,13	0,00	0,00	0,16
FeO	0,02	0,04	0,00	0,13	0,17	0,12
MnO	0,04	0,02	0,03	0,00	0,00	0,02
Ce_2O_3	0,12	0,07	0,19	0,23	0,00	0,03
CaO	46,63	48,13	43,16	32,35	47,37	47,39
H_2O	-	-	-	12,29	12,29	12,29
CO_2	-	-	-	4,86	4,86	4,86
F^-	-	-	-	1,40	1,40	1,40
Σ	78,49	79,96	76,70	92,35	105,15	102,76
Ca^{2+}	-	-	-	4,344	5,940	6,166
$P^{5+}C^{4+}$	-	-	-	5,216	4,673	4,552
F^-,OH^-	-	-	-	10,826	10,142	10,441

Kryštalochemické vzorce sa počítali na 21,5 atómov O, 1 - JTS-2/A3/92 (tmavá zložka), 2 - JTS-2/A3/92 (svetlá zložka), 3 - MJ-1/94, 4* - PDJ-3/93a (tmavá zložka), 5* - PDJ-3/93b (svetlá zložka), 6* - PDJ-3/93c.
Formula units are calculated on the basis of 21.5 oxygens, 1 - JTS-2/A3/92 (dark part), 2 - JTS-2/A3/92 (light part), 3 - MJ-1/94, 4* - PDJ-3/93a (dark part), 5* - PDJ-3/93b (light part), 6* - PDJ-3/93c.



Obr. 9. „Achátovitý útvar" tvorený dahllitom (karbonátom-hydrolylapatitom). Svetlejšie zóny majú vyšší obsah Ca (SEM, odrazené elektróny). Vzorka PDJ-3/93.
Fig. 9. "Agate-like" aggregate consists of dahllite. The light zone has a greater contents of Ca (SEM, back scattered electrons). Sample PDJ-3/93.



Obr. 10. Lúčovitý agregát brushitu. Analyzovala sa jedna z líšt, okolie tvorí karbonát-hydroxylapatit (SEM, odrazené elektróny). Vzorka PDJ-3/93.
Fig. 10. A beam aggregate of brushite. We analysed one of laths, surroundings are formed by dahllite (SEM, back scattered electrons). Sample PDJ-3/93.

Vzorka JTS-2/A2/90. Derivatogram tejto vzorky (obr. 8B) pokazuje na úbytok hmotnosti v dvoch stupňoch, prejavujúci sa endotermickými reakciami s teplotným maximom pri 112, 478 a 763 °C. Nevýrazný exoefekt s teplotným maximom pri 324 °C, registrovaný na krivke DTA, pravdepodobne spôsobilo vyhorenie organického materiálu.

Celkový hmotnostný úbytok 17,42 %, z toho na absorbovanú vodu a vodu vo forme OH pripadá 11,71 %.

Vzorka MJ 1/94. Priebeh krivky DTA (obr. 8C) poukazuje na prudkú dehydratáciu absorbovanej vody, čo sa prejavilo úzkou endotermou pri teplotnom maxime 125 °C, a miernu dehydratáciu vody vo forme OH, prejavujúcu sa plochou endotermou pri teplotnom maxime 513 °C. Výskyt endotermy reprezentujúcej CO_2 sa nezaznamenal.

Derivatogram vzorky poukazuje na úbytok hmotnosti v jednom stupni. Celkový hmotnostný úbytok je 35,13 %.

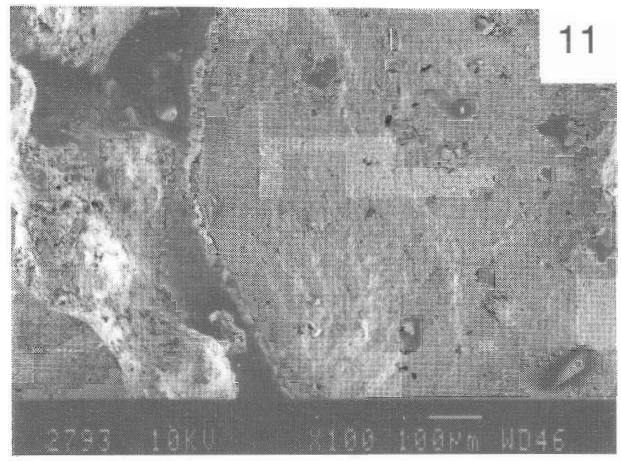
Vzorka PDJ-3/93. Termické vlastnosti tejto vzorky vyplývajú z derivatogramu na obr. 8D. Priebeh krivky DTA ukazuje endotermický efekt pri teplotnom maxime 110 a 775 °C. Nevýrazná endoterma pri teplotnom maxime 775 °C zodpovedá CO_2 patriacemu apatitu. Výrazný exoefekt pri 300 °C reprezentuje vyhorený organický materiál.

Celkový hmotnostný úbytok je 24,86 %, z toho 12,29 % pripadá na absorbovanú vodu, 7,71 % patrí organickému materiálu a zvyšok CO_2.

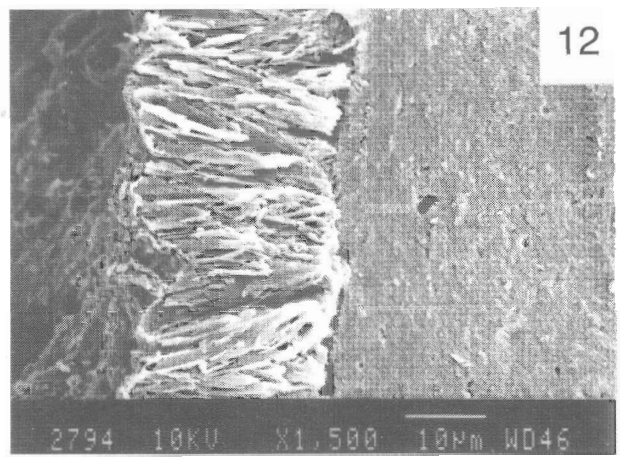
Chemické zloženie sa študovalo elektrónovou mikroanalýzou (objekty sú na obr. 9) a semikvantitatívnou spektrálnou analýzou (orientačné zastúpenie prvkov v nižšej koncentrácii, ako je rozlišovacia schopnosť mikroanalyzátora). Výsledky sú v tab. 3 a 4. Zistený obsah P_2O_5 vzorky JTS-2/A3/92a, JTS-2/A3/92b a MJ-1/94 je o 1 až 3 hmot. % nižší ako obsah, ktorý uvádza napr. Nriagu (1984; P_2O_5 34,6 - 38,6 hmot. %). Obsah P_2O_5 vo vzorke PDJ-3/93a, 3/93b a 3/93c je v intervale 34,6 - 38,6 hmot. % P_2O_5, a pri niektorých vzorkách o 1 až 3 hmot.% vyšší. Obsah CaO ani v jednom prípade nie je v intervale 51,3 - 56,5 hmot. % CaO (Niagu, 1984), ale je nižší (pozri tab. 3). Vypočítané stechiometrické koeficienty sú v spodnej časti tab. 3. Odlišnosť stechiometrických koeficientov od idealizovaného vzorca dahllitu (karbonát-hydroxylapatitu) $Ca_5(PO_4,CO_3)_3(F, OH)$ asi spôsobila nepresnosť údajov z termických analýz a predpokladaný obsah neanalyzovaného F (1,4 hmot. %).

Tab. 4
Semikvantitatívne spektrálne analýzy apatitu
Semiquantitative spectral analyses of apatites

Vzorka	1 - 100 %	0,1 - 1 %	0,01 - 0,1 %	0,001 - 0,01 %	<0,001 %
JH-4/ A1/92	Ca, P		Si, Mg, Zn	Ba, Mn, Al Fe, Cu, Na Ni, Y, K	Ti
PJ-4/ A1/92	Ca, P	Si, Mg	Al, Ti, Fe Zn	Ba, Mn, Cu Ni, Y, K	B, Cr, Sr
JTS-2/ A2/90	Ca, P		Si, Mg, Zn K	Ba, Mn, Al Fe, Cu, Na Ni, Y, Sr	
JTS-2/ A3/90	Ca, P		Si, Mg, Al K	Ba, Mn, Fe Cu, Ni, Y Sr	Ti
JTS-2/ A4/90	Ca, P		Si, Mg, Al K	Ba, Fe, Cu Na, Ni, Y Sr	Mn, Ti
JTS-3/90	Ca, P		Si, Mg, Al	Ba, Mn, Fe Cu, Na, Ni Y, K, Sr	Ti
MJ-1/94	Ca, P	Zn	Si, Mg, Al Fe, Cu	Ba, Mn, Ti Y, K, Sr	V, Ni
MJ-10/94	Ca, P	Si, Mg Al, Fe Zn	Ti, Cu	Ba, Mn, Ni Y, K	Be, Pb, V Cr, Sr
JHV-3/94	Ca, P	Si, Mg Al, Fe Zn		Ba, Mn, Ti Cu, Na, Ni Y, K, Cr	Be, Sr



Obr. 11. Dutina v apatite vystlaná kalcitovou kôrou (SEM, sekundárne elektróny). Vzorka PDJ-3/93.
Fig. 11. A calcite crust (light color) filling one of voids in apatites (SEM, secondary electrons). Sample PDJ-3/93.



Obr. 12. Detail prierezu kalcitovej kôry z obr. 12 (SEM, sekundárne elektróny). Zreteľné sú paralelné až subparalelné ihličkovito-lištovité kryštály narastajúce kolmo na steny dutiny. Vzorka PDJ-3/93.
Fig. 12. A detail with cross-section of the calcite crust from Fig. 11 (SEM, secondary electrons). This calcite crust is formed by parallel or subparallel needle-like and lathy crystals, which are perpendicular to the cavity walls. Sample PDJ-3/93.

Brushit

Zo študovaných lokalít je už známy z jaskyne Tmavá skala odkiaľ ho identifikoval Ženiš (1984) kvalitatívnou rtg. analýzou. Našli sme ho v Pružinskej jaskyni Dúpna, kde vypĺňa rôzne dutiny v apatite.

Tento minerál sa v prechádzajúcom polarizovanom svetle javí ako bezfarebné, príp. mierne žltkasté kopijovité, kosodĺžnikovité až kosoštvorcové kryštály (obr. 5E). Spozorovali sa aj lúčovité agregáty vypĺňajúce dutiny v apatite (obr. 5F). Pri skrížených nikoloch sa správal ako anizotropný. Niektoré rezy majú rovnobežné, iné šikmé zhášanie s maximálnym uhlom zhášania 24°. Má níz-

Tab. 5
Mikroelektrónové analýzy brushitu, Fe hydroxidov a Mn hydroxidov (koncentrácia v hmot. %)
Electron-probe microanalyses of brushite, Fe hydroxides and Mn hydroxides (concentrations in wt. %)

	1	2	3	4	5
P_2O_5	42,31	1,38	1,17	1,38	2,45
SrO	0,01	0,02	0,05	0,04	0,05
MgO	0,02	0,76	0,62	0,05	0,09
FeO	0,02	66,71	70,88	6,75	7,97
MnO	0,03	0,02	0,07	45,63	58,79
Ce_2O_3	0,15	0,08	0,12	0,28	0,28
CaO	33,94	1,16	0,99	4,60	6,53
Σ	76,48	70,13	73,90	58,73	76,16

Vzorka PDJ-3/93: 1 - brushit, 2 - Fe hydroxid, 3 - Fe hydroxid, 4 - Mn hydroxid, 5 - Mn hydroxid.
Sample PDJ-3/93: 1 - brushite, 2 - Fe hydroxide, 3 - Fe hydroxide, 4 - Mn hydroxide, 5 - Mn hydroxide.

ke interferenčné farby (dvojlom = 0,010) a pozitívny Ch_{z+}. Spolu s brushitom občas asociuje aj kalcit.

Chemické zloženie lúčovitého agregátu z obr. 10 obsahom hlavných zložiek zodpovedá brushitu (Nriagu, 1984; obsah P_2O_5 je v intervale zodpovedajúcom brushitu, t. j. 38,0 - 42,7 hmot.%), obsah CaO je o 1 hmot.% vyšší (CaO 30,8 - 32,7 hmot.%), čo pravdepodobne spôsobuje prímes kalcitu. Výsledky elektrónovej mikroanalýzy sú v tab. 5.

Kalcit

Vyskytuje sa vo forme slonovinovobielych snopcovitých kryštálov tvoriacich výplň dutín v fosfátovom tmele, ktorý spája vápencové obliaky vo forme bieleho obličkovitého náteku, vyskytujúcom sa ako nátek na vápencových obliakoch pozdĺž rozhrania medzi fosfátmi a sadrovcom, ako aj vo forme bielych práškovitých substancií až jemnokryštalickej obličkovitej kôry vypĺňajúcej dutiny v fosfátoch. Našiel sa v jaskyni Tmavá skala a v Pružinskej jaskyni Dúpna.

Kalcit, ktorý geneticky súvisí s guánovými minerálmi, sa v prechádzajúcom polarizovanom svetle javí ako hnedasté kryštály ihličkovitého habitu, vytvárajúce kríčkovité agregáty na fosfátovej kôre (vzorka JTS-2/A3/90, obr. 5A), ako hnedasté paralelné až subparalelné kryštály vytvárajúce súvislú kôru alebo ako ihličkovité navzájom sa krížiace kryštály. Okrem už spomenutých spôsobov výskytu sa našli aj žltkasté až hnedasté kryštalograficky ohraničené kalcitové zrná, ako aj mierne predĺžené kryštály zarastené v apatite, ktoré sa vyskytujú spolu s brushitom (vzorka PDJ-3/93). Kalcit často vystiela dutiny v dahllite (karbonát-hydroxylapatite), kde tvorí paralelné až subparalelné ihličkovito-lištovité kryštály narastajúce kolmo na steny dutín (obr. 11 a 12).

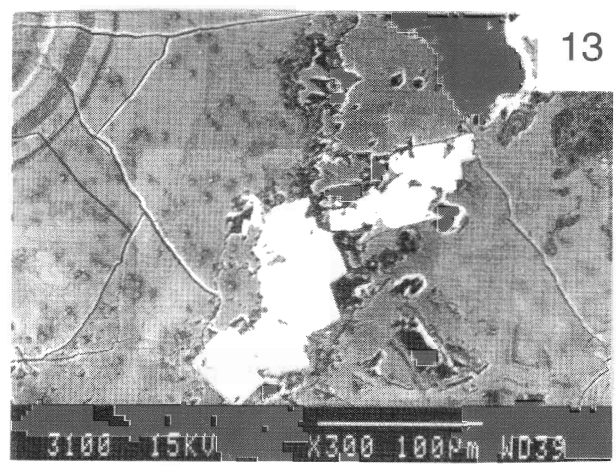
Pri skrížených nikoloch sa študovaný minerál prejavoval ako anizotropný, s rovnobežným zhášaním a s vysokými interferenčnými farbami (dvojlom = 0,090). Badateľné boli deformované lamely a negatívny Ch_{z-}.

Práškové difrakčné záznamy sú blízke údajom z kartotéky JCPDS (5 - 586). Päť difrakčných maxím s najväčšou intenzitou mierne varíruje v intervale (v zátvorkách sa uvádza intenzita) 3,016 - 3,036 (100), 2,274 - 2,285 (10 - 35), 2,087 - 2,093 (8 - 25), 1,912 - 1,912 (16 - 22) a 1,868 - 1,875 (10 - 20). Z porovnania získaných údajov a údajov z kartotéky vyplynulo, že skúmané vzorky tvorí čistý kalcit.

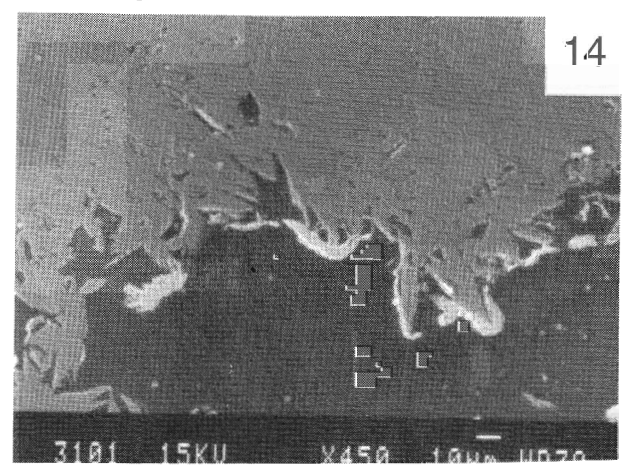
Fe a Mn hydroxidy

Našli sa vo výbruse vzorky PDJ-3/93 (Pružinská jaskyňa Dúpna) ako vtrúseniny a pseudomorfózy po pyrite (Fe hydroxidy) a ako povlak na iných mineráloch (Mn hydroxidy).

Fe hydroxidy sa v odrazenom polarizovanom svetle javia ako žltkasté, majú nízku odraznosť a zreteľné sú pôvodné kryštálové tvary pyritu (v súčasnosti ich nahrádzajú sekundárne Fe minerály opticky blízke limonitu).



Obr. 13. Fe hydroxidy s pôvodnými kryštálovými tvarmi pyritu (pseudomorfóza). Okolie je z karbonátu hydroxylapatitu (SEM, odrazené elektróny). Vzorka PDJ-3/93.
Fig. 13. Fe hydroxides having original crystal shapes of pyrite (pseudomorphs). Surroundings is formed by dahllite (SEM, back scattered electrons). Sample PDJ-3/93.



Obr. 14. Mn hydroxidy, nátek na kopijovitých kryštáloch brushitu (SEM, odrazené elektróny).
Fig. 14. Mn hydroxides, covers on spear-like crystals of brushite (SEM, back scattered electrons). Sample PDJ-3/93.

Tvoria iba ojedinelé vtrúsené zhluky v apatite. Pri skrížených nikoloch sa javia ako izotropné a pozorovateľné sú hnedé až hnedočervené vnútorné reflexy, ktoré sa prejavujú najmä v okrajových častiach pôvodných pyritových zŕn. Okrem limonitových pseudomorfóz po pyrite sa zistil jemný povlak Mn minerálov pokrývajúci brushit v jednej z dutín vzorky PDJ-3/93. Pri skrížených nikoloch sa prejavovali ako izotropné (podobne ako Fe minerály) a spozorovali sa aj zreteľné hnedé až červenohnedé vnútorné reflexy. Chemické zloženie sa stanovilo mikroelektrónovou analýzou. Fe hydroxidy sa analyzovali z pseudomorfózy pôvodného zhluku kryštálov pyritu (obr. 13) a Mn hydroxidy z povlaku kopijovitých kryštálov brushitu (obr. 14). Výsledky analýz (tab. 5) poukazujú na pomerne čisté Fe minerály, obsah FeO (počítaný ako Fe^{2+} za predpokladu, že by mohlo ísť o karbonáty, čo sa neskôr nepotvrdilo) sa pohybuje od 66,71 do 70,88 hmot.%. Ostatné zložky (napr. Ca a i.) sú zastúpené v nepodstatnom množstve. Výsledky z analýzy Mn hydroxidov poukazujú na izomorfné zastupovanie Mn (45,63 - 58,79 hmot. %) katiónmi Fe (6,75 - 7,97 hmot. %) a Ca (4,60 - 6,53 hmot. %).

Diskusia a záver

Na základe maskroskopických poznatkov zo sledovaných lokalít, mikroskopického štúdia materiálu, rtg. fázovej analýzy, elektrónových mikroanalýz a štúdia termických vlastností možno konštatovať, že v súvislosti s guánovými nánosmi v našich jaskyniach vznikajú chemogénne sedimenty reprezentované sulfátmi (sadrovec a ardealit?), fosfátmi (dahllit; karbonát-hydroxylapatit, hydroxylapatit a brushit) a karbonátmi (kalcit). Potvrdila sa teória genézy guánových minerálov a postupnosť ich vyzrážania, ktorú navrhol Kašpar (1934).

Vznik *sadrovca* sa doteraz vysvetľoval podľa rovnice

$$(NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 + 2\,H_2O = CaSO_4.2\,H_2O + (NH_4)_2CO_3$$

Kašpar (1934) vychádza z tvorby síranu amónneho, ktorý reaguje s kalcitom a s vodou za vzniku sadrovca a uhličitanu amónneho. Pri tejto reakcii sa spotrebúvajú takmer všetky anióny SO_4^{2-}.

Vznik síranu amónneho je veľmi pravdepodobný. Guáno obsahujúce S (okrem iných prvkov) je v hornej časti prístupné atmosférickému O a podlieha oxidácii. Oxidáciou S možno vysvetliť vznik aniónov SO_4^{2-}, ktoré reagujú za prítomnosti vody s amoniakom, pričom vzniká už spomenutý sulfát amónny.

Bouška et al. (1980) uvádzajú, že v prírode amoniak vzniká biofixáciou N baktériami a prechádza do aminokyselín a tie sa potom opäť rozkladajú za jeho výrazného uvoľňovania. Preto sa tvorí pri hnití mŕtvych tiel živočíchov, rastlín a mikroorganizmov, čo je pri guáne a rozklade výkalov a moču veľmi dôležité.

Vápenec, ktorý je prevažne z kalcitu, predstavuje určitú geochemickú bariéru spôsobujúcu za prítomnosti aniónov SO_4^{2-} a vody vyzrážanie sadrovca. Vyzrážanie sadrovca z roztokov ako prvého súvisí s afinitou medzi Ca a aniónmi SO_4^{2-}.

Ardealit vzniká zväčša na rozhraní sadrovcovej a fosfátovej vrstvy. Tak ho opisuje Schadler (1932) z jaskyne Cioclovina (Rumunsko) alebo Strasser (1970) z Trockenhöhle v Rakúsku. V našich jaskyniach sa ardealit(?) vyskytuje ako žltá práškovitá masa viažuca sa na organický materiál v suchom guáne alebo ako práškovitý povlak na kôre karbonát-hydroxylapatitu. Preto vznik ardealitu(?) v Plaveckej jaskyni možno vysvetliť pomocou vzlínajúcich roztokov obsahujúcich anióny SO_4^{2-}, ktoré sa vyzrážajú na mierne fosfátovom guáne (poskytuje anióny HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}). Ardealit(?) z Pružinskej jaskyne Dúpna vznikol z roztokov presakujúcich kompaktným guánom pokrývajúcim horné časti skalných blokov. Z týchto roztokov bohatých na anióny SO_4^{2-} sa za prítomnosti permanentne zvodnenej karbonátovo-hydroxylapatitovej kôry (poskytujúcej anióny HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) vyzráža ardealit(?), akumuluje sa na organických vláknach plesní a tvorí nesúvislý povlak.

Prvé náznaky tvorby fosfátov sa našli už v spodnej časti sadrovcovej vrstvy, kde tvorili drobné hniezda. Apatity a iné fosfáty sú v študovaných jaskyniach najrozšírenejším chemogénnym sedimentom. Podľa experimentálnych výsledkov možno konštatovať, že väčšinou ide o dahllit (karbonát-hydroxylapatit), ktorý vznikal v prostredí presýtenom aniónmi HCO_3^{2-}/CO_3^{2-}. Termín „kolofán" je vhodné používať iba pri vzorke JH-4/A1/92 (jaskyňa Haviareň), PJ-4/A1/92 (Plavecká jaskyňa) a JHV-3/93 (Havranova jaskyňa), ktoré sa vyznačujú nízkym stupňom kryštalinity. Výskyt „kolofánov" v slovenských jaskyniach, konkrétne v Domici, opísal už Kašpar (1934). Okrem dahllitu a „kolofánu" sme zistili aj jeden výskyt hydroxylapatitu v jaskyni Tmavá skala. Ide pravdepodobne o fosfátovanú kosť jaskynného medveďa. Náš predpoklad podporuje aj tvrdenie Le Gerosa a Le Gerosa (1984), podľa ktorých „Apatity zubov a kostí boli idealizované ako hydroxylapatit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Avšak odlišnosti v zložení a v iných vlastnostiach robia biologické apatity odlišnými od čistého hydroxylapatitu a od každého iného a mohli by byť približne označené ako znečistené hydroxylapatity." Problematickým zostáva zaradenie apatitu z Modrovskej jaskyne medzi guánové minerály, lebo sa tam nijaké guáno ani iný prejav súvisiaci s guánom (korózia horninového podložia) nenašli. Výskyt apatitu na vrstvovej ploche jedného zo zrútených skalných blokov v Balkónovej sieni poukazuje na to, že zdroj P treba hľadať inde. Pretože guánové akumulácie v jaskynných priestoroch nachádzajúcich sa (?) nad známymi priestormi sú pre malú hrúbku nadložia nepravdepodobné (napríklad Dažďový dóm iba 10 m), možným zdrojom P takéhoto apatitu je okolitý triasový vápenec, a najmä pôda, ktorá ho pokrýva. Takýto apatit treba pokladať za reziduálny.

Podobný výskyt opisuje Cílek a Komaško (1984) z jaskyne v Záskočí, kde apatitová kôra pokrýva vápenec, vzácnejšie sa vyskytuje na sintri, a niekedy ho aj prekrýva. Ani na tejto lokalite sa nijaké guáno ani jeho sprievodné prejavy nenašli.

Úsilie určiť idealizované vzorce apatitu slovenských jaskýň nebolo úspešné. Pokusne počítané vzorce udávajú väčšie stechiometrické koeficienty pri jednotlivých prvkoch, ako sa uvádzajú v ideálnom vzorci dahllitu $Ca_5(PO_4,CO_3)_3(F, OH)$ (pozri tab. 3). Zo vzoriek, ktoré boli k dispozícii, bolo možno počítať vzorce iba pre PDJ-3/93. Hoci je v jaskyniach vysoká vlhkosť, stechiometrický koeficient uvedený pri skupine OH sa zdá nepravdepodobný, kým ostatné stechiometrické koeficienty nie sú až tak výrazne odlišné. Vysvetlenie odlišnosti stechiometrických koeficientov treba hľadať v problematických výsledkoch experimentálnych prác, napr. stanovenia koncentrácie CO_2, H_2O a F^- (podrobnosti sú v časti o metódach štúdia).

Apatit pravdepodobne vznikal reakciou hydrofosforečnanu amónneho s kalcitom a vodou, a to podobne ako brushit (reakciu jeho vzniku opisujeme ďalej), ale za iných pH podmienok. Krumbein a Garrels (1952) uprednostňujú pri vzniku apatitu nízke pH (7,0 - 7,5).

Brushit v slovenských jaskyniach doteraz našiel Kašpar (1934, 1940) a Ženiš (1984, 1985). V Domici tvorí biele kosoštvorcové tabuľkovité kryštály, ktoré vznikajú na odtokových dráhach roztokov presakujúcich guánom. Ženiš (1984) ho uvádza ako jemnokryštalický práškovitý povlak až masu hrubú okolo 1 cm, ojedinele tvoriacu aj väčšie hniezda bielej až hnedobielej farby v zadných partiách jaskyne Tmavá skala. Našli sme ho iba v Pružinskej jaskyni Dúpna v jednom z výbrusov vzorky PDJ-3/93, kde tvorí výplň dutín apatitu a vystupuje ako kosodĺžnikovité až kosoštvorcové či kopijovité kryštály.

Vznik brushitu možno vysvetliť podľa rovnice Kašpara (1934)

$$(NH_4)_2HPO_4 + CaCO_3 + 2\ H_2O = CaHPO_4 . H_2O + (NH_4)_2CO_3$$

Brushit teda vzniká reakciou hydrofosforečnanu amónneho, kalcitu a vody.

Nezreagovaný uhličitan amónny reaguje s poslednými zvyškami katiónov Ca^{2+} a vzniká sekundárny kalcit. Keďže anióny HCO_3^{2-} už obsahuje krasová voda prechádzajúca guánom a vstupujúca do uvedených reakcií, je otázka, či kalcit (sekundárny voči sintrovej výzdobe) možno považovať za guánový minerál. Na základe poznatkov napríklad z Tmavej skaly, kde sú postupné priechody od karbonát-hydroxylapatitu až po čistý sekundárny kalcit, je tento kalcit guánovým minerálom.

Kalcit sa teda vyzráža alebo ako výsledok spotrebovania aniónov HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} (ako je to v jaskyni Tmavá skala), alebo pri strete roztokov s geochemickými bariérami, ktorými sú najmä vápencové obliaky (Pružinská jaskyňa Dúpna).

V súvislosti s guánom sa zistili aj Fe a Mn hydroxidy, ale tie treba pokladať za minerály, ktoré s guánom súvisia iba okrajovo. Našli sa v Pružinskej jaskyni Dúpna. Sekundárne Fe minerály tvoria rozličné vtrúseniny a pseudomorfózy po pyrite. Dobre ohraničené tvary prierezov kryštálov s kubickým habitom poukazujú na ich pôvod z pôvodne vápencového úlomku, ktorý postupne korodoval, rozpúšťal sa a nahradil ho apatit. Pritom prebiehalo zvetrávanie pyritu a jeho premena na sekundárny Fe minerál (limonit).

Sekundárne Mn minerály sa našli ako tenký povlak na kopijovitých kryštáloch brushitu v jednej z dutín apatitu (vzorka PDJ-3/93). Okrem podstatného Mn majú zvýšený obsah Fe a Ca. Ich zdroj treba hľadať v okolitom vápenci.

Tvorbu hydroxidov v prostredí presýtenom aniónmi HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} a HCO_3^{2-}/CO_3^{2-} možno vysvetliť väčšou afinitou spomenutých aniónov k Ca, ktorý sa v tomto prostredí vyskytuje v nadmernom množstve, ako k Fe a Mn a ich úplným spotrebovaním.

V súvislosti s guánom sa okrem už spomenutých minerálov môžu vyskytovať aj nitráty. Na overenie možnosti ich výskytu v slovenských jaskyniach sme orientačne zisťovali vo výluhoch z guána prítomnosť aniónov NO_3^-. Kapilárnou izotachoforézou v anionickom mode sa zo spracovaných lokalít zistilo takéto množstvo aniónov NO_3^-: Havranova jaskyňa 15 mg/1000 mg (1,5 hmot. %), Pružinská jaskyňa Dúpna 1,25 mg/1000 mg (0,125 hmot.%) a jaskyňa Tmavá skala 0,55 mg/1000 mg (0,055 hmot. %). Prekvapujúco nízky je obsah aniónov NO_3^- vo výluhu kompaktného a nerozloženého guána z jaskyne Tmavá skala a naopak prekvapujúco vysoký vo výluhu suchého a drobiaceho sa guána z Havranovej jaskyne. Pretože nitrátové minerály sú ľahko rozpustné vo vode, nie je možné, aby sa v jaskyniach s vysokou vlhkosťou vyzrážal akýkoľvek nitrát vo forme pevnej fázy, resp. ako minerál.

Vznik guánových minerálov nemožno pokladať za jednorazový akt. Z pozorovaní v teréne vychodí, že pri aktívnom režime krasových vôd sa tieto minerály tvoria stále a ich tvorba sa končí spotrebovaním základných zložiek obsiahnutých v guáne. Vznik konkrétneho minerálu je funkciou pH prostredia a prítomnosti alebo neprítomnosti dostatočného množstva aniónov SO_4^{2-} HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} a HCO_3^{2-}/CO_3^{2-}.

Postupnosť vyzrážania guánových minerálov je nasledujúca: sadrovec > ardealit(?) > „kolofán" (karbonát-hydroxylapatit s nízkym stupňom kryštalinity), dahllit (kryptokryštalický karbonát-hydroxylapatit), hydroxylapatit > brushit > kalcit (sekundárny voči sintrovej výzdobe).

Na študovaných lokalitách sa zistila takáto postupnosť vyzrážania guánových minerálov: jaskyňa Haviareň > sadrovec + „kolofán" + kalcit; Plavecká jaskyňa > sadrovec + ardealit(?) + „kolofán"; jaskyňa Tmavá skala > dahllit + hydroxylapatit + brushit + kalcit; Pružinská jaskyňa Dúpna > sadrovec + ardealit(?) + dahllit + brushit + kalcit ± (Fe a Mn hydroxidy); Havranova jaskyňa > sadrovec + „kolofán"; Modrovská jaskyňa (?) > „kolofán" + dahllit.

Poďakovanie. Autori ďakujú RNDr. Eve Šamajovej, CSc., z geologického ústavu Prírodovedeckej fakulty UK Bratislava za rtg. difrakčné práškové analýzy, RNDr. Ivanovi Svetíkovi z chemickotechnologickej fakulty STU Bratislava za termické analýzy, RNDr. Jozefovi Krištínovi, CSc., z CLEOM Prírodovedeckej fakulty UK Bratislava za elektrónové mikroanalýzy skúmaného materiálu a RNDr. Milanovi Huttovi, CSc., z katedry analytickej chémie za analýzu guánových výluhov kapilárnou izotachoforézou. Poďakovanie patrí aj členom Slovenskej speleologickej spoločnosti, a to Bohušovi Kortmanovi z OS Dubnica nad Váhom a Ing. Jánovi Obuchovi z OS Martin za upozornenie na Pružinskú jaskyňu Dúpna (Strážovské vrchy) a Havranovu jaskyňu (Veľká Fatra).

Literatúra

Appleman, D. E. & Evans, H. T. Jr., 1973: Indexing and least squares refinement of powder difraction data. *Geological survey computer contribution, 20.*

Aslanian, S. & Stoilova, D., 1982: Étude de l' ardealite, membre intermédiare du systeme gypse - brushite. *Bull. Minéral., 105, 621 - 624.*

Bouška, V., Jakeš, P., Pačes, T. & Pokorný, J., 1980: Geochemie. *Academia, Praha, 556.*

Cílek, V. & Komaško, A., 1986: Apatit z jeskyně v Záskočí. *Čs. kras, 34, 83 - 87.*

McConnell, D., 1938: A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. *Amer. Mineralogist, 23, 1 - 19.*

Durčík, K., Gaál, J., Gaál, L. & Ženiš, P., 1992: Objav jaskyne Nad Kadlubom. *Slov. kras, Martin, XXX, 17 - 28.*

Le Geros, R. Z. & Le Geros, J. P., 1984: Phosphate minerals in Human Tissues. *In: Nriagu, J. O. and Moore, P. B. (Eds.): Phosphate minerals. Springer - Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokio, 351 - 385.*

Von Goldschmidt, V., 1918: Gyps. *In: Atlas der Krystalformen, Tabellen, Text - Bd IV, Fergusonit - Ixiolith. Carl Winters Universitatsbuch Handlung, Heidelberg.*

International tables for X-ray crystalography Vol. I, 1962. *The Kynoch press, Birmingham, England, 558.*

Jong, W. (de) & Bouman, J., 1939: Das reziproke und das Bravaissche Gitter von Gips. *Z. Kristallogr., 100, 275 - 276.*

Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1974. *Swarthmore, Pennsylvania (USA), 833.*

Kašpar, J. V., 1934: Genese guanových minerálů z jeskyně Domice. *Věst. Stát. geol. Úst. Čs. Republ., 10, 104 - 111.*

Kašpar, J. V., 1940: O chemickém složení brushitu z Jihokarpatského krasu. *Věst. Geol. Úst. Čechy Mor., 16, 55 - 63.*

Krumbein, W. C. & Garrels, R. M., 1952: Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potential. *J. Geol., 60, 1 - 21.*

Maheľ, M. (Ed.), 1972: Geologická mapa Malých Karpát, M 1 : 50 000. *GUDŠ Bratislava.*

Maheľ, M., 1986: Geologická stavba Československých Karpát, Paleoalpínske jednotky 1. *Bratislava, Veda, 510.*

Maheľ, M. (Ed.), 1983: Geologická mapa Strážovských vrchov, M 1 : 50 000. *GUDŠ Bratislava.*

Michalík, J., Masaryk, P. & Jendrejáková, O., 1991: Choč and higher austroalpine nappes. *In: Malé Karpaty Mts. Geology of the alpine Carpathian junction. Guide to excursions. GUDŠ Bratislava, 42 - 53.*

Nriagu, J. O., 1984: Phosphate minerals: Their Properties and General Modes of Occurrence. *In: Nriagu, J. O. & Moore, P. B. (Ed.): Phosphate minerals, Springer - Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - Tokio, 1 - 136.*

Ondruš, F., 1992: ZDS software pro analýzu rtg práškových difrakčných záznamů. *Minpepa, Praha, 164.*

Polanski, A. & Smulikowski, K., 1971: Geochémia jednotlivých chemických elementov. *Scriptum PriF UK Bratislava, 351.*

Schadler, T., 1932: Ardealit, ein neues Mineral $CaHPO_4 . CaSO_4 + 4H_2O$. *Cbl. Mineral. Abt. A., 40 - 41.*

von Strasser, A., 1970: Phosphatemineral aus einer Salzberger höhle. *Die Höhle, Wien, 21, 80 - 82.* Stibrányi, G. & Ženiš, P., 1986: Vápenná jaskyňa. *Slov. kras, Martin, XXIV, 129 - 143.*

Ženiš, P., 1984: Nález brushitu v jaskyni Tmavá skala. *Spravodaj Slovenskej speleologickej spoločnosti, 2 - 3, 41 - 42.*

Ženiš, P., 1985: Brushit z jaskyne Podbanište v Drienčanskom krase. *Čas. Mineral. Geol., 30, 4, 436.*

Guano Minerals in Some Caves of Western and Middle Slovakia

Guano minerals (those minerals connected with guano, i. e. gypsum, brushite and others) have been studied in an effort to verify the validity of the theory of their origin and to clarify the doubts about the successive precipitation scheme of these minerals (gypsum, "colophane", brushite, calcite), well-known from Domica Cave, Slovak karst.

The localities studied have included: Haviareň Cave, Plavecká Cave, Tmavá skala Cave (Malé Karpaty Mts.), Modrovská Cave (Považský Inovec Mts.), Pružinská Dúpna Cave (Strážovské Vrchy Mts.) and Havranová Cave (Veľká Fatra Mts.).

Gypsum, ardealite(?), dahllite (carbonate-hydroxylapatite), "colophane" (carbonate-hydroxylapatite with low degree of the crystallinity), hydroxylapatite, brushite, calcite and Fe- and Mn-hydroxides have been identified on the basis of their optical properties, X-ray analyses, scanning electron microscopy, electron-probe microanalyses and the observation of their thermal properties (DTA, DTG, TG).

In any of above mentioned guano-containing cave, two types of guano sediment can be recognized. The first type consists of dry remnants of insects (i. e. some parts of thorax, wing-cases, legs, eyes and other parts of their bodies) and is considerably impoverished with respect to the main portion of elementary components. The second type is compact and is only slightly impoverished in H, C, N, P and S.

Gypsum occurs in upper parts. White powder or fine-crystalline gypsum often occurs in the dry guano. It can also occur under the compact guano as a white or pale yellow fine-crystallic form. Ardealite(?), new guano mineral from our caves, occurs as shrubs, which cover dahllite crusts. The powder ardealite(?) has yellow colour and it is connected with an organic materials. A layer of phosphates is found directly under the gypsum. This layer consists of dahllite, "colophane", hydroxylapatite and brushite. Calcite (which is not connected with speleothems) occurs in various cavities in the phosphate layer. Fe and Mn hydroxides, which have been found in Pružinská Dúpna Cave, are not guano minerals. The theory of their origin, namely the successive precipitation scheme of guano minerals, which have been used up to the present time, was confirmed. We can conclude, that guano deposit can generally be divided into zones characterized by anions. In our climatic conditions we have three distinct zones: the zone supersaturated by SO_4^{2-} anions, the zone supersaturated by HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} anions and the zone supersaturated by HCO_3^{2-}/CO_3^{2-} anions.

In addition to the minerals mentioned above, nitrates are further guano minerals. Although we verified the presence of NO_3^- anions in the guano from the caves, we can state that nitrates are not created under our climate conditions due to their easy solubility.

The origin of guano minerals is not a matter of one season. We can state, that guano minerals will continue to be formed at the active regime of karst waters and end when these minerals dependent on the consumption of the elementary components from guano are no longer avaible. The origin of a particular mineral is a function of pH conditions in the environment and the presence or absence of sufficient amounts of SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} and HCO_3^{2-}/CO_3^{2-}.

The new successive scheme of guano minerals is: gypsum > ardealite(?) > "colophane", dahllite, hydroxylapatite > brushite > calcite (which is not connected with speleothem).

Successive schemes from concrete localities are: Haviareň Cave > gypsum + "colophane" + caclite; Plavecká Cave > gypsum + ardealite(?) + "colophane"; Tmavá skala Cave > gypsum + dahllite + hydroxylapatite + brushite + calcite; Pružinská Dúpna Cave > gypsum + ardealite(?) + dahllite + brushite + calcite ± (Fe- and Mn-hydroxides); Havranová Cave > gypsum + "colophane"; Modrovská Cave > "colophane" + dahllite.

With the exception of Modrovská Cave all of the caves studied are localities in which guano minerals occur. Modrovská Cave is locality, which is very problematic because we do not know any guano deposits or their other demonstrations (mainly corrosion) here. We found a thin layer of apatite on the bedding plane of one fallen rock block in Balkonova sien and we suppose that the source of phosphorus are surrounding triassic limestones and soils above this cave. We studied and compared these apatites against known residual apatites. A similar occurence of apatites was seen at Cave at Záskočie (northern part of the Nízke Tatry Mts.). Apatite crusts cover limestones and sometimes they also cover sinter crusts here. Neither guano sediment, nor its further demonstrations were found in this locality.

Mineralia Slovaca, 29 (1997), 73 - 79

Distribúcia pyrofylitu ložiska Šobov a porovnanie jeho vlastností s pyrofylitom z Vígľašskej Huty

PETER UHLÍK a VLADIMÍR ŠUCHA

Prírodovedecká fakulta UK, katedra ložiskovej geológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

(Doručené 1. 7. 1996, revidovaná verzia doručená 2. 9. 1996)

Distribution of pyrophyllite in the Šobov deposit and comparison with pyrophyllite from Vígľašská Huta deposit (Central Slovakia)

Distribution and origin of pyrophyllite was studied in the Šobov quartzite deposit by XRD. Alteration of porphyric andesite by acid fluids with varying content of potassium was recognized as the main process of the clay minerals origin. Detailed characterisation of pyrophyllite from Šobov deposit and comparison with pyrophyllite from Javorie Mts. shows differences only in the stacking order of minerals.

Key words: pyrophyllite, illite, argillic, Šobov, Vígľašská Huta

Úvod

Pyrofylit je dioktaédrický vrstvovitý vodnatý alumosilikát s typom vrstvy 2:1. Patrí do skupiny mastenca a pyrofylitu. Vrstvy sa k sebe viažu slabými Van der Waalsovými silami (Čičel et al., 1981). Jeho kryštalochemický vzorec je $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$. Najčastejšie vzniká hydrotermálnou alteráciou vulkanických hornín. Vystupuje v hydrotermálnych žilách, v metamorfitoch a zriedka v kôre zvetrávania (Zajkov et al., 1988). Má rozsiahle praktické využitie. Využíva sa najmä v keramickom a gumárskom priemysle, na výrobu žiaruvzdorných materiálov, pri výrobe syntetického diamantu i ako nosič insekticídov, v menšej miere v textilnom a kozmetickom priemysle, pri výrobe bieliaceho vápna a plastických hmôt (Roe, 1975).

Predchádzajúce poznatky zo študovaného územia

Študované územie patrí do strednej a vyššej úrovne spodnej stratovulkanickej stavby centrálnej zóny Štiavnických vrchov. Na JV - V od lomu sú lávové prúdy (pyroxenické andezity), a na S od ložiska vystupuje intruzívny komplex kremitodioritového porfýru. Podložie vulkanického komplexu tvorí diorit hodrušsko-štiavnického intruzívneho komplexu (Konečný et al., 1993). Telesá kremenca so skúmanými ílovými minerálmi tvoria na východnom až jv. úpätí vrchu Šobov asi 500 m dlhý pás smeru JZZ - SVV. V značnej časti ich lemuje propylitizovaný pyroxenický andezit. Charakteristickým znakom kremenca je vysoký obsah SiO_2 (väčšinou 95 - 98 %) a sprievodným minerálom pyrit a anatas (Polák, 1963). Mnohí autori sa zhodujú v tom, že podstatnú úlohu pri vzniku sekundárneho kremenca má hydrotermálna silicifikácia, ale v názoroch o pôvodnej hornine sa rozchádzajú: ide o relikt sedimentárneho kremitého komplexu (Polák, 1963), vulkanický materiál sedimentovaný vo vodnom prostredí (Koděra a Kováčik, 1968) alebo o porfyrický andezit (Štohl et al., 1987).

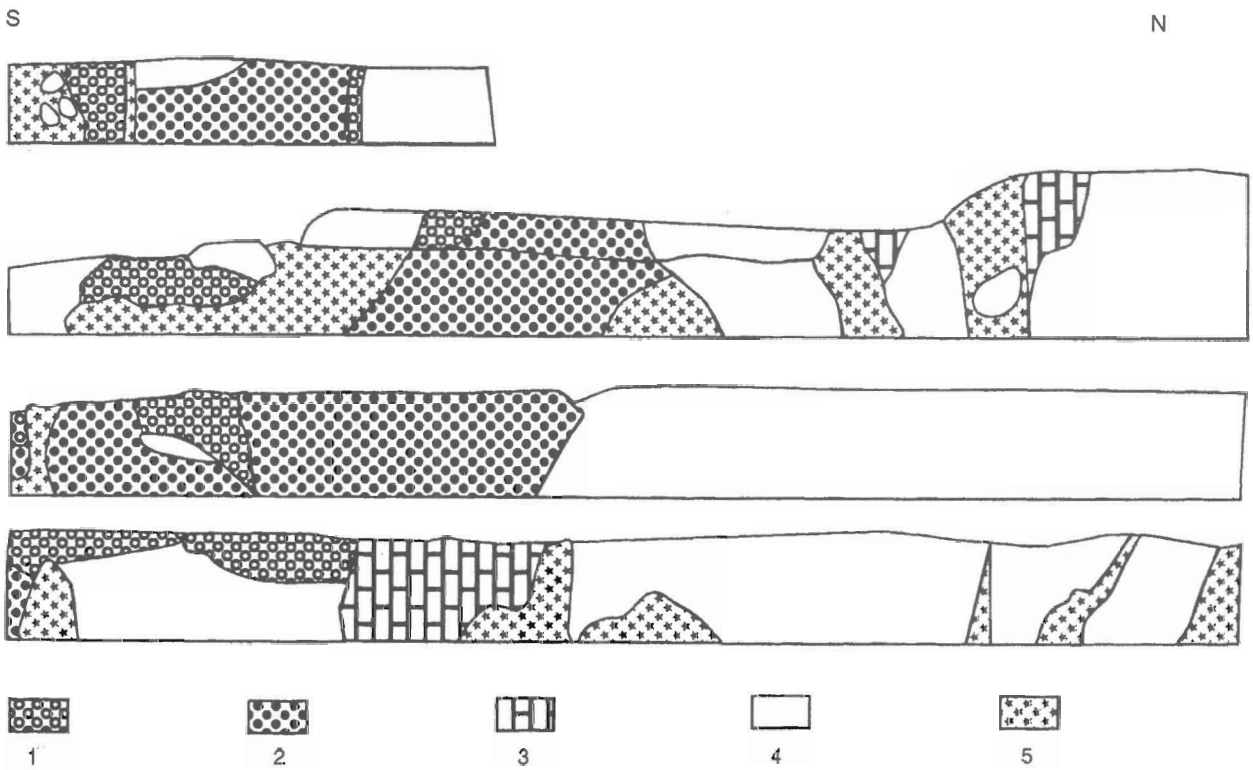
Pyrofylit zo Šobova prvý vierohodne opísal Polák (1963) ako svetlozelenkastý minerál vzhľadu mastenca tvoriaci žilky. Radzo (1969) pyrofylit nenašiel, ale bielu ílovú hmotu určil ako hydromuskovit štruktúrneho typu 2M. Existencia pyrofylitu sa potvrdila v niekoľkých prácach rtg. difrakčnou analýzou a DTA. Spolu s ním sa určil aj sericit a illit (Oružinský, 1985; Štohl et al., 1986 a 1987). Spomenutí autori sa zhodujú v tom, že pyrofylit vznikol hydrotermálnou premenou andezitových hornín.

Cieľom tejto našej práce bolo zistiť distribúciu pyrofylitu a iných ílových minerálov v lome Šobov a porovnať mineralogické, kryštalografické a chemické vlastnosti pyrofylitu zo Šobova a Vígľašskej Huty, kde rovnako vznikol hydrotermálnou alteráciou andezitového tufu.

Metodika

Bodovo sa odobralo viac ako 60 vzoriek z celého lomu Šobov a z nich sa pripravili preparáty na rtg. difrakčnú analýzu. Na prípravu orientovaných preparátov sa použila frakcia pod 2 μm pripravená sedimentačnou metódou. Neorientované preparáty boli z pulverizovaných celohorninových vzoriek alebo z ílovej frakcie. Z rtg. difrakčných záznamov sa podľa pomeru intenzít reflexov semikvantitatívnou metódou orientačne určilo percentuálne zastúpenie ílových minerálov vo vzorkách pod 2 μm.

Rtg. difrakčné analýzy sa vykonali v geologickom ústave Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave na difrak-



Obr. 1. Schéma distribúcie argilitizovanych hornín v štyroch etážach lomu Šobov. 1 - svetlá alterovaná hornina (I > Py), 2 - sivá alterovaná hornina (Py + I), 3 - prechodná zóna, 4 - kremenec, 5 - sutina. I - illit, Py - pyrofylit.
Fig. 1. Scheme of distribution of argillic rocks in four benches of quarry Šobov. 1 - light argillic rock (I > Py), 2 - gray argillic rocks (Py + I), 3 - temporary zone, 4 - silicic rocks, 5 - talus. I - illite, Py - pyrophyllite.

tometri typu Dron 3 a v Geologickom ústave SAV v Bratislave na difraktometri typu Philips PW 1710. V obidvoch prípadoch sa použilo Cu žiarenie a Ni filter.

Chemické zloženie sa stanovilo gravimetricky (SiO_2), komplexometrickou titráciou (Al_2O_3) a atómovou absorbčnou spektrometriou (všetky ostatné stanovené oxidy) v chemickom ústave Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave. Strata žíhaním (L.O.I.) sa vykonala zahriatím vzorky z Vígľašskej Huty na 1000 °C.

Infračervené spektrá vzoriek sa namerali na prístroji typu FTIR Nicolet Magna v Ústave anorganickej chémie SAV v Bratislave. Preparáty boli pripravené metódou lisovania vzoriek do tabliet KBr (0,5 mg vzorky + 200 mg KBr).

Mikrofotografie z transmisnej elektrónovej mikroskopie sa získali na mikroskope JEOL JEM-2000 FX na Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave. Preparáty boli pripravené metódou suspenzie na uhlíkovej fólii.

Výsledky

Distribúcia ílových minerálov v lome Šobov

V lome sa rtg. difrakčnou analýzou vo vzorkách zistil najmä illit (v 48 vzorkách) a pyrofylit (v 21 vzorkách). Chlorit, kaolinit a rektorit sa identifikovali len ojedinele.

Pyrofylit je v niektorých prípadoch jediným ílovým minerálom, ale väčšinou je vo vzorkách spolu s illitom. Niekde sa našli zelenkavé žilky mastného lesku, ktoré sme určili ako agalmatolit (odroda pyrofylitu), ktorý už predtým identifikoval Polák (1963). Vzorku podobného vzhľadu, ale žltej farby sme určili ako illit.

Z rtg. záznamov orientovaných vzoriek obsahujúcich iba jeden ílový minerál sme merali šírku reflexu 001 v jeho strednej výške. Pri pyrofylite má priemernú hodnotu 0,5° 2Q od 0,48° po 0,52° 2Q a pri illite je priemerná šírka 0,59° 2Q od 0,42° do 0,82° 2Q. Na viacerých miestach sa vzorky skladajú z pomerne ostro ohraničených svetlých a tmavých častí. Rtg. difrakčnou analýzou sme nezistili takmer nijaké rozdiely v obsahu ílových minerálov. Vždy ide o zmes pyrofylitu a illitu. Farebné rozdiely veľmi pravdepodobne spôsobuje iba obsah pyritu. Dokumentuje to analýza vzorky L54, kde sa zistil výrazný rozdiel v obsahu Fe (reprezentovaný obsahom Fe_2O_3). Vo svetlej časti bol obsah Fe_2O_3 0,33 % a v tmavej časti 5,52 %.

Rtg. difrakčnou analýzou vybraných celohorninových vzoriek, ktoré v ílovej frakcii obsahovali čistý pyrofylit alebo pyrofylit so slabou prímesou illitu, sa zistili aj iné minerály, hlavne kremeň, K živec a pyrit.

Okrem už spomenutých minerálov sme v lome rtg. difrakčnou analýzou identifikovali copiapit, jarosit, melanterit a baryt, ktoré už boli opísané aj predtým (Štohl et al., 1987). Okrem toho sa zistili aj dva doteraz neidentifi-

kované minerály, a to coquimbit - $Fe_2(SO_4)_3 . H_2O$ a kieserit - $Mg(SO_4) . H_2O$.

V úsilí získať čo najlepší obraz o distribúcii pyrofylitu sme zostrojili profily štyroch etáží lomu (obr. 1). Vychádzali sme z makroskopického pozorovania vzoriek a z výsledkov rtg. difrakčných analýz. Zistená distribúcia ukazuje výraznú polaritu, v severnej časti lomu je kremenec a v južnej alterované horniny. V kremenci sa z ílových minerálov miestami identifikoval iba illit. Horninu prechodnej zóny medzi čistým kremencom a alterovanou horninou sme nazvali kremenec so zvýšenou prítomnosťou illitu, hlavne v póroch.

Alterovaná hornina je takmer biela, alebo sivá, mäkká, často rozpadavá. Rtg. difrakčnou analýzou sa v týchto vzorkách identifikoval variabilný obsah pyrofylitu a illitu, najmä pri horninách sivej farby.

Na horninách z lomu sa zistili viaceré typy textúry a štruktúry: masívna (kremenec i alterované horniny), brekciovitá (kremenec) a porfyrická (alterované horniny). Pri porfyrickej sme v optickom mikroskope našli relikty živcov nahrádzané ílovými minerálmi.

Charakteristika pyrofylitu zo Šobova

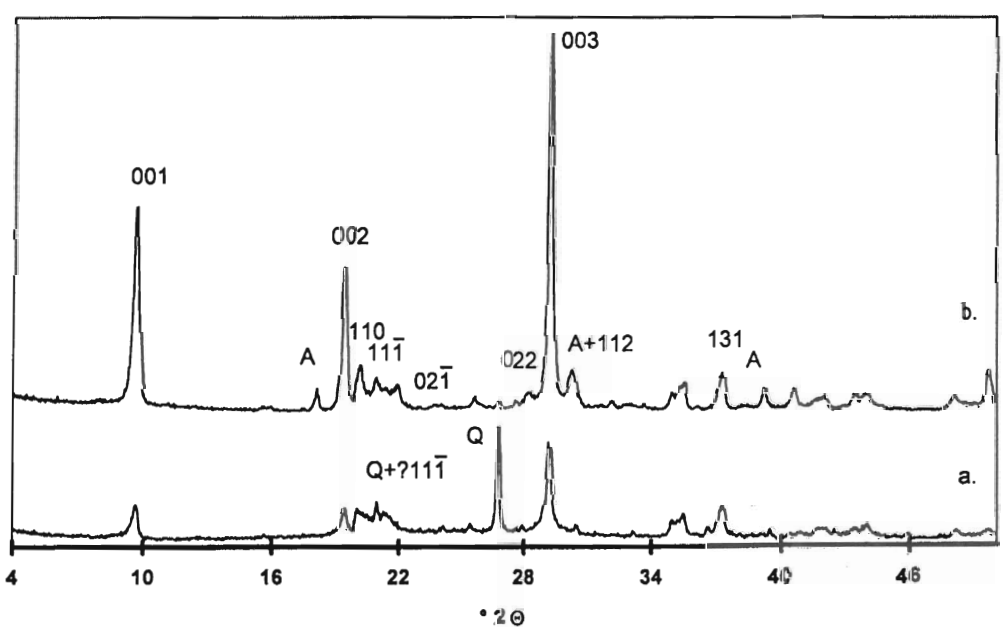
Na detailnejšie štúdium slúžila monominerálna vzorka (L26), v ktorej sa rtg. difrakčnou analýzou orientovaného preparátu zistil čistý pyrofylit. Na neorientovanom preparáte sa okrem pyrofylitu našiel aj kremeň (obr. 2a). Podľa Brindleyho a Wardlea (1970) nemožno jednoznačne určiť, o aký polytyp ide. Prítomnosť plôch 022 a 112 svedčí o triklinickom polytype (1Tc), ale prítomnosť ďalších dvoch reflexov $11\bar{1}$, $02\bar{1}$, ktoré patria polytypnej modifikácii 1Tc, je otázna (tab. 1). Reflex pyrofylitu $11\bar{1}$ sa prekrýva s reflexom kremeňa, preto jeho neprítomnosť nemožno vylúčiť. Reflex s hodnotou d-parametra 0,414 nm je medzi polytypnými reflexmi 1Tc a 2M polytypnej modifikácie.

Tab. 1
Niektoré základné parametre identifikujúce pyrofylit z rtg. difrakčných analýz (čiastočne prevzaté od Brindleyho a Wardlea, 1970)
Some basic interplanar spacing identifying pyrophyllite by XRD analysis (partly according to Brindley and Wardle, 1970)

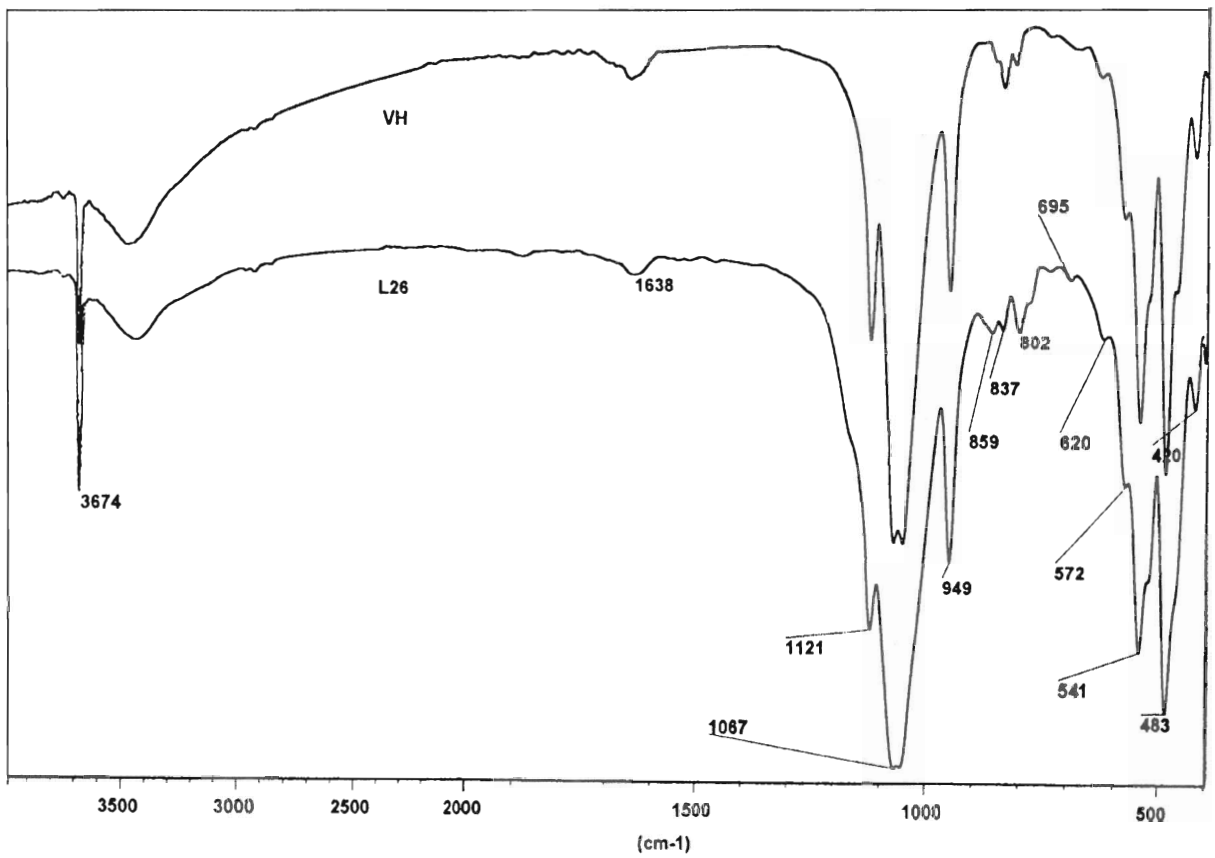
	Triklinický (N. Zéland)		Monoklinický (Honami, Japonsko)		Šobov (L26)		Vígľašská Huta (VH)	
hkl	d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I
001	0,92	80	0,921	100	0,91	40	0,911	85
002	0,46	30	0,461	40	0,457	30	0,457	80
110	0,442	100	0,442	60	0,443	30	0,44	25
$11\bar{1}$	0,426	80	-	-	0,424	35	0,424	20
111	-	-	0,418	90	0,414	25	0,417	10
$02\bar{1}$	0,406	60	-	-	-	-	0,404	15
022	0,318	20	-	-	0,316	10	0,315	10
003	0,307	100	0,307	100	0,305	100	0,305	100
112	0,295	20	-	-	0,293	10	0,295	20

Infračervená spektrometria potvrdila prítomnosť pyrofylitu a kremeňa (obr. 3). Pre pyrofylit sú typické vibrácie s týmito hodnotami: 3674, 1121, 1067, 1050, 949, 541, 483 cm^{-1}. Absorpčné pásy v oblasti Si-O valenčnej vibrácie s hodnotou 1067 a 1050 cm^{-1} sa takmer zlievajú do seba, čo svedčí o nie príliš dobrom štruktúrnom usporiadaní (Russel a Fraser, 1994). Kremeň má vibrácie s hodnotou 802 a 780 cm^{-1} (obr. 3) .

Kryštalochemický vzorec pyrofylitu sa vypočítal na základe chemickej analýzy frakcie pod 2 μm. Výpočet skomplikovala prítomnosť kremeňa, čo pri prepočte



Obr. 2. Porovnanie rtg. difrakčných záznamov vzorky a - L26 (Šobov), b - VH (Vígľašská Huta). Q - kremeň, A - alunit.
Fig. 2. XRD patterns of pyrophyllite from a - L26 (Šobov), b - VH (Vígľašská Huta). Q - quartz, A - alunite.



Obr. 3. IČ spektrá vzorky L26 a VH.
Fig. 3. IR spectra of samples from L26 and VH.

bez úprav zvyšovalo hodnoty obsadenia tetraédrického Si nad 8 (tab. 2a). Preto sme pri nasledujúcich prepočtoch znižovali východiskový obsah SiO_2 až dovtedy, kým sa nedosiahla hodnota tetraédrického Si blízka 8. Pri takto upravenej analýze sme získali aj uspokojivú sumu oktaédrických katiónov (tab. 2b). Takto možno výsledky kryštalochemického vzorca pyrofylitu pokladať za správne.

Zistené množstvo K a Na je pravdepodobne v medzivrství, o čom svedčí existencia kapacity vymeniteľných katiónov. Naša vypočítaná hodnota je 1,54 meq Sr/100 g.

Na TEM sme sledovali veľkosť a tvar častíc. Častice vzorky sú nerovnako veľké. Ich ohraničenie je hypidiomorfné alebo alotriomorfné, len zriedka idiomorfné (obr. 4a). Priemerná dĺžka častíc sledovanej vzorky je 0,789 μm, priemerná šírka 0,507 μm a priemer pomeru dĺžka/šírka 1,7083.

Priemerná hrúbka koherentne difraktujúcich vrstiev, ktorú vypočítal MudMaster (Eberl et al., 1996), je 8,3 nm a najviac koherentne difraktujúcich vrstiev má hrúbku okolo 7 nm.

Charakteristika pyrofylitu z Vígľašskej Huty

Vzorku pyrofylitu z Vígľašskej Huty (VH) na detailnejšie porovnanie s pyrofylitom zo Šobova nám poskytla firma ENVIGEO, s. r. o. V tejto oblasti sa zistila nasledujúca minerálna asociácia: pyrofylit, kremeň, alunit, illit ± zunyit ± kaolinit ± andaluzit ± pyrit (Galko, os. informácia, 1996). Alterovanou horninou boli rozličné petrografické variety andezitu. Pri štúdiu pyrofylitu z Vígľašskej Huty sme použili rovnaké metódy ako pri pyrofylite zo Šobova.

Okrem pyrofylitu sa na rtg. zázname (obr. 2b) neorientovanej vzorky ako prímes zistil alunit $(KAl_3(SO_4)_2(OH)_6)$. Pyrofylit z Vígľašskej Huty obsahuje reflexy plôch 02l, 11l, 112, 022 (tab. 1), ktoré poukazujú na to, že ide o polytyp 1Tc (Brindley a Wardle, 1970). Ale prítomnosť reflexu plochy 111, aj keď zle vyvinutý, svedčí o tom, že vzorka VH nie je čistou polytypnou modifikáciou 1Tc.

Záznam z infračervenej spektrometrie (obr. 3) potvrdil prítomnosť pyrofylitu. Absorpčné pásy s hodnotou 1070 a 1050 cm^{-1} sú dobre odlíšiteľné, čo svedčí o jeho dobrej usporiadanosti.

Hoci suma tetraédrických i oktaédrických katiónov bola v prípustnom intervale (tab. 2c), vzorka VH obsahuje až 1 % K_2O, čo nezodpovedá štruktúrnemu vzorcu pyrofylitu. Obsah K_2O pravdepodobne spôsobuje alunit, ktorý sme zistili rtg. difrakčnou analýzou, a preto sme K_2O v pyrofylite z Vígľašskej Huty priradili alunitu. Na základe obsahu K_2O v alunite sme vypočítali jeho obsah Al_2O_3, ten sme odpočítali od celkového množstva, a tak

Tab. 2
Chemické zloženie a kryštalochemické vzorce dvoch pozorovaných vzoriek pyrofylitu (pôvodné a, c, upravené b, d)
Chemical composition and crystallochemical formulae of two studied pyrophyllites (original a, c, processed b, d)

	L26		VH	
	a	b	c	d
SiO_2	66,85	65,85	63,34	66,18
Al_2O_3	25,78	27,17	28,34	26,22
Fe_2O_3	0,69	0,73	0,36	0,38
K_2O	0,23	0,24	1	-
Na_2O	0,15	0,15	0,11	0,11
CaO	0,08	0,08	0,14	0,15
MgO	0,02	0,02	0,02	0,02
SrO	0,08	0,08	0,06	0,06
L.O.I.	-	-	6,84	7,15
Si	8,16	7,99	7,83	8,13
Al^{IV}	-	0,01	0,17	-
suma tetr. kat.	8,16	8	8	8,13
Al^{VI}	3,71	3,9	3,96	3,76
Fe	0,6	0,07	0,03	0,04
suma okt. kat.	3,77	3,97	3,99	3,81
K	0,04	0,04	0,16	-
Na	0,04	0,04	0,03	0,02
Ca	-	-	0,02	0,02

*strata po žíhaní / loss of ignition

sme získali obsah Al_2O_3 v pyrofylite vo vzorke VH. Z takto upravenej analýzy (tab. 2d) sme určili kryštalochemický vzorec.

Kapacita vymeniteľných katiónov je 1,35 meq Sr/100 g. Tento výsledok potvrdzuje aj prítomnosť malého množstva jednomocných katiónov Na a Ca.

Ohraničenie častíc pozorované na TEM (obr. 4b) je zväčša idiomorfné alebo hypidiomorfné. Častice sú nerovnako veľké, ich priemerná dĺžka je 0,817 μm, šírka 0,510 μm a priemer pomeru dĺžka/šírka 1,628.

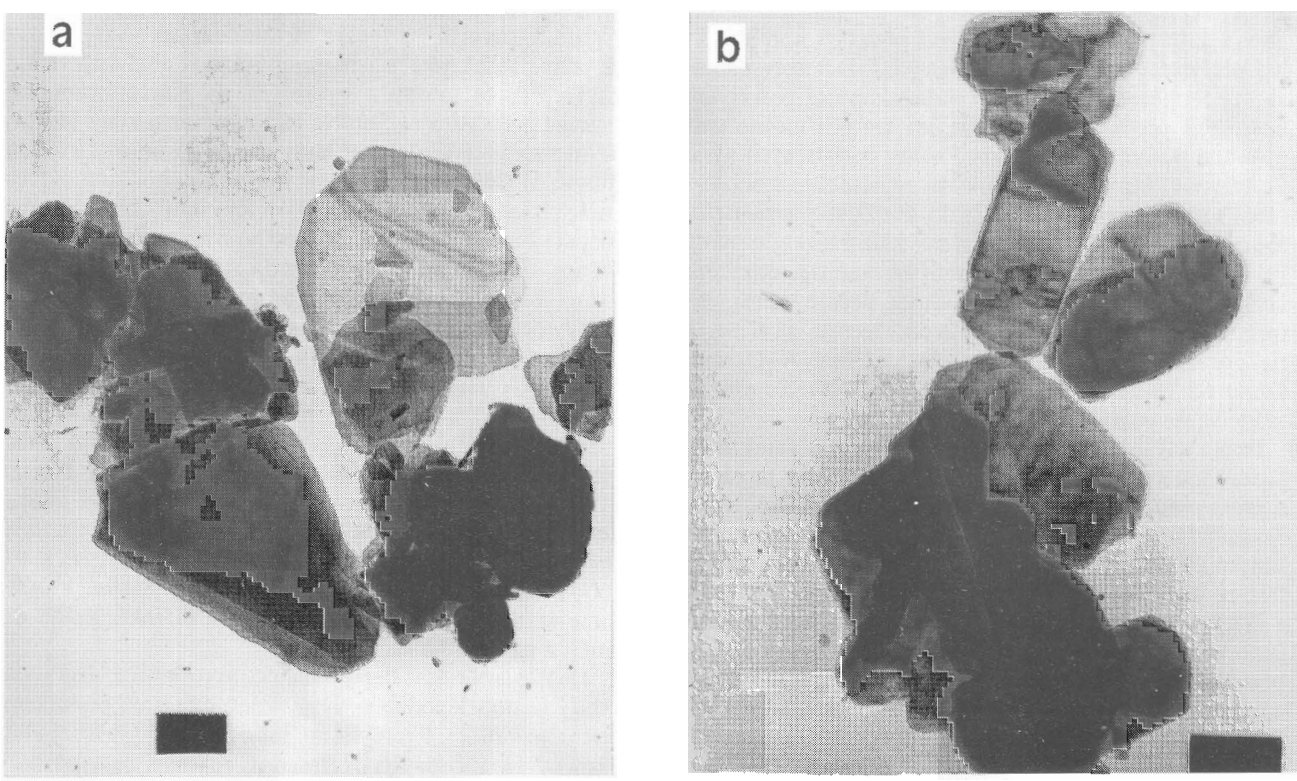
Priemerná hrúbka koherentne difraktujúcich vrstiev vypočítaná programom MudMaster je 17,5 nm a najväčšia distribúcia hodnoty hrúbky okolo 13 nm.

Diskusia

Distribúcia ílových minerálov v lome Šobov

Naše výsledky - najmä rtg. difrakčná analýza - jednoznačne poukazujú na prítomnosť pyrofylitu v lome Šobov. Potvrdila to aj infračervená spektrometria a chemická analyza. A nejde iba o mineralogický výskyt. Pyrofylit je horninotvorným minerálom a v alterovanej hornine sa nachádza vo variabilnom množstve spolu s kremencom.

Ďalším dominantným ílovým minerálom v lome je illit, a to výhradne v polytypnej modifikácii $2M_1$. V predchádzajúcich prácach sa často označoval ako hydromuskovit alebo sericit (Radzo, 1969; Oružinský, 1985). Pomenovanie hydromuskovit je synonymom illitu, ktoré sa už dnes veľmi nepoužíva. Sericit je petrografický termín označujúci jemnozrnný sľudový materiál pri mikroskopickom pozorovaní hornín. Illit je konkrétny minerál vyznačujúci sa tým, že je neexpan-



Obr. 4. Fotografie z TEM. a - L26, b - VH. Mierka 500 nm.
Fig. 4. Photographs from TEM. a - L26, b - VH. Scale bar lenght 500 nm.

dujúci, dioktaédrický a draselným sľudám podobný alumosilikát, ktorý sa vyskytuje vo frakcii pod 4 μm, jeho d (001) = 1,0 ± 0,05 nm (Środoň a Eberl, 1984), a preto tieto dva termíny a pojmy neslobodno zamieňať.

Naša práca ukazuje, že v spore Poláka (1963) a Radza (1969) o vyskyte pyrofylitu alebo hydromuskovitu (illitu) majú pravdu obidvaja autori. Ako z predchádzajúceho vyplýva, overili sme obidva minerály. Diskusiu spôsobil iba náhodný odber vzoriek, pretože sa tieto minerály v alterovaných horninách rozlišujú veľmi ťažko. Makroskopicky sa illit od pyrofylitu dá odlíšiť len vtedy, ak ide o bielu, bieložltú horninu, ktorá sa otiera. Ale ani v takom prípade nemožno jednoznačne tvrdiť, že ide o illit.

V lome sme identifikovali aj odrodu pyrofylitu agalmatolit. Jeho prítomnosť naznačil Štohl et al. (1986) a tí istí autori ho opísali zo štôlne Ferdinand, ako aj z vápenca na S od ložiska Šobov (Polák, 1963). Ide o zelenkavý minerál, ktorý je na hmat mastný a tvorí tenké žilky do 1 cm. Ale žltkastý a tiež mastný a polopriehľadný minerál sme identifikovali ako illit. Mastný lesk a polopriehľadnosť vysvetľujeme zvýšenou hydratáciou týchto minerálov. Potvrdzuje to strata týchto vlastností po odobratí illitu z prirodzeného prostredia. Pri agalmatolite sa však takéto zmeny nespozorovali.

Pyrofylit je produktom pokročilej argilitizácie s vysoko sulfidačnými fluidami s kyslou až veľmi kyslou reakciou (Heald et al., 1987; White a Heđenqiust in Štohl et al., 1994). Zdrojom kyslých fluid bola granodioritová alebo dioritová intrúzia v podloží andezitového stratovulkánu. Intrúzie sa overili vrtom (Štohl et al., 1987). Argilizácia bola spätá so vznikom polymetalickej impregnačno-žilnožilníkovej mineralizácie (Štohl et al., 1994; Kraus et al., in press). Zdrojom Al bola asi sama pôvodná hornina. Tou bol porfyrický andezit a andezitový tuf. Dokazuje to naše, ako aj Štohlove et al. (1987) mikroskopické pozorovanie intenzívne premenených hornín, pri ktorých možno vidieť pôvodnú porfyrickú štruktúru. Relikty porfyrických výrastlíc (živcov) sú vyplnené ílovými minerálmi. Štohl et al. (1987) túto premenu zaraďujú do intenzívnej sericitizácie, ale my si myslíme, že môže ísť tak o illit, ako aj o pyrofylit, pretože tieto minerály, identifikované rtg. difrakčnou analýzou, sa v optickom mikroskope nedajú odlíšiť. Spomenuté porfyrické andezity patria do vápenato-alkalickej série, pre ktorú je typické obohatenie Al. Obsah Al_2O_3 v nich kolíše od 16 do 18 % (Krist a Krivý, 1985). To ešte presvedčivejšie potvrdzuje predpoklad o zdroji Al.

Podľa nášho názoru mohli pyrofylit a illit vzniknúť súčasne. Ich vznik podmienil lokálny charakter prostredia, a preto predpokladáme ich variabilnú distribúciu. Kyslejšie prostredie umožnilo vznik pyrofylitu a miesta so zvýšeným obsahom K illitu. Takmer rovnaká šírka reflexov 001 v strednej výške vzoriek s frakciou pod 2 μm s čistým pyrofylitom ukazuje na identické štruktúrne usporiadanie, čo naznačuje rovnaké alebo veľmi podobné podmienky vzniku (pH, teplota, obsah Al). Oproti tomu nameraná šírka reflexov vybraných vzoriek illitu má väčší interval. To môže signalizovať väčšiu rôznorodosť podmienok vzniku (pH, obsah K, teplota, ale aj čas). O širšom diapazóne vhodných podmienok pre illit svedčí aj jeho väčšia distribúcia v lome ako pyrofylitu. Je pravdepodobné, že illit vznikal aj v inom časovom období. Na profiloch jasne vidieť aj polaritu rozloženia alterovaných hornín a kremenca (obr. 1). Južnú časť lomu vo veľkej miere tvoria alterované horniny spolu s pyrofylitom a illitom. Mohol to spôsobiť žilný systém, ktorý sa vyvinul v tejto časti ložiska a umožnil prívod kyslých fluid.

Z rozdielneho obsahu Fe vo vzorkách s odlišným sfarbením, ktoré obsahujú nemenné množstvo pyrofylitu a illitu, vyplýva, že pyritizácia nebola súbežná s argilitizáciou, ale mohla prebiehať pred ňou i po nej.

Porovnanie vlastností pyrofylitu

Podmienky vzniku pyrofylitu zo Šobova sme už vysvetlili. Pyrofylit z Vígľašskej Huty pochádza z rozsiahleho hydrotermálneho systému vyvolaného intruzívnym intermediálnym komplexom. Argilizovaná zóna sa dáva do súvislosti s plytšou zónou Cu porfýrového komplexu (Štohl et al., 1985). Mineralogicky sa obidve lokality odlišujú hlavne prítomnosťou alunitu v Javorí.

Polytypná modifikácia pyrofylitu z Vígľašskej Huty vychádza ako triklinická, kým pri vzorke zo Šobova je určenie polytypu nejasné. Poukazuje to na zlú štruktúrnu usporiadanosť, alebo na zmes polytypných modifikácií pyrofylitu zo Šobova. Určovanie polytypov z rtg. záznamov nie je jednoznačné, niekedy je aj mätúce, ale v našom prípade poukazuje na odlišnú štruktúru pyrofylitu.

Pri pozorovaní pyrofylitu z obidvoch oblastí v TEM sa nezistil takmer nijaký rozdiel v tvare a veľkosti častíc (obr. 4). Pomer dĺžky a šírky vzoriek z obidvoch oblastí ukazuje na minimálny rozdiel medzi nimi. Častice pyrofylitu z Javoria sú lepšie ohraničené ako zo Šobova. Z porovnania kryštalochemických vzorcov obidvoch vzoriek je zrejmé, že sa odlišujú (tab. 2b, d). Kryštalochemický vzorec pyrofylitu zo Šobova je po úprave takmer ideálny, kým vzorec z Vígľašskej Huty má aj po úprave zvýšený obsah Si (ideál 8), s čím súvisí aj nižšia hodnota oktaédrických katiónov (ideál 4 ± 0,4). Zvýšený obsah Si pravdepodobne spôsobila prítomnosť vulkanického skla, ktoré sa rtg. difrakčnou analýzou nedá zistiť. Úlohu isto malo aj to, že vzorky neboli monominerálne, aj keď sme sa vplyv prímesí usilovali odstrániť.

Infračervené spektrum obidvoch vzoriek je skoro totožné. Odlišuje sa len v oblasti valenčnej vibrácie Si - O, 1067 a 1050 cm^{-1} (obr. 3). Dva jasné absorpčné pásy pyrofylitu z Vígľašskej Huty signalizujú dobre štruktúrne usporiadaný minerál (Russell a Fraser, 1994). Pri vzorke zo Šobova sa tieto dva pásy takmer zlievajú do jedného, čo prezrádza horšiu štruktúrnu usporiadanosť. Lepšiu štruktúrnu usporiadanosť vzorky VH potvrdzujú aj výsledky programu MudMaster, ktorým sme stanovovali hrúbku koherentne difraktujúcich domén z rtg. difrakcie.

Lepšia štruktúrna usporiadanosť pyrofylitu z Vígľašskej Huty je pravdepodobne výsledkom stálejších podmienok pri jeho vzniku. Pyrofylit zo Šobova a z Vígľašskej Huty vznikal za podobných podmienok, rovnaká bola pôvodná hornina i prítomnosť kyslých fluid, ale rozdielna minerálna asociácia poukazuje na isté rozdiely.

Záver

V práci sme stanovili detailnú distribúciu horninotvorných ílových minerálov pyrofylitu a illitu ložiska sekundárneho kremenca Šobov. Obidva minerály tu tvoria podstatnú časť argilitizovanej horniny, pôvodne porfyrického andezitu a andezitového tufu. Predpokladáme, že vznikali v rovnakom období v závislosti od lokálnych podmienok (pH, teplota, chemizmus fluid). V lome sa spozorovala aj výrazná polarita umiestenia ílových minerálov v južnej časti lomu a čistého kremenca v severnej časti lomu. Výsledky naznačujú ložiskovú akumuláciu týchto minerálov, čo je dobrý predpoklad na nasledujúci geologický a technologický prieskum.

Pyrofylit zo Šobova sme porovnávali s ložiskotvorným výskytom pyrofylitu v oblasti Vígľašskej Huty. Výsledky ukazujú ich takmer zhodný tvar a rovnakú veľkosť častíc. Kryštalochemické parametre sú rozdielne, ale brali sme ich iba orientačne, pretože sa nám nepodarilo získať monominerálne vzorky, a tak prímesi mohli spôsobiť istú odchýlku od skutočnosti. Odlišnosti sa zistili aj pri porovnávaní výsledkov z infračervenej spektrometrie, rtg. neorientovaných práškových záznamov a hrúbky koherentne difraktujúcich domén. Poukazujú na vyššiu štruktúrnu usporiadanosť pyrofylitu z Vígľašskej Huty. Detailné poznanie vlastností tohto minerálu môže pomôcť pri hľadaní možností na jeho technologické využitie.

Poďakovanie. Táto štúdia vznikla za finančnej podpory grantu VEGA 1/1809/94. Ďakujeme RNDr. I. Galkovi za vzorku pyrofylitu z Javoria, RNDr. Ľ. Puškelovej, RNDr. E. Šamajovej, CSc., J. Barázovi, Ing. V. Streškovi, CSc., Ing. J. Polakovičovej, CSc., RNDr. J. Madejovej, CSc., RNDr. J. Krištínovi, CSc., za vykonanie analýz a L. Osvaldovi za zhotovenie fotografií. Ďakujeme všetkým, ktorí nám pomohli aj inak.

Literatúra

Brindley, G. W. & Wardle, R., 1970: Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride. *Amer. Mineralogist, 55, 1259 - 1272.*

Číčel, B., Novák I. & Horváth, J., 1981: Mineralógia a kryštalografia ílov. *Veda, Bratislava, 258.*

Eberl, D. D., Drits, V., Środoň, J. & Nüesch, R., 1996: MudMaster: a program for calculating crystallite size distribution and strain from the shapes od X-ray diffraction peaks. *U. S. G. S., Boulder, USA.*

Heald, P., Foley, N. K. & Havba, D. O., 1987: Comparative anatomy of volcanic-hosted deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. *Econ. Geol., 82, 1 - 26.*

Konečný, V., Lexa, J., Hók, J., Vozárová, A. & Vozár, J., 1993: Geologická mapa centrálnej zóny štiavnického stratovulkána v mierke 1:10 000 - vysvetlivky. *GÚDŠ Bratislava, Geofond, 149.*

Krist, E. & Krivý, M., 1985: Petrológia. *Alfa, Bratislava a SNTL, Praha, 461.*

Oružinský, V., 1985: Sekundárne kvarcity štiavnickej vulkanickej stavby, ich vznik, geologická pozícia a vzťah k metalogenéze. [Kandidátska dizertačná práca.] *Manuskript - Geol. ústav SAV Bratislava, 136.*

Polák, S., 1963: Ku genéze ložiska dinasových kremencov na vrchu Šobov pri Banskej Štiavnici. *Geol. Práce, Spr., 29, 143 - 155.*

Radzo, V., 1969: Hydromuskovit z Banskej Štiavnice a jeho vzťah k hydrotermálnym premenám vulkanických hornín. *Mineralia Slov., 251 - 269.*

Roe, L. A., 1975: Talc and pyrophyllite. In: Lefond, S. J. (Ed.): *Industrial minerals and rocks. Amer. Insitute of mining, metallurgical and petroleum engineers, Inc. (New York), 1127 - 1129.*

Russell, J. D. & Fraser, A. R., 1994: Infrared methods. *In: M. J. Wilson (Ed.): Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods. Chapman & Hall, London, 11 - 67.*

Środoň, J. & Eberl, D. D., 1984: Illite. *In: S. W. Bailey (Ed.): Micas. Reviews in mineralogy, 13. Mineral. Soc. Amer., 495 - 544.*

Štohl, J. et al., 1986: Metalogenetický výskum centrálnej zóny štiavnického stratovulkánu. *[Etapová správa.] Manuskript - GÚDŠ Bratislava. Geofond, 224.*

Štohl, J. et al., 1987: Metalogenetický výskum centrálnej zóny štiavnického stratovulkánu. *[Etapová správa.] Manuskript - GÚDŠ Bratislava, Geofond, 338.*

Štohl, J., Lexa, J., Kaličiak, M. & Bascó, Z., 1994: Metalogenéza žilníkových polymetalických mineralizácii v neovulkanitoch Západných Karpát. *Mineralia. Slov., 26, 75 - 117.*

Zajkov, V. V., Udačin, V. N. & Siniakovskaja, I. V., 1988: Mestoraždenije pirofilitovo sýrja. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol., 2, 93 - 106.*

Distribution of pyrophyllite in the Šobov deposit and comparison with pyrophyllite from the Vígľašská Huta deposit (Central Slovakia)

The existence of pyrophyllite in the Šobov area was mentioned before by Polák (1963), Štohl et al. (1986 a 1987) but it has never been studied in detail.

Pyrophyllite distribution in quartzite quarry in Šobov (near Banská Štiavnica in the Central Slovakia) and its comparison with pyrophylllite from Javorie Mts. was the aim of this study. XRD analysis was used for identification of clay minerals distribution in 61 samples. Pyrophyllite was determined in 21 samples and illite in 48 samples. Obtained distribution and macroscopic study show significant differences (Fig. 1). Argillic rocks with pyrophyllite and illite were found in the southern part and quartzite in the northern part of the quarry.

Alteration of porphyric andesite by acid fluids is the main process of phyllosilicates origin. It is well documented by replacing of feldspars by clay minerals. Acid fluids came the most probably from granodioritic or dioritic intrusions that were confirmed by deep wells (Štohl et al., 1987). Pyrophyllite and illite appeared in the same period depending on local conditions: lower pH was advantageous for origin of pyrophyllite and higher concentration of potassium for illite. Aluminium, important for origin of pyrophyllite, came from andesite precursor.

Mineralogical properties of pyrophyllite (L26) from the Šobov quarry were compared with those of pyrophyllite (VH) from Vígľašská Huta hydrothermal deposit (Javorie Mts. in the Central Slovakia).

Results of XRD analysis of randomly oriented specimens show that samples are not monomineral. Sample L26 contained admixture of quartz and VH alunite (Fig. 2). Polytypes of pyrophyllite were identified by XRD patterns according to Brindley and Wardle (1970). Sample VH represents triclinic (1Tc) polytype. Polytype determination of the sample L26 was not successful. Indicative 111 and 021 reflections are too diffuse to be used for unambiguous determination of polytypes.

Crystallochemical formulae of both pyrophyllites are not the same. This is probably due to contained admixtures although we tried to remove its influence. Both samples were also characterised by TEM. Shapes and particle sizes of pyrophyllites are similar (Fig. 4). Thickness of XRD scattering domains, calculated by computer program MudMaster (program for calculation of crystallite size distribution from XRD pattern, written by Eberl et al., 1996), of sample VH was larger (17.5 nm) than for L26 (8.3 nm). IR spectra of both samples (Fig. 3) were different only in the area of Si - O stretching vibration (1067, 1050 cm^{-1}). Sample VH has two distinct IR vibrations in this area and sample L26 has only one diffuse vibration. This could be interpreted as consequence of various stacking order. Higher stacking order of pyrophyllite from Vígľašská Huta was indicated by XRD analysis, IR spectroscopy and computer program MudMaster. This is probably due to more constant origin conditions of pyrophyllite.

Mineralia Slovaca, 29 (1997), 80 - 82

Process for producing magnesium hydroxide and calcium carbonate from dolomite

JÁN KOZÁČ

Geological Survey of Slovak Republic, Industrial Minerals and Ore Testing Department,
Jesenského 8, 040 01 Košice, Slovak Republic

(Received 16. 9. 1996)

Abstract

A new approach to a process for preparation of magnesium hydroxide and calcium carbonate from dolomite has been made. The method uses ammonium chloride brine and carbon dioxide gas to solubilize calcium from the dolomite quicklime, to separate magnesium hydroxide by filtration and to precipitate calcium carbonate from the resulting filtrate respectively. Three dolomite localities have been selected to provide a suitable material to study the process. It has been found that a relatively pure rock, such as the studied dolomites, containing small amount of total impurities is suitable to give products of magnesium hydroxide and calcium carbonate of a high chemical purity, 98,5 % and 99,8 % respectively. The most essential factors that modify the process were established as the temperature of calcination of dolomite, grain size distribution of dolomitic quicklime, concentration of NH_4Cl brine and duration of its contact with the dollime. The process alone may be carried out in an ecological, wasteless, closedown circuit.

Key words: magnesium hydroxide, dolomite, calcination, dolomitic quicklime, ammonium chloride brine, calcium carbonate precipitate

Introduction

It is well known that magnesium hydroxide may be readily produced by calcining and slaking natural magnesium containing minerals, such as magnesite (magnesium carbonate). Dolomite or dolomitic limestone, also used in the production of magnesium hydroxide, is composed essentially of magnesium and calcium carbonates. In order to produce a relatively pure magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$), it is necessary to treat the dolomite to remove the calcium component, inasmuch as this represents a deleterious material in many commercial uses where the product is applied. Conventional procedures involve the calcination of dolomite to produce a dolomitic quicklime, water slaking of the lime to produce the calcium and magnesium hydroxide, treating the slaked lime with a magnesium chloride brine to solubilize the calcium hydroxide component and recovering the magnesium hydroxide by washing, settling and filtration (Patton, Baugh and Suriano, 1961). Other possible methods involve partial calcination below 750 °C, wet grinding of the product of calcination, so called semicalcined dolomite, its hydration under pressure, recarbonation and filtration (Anani, 1984). The author of this paper proposed another salt, ammonium chloride, for the preparation of a brine to solubilize calcium component of the slaked dolomitic quicklime and also utilize the carbon dioxide gas resulting from calcination to precipitate calcium in its solutions as white calcium carbonate. The paper presents results of the experiments carried out in the study of the process.

Materials and methods

Materials

Three selected samples used in the experiments came from the dolomite deposits: 1 - Veľká Čierna (Strážske vrchy Mts.), 2 - Biely Potok (Malá Fatra Mts.) and 3 - Trebejov (Eastern slopes of Slovak Ore Mts.). The samples number 1 and 2 are light grey, fine-to-medium-grained dolomites, Middle and Upper Triassic (Ladinian and Keuper respectively). Sample number 3 from Trebejov is a dark grey, fine-grained hard dolomite rock of Middle Triassic Age (Anisian). Chemical analyses of the studied samples carried out by atomic absorption spectroscopy are shown in Table 1. All the three samples were rich in dolomite and very low in impurities as shown from their chemical data (see also in Hanzl, 1990 and in Domanický, 1990).

Experimental procedures

On the basis of a detailed preliminary laboratory study of all the aspects that could modify the whole process a standard experimental procedure for producing magnesium hydroxide and calcium carbonate from dolomite has

Tab. 1
Chemical data of raw samples (wt %)

	1	2	3
CaO	30.90	31.08	30.64
MgO	21.10	21.03	21.66
SiO_2	0.39	0.23	0.49
Al_2O_3	0.14	0.07	0.14
TiO_2	0.006	0.003	0.007
Fe_2O_3	0.07	0.07	0.09
MnO	0.004	0.004	0.007
Na_2O	0.01	0.06	0.03
K_2O	0.01	0.02	0.06
LOI	47.31	47.25	46.75
Total	99.940	99.817	99.874

1 - dolomite from Veľká Čierna (Strážské vrchy, Mts.), 2 - dolomite from Biely Potok (Malá Fatra, Mts.), 3 - dolomite from Trebejov (Eastern slopes of Slovak Ore Mts.)

Tab. 2
Chemical composition and weight balance of obtained reaction products

Sample	1	2	3	1	2	3
Products	Magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$ (wt. %)			Calcium carbonate $CaCO_3$ (wt. %)		
CaO	0.49	1.01	1.27	55.33	55.33	55.04
MgO	68.08	67.02	67.50	0.13	0.10	0.26
CO_2	-	-	-	44.45	44.47	44.60
H_2O	30.72	31.34	30.67	-	-	-
silicate impurities	0.71	0.63	0.56	0.09	0.10	0.10
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Products	Magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$ (wt) (gms. per 1 kg of raw sample)			Calcium carbonate $CaCO_3$ (wt) (gms. per 1 kg of raw sample)		
theory	305.3	304.3	313.0	551.6	554.8	546.9
obtained	309.0	313.0	319.0	485.0	514.0	485.0
Recovery	wt. %			wt. %		
MgO	99.69	99.74	99.53	-	-	-
CaO	-	-	-	86.87	91.54	87.16
CO_2	-	-	-	88.83	93.64	89.89

been established. This procedure was carried out on the three samples to give the final results presented in Table 2. The procedure is as follows:

The materials were ground to pass a 32-mesh sieve (with approx. 80 % from 65 to 10 mesh). The ground dolomite was calcined 2 hours at 1050 °C in a laboratory electric furnace (equation 1).

$$CaCO_3 . MgCO_3 \xrightarrow{1050\ °C} CaO . MgO + 2\ CO_2 \quad (1)$$

The calcining of dolomite provides an useful material that is dolomitic quicklime (CaO.MgO) for further reactions. The dolomitic quicklime was then slaked with a 15 % solution (brine) of ammonium chloride in a laboratory brine slaker equiped with a mixing and cooling device. The reaction proceeds according to equation 2.

$$CaO.MgO + 2\ NH_4Cl + 2\ H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2 + 2\ NH_4OH \quad (2)$$

The slurry in the brine slaker (or reaction vessel) was kept 30 minutes in the continuous mixing and cooling. The process of hydration of MgO and replacement of Ca with NH_4 is exothermic as a whole, so the proper mixing and cooling of a slurry is needed.

The resulting product of magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$ was then recovered by filtration, decantation, thourough washing and drying.

Carbon dioxide gas (CO_2) from the calcination reaction (1) of another sample was forced to pass through the filtrate and the washings to recover the spent ammonium chloride salt in solution (equation 3).

$$CaCl_2 + 2\ NH_4OH + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2\ NH_4Cl + H_2O \quad (3)$$

The second useful product formed as a white precipitate ($CaCO_3$) was filtered, thouroughly washed and dried. The filtrate was used to treat the dolomitic quicklime of the next studied sample. The whole procedure may be considered as an ecological closed-circuit wasteless chemical process for producing three important compounds: $Mg(OH)_2$, MgO and $CaCO_3$. The magnesium oxide (MgO) can be obtained by heating the previously prepared magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) at 400 - 450 °C. Finally, the recovered products were dried in an oven, weighted and analysed. Schematic flowsheet of the process is shown in Fig. 1.

Results and discussion

In the preliminary detailed study, effects on the quality and on the recovery of $Mg(OH)_2$ - product were studied and determined. In order to determine what effect the temperature of calcination might have on the recovery of magnesium hydroxide, the dolomites were first calcined at 7 temperatures, from 750 to 1050 °C. According to obtained results, the calcination of dolomite may be carried out at temperatures from 850 to 1050 °C, preferably at temperatures from 950 to 1050 °C.

The crushed calcined dolomitic quicklime should have the grain size at least under 2 mm and in the most prefered aspects finer than 32 mesh (US Standard Screen Scale). On the other side, very fine particles, finer than 320 mesh may cause problems during the filtration and washing out of the magnesium hydroxide. As indicated, the brine for slaking and treatment of dolomitic lime was an ammonium chloride brine. These ammonium chloride solutions used in the experiments contained from 2,5 up to 15 percent NH_4Cl on a dry weight basis. The stoichiometric amount of ammonium chloride of 580,5 g is required to react with 523 g dolomitic lime. A 12 % of excess of the stoichiometric amount was used in the experiment (this corresponds to 650 g NH_4Cl per theoretical amount of 523 g CaO . MgO).

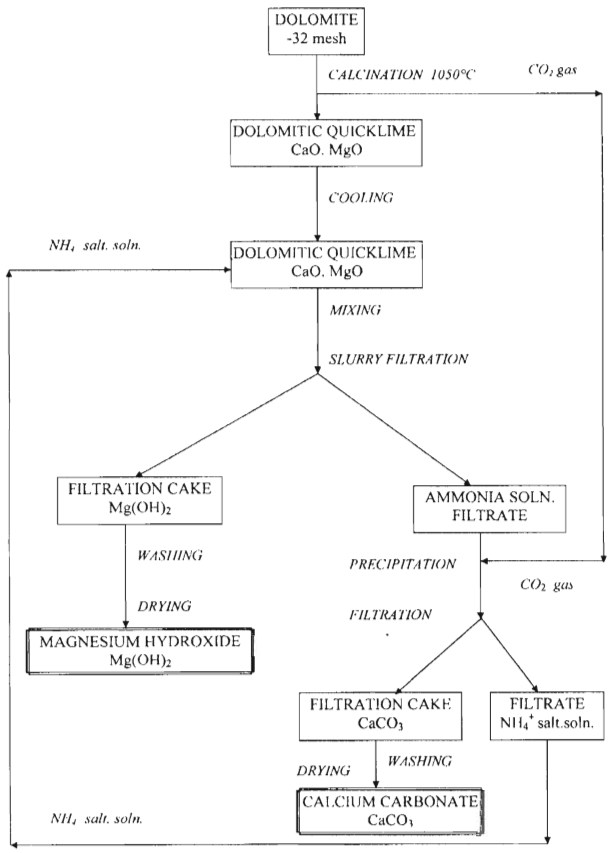


Fig.1 Schematic flowsheet for dolomite processing experiments

The effect of time of slaking and the contact of dolomitic lime with NH_4Cl-brine was studied in the broad range from 15 to about 30 minutes. The volume of ammonium chloride brine was maintained constant at 7,5 litres per one kilogram of CaO.MgO and the temperature of brine in each experiment before the treatment was 20 ± 3 °C.

Chemical composition of the products obtained at the prefered conditions of experiments and the mass and volume-balance calculations are given in Tab. 2.

Conclusions

On the basis of the experiments carried out it may be concluded that the quality of the magnesium hydroxide and of the calcium carbonate prepared from dolomite depends on the chemical purity of the raw material alone.

Using the scheme of described procedure with dolomites relatively pure (with less than 1 % of total impurities) a product containing more than 98,5 % $Mg(OH)_2$ and the recovery exceeding 99,5 % can be obtained. Some problems may arise during the filtration, washing and dewatering steps of the $Mg(OH)_2$ slurry. Dried product of magnesium hydroxide may be easily converted to magnesium oxide (MgO) by heating it at temperatures from 400 to 450 °C. The second important product calcium carbonate (see also Tab. 2) may exceed the 99,8 % purity but the recovery of CaO was found lower in comparison with that of MgO which was approx. 87 to 91 %. Setting of a white $CaCO_3$ precipitate is good and its dewatering, filtration and washing out is much more easier than that of the main product $Mg(OH)_2$.

Pure white products $Mg(OH)_2$, MgO and $CaCO_3$, having excelent brightness (98 - 100 %) may be of a great importance in a variety of industrial uses.

References

Anani, A., 1984: Applications of dolomite. *Industrial Minerals, GB, Oct. 1984, 205, 45 - 55.*

Domanický, A., 1990: Dolomity Slovenska, ich vlastnosti a možnosti použitia. *In: Zbor. prednášok seminára 39. fóra pre nerudy, Turčianske Teplice. IGHP Žilina, 82 - 101.*

Hanzl, P., 1990: Studium technologických vlastností slovenských dolomitu. *In: Zbor. prednášok seminára 39. fóra pre nerudy, Turčianske Teplice. IGHP Žilina, 55 - 57.*

Patton, R. A., Baugh, Ch. & Suriano, J. F., 1961: Process for producing magnesium hydroxide. *US Patent number 3, 111, 385 United States Patent Office. Filled May 4, 1961, Ser. number 10, 830 3 Claims. (Cl. 23-201). Morton salt Company, Chicago III., a corporation of Delaware (new corporation). Patented Nov. 19, 1963. Printed by Burgess and Son Ltd., Abingdon-1964, 1 - 6.*

GeoVestník

Informačný spravodajca pre geológiu, baníctvo, úpravníctvo a životné prostredie

Príloha časopisu Mineralia Slovaca, roč. 29, č. 1

Obsah

Ukladanie vysokorádioaktívneho odpadu a vyhoreného paliva 1
Problémy pri oceňovaní ložísk podľa Morkillovho vzorca ... 5
Ílové minerály v oblasti záujmu používateľov Internetu 6
Sekundárny fosfát v Belianskych Tatrách 7
ICSU - jej úloha pri štúdiu zmien životného prostredia 8
Semináre a konferencie 10
Terminologický stĺpček - diskusia 17

UKLADANIE VYSOKORÁDIOAKTÍVNEHO ODPADU A VYHORENÉHO PALIVA do hlbinných geologických úložísk v niektorých krajinách: prehľad a koncept

JÁN MADARÁS, MILOŠ KOVÁČIK a JOZEF HÓK, Geologická služba SR, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Vo svete sa všeobecne prijíma koncepcia, podľa ktorej je najvhodnejšou metódou izolovania rádioaktívneho odpadu a vylúčenia jeho nepriaznivých účinkov na biosféru jeho uloženie do hlbokých podzemných úložísk vo vhodnom geologickom prostredí. Výnimočnosť konštrukcie podzemného úložiska vysokorádioaktívneho odpadu (VRAO) a vyhoreného paliva (VP), časová, finančná a technologická náročnosť spôsobujú, že v súčasnosti nie je takéto dielo vybudované v nijakej krajine.

Vo výskume a budovaní najďalej pokročili vo Fínsku, Švédsku, USA, Kanade, Švajčiarsku, Nemecku a Belgicku. Uvažované horninové prostredie na úložisko je v týchto krajinách rôznorodé. Väčšinou ide o magmatické intruzívne horniny (granit), metamorfované horniny (rula), sedimentárne horniny (íl, slieň), evapority (kamenná soľ, anhydrit) a vulkanické pyroklastické horniny (tuf).

Azda najväčšie nádeje vo svete (napr. vo Fínsku, Švédsku, Kanade, Švajčiarsku, Českej republike) na vybudovanie trvalých úložísk sa spájajú s magmatickými intruzívnymi, najmä granitoidnými horninami (granit, granodiorit a pod.).

Vybudovať trvalé úložisko vysokorádioaktívneho odpadu a vyhoreného paliva v geologickom prostredí je dlhodobá úloha a jej riešenie od vytvorenia stratégie až po samo technické vybudovanie a trvalé uloženie trvá zvyčajne niekoľko desaťročí. Úložisko musí byť prístupné počas jeho plnenia, ale možný je aj variant jeho postupného budovania a súčasného zapĺňania. V závislosti od prevádzkových kritérií môžu byť požiadavky na čas prístupnosti úložiska veľmi rôznorodé, a to od 30 až 80 rokov (pri postupnom zapĺňaní až po jeho definitívne uzatvorenie) až po trvalú prístupnosť podzemných priestorov.

Vlastnosti takéhoto horninového prostredia sa v niektorých krajinách skúmajú v špeciálnych podzemných laboratóriách (napr. vo Švédsku, Švajčiarsku, Kanade, Japonsku). Veľmi cenné poznatky o stave a vlastnostiach horninového prostredia granitoidov sa získali z trvalých podzemných úložísk nízko- a strednerádioaktívneho odpadu, ktoré sú súčasťou viacerých činných jadrových energetických zariadení (napr. vo Fínsku jadrová elektráreň Okiluoto a Loviisa, vo Švédsku Oskarshamn), lebo pri budovaní trvalého úložiska VRAO a VP v adekvátnom horninovom prostredí sa budú riešiť podobné problémy, zvýraznené ešte prísnejšími bezpečnostnými kritériami pôsobiacimi dlhší čas.

Belgicko

Vyhľadávanie a výskum miesta na hlbinné geologické úložisko VRAO a VP z jadrových elektrární je v kompetencii Belgickej agentúry pre rádioaktívny odpad a obohatené štiepne materiály (ONDRAF/NIRAS).

Výskumná lokalita, ako aj predpokladané úložisko VRAO je v telesách paleogénneho ílu (vek 35 mil. rokov) 190 - 280 m pod povrchom v oblasti Mol-Dessel. Podložie a nadložie ílu tvorí zvodnený piesok.

V rokoch 1980 - 1984 sa tu vybudovalo podzemné laboratórium (HADES) v hĺbke 230 m. Výskum je zameraný na mnohé aspekty skladovania VRAO v ílovom prostredí, najmä na mechanické správanie sa ílu pod tlakom nadložia, priepustnosť ílu, vplyv zvýšenej teploty z odpadu na okolité horninové prostredie a pod.

Roku 2025 sa predpokladá začiatok výstavby definitívneho úložiska a roku 2035 začiatok ukladania odpadu.

Česká republika

Pred rozdelením ČSFR sa otázky ukladania rádioaktívneho odpadu riešili v Ústave jadrového výskumu v Prahe, v súčasnosti (od roku 1996) je vyhľadávanie a výstavba úložiska VRAO v kompetencii „koncilu šiestich" - ministerstiev priemyslu, financií, životného prostredia, Úradu jadrovej bezpečnosti ČR, Českých energetických podnikov, Úradu jadrového výskumu ČR.

Český geologický úrad v prvej etape vybral 27 lokalít, v rokoch 1991 - 1995 sa prieskum začal v trinástich. Dvanásť lokalít je v telesách proterozoického a paleozoického granitu a v rule moldanubika hercýnskeho orogénu Českého masívu a jedna v ultrabázickom telese. Budovanie definitívneho úložiska VRAO sa predpokladá okolo roku 2010 a začiatok prevádzky roku 2035.

Čína

Výskum zameraný na vyhľadávanie úložiska VRAO sa začal roku 1985 a koordinačná skupina zodpovedných organizácií bola založená roku 1996.

Pri predbežnom výskume bola vybraná lokalita v telesách ílu na náhornej plošine (okolo 950 m n.m.) v semiaridnej oblasti severnej Číny. V súčasnosti tam prebiehajú experimenty.

Fínsko

Prvé štúdie zamerané na výskum a vyhľadávanie úložiska VRAO siahajú do konca 70. rokov a program vyhľadávania sa začal roku 1983. V rokoch 1987 - 1992 sa prieskum koncentroval na päť lokalít v južnom a strednom Fínsku a od roku 1993 na tri - Romuvaara, Kivetty, Olkiluoto, a to v kryštalinických horninách Baltického štítu. Roku 1996 bola založená organizácia POSIVA Oy (spoločná organizácia energetických podnikov Teollisuuden, Voima a Oy - TVO, vlastník atómovej elektrárne v Olkiluote a Imatran Voima Oy), ktorá rieši problematiku rádioaktívneho odpadu.

Podrobný prieskum v spomenutých troch lokalitách prebieha od roku 1993 a potrvá do roku 2000, keď sa má definitívne rozhodnúť o umiestnení úložiska VRAO. S výstavbou prieskumných šácht sa ráta v rokoch 2000 - 2010, s výstavbou úložiska v rokoch 2010 - 2020 a so začiatkom prevádzky po roku 2020.

Francúzsko

So súhlasom vlády určila roku 1987 Národná agentúra pre uloženie rádioaktívneho odpadu (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs - ANDRA) štyri oblasti na geologický výskum v súvislosti s trvalým uložením VRAO: department Meuse a Haute Marne v sv. Francúzsku (íl, sliene), Vienne v západnom Francúzsku (granit) a Gard (íl, sliene). Prvé úložisko nízko- a strednerádioaktívneho odpadu bolo v Centre de la Manche (v súčasnosti je zatvorené), druhé (Centre de l'Aube) začalo prevádzku roku 1993. ANDRA spolupracuje aj s Ústavom jadrovej ochrany a bezpečnosti (Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire).

V apríli 1996 ANDRA vybrala tri lokality (dve v telesách ílu, jednu v granite). V súčasnosti tam prebieha geologický a hydrogeologický výskum s perspektívou využitia lokality na vybudovanie podzemného laboratória na výskum in situ. Mal by sa skončiť do konca roku 2005. Roku 2006 sa na základe odporúčania ANDRY očakáva rozhodnutie parlamentu o začatí výstavby trvalého úložiska VRAO. Jeho predpokladaná hĺbka - v závislosti od geologického prostredia - je 400 - 1000 m.

India

Indický program má iba niekoľko rokov. Všetky potenciálne oblasti ležia v plutonických granitických formáciách tektonicky stabilných zón Indického štítu v sz. časti krajiny. V súčasnosti v nich prebieha detailný geologický, geofyzikálny a geochemický prieskum. Modelovacie termomechanické experimentálne zariadenie je v prevádzke v hĺbke 1 km v bani v južnej Indii.

Japonsko

Základnou koncepciou nakladania s rádioaktívnym odpadom v Japonsku je, že sa vyhorené palivo prepracúva, odpad sa fixuje vitrifikáciou v borosilikátovom skle, chladí sa vo vodnom prostredí 30 - 50 rokov a potom sa má uložiť v hlbinnom úložisku. Stratégiu definovala Japonská komisia pre atómovú energiu (AEC). Za výskum bezpečného uloženia VRAO do geologických formácií zodpovedá Združenie vývoja reaktorov a jadrového paliva (PNC) a Japonský výskumný ústav jadrovej energie (JAERI). Program vyhľadávania úložiska VRAO sa začal roku 1992. Výber definitívnej lokality a založenie úložiska sa očakáva roku 2000 a začiatok prevádzky sa predpokladá okolo rokov 2030 - 2040.

Geologické pomery Japonska sú v porovnaní so stabilizovanými štítovými alebo platformovými oblasťami (ako je Kanada, Fínsko, Nemecko) na uvažovaný typ stavby dosť nepriaznivé (aktívny vulkanizmus, zemetrasná činnosť, neotektonické pohyby). Poznatky o geologickom prostredí v hĺbke niekoľko sto metrov sa získali z lokality Tóno a Kamaiši. Lokalita Tóno je najväčšie nálezisko U mineralizácie v Japonsku, nachádza sa na ostrove Honšú, okolo 350 km na JZ od Tokia. Ložisko leží medzi kriedovými telesami granitu podložia a nadložnými miocénnymi lakustrinnými sedimentmi. Baňa Tóno slúži na štúdium ako lokalita prírodných analógií rádioaktívnych surovín. Ložisko železnej rudy Kamaiši je na pacifickom pobreží ostrova Honšú, asi 600 km na SV od Tokia. Mineralizácia je na metamorfovanom styku medzi intruzívnymi horninami podložia kriedového veku (granit, diorit) a staršími sedimentárnymi horninami. V obidvoch baniach prebiehajú testy in situ. V blízkej budúcnosti sa začne s výstavbou dvoch podzemných laboratórií na rozpracovanie a prehĺbenie poznatkov získaných z lokality Tóno a Kamaiši. Ako vhodná bola vybraná lokalita Mizunami v prefektúre Gifu (Honšú) - kryštalické horniny granit, a Honorobe na S ostrova Hokkaidó - sedimentárne horniny.

Kanada

Roku 1978 bol prijatý program manipulácie s rádioaktívnym odpadom a začal sa výskum trvalého uloženia rádioaktívneho odpadu a vyhoreného paliva. Z viacerých variantov vládna komisia vybrala ako najvhodnejší a najbezpečnejší vybudovanie hlbokého podzemného úložiska v magmatických vyvretých horninách (granitoidné horniny) Kanadského štítu. Budúce úložis-

ko bude tvoriť systém podzemných tunelov, šácht a kaverien v hĺbke okolo 500 - 1000 m.

Hlavnou spoločnosťou zaoberajúcou sa ukladaním VRAO je Kanadská spoločnosť jadrovej energie (AECL), s ktorou úzko spolupracuje rad ďalších spoločností, provinčné vlády a federálna vláda. Výber úložiska VRAO sa formálne začal roku 1988 a rozhodnutie sa očakáva roku 1997. Predstupňom definitívneho úložiska je podzemné výskumné laboratórium (URL) v kryštaliniku Kanadského štítu v oblasti Pinawa, asi 120 km na SV od Winnipegu v provincii Manitoba. Skladá sa zo šachty hlbokej 443 m a dvoch úrovní (-240 a -420 m) štôlní a podzemných výskumných komôr. Boli vyrazené bezvýbušnou technológiou v rokoch 1983 - 1990 v tektonicky takmer neporušenom ružovom a sivom granite. Podzemné zariadenie je modelovým laboratóriom výskumu na výber definitívneho úložiska rádioaktívneho odpadu. Výskumné pozorovania a experimenty tu prebiehajú od roku 1989, monitorovanie lokality od roku 1981. Operačná fáza výskumu sa predpokladá do roku 2011, uzavretie zariadenia a záverečné hodnotenie experimentov roku 2014. Až potom sa predpokladá výstavba definitívneho hlbinného geologického úložiska VRAO v granitovom komplexe s prevádzkou okolo 60 rokov.

Okrem lokality v provincii Manitoba prebieha výskum a vyhľadávanie úložiska VRAO aj v provincii Ontario - Michigan Basin (sedimentárna sekvencia staropaleozoického veku mocná okolo 900 m), Ottawa Valley at Chalk River (granitická rula). Výskumné stredisko rádioaktívneho odpadu je aj v provincii Alberta Swan Hills, asi 250 km na SZ od Edmontonu.

Kórejská republika

Výskum vyhľadávania úložiska VRAO je v Kórei v štádiu čiastkových experimentov. Hydrogeologické a hydrogeochemické pozorovania vedie Kórejský výskumný ústav atómovej energie (KAERI) v potenciálnej lokalite úložiska zlatej bane Samkwang v prekambrickej granitizovanej rule v jz. časti polostrova v oblasti Chungyang.

Maďarsko

Národný študijný program vyhľadávania úložiska odpadu sa začal roku 1993. Ten predpokladá zriadenie podzemného výskumného laboratória v perspektívnej lokalite úložiska VRAO. Prípravnými prácami bola poverená spoločnosť Mecsekurán Ltd., uránová baňa a Banská ložisková spoločnosť Mecsek za technickej asistencie kanadskej spoločnosti AECL.

Perspektívnou lokalitou je uránová baňa v pohorí Mecsek v blízkosti mesta Pécs v južnom Maďarsku. Nachádza sa v permskom konglomerátovo-pieskovcovom súvrství, ktoré je časťou vrchnopermskej ílovcovej formácie Boda. V pieskovci sa uvažuje s úložiskom nízkorádioaktívneho odpadu, v slienitom ílovci (mocnosť až 800 m), ležiacom v nadloží pieskovca, by bolo možno ukladať vysokorádioaktívny odpad. Program predpokladá využitie existujúcich technických objektov bane (šachty, štôlne, vrty, geologická dokumentácia a pod.), ako aj bohaté poznatky vyše 40-ročnej ťažby U v lokalite. Roku 1997 sa očakáva vládne rozhodnutie o uzavretí uránovej bane, dovtedy majú byť známe prvé výsledky laboratórnych meraní, ktoré prebiehajú od roku 1995.

Nemecko

Nemecko má bohaté skúsenosti s ukladaním rádioaktívneho odpadu do soľných diapírov. Politické rozhodnutie ukladať rádioaktívny odpad do hlbinných geologických formácií pochádza zo začiatku 60. rokov. Problematikou sa v súčasnosti zaoberá Spolkový úrad pre radiačnú ochranu.

Na území bývalej NDR je úložisko nízko- a strednerádioaktívneho odpadu v prevádzke od roku 1978 v soľnej bani Morsleben. Jeho uzavretie sa plánuje roku 2000. Druhé úložisko - Konrad (od r. 1996) je v hĺbke 800 - 1300 m v soľnom dóme obklopenom ílom. Výstavba definitívneho úložiska VRAO v soľnom ložisku Gorleben sa má skončiť roku 2003 a prevádzka začať roku 2012.

Rusko

Patronát nad výstavbou úložiska VRAO má v Ruskej federácii ministerstvo jadrového priemyslu, s ktorým spolupracujú vedecké ústavy a univerzity.

V súčasnosti prebieha geologický, štruktúrny, geofyzikálny, geochemický a technologický výskum vybratých stabilných blokov v oblasti Kolského polostrova, Ruskej platformy, Sibírskeho štítu (kryštalinikum), južného Uralu (vulkanicko-sedimentárna sekvencia) a Kaukazu.

Slovinsko

Roku 1991 slovinská vláda založila Agentúru na spravovanie rádioaktívneho odpadu. Vo februári 1996 bola v parlamente predložená energetická stratégia krajiny, ktorá naďalej počíta s využívaním jadrovej energie. Práce na vyhľadávaní potenciálnych lokalít na zriadenie úložiska VRAO sú v štádiu diskusií a predbežných prác.

Španielsko

Vedúce postavenie pri vyhľadávaní úložiska VRAO má Španielska národná spoločnosť pre spravovanie rádioaktívneho odpadu (ENRESA). Ako perspektívny sa ukazuje granitový plutón El Berrocal v pohorí Sierra de Gredos pri meste Segovia, 92 km na JZ od Madridu, kde prebieha intenzívny geologický prieskum a modelovanie rozličných procesov a javov.

Švajčiarsko

Švajčiarsko patrí medzi krajiny, ktoré do výskumu problematiky rádioaktívneho odpadu doteraz investovali najviac. Koncepcia výskumu vznikla v roku 1978 a prvé intenzívne práce prebehli v rokoch 1982 - 1988. Výskum koordinuje Národné združenie pre ukladanie rádioaktívneho odpadu (Nationale Genossenschaft für die Lagerung raddioaktiver Abfälle - NAGRA). Z pôvodných 100 lokalít sa v prvej etape podrobnejšie skúmali štyri: Bois de la Glaive (jz. časť krajiny, anhydrit), Juchli - Obenbauenstock, Wellenberg (centrálna oblasť, mramor spodnokriedového veku), Piz Pian Grand (jv. časť, kryštalinikum). V súčasnosti sa robí výskum pre perspektívne hlbinné úložisko na jednej lokalite v kryštalických horninách (granit) severného Švajčiarska (v masívoch Schwarzwaldu a Aary) a jednej lokalite budovanej sedimentárnym nespevneným ílom. Koncept úložiska predpokladá vŕtané

šachty, štôlne a systém síl (podzemných priestorov valcovitého tvaru) v hĺbke asi 1200 m. Po referende o úložisku odpadu roku 1995 sa výber lokality spomalil.

V súčasnosti je vybudované podzemné experimentálne laboratórium v granitoidných horninách na lokalite Grimsel v centrálnej oblasti Álp. Bolo vybudované roku 1984 a v činnosti má byť asi 20 rokov. S prebudovaním podzemného laboratória na úložisko VRAO sa v budúcnosti neráta. Je okolo 450 m hlboko. Celková dĺžka tunelov je 1 km a ich priemer (ide o vŕtané tunely) 3,5 m.

Švédsko

Prvé výskumné práce späté s vyhľadávaním hlbinného úložiska VRAO prebehli v rokoch 1970 - 1980 na desiatich vybraných lokalitách od južného po severné švédske pobrežie Baltického mora. Hlavným výsledkom bolo zistenie, že geologické pomery vo Švédsku poskytujú viac lokalít vhodných na vybudovanie takejto stavby v kryštalických horninách Baltického štítu v hĺbke okolo 500 m. Sám program definitívneho úložiska VRAO sa začal roku 1980. Riešením problematiky rádioaktívneho odpadu je poverená Švédska spoločnosť pre spravovanie jadrového paliva a odpadu (SKB) a Švédska inšpekcia jadrovej energie (SKI).

Paralelne s predbežným výskumom sa hodnotí územie podľa vplyvu na životné prostredie EIA (Environmental Impact Assessment). Na základe výsledkov predbežného výskumu a iných kritérií vstupujúcich do hodnotenia sa vyberú dve lokality na detailný výskum. Mimoriadne dôležitou súčasťou výberu vhodnej lokality je práca s verejnosťou. V konečnom výsledku ona rozhodne o dvoch lokalitách (kandidátoch na vybudovanie hlbinného úložiska) na detailný prieskum.

Švédsky model je mimoriadne dobre prepracovaný a slúži ako vzor ostatným krajinám využívajúcim jadrovú energiu. Bol prijatý tzv. multibariérový princíp ukladania VRAO a VP. Odpad bude uložený a izolovaný v hlbokom geologickom úložisku (hĺbka okolo 500 m) v špeciálnych kontajneroch z medi a nehrdzavejúcej ocele, ktoré budú ešte izolované zhutneným bentonitom. Kontajnery sa majú ukladať vertikálne vo vŕtaných šachtách v dne štôlní. Štôlne sa pred uzavretím utesnia zmesou bentonitu a piesku.

Roku 1995 sa skončila výstavba podzemného experimentálneho laboratória v Aspö (HRL) na pobreží Baltického mora v blízkosti atómovej elektrárne Oskarshamn. Laboratórium je v granitovom masíve predkambria Baltického štítu. Predpokladá sa, že bude v prevádzke najmenej do roku 2010. Hlavný význam laboratória spočíva v tom, že sa pokusy robia na neporušenej hornine v hĺbke zodpovedajúcej umiestneniu plánovaného úložiska v zhodných, resp. podobných horninách, v akých sa plánuje výstavba trvalého úložiska VRAO.

USA

Výber a realizáciu definitívneho úložiska VRAO riadi Ministerstvo energetiky (Department of Energy). V prevádzke je hlbinné geologické úložisko WIPP (Waste Isolation Pilot Plant) v jv. časti štátu Nové Mexiko. Je situované v púštnej, riedko osídlenej oblasti 42 km na JV od Carlsbadu v hĺbke 650 m v permskej sedimentárnej evaporickej sekvencii s dominujúcim halitom. WIPP bolo vybrané roku 1974 (na základe rozhodnutia Komisie atómovej energie - Atomic Energy Commission z roku 1970) ako podzemné testovacie pracovisko s možnosťou premeny na skutočné úložisko. Konštrukcia úložiska bola skončená roku 1988. Roku 1992 Kongres USA vyňal lokalitu z verejného použitia s tým, aby sa dokončila ako národné úložisko transuranického rádioaktívneho odpadu. Definitívne otvorenie sa očakáva roku 1998 a doplnkové objekty by mali stáť viac ako 300 miliónov USD.

Ďalšou lokalitou kandidujúcou na štatút národného úložiska je Yucca Mountain v štáte Nevada, kde v súčasnosti prebieha detailný geologický a technologický prieskum a výskum. Je v miocénnom (12 mil. r.) stratiformnom vulkanickom tufe.

Veľká Británia

Problematiku hlbinného úložiska rieši spoločnosť UK NIREX Ltd. Bola založená roku 1982 a má koordinovať jadrový priemysel v súlade s vládnou politikou, bezpečným a ekonomickým zhodnocovaním rádioaktívneho odpadu.

Na zriadenie úložiska VRAO bola vybraná lokalita Sellafield v oblasti Lake District (na hranici národného parku), pri pobreží Írskeho mora. Potenciálne miesto ukladania odpadu je v hĺbke okolo 735 m vo vulkanickej skupine Borrowdal staropaleozoického veku (ordovik). Detailné technické štúdie siahajú do roku 1980, roku 1989 sa rozhodlo o zriadení úložiska v lokalite. Práce prebiehajú od roku 1991. Uloženie prvého odpadu sa plánuje okolo roku 2012.

Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave

Katedra ložiskovej geológie ponúka nasledujúce služby spojené s posudzovaním technologických vlastností nerudných surovín:

- Kvantitatívna mineralogická analýza celej vzorky
- Kvantitatívna mineralogická analýza ílovej frakcie
- Zrnitostná analýza nespevnených vzoriek
- Stanovovanie celkového merného povrchu
- Stanovovanie katiónovej výmennej kapacity
- Distribúcia veľkosti častíc surovín
- Kryštalochemická charakteristika ílových surovín
- Sorpčná charakteristika silikátových surovín vo vzťahu k toxickým a rádioaktívnym prvkom
- Desorpčná charakteristika silikátovej vzorky
- Odolnosť vzoriek voči kyselinám
- Pufračné vlastnosti surovín
- Schopnosť bentonitu vytvárať molekulové sitá pilierovaním
- Fázové prechody nerudných surovín pri tepelnom opracúvaní
- Stabilita a trvanlivosť stavebného kameňa na základe stanovenia smektitového čísla

Uvedené technologické vlastnosti surovín stanovujeme pomocou týchto prístrojov:

- Rtg. difrakcia - Philips 1750, Dron
- IČ spektroskopia - FTIR Nicolet Magnum
- Elektrónová mikroskopia - SEM, TEM, STEM, Jeol
- Lyofylizátor - LWM

spolu s ďalšou štandardnou výbavou laboratórií na separáciu a identifikáciu nerudných surovín.

Problémy pri oceňovaní ložísk podľa Morkillovho vzorca

Milan TRÉGER, Geologická služba SR, regionálne centrum, Spišská Nová Ves

Časopis Stavební materiály č. 3/1996 uverejnil príspevok M. Hameta (c/o TABERG PRAHA) Ocenění ložisek nerudních nerostných surovin. Autor v ňom okrem iného upozorňuje na nevyhnutnosť brať pri oceňovaní ložísk nerastných surovín do úvahy faktor času, trhu a požiadavku rentability investícií. Zo známych metodík oceňovania ložísk stručne komentuje metódu čistej súčasnej hodnoty ložiska (NPV - net present value), ale detailnejšie sa zaoberá metodikou podľa dnes už klasického Morkillovho vzorca a odporúča ju napriek tomu, že ju pokladá za veľmi hrubú, približnú, no na druhej strane veľmi rýchlu.

Základný Morkillov vzorec je

$$V = A \frac{q^n - 1}{q^n (q - 1)}$$

kde V je cena ložiska určená výnosovým spôsobom, A predpokladaný ročný zisk z ťažby, q odúročiteľ (q = 1 + p/100; p - diskont) a n životnosť ložiska.

Na ilustráciu autor uvádza výpočet ceny ložiska stavebného kameňa s týmito parametrami: zásoba 100 mil. t, ročná ťažba 100 tis. t, náklady na vyťaženie 1 t 50 Kč, predajná cena 1 t 100 Kč.

Z údajov vyplýva, že teoretická životnosť ložiska je 1000 rokov a zisk na 1 t suroviny 50 Kč.

Autor ďalej komentuje tri možné spôsoby výpočtu ceny ložiska:

A) Metódou jednoduchého vynásobenia možného zisku a zásoby (100 mil. x 50 = 5000 mil. Kč) sa získa cena 5 miliárd Kč. Túto cenu pokladá autor za nezmyselnú.

B) Metódou jednoduchého vynásobenia možného zisku a zásoby ťažiteľnej v najbližších 20 rokoch sa podľa autora získa pomerne hodnovernejší obraz o cene ložiska.

Túto metódu autor označuje za lineárnu, lebo cena ložiska rastie priamoúmerne s časom, ale - podľa autora - poskytuje zavádzajúce údaje. Cena spomenutého ložiska podľa nej je 100 mil. Kč.

C) Podľa Morkillovho vzorca dosahuje cena ložiska stavebného kameňa 33,177 mil. Kč pri A = 5 mil. Kč, q = 1,14, p = 14 % a n = 20 rokov. Cena toho istého ložiska vypočítaná na celú jeho životnosť, t. j. na 1000 rokov, je 35,8 mil. Kč. Na príklade vidieť, že predĺženie životnosti ložiska na viac ako 20 rokov prakticky nemá - podľa Morkillovho vzorca - vplyv na jeho cenu.

Porovnanie použitých metodík:

Metóda A	14 300 %
Metóda B	285 %
Metóda C	100 %

Autor konštatuje, že iba metóda C približne vystihuje cenu ložiska nerastnej suroviny. Ďalej uvádza, že vhodná - aj keď nie na tento cieľ celkom bezchybná - je metodika výpočtu súčasnej hodnoty - NPV. Za optimálne autor pokladá použitie viacerých metód výpočtu súčasne a ich spriemerovanie, ktorým sa vyrovnajú chyby a aspekty odlišných metodík.

K názorom autora možno z geologicko-ekonomického hľadiska uviesť niekoľko otázok a pripomienok.

1. Je z hľadiska vlastníka ložiska, ako aj geologického a ekonomického aspektu opodstatnená takmer totožná cena malého ložiska, ktoré sa vyťaží za 20 rokov, s cenou veľkého ložiska, ktoré sa môže exploatovať 100 aj viac rokov?

2. Je v súčasnosti opodstatnený odhad ceny ložiska podľa Morkillovho vzorca bez toho, aby sa vzali do úvahy ďalšie ekonomické, technologické a banskotechnické aspekty?

3. Podľa nášho náhľadu je navrhnutý výpočet ceny ložiska iba orientačný a nepostihuje celú škálu problémov dôležitých pri oceňovaní ložiska. Môže byť vhodný pri jednoduchých, malých ložiskách s predpokladanou životnosťou do 20 rokov, ale pri veľkých ložiskách je použiteľný pri oceňovaní len tej časti ložiska, ktorá sa bude ťažiť v najbližších 20 rokoch. Cenu celého veľkého ložiska nevystihuje. Z hľadiska vlastníka ložiska je potom výhodnejšie ocenenie a prenajatie ťažobného objektu, nie celého veľkého ložiska, ale iba časti, ktorá sa bude exploatovať v najbližších 20 rokoch. Pri prenájme (predaji) celého veľkého ložiska je vplyv času výhodou pre ťažobný subjekt, ale nevýhodou pre vlastníka ložiska.

4. Podľa nášho náhľadu akýkoľvek výpočet (odhad) ceny ložiska - napriek aktuálnosti a nevyhnutnosti - poskytuje iba orientačné ekonomické a iné informácie, spravídla odlišné u vlastníka a ťažiara. Trhovú cenu ložiska v konečnom výsledku určuje dohoda medzi predávajúcim a kupujúcim.

Oznam

Sedimentologická odborná skupina SGS organizuje v dňoch 12. a 13. júna 1997 odborné podujatie, na ktorom bude prednášať host IAS (Medzinárodnej sedimentologickej asociácie) prof. dr. Gerhard Einsele z Geologického ústavu Univerzity Tübingen.

Prednášky:

1) Examples of tectonic basin evolution and sediment filling (e. g. forearc and foreland basins and pull-appart basins)

2) Quantitative aspects about sediment supply and marine depositional events

Prof. dr. G. Einsele je významným geológom, autorom množstva publikácií. Z nich je potrebné spomenúť vynikajúcu a bohato ilustrovanú učebnicu Sedimentary Basins: Evolution, Facies and Sediment Budget (Springer, 1992). Je tiež spoluvydavateľ (co-editor) knihy Cycles and Events in Stratigraphy (Springer 1991).

Prednášky budú na PriF UK Bratislava, miestnosť a čas prednášok sa spresnia v pozvánke na mesiac jún, resp. na plagéte.

Zodpovední: M. Kováč a D. Pivko

Ílové minerály v oblasti záujmu používateľov Internetu

Jozef STANKOVIČ, PriF UK Bratislava

Internet sa stáva jedným zo základných a najbežnejších spôsobov komunikácie aj v oblasti vedy. V ostatných rokoch prežíva obrovský rozmach a dnes sa už takmer každý môže pýšiť napr. svojou vlastnou e-mailovou adresou. Veľký rast počtu používateľov zákonite zväčšuje potenciál na vývoj aplikácií a služieb v Internete. Neuvádzam tu obrovské možnosti, ktoré Internet ponúka, iba poznamenávam, že kto ho použije ako sprostredkovateľa informácie, má isté, že sa jeho oznam dostane do celého sveta.

Medzi mnohé zaujímavé, užitočné a populárne služby siete Internet patrí World Wide Web (www), čo v doslovnom preklade znamená „celosvetová pavučina". Základom www je hypertext. www možno zjednodušene označiť ako úsilie zorganizovať všetky informácie v Internete do sady vzájomne prepojených hypertextových dokumentov s odkazmi na konkrétne adresy ďalších stránok. V sieti sa potom možno pohybovať od súboru do ďalšieho súboru stránok pomocou odkazov v načítanom dokumente.

Prehliadač (browser) - program pre prácu s hypertextovými dokumentmi siete www - umožňuje ich načítanie, prehliadanie a prechod od jedného odkazu k druhému, kopírovať ich obsah a pod. Takýto program pracuje so všetkými typmi údajov, ktoré sa v rámci www vyskytujú, a jeho ďalšou prednosťou je, že sa k týmto dokumentom dá pristupovať z rôznych platforiem: Windows, Mac, Unix atď. Medzi takéto najúspešnejšie programy patrí Netscape Navigator, Spyglass Mosaic a najnovšie Sun Hot Java.

V systéme hypertextových dokumentov (súborov html) na adrese

http://ctjrs.agry.purdue.edu:80/claymin/clayminsoc.html

možno načítať stránku Clay Minerals Society (CMS; Spoločnosť pre ílové minerály). Z nej je zrejmé, že ju udržiava Cliff Johnston (cjohnston@dept.agry.purdue.edu) a David Bish (bish@lanl.gov). Ich e-mailové adresy slúžia na prípadný kontakt, zaslanie pripomienok, návrhov alebo komentára ku koncepcii dokumentu. Zároveň si možno načítať na obrazovku aj ďalšie stránky hypertextu, a to

1) informácie o CMS,
2) kalendár podujatí,
3) časopis Clays and Clay Minerals,
4) listserver (elektronická diskusná skupina) CMS,
5) odkazy na ďalšie vybrané stránky www v nadväznosti na CMS.

V informáciách sa možno dozvedieť okrem iného aj to, že CMS začínala roku 1952 ako komisia vedeckonárodnej rady akadémie zameraná na organizáciu ílových konferencií. Roku 1962 sa ustanovila ako Spoločnosť pre ílové minerály. Od roku 1952 do 1964 sa publikoval len materiál z konferencií. Časopis Clays and Clay Minerals začal vychádzať roku 1964. Hlavným cieľom CMS bolo stimulovať výskum a šíriť informácie dotýkajúce sa ílov, ich technológie a pod. Tak spoločnosť prostredníctvom konferencií a publikácií ponúka informácie o mnohostrannom vývoji a napredovaní náuky o íloch, ale aj stretnutia pracovníkov s rozličnými záujmami v tomto smere. Spoločnosť má okolo 1000 členov. Asi tretina z nich z krajín mimo USA a celá členská základňa sa rozdeľuje aj podľa záujmov: mineralógia, kryštalografia, fyzika, chémia, pedológia, agronómia, keramika, geochémia, inžinierska geológia, ropná geológia a pod.

Najdôležitejšou činnosťou CSM je vydávanie časopisu (každý druhý mesiac), organizáciám výročných konferencií, exkurzií, ale aj pomoc pri poskytovaní grantov pre študentov, ponuka publikácií, prednášok, seminárov (workshopov) a pod. CSM udeľuje aj ceny, vyznamenania, či uznania, a to

1) Distinguished Member,
2) George W. Brindley Lecture,
3) Pioneers in Clay Science Lecture,
4) Marion L. and Chrystie M. Jackson Mid-Career Clay Scientist Award.

Ocenenia sa udeľujú aj študentom za príspevky a aktívnu účasť formou posteru na konferenciách.

Študentom sa každý rok poskytujú aj granty v celkovej sume 10 000 $. Uvádzajú sa aj podmienky na jeho poskytnutie (grant na jedného študenta nemá prekročiť 2500 $, z toho 500 $ možno použiť na prezentáciu výsledkov na konferencii a pod.). Bližšie informácie sa dajú získať od Patricie Jo Eberlovej na adrese

peberl@clays.org

V kalendári podujatí sú informácie o nastávajúcich konferenciách, ale aj iných akciách, tematicky súvisiacich s ílovými minerálmi. Je tu napr. oznámenie o príprave 11. medzinárodnej ílovej konferencie a 34. výročného stretnutia CMS v júni 1997 v Ottawe (Kanada). Na akcie možno zasielať abstrakty nepresahujúce 250 slov (vrátane názvu a mien autorov) prostredníctvom e-mailu na adresu

icc97@gsc.emr.ca

Detailnejšie informácie sú aj na stránke

http://www.cisti.nrc.ca/ICC97

alebo na sekretariáte CMS/AIPEA (Jeanne Percivalová) na adrese

percival@gsc.nrcan.gc

Ako zaujímavosť uvádzam aj zmienku o 14. konferencii o ílovej mineralógii a petrológii 2. - 6. septembra 1996 v Banskej Štiavnici. Materiály z nej publikoval časopis Geologica Carpathica - Series Clay, vol. 4, n. 2. Elektronicky sa možno s nimi zoznámiť (názov príspevku a autori) na adrese

gopher://nic.fns.uniba.sk:70/11/prifuk/kniznice/Geol/Casopisy

kde sa na gopheri knižnice geologickej sekcie PFUK v Bratislave takto podávajú informácie o obsahu a o ďalších číslach a ročníkoch tohto časopisu.

Vo vyspelých krajinách sa pojem knižnica chápe podstatne inak ako u nás. Z prevažne uzavretých inštitúcií zhromažďujúcich, spracúvajúcich a uchovávajúcich fondy vznikli otvorené zariadenia sprostredkúvajúce a dodávajúce informácie najnovšou technológiou. Knižnica nesprístupňuje klientovi len vlastné primárne zdroje, ale aj zdroje ostatných knižníc, domácich a zahraničných, a umožňuje prístup k ďalším informačným zdrojom v medzinárodnej sieti knižníc. Prostredníctvom tejto siete teda už možno pozerať a vyhľadávať knižničné dokumenty v lokálnych elektronických katalógoch z ktoréhokoľvek miesta na svete.

Ako zaujímavosť uvádzam adresy URL aj niektorých ďalších knižníc, napr. v Českej republike, kde sa s takou službou už možno stretnúť:

Národní knihovna ČR: htt://www.nkp.cz
Státní technická knihovna Praha: http://www.stk.cz
Státní vědecká knihovna České Budějovice: http://www.cbvk.cz
Státní vědecká knihovna Kladno: http://www.svkkl.cz
Státní vědecká knihovna Liberec: http://www.svkli.cz
Státní vědecká knihovna Olomouc: http://www.svkol.cz
Státní vědecká knihovna Ostrava: http://www.svkos.cz
Státní vědecká knihovna Ústí nad Labem: http://www.svkul.cz

Na záver uvádzam informáciu aj o listserveri - elektronickej diskusnej skupine spravovanej CMS. Prihláškou do nej je zaslanie e-mailu na adresu

listserv@vm.cc.purdue.edu

kde sa v e-maili (teda nie v subjekte e-mailu) do prvého riadku napíše

SUB CLAYMIN-L (+ plné meno a priezvisko bez zátvoriek)

Odoslaním e-mailu sa prihláška automaticky zaregistruje a takto zaevidovanému účastníkovi diskusnej skupiny sa e-mailom posielajú všetky príspevky, listy, informácie a pod. a zároveň môže on sám zasielať svoje príspevky na adresu

CLAMIN-L@VM.CC.PURDUE.EDU

V súčasnosti je tu zaregistrovaných 222 účastníkov. Správcom listserveru je Cliff Johnston z Purdue Univerzity vo Wets Lafayette, Indiana (USA) a David Bish, ktorí zároveň udržiavajú aj stránky www Spoločnosti pre ílové minerály.

Sekundárny fosfát v Jaskyni vo vrchu Nový č. 2 v Belianskych Tatrách

Stanislav PAVLARČÍK, Štátne lesy Tatranského národného parku, 059 60 Tatranská Lomnica

Pri speleologickej rekognoskácii podzemných priestorov Jaskyne vo vrchu Nový č. 2 (1548 m n. m.), ležiacej v masíve Nového (1999 m n. m.) v sz. časti Belianskych Tatier, sme koncom leta 1996 zistili povlak sekundárneho minerálu, ktorý jednoznačne patrí do skupiny guánových - fosfátových minerálov.

V jaskyni vystupuje tmavosivý spodnokriedový muránsky vápenec (vrchný hoteriv - spodný apt) krížňanskej jednotky čiastkového príkrovu Havrana (Andrusov, 1959; Borza, 1959; Nemčok et al., 1993) a naň sa viaže povlak fosfátu. Povlak pokrýva korodované výstupky na stene sienky s komínovým pokračovaním za vchodom po pravej strane jaskyne. Možno ho nájsť aj tesne pred sienkou na vápencových úlomkoch zasutinovaného dna so zvyškami netopierieho guána a kostí živočíchov. V iných častiach jaskyne sa povlak nezistil a ani výskyt fosfátového minerálu v jaskyni nebol doteraz známy.

Nájdený fosfátový minerál je veľmi pravdepodobne karbonát hydroxylapatit - dahllit $Ca_5(PO_4, CO_3)_3(OH)$ zo skupiny apatitu - pyromorfitu, aký opísal napr. Cílek a Komaško (1984) z jaskyne v Záskočí v Nízkych Tatrách, ale aj iní autori. Náš nález sa s ním makroskopicky úplne zhoduje.

Sekundárny fosfát vytvára na lokalite tenký hladký povlak sfarbený väčšinou do žltohneda a tmavohneda so skleným leskom. Hrúbka povlaku sa pohybuje v desatinách mm, ale najväčšia je okolo 0,5 mm. Povlak tvorí hojné a viac-menej súvislé plôšky veľké až niekoľko cm^2 a leskom pripomína glazúru.

Pre prítomnosť netopierieho guána a vcelku priaznivé hydrologické podmienky možno vznik sekundárneho fosfátu vysvetliť vylúhovaním ľahko rozpustného fosforečnanu amónneho (a ďalších zlúčenín) z guána presakujúcou zrážkovou vodou. Odtekajúci mineralizovaný roztok potom reaguje s čistým muránskym vápencom a na jeho kontakte sa vylučuje povlak charakteristický pre opisovaný sekundárny fosfát. Sprievodným znakom reakcie je aj korózia vápenca. Ďalšie sekundárne fosfátové a síranové minerály sa tu doteraz nezistili, ale ich prítomnosť nemožno vylúčiť.

Dokumentačná vzorka je vo Výskumnej stanici Štátnych lesov TANAPu v Tatranskej Lomnici.

Literatúra

Andrusov, D., 1959: Prehľad stratigrafie a tektoniky druhohorného pásma masívu Vysokých Tatier na území Slovenska. *Geol. Sbor. Slov. Akad. Vied, X, 1, 97 - 132.*

Bernard, J. H. & Rost, R., 1992: Encyklopedický přehled minerálů. *Academia, Praha, 704.*

Borza, K., 1959: Geologicko-petrografické pomery mezozoika Belanských Tatier a masívu Širokej. *Geol. Sbor. Slov. Akad. Vied, X, 1, 133 - 170.*

Cílek, V. & Komaško, A., 1984: Apatit z jeskyně V Záskočí. *Československý kras, 34, 83 - 87.*

Hill, A. C. & Forti, P., 1986: Cave minerals of the wordl. *National Speleological Society, Alabama, 238.*

Kettner, R., 1948: O netopýřím guanu a guanových korosích v jeskyni Domici. *Sbor. St. geol. Úst. Čs. Republ., XV, 41 - 64.*

Moravanský, D., 1996: Guánové minerály. *Mineralia Slov., 28, 231 - 236.*

Nemčok, J. et al., 1993: Vysvetlivky ku geologickej mape Tatier 1:50 000. *GÚDŠ Bratislava, 136.*

ICSU - jej úloha pri štúdiu globálnych zmien životného prostredia

DUŠAN HOVORKA, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Medzinárodná rada vedeckých únií - International Council of Scientific Unions (ICSU) vznikla roku 1931, keď vedci rozličných národov a zamerania už viac desaťročí poukazovali na potrebu širokej medzinárodnej spolupráce pri riešení najaktuálnejších problémov ľudstva. Napriek tomu, že sa termín „globálne problémy" použil oveľa neskôr, už v čase vzniku ICSU mali vedci na mysli najmä nevyhnutnosť medzinárodnej a multidisciplinárnej spolupráce pri riešení práve takýchto úloh.

ICSU mala aj predchodcu. Po 1. svetovej vojne vedci vytvorili takéto fórum na koordináciu výskumu a sumarizáciu poznatkov. Bola to Medzinárodná výskumná rada - International Research Council (IRC). Už v čase jej vzniku ako vrcholnej medzinárodnej vedeckej organizácie bolo zrejmé, že budúci rozvoj ľudstva, zlepšenie zdravotného stavu ľudskej populácie, zabezpečenie potravy alebo všeobecné zvýšenie kvality života závisia od stáleho dostatku prírodných zdrojov každého druhu, ktoré sú však podstatne ovplyvňované práve globálnymi zmenami.

Na konci roka 1996 ICSU združovala 23 vedeckých únií. Každá z nich je nezávislá, organizuje svoju prácu podľa vlastného štatútu a má kolektívnych a individuálnych členov. Geologické vedy v ICSU zastupuje Medzinárodný zväz geologických vied - International Union of Geological Sciences (IUGS). S potešením aj na tomto mieste konštatujeme, že Slovenskú republiku ako jeden z nástupníckych štátov člena IUGS, ktorým bola Česká a Slovenská Federatívna Republika, prijali na kongrese IUGS 9. augusta 1996 v Pekingu za riadneho člena IUGS. Okrem vedeckých medzinárodných únií členmi ICSU sú aj organizácie reprezentujúce vedu/vedcov podľa štátnej príslušnosti. Takýchto členov je v súčasnosti 94, takže ICSU celkove koordinuje vedecký výskum vo viac ako 130 štátoch.

Výskum globálnych zmien má niektoré charakteristické znaky. Musí byť:

- Interdisciplinárny - musí zahŕňať a spájať odbornosť a rutinnosť vo vnútri konkrétnych vied, ako aj medzi prírodnými a sociálnymi vedami, a to v základnom, ale aj v aplikovanom výskume.
- Internacionálny v cieľoch - na plnenie cieľov musí využívať prostriedky a názory všetkých ľudí, rozličných rás a kultúr.
- Efektívne spätý s určujúcimi politickými procesmi, a to v záujme prenikania vedeckých poznatkov z laboratórií a ich využitia na prospech celej ľudskej spoločnosti.

ICSU je ideálna organizácia na stimuláciu interdisciplinárnych prác. Vychodí to z konštatácie, že je to nezávislá nevládna organizácia s už dokumentovanou schopnosťou organizovať spoluprácu medzi medzinárodnými vedeckými úniami a asociáciami na jednej, OSN, UNESCO a inými svetovými organizáciami na druhej strane.

Mnohotvárnu koordinačnú, syntetizujúcu, a najmä organizačnú prácu ICSU najlepšie ilustruje prehľad jej niektorých činností dotýkajúcich sa monitoringu globálnych zmien na našej planéte. Takýto prehľad zároveň dáva geologickej komunite možnosť porovnávať činnosť v geologických vedách s ostatnými medzinárodnými programami. Z nich sú v geovedách najefektívnejšie projekty IGCP/UNESCO - International Geological Correlation Programms.

Jednou z najlepšie obsadených, no najmä najkomplexnejších medzinárodných konferencií bola Konferencia o životnom prostredí a rozvoji - Conference on Environment and Development (UNCED), ktorú zorganizovala OSN. Jej odborný program v podstatnej miere zaisťovala práve ICSU. Ešte pred ňou v Riu de Janeiro v lete 1992 ICSU spolu s inými medzinárodnými orgánmi zorganizovala medzinárodnú konferenciu s cieľom pripraviť/zosumarizovať úlohy vedy v 21. storočí (Agenda of Science for Environment and Development into the 21st Century - ASCEND 21). Tézy úloh vedy v 21. storočí konferencia UNCED prijala a je na vedcoch, ale najmä na politikoch, aby ich splnili.

ICSU sa v celej svojej histórii usilovala o rozvoj vedy a jej využitie v rozhodovacích aktoch štátnych aj neštátnych orgánov a spoločností, a to najmä:

- Organizovaním seminárov (workshopov), sympózií, konferencií a vydávaním publikácií, čím podporuje komunikáciu, ktorá je motorom tvorivosti modernej vedy. Pretože v podstate každá krajina má obmedzený počet špecialistov istej oblasti, medzinárodné väzby pokrok vo vedeckom poznávaní výrazne zrýchľujú.
- Sústredením pozornosti svetovej vedeckej pospolitosti na základné otázky, napr. na nevyhnutnosť výrazne posilniť vedecké bádanie v rozvojových krajinách. Sem patrí aj výmena vedcov v masovom meradle, voľná výmena vedeckých informácií, popularizácia výsledkov vedy a podpora výučby základných vedeckých disciplín (najmä matematiky, fyziky a biológie), vypracúvanie etických štandardov, ako aj distribúcia vedeckých poznatkov.
- Iniciatívy na dosiahnutie medzinárodného konsenzu v orientácii výskumu v budúcnosti a o jeho prioritách. ICSU sa výrazne zúčastňuje na tvorbe databáz rozličného druhu a na ich medzinárodnom spájaní, ktoré by sa malo stať základom pri strategickom politickom rozhodovaní. Databázy umožňujú aj vedcom a inštitúciám v rozvojovom svete a v malých krajinách rýchlo a výraznejšie vstupovať do diania vo svetovej vede. ICSU má reputáciu reprezentanta svetovej vedy, ponúka poradenskú a expertnú činnosť všetkým, ktorí chcú rozhodnutia stavať na výsledkoch vedeckého výskumu (vlády, nadnárodné spoločnosti).
- Podporu medzinárodných výskumných programov orientovaných na najdôležitejšie vedecké úlohy globálneho významu. Dosahuje to spoluprácou s vládnymi aj mimovládnymi organizáciami. Takéto široko koncipované medzinárodné programy sú rámcom na definovanie cieľov národných projektov, pričom gestorstvo ICSU im dodáva potrebnú odbornú váhu.

ICSU má obmedzené finančné prostriedky. Pochádzajú z členských príspevkov a od sponzorov. Preto sa v ostatných rokoch usiluje čo najužšie kooperovať s Organizáciou pre ekonomickú spoluprácu a rozvoj - Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) a so Svetovou bankou (World Bank). ICSU týmto a ďalším svetovým organizáciám sprostredkúva vypracúvanie stanovísk k aktuálnym globálnym zámerom.

Svetová veda a jej výstupy do aktivít ľudstva

ICSU už pred desaťročiami rozpoznala význam zhromažďovania, triedenia a syntetizácie vedeckých poznatkov v záujme samej vedy, ale aj rozvoja spoločnosti. Preto už roku 1969 zriadila Vedeckú komisiu pre environmentálne problémy - Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE). Základné ciele SCOPE sú:

- Skvalitňovať úroveň poznatkov o vplyve ľudstva na životné prostredie, o vplyve environmentálnych zmien na ľudí, ich zdravotný stav a životnú úroveň. Osobitný dôraz sa kladie na globálne vplyvy a na tie, ktoré nepriaznivo pôsobia na väčšie geografické celky (kontinenty, subkontinenty).
- Vystupovať ako nevládna interdisciplinárna rada (orgán) vedcov poskytujúca odborne fundované stanoviská/posudky vládnym aj nevládnym orgánom a organizáciám v oblasti životného prostredia.

Výsledky projektov SCOPE sa publikujú monograficky. Doteraz vyšlo 57 titulov rozličného žánru a zamerania. Obsahujú vedeckú analýzu rozličných otázok životného prostredia na najvyššej svetovej úrovni.

Súčasný nosný program Towards Sustainability (1996 - 1998) predstavuje 17 v podstate nezávislých vedeckých projektov. Ich zaradenie do troch skupín zabezpečuje nevyhnutné interdisciplinárne previazanie, pričom všetky majú spoločný cieľ - udržateľnosť. Tri základné skupiny súčasne riešených projektov sú:

- *Practices and Policies*. Združuje niekoľko zaujímavých projektov, napr. Earth-system Service and Human Population: Solving Environtal Problems of the Oceans ai.;
- *Ecosystem Processes and Biodiversity*. V tejto skupine projektov sú aj také, ktoré majú prepojenie na abiotickú prírodu, napr. Earth Surface Processes; Biodiversity in Soils and Sediments, Groundwater Contamination ai.;

- *Health and Environment.* Ide o skupinu projektov zameraných na zdravie ľudstva, napr. Mercury Cycling in Ecosystem, Radiation from Nuclear Test Explosions ai.

Ľudstvo ovplyvňuje podnebie, podnebie zasahuje do činnosti ľudí

Svetová meteorologická organizácia (WMO) a OSN spolu vytvorili (1988) Medzivládny zoznam klimatických zmien - Intergovernmental Panel of Climate Changes IPCC). IPCC vypracoval niekoľko hodnotiacich správ. Posledná (1995) obsahovala dve nepriaznivé konštatácie: 1. V atmosfére stúpa koncentrácia plynov, ktoré vyvolávajú skleníkový efekt (globálne otepľovanie). 2. V ovzduší stúpa obsah aerosólov (t. j. mikroskopických častíc s celkovým ochladzovacím efektom). Druhý efekt sa vyskytuje regionálne. Tieto zmeny vyvoláva spaľovanie fosílneho paliva a priemysel vôbec, ako aj zmeny vo vegetačnej pokrývke veľkých plôch zemského povrchu. Ich kombinované účinky vedú k zmenám regionálnej aj globálnej klímy, ovplyvňujú teplotu, vlhkosť, hladinu oceánov ai.

Veľmi dôležité konštatácie hodnotiacej správy IPCC z roku 1995 sú, že: „hodnotenie údajov dokumentuje vplyv ľudstva na podnebie", že „sa v budúcnosti očakávajú ďalšie zmeny podnebia", pričom „v tejto problematike je stále mnoho neistoty".

Štruktúra komplexného výskumu Zeme

Potreba rozumieť všetkým funkciám Zeme viedla vedcov k ustanoveniu rozvetvenej medzinárodnej siete spolupracujúcich ustanovizní a k pracovnému partnerstvu. Medzinárodná kooperácia sa organizuje v štyroch hlavných výskumných programoch ICSU. Ich výsledky už slúžia rozhodovacím orgánom (vládam, parlamentom, nadnárodným spoločnostiam) pri prijímaní rozhodnutí, ktoré nie sú a nebudú v protiklade s „udržateľným rozvojom" ľudstva. Systémový výskum Zeme, ktorého gestorom je ICSU, sa skladá zo štyroch základných programov:

1. Fyzikálne aspekty klimatického systému. Obsahuje otázky dynamiky atmosféry, oceánov, pevnín a ľadovej pokrývky. Tieto a ďalšie otázky sleduje Svetový klimatický výskumný program - World Climate Research Programme (WCRP).

2. Globálne interakcie procesov v živej a neživej sfére, ktoré podmieňujú obývateľnosť a produktívnosť našej planéty, skúma Medzinárodný geosférickobiosférický program - International Geosphere-Biosphere Programme (IGBP).

3. Štruktúra a funkcia biologickej diverzity. Zahŕňa rastlinstvo, živočíšstvo a mikrobiologickú sféru, a to na zemi, v sladkých vodných nádržiach a v morských bazénoch. Program má názov DIVERSITAS.

4. Interakcia medzi ľudskou spoločnosťou a jej životným prostredím v planetárnom rozsahu (International Human Dimensions Programme on Global Environmental Change, IHDP).

Tieto základné programy obsahujú rad projektov zameraných na globálne otázky v spomenutých tematických okruhoch.

Do programov komplexného výskumu Zeme nesporne patrí aj Program medzinárodných geologických korelácií (IGCP). Tým, že v predstihu pred väčšinou ostatných vied o Zemi sformuloval a postupne formuluje svoje globálne ciele prostredníctvom programu ICSP/UNESCO, má v systéme celosvetových programov akési autonómne postavenie. Keďže prvé projekty IGCP boli orientované na „klasické" otázky geologickej stavby litosféry a na čiastkové otázky geologických vied, v súčasnosti v rámci riešenia globálnych problémov životného prostredia predstih stratili. V posledných rokoch však orgány IGCP uprednostňujú projekty s jednoznačnými výstupmi do oblasti životného prostredia. Presvedčil som sa o tom osobne pri rozboroch s predstaviteľmi UNESCO a IUGS.

Meranie a monitoring Zeme

Jestvujúce monitorovacie systémy, vybudované na sledovanie špeciálnych úloh alebo menších území, už nemôžu plniť úlohy globálnych rozmerov a celosvetových strategických zámerov. Preto sa pod sponzorstvom ICSU po prvý raz v histórii buduje celosvetový pozorovací systém na mapovanie „zdravia planéty". V súčasnosti sa budujú - resp. sú už skoro hotové - vzájomne prepojené globálne pozorovacie systémy podnebia, oceánov a suchej zeme.

Roku 1992 WMO, Medzivládna oceanografická komisia - Intergovernmental Oceanographic Commision (IOC of UNESCO), Environmentálny program Spojených národov - United Nations Environmental Programme (UNEP) a ICSU iniciovali program Globálny klimatický pozorovací systém - Global Climate Observing System (GCOS). Jedným z jeho cieľov je monitoring potravinových zdrojov svetového oceána, aby sa zabránilo ich neúnosnému využívaniu. Jeho úlohou je aj pozorovanie, tvorba databáz fyzikálnych, biologických a chemických vlastností a procesov vo svetovom oceáne. Základné ciele Globálneho pozemného pozorovacieho systému - Global Terrestrial Observing System (GTOS) sú: pozorovať zmeny v rozsahu obrábanej pôdy, jej degradáciu, udržateľnosť prírodných a pestovaných ekosystémov, optimálne využívanie vodných zdrojov, sledovanie exhalácií a toxicity, rýchly pokles biodiverzity a vplyv klimatických zmien na neživú a živú prírodu Zeme.

Príprava vedeckých kapacít

Na prelome 2. a 3. tisícročia národy sú stále viac navzájom závislé jeden od druhého. Všetky sa zúčastňujú na svetovom ekonomickom dianí, pričom informácie, technológie aj kultúry prenikajú do rozličných oblastí doslova rýchlosťou blesku. No jedno majú všetky národy spoločné - životné prostredie Zeme.

Na zaistenie vhodných ľudských (vedeckých) kádrov, ale aj objektov na monitorovanie a výskum ICSU iniciovala zriadenie Globálneho výmenného systému na analýzu, výskum a vzdelávanie - Global Change System for Analysis, Research and Training (START). Jedným z jeho hlavných úloh je príprava najmä mladých vedcov rozvojových krajín. Je to nevyhnutné, pretože iba všestranne vzdelaní vedci môžu pokryť zemeguľu monitorovacími systémami a vytvoriť potrebné databázy. START permanentne iniciuje výmenu vedeckých kádrov, štipendijné a prednáškové pobyty vynikajúcich individuálií z rozličných vedných odborov.

Kontaktné adresy

ICSU Secretariat
51, Bld de Montmorency
75016 Paris, France
Tel.: (33 1) 45 25 03 29
Fax: (33 1) 42 88 94 31
E-mai: icsu@lmcp.jussieu.fr
http://www.lmcp.jussieu.fr/icsu/

GCOS Joint Planning Office
c/o World Meteorological Organization
P. O. Box 2300
1211 Geneva 2, Switzerland
Tel., (41 22) 730 8401
Fax: (41 22) 740 1439
E-mail: jpo@gcos.wmo.ch
http://www.wmo.ch/web/gcos/gcoshome.html

GOOS Support Office
c/o IOC-UNESCO
1, rue Miollis
75732 Paris, Cedex 15, France
Tel.: (33 1) 45 68 39 83
Fax: (33 1) 40 65 99 76
E-mail.: a.alexiou@unesco.org
http://www.unesco.org: 80//ioc.

GTOS Secretariat
c/o Mr. J. U. Hielkema
Food and Agriculture Organization
Viale delle Terme di Caracalla
00100 Rome, Italy
Tel.: (39 6) 522 555 89
Fax: (39 6) 522 557 31
E-mail: jelle.hielkema@fao.org

IHDP Secretariat
c/o Prof. E. Ehlers
Department of Geography
University of Bonn
Meckenheimer Allee 166
53 115 Bonn, Germany
Tel.: (49 228) 73 9287
Fax: (49 228) 73 922
E-mail: secretariat@igu.bn.eunet.de

START Secretariat
Suite 200
2000 Florida Avenue, NW
Washington, DC 20009, USA
Tel.: (1 202) 462 2213
Fax: (1 202) 457 5859
E-mail: secretariat@start.org
http://dis.start.org

IGBP Secretariat
Royal Swedish Academy of Sciences,
Box 50005
10405 Stockholm, Sweden
Tel.: (46 8) 16 6448
Fax: (46 8) 16 6405
E-mail: sec@igbp.kva.se
http://www.igbp.kva.se/igbpint.html/

DIVERSITAS Secretariat
c/o IUBS Secretariat
51, Bld de Montmorency
75016 Paris, France
Tel.: (33 1) 45 25 00 09
Fax: (33 1) 45 25 10 29
E-mail: iubs@paris7.jussieu.fr

SCOPE Secretariat
51, Bld de Montmorency
76016 Paris, France
Tel.: (33 1) 45 25 04 98
Fax: (33 1) 42 88 14 66
E-mail: scope@paris7.jussieu.fr

WCRP Secretariat
c/o World Meteorological Organization
P.O. Box No 2300
1211 Geneva 2, Switzerland
Tel.: (41 22) 730 8246
Fax: (41 22) 734 0357
E-mail: jps@wcrp2wmo.ch
http://www.wmo.ch/web/datanuhp.html

Seminár Mapa nerastných surovín Slovenského rudohoria-západ

Klenovec 3. - 4. október 1996

Banskobystrická pobočka SGS v rámci odborných akcií usporiadala 3. a 4. októbra 1996 v Klenovci odborný seminár Mapa nerastných surovín Slovenského rudohoria-západ. Seminár sa zaoberal postavením rudných a nerudných ložísk nerastných surovín v geologicky a tektonicky komplikovanej západnej časti Slovenského rudohoria. Bolo na ňom 12 referátov a dve posterové diskusie. Odborným garantom seminára bol RNDr. M. Slavkay, RNDr. V. Bezák a RNDr. M. Petro.

Súčasťou akcie bola zaujímavá exkurzia na vybrané lokality regiónu: Muráň-Paseky (infiltračné Fe rudy v spodnotriasových bridliciach a strednotriasových vápencoch), Hnúšťa-Mútnik (mastencovo-magnezitové ložisko), Kokava nad Rimavicou-Hrabina (metamorfované Fe rudy), Zahrabina (výskyt kryštalického grafitu) a Cinobaňa-Jarčanisko (historické žilné a žilníkovoimpregnačné sideritovo-sulfidické ložisko). Na Chorepe V. Bezák zoznámil účastníkov s najnovšími poznatkami o geologickej stavbe a tektonických pomeroch kryštalinika veporika. Odborného sprievodcu pre účastníkov exkurzie pripravil M. Slavkay.

V závere seminára sa konštatovalo, že aj keď je výpočet a opis ložísk tejto oblasti úplný - svedčí o tom predložená regionálna mapa ložísk a prognóz nerastných surovín v mierke 1:100 000 - na jej celkové metalogenetické zhodnotenie, a najmä zaradenie do metalogenetickej schémy Západných Karpát z viacerých ložísk a výskytov chýbajú hodnoverné údaje izotopického, paleotermometrického, fyzikálno-chemického a tektonického výskumu. Túto medzeru by bolo možno vyplniť spoluprácou Geologickej služby SR, ďalších geologických organizácií na Slovensku, vedeckých pracovníkov univerzít a Slovenskej akadémie vied.

Účastníkom seminára poslal takýto milý pozdrav so želaním úspechu a pohody náš dlhoročný spolupracovník dr. A. Klinec.

Pozdraveňja pútnikom klenoveckým !

Pozdraveňja šeckým
- tomu Vášmu spolku,
- čo nitočky zlata
motať vie na špulku ...

Zase mohou zrak môj
hladiť Ostrú. Tŕstie,
zase ruksak plniť
všetkým, čo tam rastie.

A aj som sa tešiu
na tú Rimavicu,
veď tam národ umný
páli slivovicu.

Teraz už len nádej,
že sa raz tak stane,
že dotiaľ nezhyniem
v horehronskom stane ...

Vďaka Ti, Albo !

Milan Háber

M. SLAVKAY: **Mapa nerastných surovín Slovenského rudohoria-západ**

Regionálna mapa ložísk a prognóz nerastných surovín Slovenského rudohoria-západ sa pripravovala v dvoch etapách. Prvá (východná časť) sa skončila so stavom k 30. 6. 1993, druhá (západná časť) so stavom k 30. 6. 1995 v rámci projektu úlohy č. ZP-547-010 Výskum nerastných surovín Slovenska (1991 - 1995). Mapa je výsledkom čiastkového projektu 05 Regionálne mapy ložísk a prognóz nerastných surovín (mierka 1:50 000 a 1:100 000) témy 5. Úvodná oponentúra projektu bola 24. 1. 1991.

V prvej etape (1991 - 1993) sa riešilo územie zhruba od Heľpy a toku Rimavy na V po líniu Štítnik - Vyšná Slaná, v druhej (1993 - 1995) územie od toku Rimavy na Z až po vulkanity Poľany. Výsledky obidvoch etáp sa zahrnuli do výslednej Mapy nerastných surovín Slovenského rudohoria-západ a do mapy prognóznych plôch. Úloha sa riešila, mapa a správa sa vypracovali podľa Metodického pokynu na zostavenie regionálnych máp ložísk a máp prognóz nerastných surovín, ktorý vydal Slovenský geologický úrad 24. 7. 1987, a podľa návrhu smernice predloženej na schválenie sekcii geológie a prírodných zdrojov (GaPZ) MŽP Slovenskej republiky. Mapa na JV nadväzuje na Mapu nerastných surovín a prognóz Slovenského krasu v mierke 1:50 000 (Slavkay, 1992), na S na Regionálnu mapu ložísk a prognóz nerastných surovín Nízke Tatry v mierke 1:50 000 (Slavkay et al., 1988) a na SZ na Regionálnu mapu ložísk a prognóz nerastných surovín okolia Banskej Bystrice mierky 1:50 000 (Slavkay et al., 1990).

Hlavným výsledkom riešenej témy je regionálna mapa nerastných surovín a prognóznych zdrojov v mierke 1:100 000 (príloha 1 a 2). Podstatu správy tvorí charakteristika základne nerastných surovín a hodnotenie ich prognóznych zdrojov. Ložiská, výskyty a prognózne zdroje sú zasadené do geologickej stavby v dvoch štruktúrnych úrovniach. Spodnú reprezentujú tektonické jednotky veporika, hronika, gemerika, turnaika, meliatika a silicika, vrchnú vrchnokriedovo-paleocénna, eocénno-spodnooligocénna, vrchnomiocénna, pliocénna a holocénna vývojová etapa, ktoré sa zachovali ako relikty.

Z 279 ložísk a výskytov je 108 rudných a 171 nerudných. V správe sa detailnejšie opisujú surovinové typy, ich väzba na štruktúry, genetické typy, typické lokality atď. Ložiská a výskyty sa podrobne charakterizujú v písomnej prílohe 1 Opis ložísk a výskytov nerastných surovín Slovenského rudohoria-západ.

Faktory a kritériá prognózovania vyplývajú z geologickej stavby územia, z výsledkov uvedených kapitol, geofyzikálnych meraní, mapy geochemických a mineralogických anomálií a z mapy gravimetrických, magnetometrických a gamaspektrometrických anomálií. Využili sa aj výsledky čiastkovej záverečnej správy Prognózne hodnotenie rudných surovín západnej časti Slovenského rudohoria (Slavkay et al., 1990) a čiastkovej záverečnej správy za 1. etapu (Slavkay, 1993). Celkovo sa zhodnotilo 15 prognóznych plôch s odhadom prognóznych zdrojov rudných a nerudných surovín. Osobitne sa odhadovali prognózne zdroje viacerých výskytov a ložísk, ale aj v rámci hominových typov mimo nich.

Výsledky dokumentujú súčasnú úroveň poznatkov o skúmanom území a poskytujú rámcový pohľad na bývalú, súčasnú a budúcu možnú surovinovú základňu v tomto regióne.

V. BEZÁK: **Geológia a tektonika západnej časti Slovenského rudohoria, vzťah k metalogenéze**

Prednáška bola koncipovaná z hľadiska troch aspektov:

1. prezentácia výsledkov posledných rokov a ich premietnutie do novej interpretácie geologickej stavby,

2. využitie nových poznatkov pri vytváraní najnovšej teórie geodynamického vývoja územia ako inšpirácie nových pohľadov na metalogenetický vývoj,

3. spojenie všetkých údajov na riešenie genézy ložísk.

1. Pokrok v interpretácii geologickej stavby vyplynul najmä z pokroku v metodikách (petrológie, štruktúrnej geológie atď.)

a vzniku multidisciplinárnych tímov na riešenie geologickej stavby veporika. Multidisciplinárny prístup je zjavný hlavne v posledných piatich rokoch. Veľmi dôležité je, že sa nové konštrukcie stavby overujú v teréne, a tak vzniká cyklická kontrola. Pre rýchly vývoj metodík aj geologické mapy zastarávajú oveľa rýchlejšie ako v minulosti.

2. Pri tvorbe metalogenetických teórií je veľmi dôležité hľadať spojitosť zrudňovacích procesov s rozličnými etapami geodynamického vývoja územia. Veď už dnes možno vo veporiku geologicky aj geochronologicky doložiť štyri hercýnske a jednu alpínsku etapu granitotvornej činnosti. Výrazný pokrok je aj v poznávaní metamorfného vývoja, ktorý prebiehal v niekoľkých prográdnych a retrográdnych pulzoch. Pokrok v rekonštrukcii geotektonického vývoja sa okrem alpínskej týka najmä hercýnskej etapy vývoja kryštalinika, kde je rad styčných bodov s ďalšími segmentmi európskych hercynníd.

3. Genetický typ ložísk a ich súvislosť s geologickými štruktúrami je v prípade malých ložísk, aké možno očakávať vo veporiku, jedným z rozhodujúcich faktorov pri oceňovaní ich perspektívnosti. Genézu ložiska bez spoluúčasti ostatných geologických disciplín a poznatkov riešiť nemožno. Z toho priamo vychodí, aké by mali byť projekty zaoberajúce sa metalogenetickými problémami. A to neplatí len o veporiku, ale aj o iných oblastiach Západných Karpát. A netýka sa to iba ložísk nerastných surovín. Bez pokroku v interpretácii geologickej stavby územia, ktorý musí mať dostatočný predstih, môžu postupne aj ostatné geologické disciplíny s priamym výstupom do praxe a národné hospodárstvo stavať „na vode".

Ľ. HRAŠKO: Granitoidné horniny veporskej časti Slovenského rudohoria ako potenciálny zdroj rudných akumulácií

Granitoidné horniny zaberajú väčšiu časť územia veporika. Ich rozličné typy sa skúmali ako možný zdroj rudných surovín. Faktory ovplyvňujúce potenciálnu rudonosnosť granitoidných hornín sú:

1. zdroj granitoidnej magmy a geotektonická pozícia oblasti jej generovania,
2. stupeň diferenciácie (kryštálová frakcionácia, efektívnosť oddelenia roztekajúcej sa zložky od solidu) a s tým súvisiaca zmena chemického zloženia,
3. fluidný režim (fugacita O, aktivita vody, F, B, Cl, CO_2 ap.),
4. hĺbka umiestnenia a vhodné rudolokalizujúce štruktúry,
5. hĺbka erózneho rezu magmatických telies,
6. naložené procesy mladších deformačných metamorfných procesov.

Charakteristická je polyfázovosť vzniku intrúzie. Kombináciou geologických a geochronologických údajov možno vytvoriť časovú schému intrúzií, ale treba ju považovať za otvorenú.

Granitoidy v tzv. hybridnom komplexe

Najstaršími granitoidnými hornінami sú svetlé granitoidy (od leukotonalitového po leukogranitové zloženie). Často tvoria ptygmatitické polohy v rulovo-migmatitovom materiáli a sú späté so syntektonickým vrásnením a anatexiou rulového materiálu. Prítomné sú aj granodiority až tonality s vyšším pomerom Rb/Sr, ako je to pri sihlianskom type. Celá skupina hornín vykazuje nízke variácie stopových prvkov ako indikátorov diferenciačného procesu. Nízky je aj priemerný obsah Mo a W v horninách. Obsah Sn ojedinele dosahuje 10 ppm.

Porfyrické granodiority až granity sú mladšie, prenikajú do hybridného komplexu a v jeho nadloží vytvárajú subhorizontálne uložené telesá. Najpravdepodobnejšie ich možno korelovať s vekom okolo 350 mil. r. Ich monotónne zloženie poukazuje na rozsiahlu krustálnu anatexiu kôrového materiálu. Ťažko ich odlíšiť od porfyrických mladších variet, ktoré sú časovým analógom sihlianskeho typu. Majú vyrovnaný obsah Na a K. Podľa zvýšeného obsahu litofilných elementov sú niektoré diferenciáty potenciálne rudonosné. Poukazuje na to ojedinele vyšší obsah Sn v horninách (do 6 ppm), ale hlboký erózny zrez a silná deformácia ich ako možný zdroj ekonomicky významnej rudnej akumulácie vylučujú.

Leukomonzogranity - granodiority dubovského typu vystupujú v masíve v oblasti Poltár - Zlatno - Lehota nad Rimavicou. Geochemicky sú čiastočne príbuzné s porfyrickými typmi granitoidov. Ich vzťah k okolitým metasedimentom je intruzívny. Vyšší obsah K, Rb a prítomnosť primárneho muskovitu naznačujú, že ide pravdepodobne o horniny derivované zo zdroja s prevahou metapelitovej zložky. Potom je to nízkoteplotný typ magmy (doložený aj morfológiou zirkónu). Podľa asociácie akcesorických minerálov možno konštatovať redukčný režim a predpokladať spojenie s akumuláciou Sn a W. Geochemické parametre ukazujú, že v masíve prebehli diferenciačné procesy, ktoré takúto akumuláciu robia reálnou. Zároveň sa tu vyskytujú aj vzorky so zvýšenou koncentráciou Sn (do 10 ppm), Mo (do 5 ppm) a W (do 15 ppm).

Tonality až granodiority sihlianskeho typu majú charakteristiky typu I, najnižší obsah SiO_2 a zvýšený obsah Ti, Fe, Mg, Ca, P, Ba, Sr a Zr. Tieto elementy odrážajú vyššiu bazicitu tonalitu a jeho vyššiu teplotu pri intrúzii (Zr). Zaujímavý je aj vyšší obsah Zn, ale to je v súlade s hodnotami priemerného tonalitu z literatúry. Zn sa pravdepodobne viaže na biotit a magnetit. Pre nízky obsah ostatných kovov a neprítomnosť diferencovanejších variet spolu s hlbokým erózným zrezom nie sú predpoklady na akumuláciu zrudnenia. Zvýšený obsah ľahkých vzácnych zemín, blízky rochovskému, je vysvetliteľný vysokým obsahom titanitu a allanitu. Jedinou črtou umožňujúcou predpokladať istú rudonosnosť je prítomnosť asociácie titanit - magnetit, ktorá poukazuje na zvýšenú fugacitu O pri kryštalizácii. Takéto podmienky môžu byť priaznivé na akumuláciu Mo.

Monzogranity a granitové porfýry klenoveckého typu

V areáli výskytu tzv. albitických rúl klenoveckého komplexu vystupujú na povrch alebo v hĺbke pre dvojslúdneho (leuko-) granitu a granitových porfýrov s granátom. Najznámejšie takéto teleso zachytil vrt KS-1 (Hraško et al., 1989). Podľa Bezáka a Hraška (1992) zrejme predstavujú diferencovanejšie neskorohercýnske intrúzie. Geochemicky sa od ostatných granitoidov veporika (s výnimkou hrončockého granitu) výrazne odlišujú a mnohé spoločné charakteristiky majú s granitoidmi gemerika. Na základe takejto afinity Hraško et al. (in prep.) predpokladajú, že sú permského veku. Podľa geochemických charakteristík ich možno zaradiť medzi postorogénne granity. Svedčí o tom aj ich pozícia v geologických štruktúrach, kam sa dostávali ako posledné. Charakteristickou geochemickou črtou takejto magmy bol vyšší obsah Si, K, Rb, B, Y, U, Be, Sn, W, (F) a nízky Sr, Ca a Ba. Granity sú typu A, resp. prechodného typu A/S. Turmalinizácia je prítomná vo forme impregnácií a na primárnych puklinách. Oblasť výstupu týchto masívkov je potenciálne rudonosná na Sn a W (obsah až do 83 ppm). W sa vyskytuje hlavne vo forme scheelitu.

Granitoid hrončockého typu

Výnimočnosť hrončockej žulovej intrúzie v rámci tatroveporika potvrdzujú aj najnovšie práce Petrika et al. (1993), ktorí zistili odlišnosti v alkalinite, minerálnej paragenéze, v zirkónovej morfológii typické pre alkalické a subalkalické typy granitu, vo vyššej koncentrácii mikroelementov K (K_2O = 4,5 - 5,5 hmot. %), Rb (> 200 ppm), Ga, Y (20 - 30 ppm), HREE, F. Naopak nízky obsah

má Ca, Mg, Ba a Sr. Petrík et al. (1995) zastávajú názor, že ide o neskorovariský granit s tendenciou k typu A. Je tu aj zvýšený obsah Sn (6 - 25 ppm) a Mo (ojedinele do 10 ppm).

Leukokratné granitoidy

V predchádzajúcich typoch sa vyskytujú leukokratné variety ako produkt ich diferenciácie. Časť leukokratných masívkov a aplitovo-pegmatitových žíl (najmä v pásme hybridných granitoidov) však pravdepodobne patrí do mladšej fázy magmatizmu. Ide zväčša o aplity a leukogranity muskovitických, biotitických a dvojsľudných variet. V sukcesii sa vždy pozične javia ako najmladšie voči predchádzajúcim typom. Najrozšírenejšie sú leukokratné granitoidy v južnom, relatívne samostatnom pásme, pararelnom s lubenickou líniou. Zväčša sa označujú názvom rimavické granitoidy, ale najnovšie výskumy ukazujú, že ide o granitoidy veľmi pestrého zloženia, a to od granitu po leukotonality, pričom sa ich časť petrografickým a geochemickým zložením veľmi podobá ostatným typom veporických granitoidov. Tie sú staršie a preniknuté mladšími intrúziami aplitoidných granitoidov, ktoré prechádzajú aj komplexmi mladopaleozoického veku. Vyčlenili sa variety aplitov až aplitických granitov, a to *kremeňovo-plagioklasovo-muskovitových,* ktoré majú len ojedinele zvýšený obsah Mo (do 10 ppm); *kremeňovo-plagioklasovo-K živcovo-muskovitové,* ktoré majú zvýšený obsah Sn (do 13 ppm), Mo a W (do 10 ppm) a často vyšší pomer Rb/Sr a *kremeňovo-plagioklasovo-K živcové,* ktoré majú ojedinele zvýšený obsah W (do 10 ppm).

S kyslými muskovitickými varietami sú späté žily dymového kremeňa, ktoré môžu byť zdrojom rozptýlenej Au mineralizácie.

M. SLAVKAY a M. PETRO: **Metalogenetický vývoj územia a hlavné genetické typy nerastných surovín**

Územie sa vyznačuje značnou pestrosťou genetických typov rudných ložísk v metalogenetických cykloch niekoľkých geologických období a je odrazom vývoja geologickej stavby Západných Karpát. Dominantné postavenie má štruktúrno-metalogenetická zóna veporika. Z V a J ju obklopuje metalogenetická zóna gemerika, v západnej a centrálnej časti je metalogenetická zóna neovulkanitov. Slabšie je zastúpená metalogenetická zóna hronika, meliatika, turnaika a silicika.

Prítomné metalogenetické zóny patria do polycyklickej metalogenetickej subprovincie Západných Karpát s ložiskami predhercýnskej, hercýnskej a alpínskej metalogenetickej epochy. Najvýznamnejšie sa uplatnila mineralizácia stredoalpínskeho metalogenetického štádia (vrchná krieda - paleogén), zastúpená sideritovou formáciou vo veporiku, gemeriku, turnaiku a siliciku a formáciou W-Mo rúd v styčnej zóne veporika s gemerikom. V mladoalpínskom metalogenetickom štádiu sa v spojitosti s miocénnou vulkanicko-plutonickou činnosťou vytvorila formácia polymetalických rúd.

Najstaršie ložiská a výskyty vznikali v predhercýnskych geotektonických epochách a spájajú sa so vznikom vulkanosedimentárnych súvrství, miestami s bohatšou organickou substanciou. Vznikali exhalačnosedimentárne Fe rudy. Predhercýnska, ale najmä hercýnska regionálna metamorfóza ich prepracovala do formácie metamorfovaných pyritových, najmä pyritovo-pyrotínovo-chalkopyritových rúd, známych napr. z výskytu 185 Revúca-Dolinský potok, a do formácie metamorfovaných magnetitových rúd výskytu 128 Kokava nad Rimavicou-Hrabina. Z organickej hmoty vznikol veľmi kvalitný kryštalický grafit v pararule a kvarcitoch na výskyte 129 Kokava nad Rimavicou-Zahrabina, 183 Muránska Dlhá Lúka, Krížna poľana ai. Tu zaraďujeme aj magmaticko-likvačnú mineralizáciu v metaperidotite výskytu 39 Pohronská Polhora-Nogová.

Do hercýnskeho metalogenetického štádia zaraďujeme magnetitové zrudnenie s granátom, biotitom a pyritom výskytu 236 Slavošovce-Kozí chrbát v granitoidoch masívu Kohúta. U mineralizácia v granitoidoch masívu Kohúta a v permských sedimentoch revúckej skupiny výskytu 243 Rejdová-Gadžalova dolina sa zaraďuje do záveru hercýnskeho orogenetického cyklu, ale časť mineralizácie do alpínskych štruktúr remobilizovali tektonometamorfné procesy z okolitých hornín s vyšším obsahom rádioaktívnych prvkov hydrotermálnymi roztokmi spätými s konsolidáciou intrúzie granitu. V tom období vznikli aj žily vyššietermálneho tmavého až čierneho kremeňa (Hurai et al., 1994) v okolí Píly, Detvianskej Huty a inde.

V staroalpínskom metalogenetickom štádiu (spodný trias - spodná krieda) sa vyvinula formácia stratiformných hematitových a leptochloritových rúd chemicko-sedimentárneho pôvodu v meliatskej olistostrómovej formácii (lias - spodný malm), známa z lokality 209 Jelšava-Bradlo a sedimentárnych mangánových rúd v flovitých a slienitých bridliciach liasu veporika v Nízkych Tatrách na lokalite Dikula.

Stredoalpínske metalogenetické štádium (vrchná krieda - paleogén) reprezentuje mineralizácia sideritovej formácie s viacerými asociáciami. Tvorí hydrotermálne a hydrotermálno-metasomatické rudy v žilných, žilníkovoimpregnačných a stratiformných ložiskách. Podľa výsledkov nášho štúdia sme v sideritovej formácii okrem žíl alpského typu vyčlenili nasledujúce minerálne asociácie (Slavkay a Petro, 1993): scheelitovú, magnezitovo-mastencovú, sideritovú (± baryt), Fe-Cu sulfidickú, sfaleritovo-galenitovú, antimonitovú, barytovú, rumelkovú a drahokovovú. Rozmiestnenie asociácií vytvára viac alebo menej zreteľné zonálne usporiadanie. V južnej časti Slovenského rudohoria dominuje magnezitovo-mastencová a sideritová asociácia vo veporiku aj gemeriku, kým v severnej sideritová pričom sa Mg metasomatóza uplatnila ako dolomitizácia. Feromagnezit lokality 25 Čierny Balog-Jergov a ďalších, ako aj ankerit s magnezitom, napr. na ložisku 99 Cinobaňa-Hrb, poukazujú na prítomnosť prechodných členov medzi týmito dvoma asociáciami. Fe-Cu sulfidickú asociáciu zastupuje najmä pyritovo-pyrotínovo-chalkopyritová mineralizácia výskytu Hnúšťa-Cerberus. Reprezentantom antimonitovej asociácie je lokalita 103 Ozdín-Cerina, ale Sb vystupuje aj na ďalších výskytoch, najmä vo forme rôznych sulfosolí. Minimálne je vyvinutá barytová a rumelková asociácia. Na výskyte 240 Dobšiná-Čuntava vystupujú spoločne. Zo štyroch centier drahokovovej mineralizácie medzi najdôležitejšie patrí výskyt 92 Uderiná, Mládzovo a lokality v okolí Kokavy nad Rimavicou.

Mladšou je formácia W - Mo rúd viažuca sa na intruzívne teleso rochovského granitu a jeho aureolu s markantným usporiadaním minerálnych asociácií. Od centra po perifériu je to volframitovo-scheelitovo-molybdenitová, sfaleritovo-galenitová, pyritovo-pyrotínová a antimonitová (Slavkay a Petro, l. c.; Gargulák et al., 1995). V tomto prípade je zdrojom mineralizácie granitová intrúzia so svojím horninovým okolím. Hlavným predstaviteľom je plutonicko-hydrotermálne žilníkové ložisko 252 Rochovce. Alpínske metamorfné procesy boli príčinou vzniku, resp. dotvorenia reakčno-metamorfných zón okolo ultramafitov - serpentinitov najmä s mastencovo-magnezitovou mineralizáciou.

Neskôr v paleogénnej panve vznikla formácia chemicko-sedimentárnych rúd so známym výskytom 33 Michalová v Brezňanskej kotline.

V mladoalpínskom metalogenetickom štádiu (neogén - kvartér) v spojitosti s miocénnymi vulkanicko-plutonickými procesmi vznikla skarnová pneumatolyticko-hydrotermálna mineralizácia formácie polymetalických rúd so skarnovou magnetitovo-sulfidickou (46 Tisovec-Magnet), polymetalickou (56 Nová Maša-Lívius, Samuel) a fluoritovo-realgárovou asociáciou (Šumiac).

Formácia infiltračných hematitových rúd (55 Muráň-Paseky), ako aj infiltračná Mn mineralizácia výskytu Hriňová-Malčekova skala, vyvinutá v neogénnych vulkanických brekciách, sa nepokladá za staršiu ako terciérnu. Podobne ju hodnotil aj Krs a Varček (1963).

Na viacerých ložiskách primárnych rúd v pliocéne až holocéne vznikli zvetrávacie reziduálne ložiská okru a limonitových rúd (195 Turčok-Železník, 88 Podrečany-Magnezitový lom, 101 Turičky-Etelka ai.), ako aj zlatonosné rozsypy v náplavoch Rimavice medzi Kokavou nad Rimavicou a Rimavskou Baňou.

S. JELEŇ: **Nové poznatky o minerálnych asociáciách Mo-W ložiska Rochovce**

Mineralogickým výskumom rudnej mineralizácie zistenej vo vrtoch RO-7 až RO-19, ktoré v etape vyhľadávacieho prieskumu v oblasti Ochtiná - Rochovce vyhĺbil Geologický prieskum, sa okrem skôr opísanej Mo-W mineralizácie zistila aj pestrá asociácia minerálov Bi a Ag (± Ni, Sb), zastúpená najmä bizmutom, bizmutínom, ikunolitom, wittitom (?), kobellitom (?), ullmannitom, pyrargyritom, polybázitom, Ag a Ag tetraedritom, asociujúcich spolu s chalkopyritom, pyritom, pyrotínom, galenitom, sfaleritom, kremeňom a karbonátom.

V granitoidných horninách sa vyskytuje viac minerálnych asociácií. Najstaršou je vtrúseninová vzácnoprvková a rádioaktívna U-Th mineralizácia. Formovala sa prevažne v predmagmatickom a čiastočne aj v magmatickom štádiu vývoja granitu. Tvorí ju hlavne monazit, apatit, zirkón, W-Nb rutil, v menšej miere xenotím, thorit a minerály skupiny branneritu. Zrná rutilu sú často nehomogénne, majú zonálnu štruktúru rastu. Obsah V dosahuje 1,48, Nb 7,75 a W 5,6 hm. %. Zaujímavý je obsah Hf v zirkóne (do 1,98 hm. %) a relatívne vysoký obsah prvkov vzácnych zemín v xenotíme - Yb (do 14,76 hm. %), Dy (do 3,89 hm. %), Er (do 2,96 hm. %) a Gd (do 2,17 hm. %). Pomerne vysoký obsah W v rutile poukazuje na granitoidné horniny ako na zdroj Mo aj W zrudnenia.

V ružovom jemnozrnnom granite sa nachádza monominerálna vtrúsená molybdenitová mineralizácia, ktorá má z hľadiska akumulácie Mo iba podradný význam. Oveľa častejšia je v granitoidoch žilná kremeňovo-molybdenitovo-pyritová asociácia.

V metamorfitoch plášťa granitoidov prevládajú žilné sulfidické asociácie. Asociáciu minerálov W v metaarkózach až metakvarcitoch reprezentuje volframit a scheelit spolu s kremeňom a sulfidmi - pyritom, pyrotínom, chalkopyritom a arzenopyritom. Podstatne pestrejšia je asociácia sulfidov Pb, Zn, Bi a Sb vo fylitoch, ktorá sa viaže na kremeňovo-karbonátové žilky. Okrem galenitu, sfaleritu, chalkopyritu a pyrotínu tu vystupuje ullmannit, tetraedrit, bližšie neidentifikované Pb-Bi±Sb sulfosoli (wittit ?, kobellit ?), bizmut, bizmutín, ikunolit a v externejších zónach aj antimonit (žila Ilona). Charakteristický pre ullmannit tejto asociácie je vysoký obsah Bi (od 9,32 do 18,03 hm. %). Tetraedrit sa vyznačuje nízkym obsahom As (do 1,15 hm. %) a prevahou Fe nad Zn.

Časovo najmladšia je fluoritovo-galenitovo-sfaleritovo-karbonátovo±zeolitová paragenetická asociácia. Okrem uvedených minerálov sa tu akcesoricky vyskytuje pyrargyrit, Ag, minerály tetraedritovo-freibergitového radu a polybázit v tenkých kremeňovo-karbonátových žilkách. Tetraedrit asociujúci s Ag obsahuje od 3,96 do 22,59 hm. % Ag. Obsah As varíruje od 0,76 do 5,72 hm. % a Zn prevláda nad Fe. Obsah Cd v tetraedrite dosahuje až 1,34 hm. %.

Medzi posledné členy hydrotermálneho štádia mineralizácie patria zeolity. Bežne sa vyskytuje laumontit, vzácnejšie harmotóm, stilbit, klinoptilolit a chabazit v žilkách s kalcitom, resp. fluoritom a sulfidmi Pb a Zn.

M. PETRO: **Molybdénové zrudnenie pri Muráni**

Konkrétne prejavy Mo zrudnenia pri Muráni neboli známe, ale analýza riečištných sedimentov (Hvožďara et al., 1986) dovoľuje predpokladať mineralizáciu viažucu sa na skrytú alpínsku granitoidnú intrúziu.

Pri prieskumných prácach sa zistili úplne nové prvky geologickej stavby územia. Jej základným znakom je hrastová stavba, ktorej os má priebeh SV-JZ. Zo SZ ju ohraničuje muránsky zlom, sklonený na SZ. Muránske mezozoikum je teda na JV na tomto zlome ohraničené hrastom. Oblasť budujú muránske ortoruly, ktoré sú centrálnou časťou hrádze. Mladšou štruktúrnou jednotkou je spodný a vrchný štruktúrny stupeň granatických svorov. V spodnom stupni vystupujú amfibolity ako metamorfný produkt syngenetického bázického vulkanizmu, ale vo vrchnom, stratigraficky vyššom stupni, sa nezistili.

Geofyzikálnymi metódami (Filo) sa potvrdila prítomnosť ľahkých hmôt - granitových telies štokového vývoja, situovaných na systéme smeru SV-JZ alpínskych hrastových porúch. V okolí telies sa ako ich kontaktné prejavy identifikovali zóny silicifikácie, turmalinizácie a vyššia magnetizácia.

V rámci geochemických prác sa vykonala pôdna metalometria. Jej výsledky poukazujú na prítomnosť skrytej vysokotermálnej Mo-W-Sn mineralizácie. Zistená rudná zóna je smeru SV-JZ, má dĺžku 3,5 km a viaže sa, tak ako granitové telesá, na systém hrastových porúch. Široká je do 500 m. Sumárna aditívna aureola Mo+W+Sn je veľmi kontrastná a prekrýva sa s anomáliou B a Li. Na skryté - podpovrchové zrudnenie poukazuje aj systém zonálnosti prvkov rudnej zóny. Potvrdzuje sa predpoklad, že granitoidné telesá sú v hĺbke sklonené na JV a viažu sa na štruktúry zasahujúce do veľkej hĺbky. Celý systém zonálnosti poukazuje na epigenetický pôvod mineralizácie rudnej zóny.

I. ROJKOVIČ: **Rudná mineralizácia v ultramafických horninách západnej časti Slovenského rudohoria**

Ultramafické horniny západnej časti Slovenského rudohoria repreznetujú antigoritové a lizarditovo-chryzotilové ultramafické telesá, ktoré sa podľa členenia Hovorku (1994) vyskytujú v kraklovskej zóne veporika v leptyno-amfibolitovom komplexe spodného paleozoika, v metamorfitoch spodného paleozoika kohútskej zóny, v metasedimentoch karbónu a v mezozoiku meliatika.

Ultramafické telesá v kraklovskej zóne veporika reprezentujú antigoritové serpentinity, v ktorých dominujú Fe a Ti minerály, a to pyrotín, ilmenit, (magnetit, Fe pentlandit, violarit a chalkopyrit).

Antigoritové a lizarditovo-chryzotilové ultramafické telesá v kohútskej zóne veporika, karbóne gemerika a triase meliatika charakterizuje prítomnosť minerálov Cr a Ni - chromitu, chrómspinelu, milleritu (magnetitu, Ni pentlanditu, Ni violaritu a siegenitu).

Magmatickú etapu mineralizácie v ranej etape charakterizuje kryštalizácia chromitu, olivínu, pyroxénu, chrómspinelu a v neskoršej etape vznikol pyrotín, Fe pentlandit a chalkopyrit.

V pneumatolyticko-hydrotermálnej etape serpentinizácie sa najskôr olivín premenil na serpentínové minerály a magnetit. Po spotrebovaní O z H_2O na fronte serpentinizácie vzniklo redukčné prostredie bohaté na H a grafit. Ni pri nedostatku S vstúpilo do awaruitu a pri jej dostatku do pentlanditu a heazlewooditu. V oxidačných podmienkach ku koncu serpentinizácie bol pentlandit nestabilný a vznikali minerály s vyšším obsahom S (millerit, violarit, bravoit) a nestabilný pyrotín bol nahradený markazitom a pyritom. Počas karbonatizácie za prínosu As vykryštalizoval nikelín, gersdorffit a kobaltín. V hypergénnej etape vznikol hematit, goethit a covellín.

P. BLIŠŤAN, J. KONDELA a R. SCHMIDT: **Príklady priestorového modelovania ložísk pomocou programu MicroStation**

V súčasnej modernej geológii sa používa niekoľko druhov programov umožňujúcich štatisticky, geoštatisticky alebo aj graficky hodnotiť základné parametre ložiska. Voľba programu závisí od povahy a množstva spracúvaných údajov. Na priestorové zobrazovanie je vhodný program MicroStation, ktorý umožňuje v trojrozmernom priestore zostrojiť grafický model skutočného ložiska, príp. ložiskovej štruktúry. Presnosť modelu závisí najmä od kvality mapových podkladov použitých pri vektorizácii. Okrem spomenutých základných možností sa v spojení s ďalšími aplikáciami a pripojením databázy dá týmto programom vytvoriť komplexný geoinformačný systém (GIS).

Pri tvorbe priestorového modelu ložiska sme vychádzali zo základnej banskej mapy ŽB Rožňava v mierke 1:500, úsek Mária, Strieborná žila. Banská mapa bola zvektorizovaná priamo v programe MicroStation. Blokdiagram znázorňuje banské diela v trojrozmernom priestore a žilnú štruktúru zmapovanú na 8., 9., 10. a 13. obzore ložiska Rožňava-Strieborná žila. Topografický povrch blokdiagramu zobrazujúci reliéf terénu nad ložiskom bol zhotovený z výseku topografickej mapy v mierke 1:5000. Na povrchu sú na lepšiu orientáciu zachytené aj technické diela (vrty, štôlne a šachta).

Banské mapy sa spravidla dopĺňajú rozličnými geologickými informáciami o horninovom prostredí, tektonike, priebehu žíl, mineralizácii a pod. Program MicroStation napríklad umožňuje vymedziť bloky vo vnútri ložiska. Tak možno zostrojiť blok podľa informácií, ktoré sú priamo z konkrétnej časti ložiska, blokdiagram znázorňujúci geologickú stavbu časti ložiska, ťažobný blok, blok znázorňujúci tektonické vzťahy, ložiskovú štruktúru ap. V rámci bloku možno v reálnej mierke zakresliť detaily zdokumentované v banskej chodbe, ako napr. pretínanie žíl, vyklinenie žily, poruchy, odlišné typy mineralizácie ap. Takéto priestorové zobrazenie banskogeologickej dokumentácie umožňuje lepšie chápať štruktúrne vzťahy. Celkový tvar žilnej štruktúry bol zostrojený spojením skutočného priebehu žily, overeného banskými prácami, a matematického modelu vytvoreného programom Surfer. Priestorové zobrazenie výsledkov analýz formou izolínií a geologických faktov umožňuje vizuálne porovnávať viaceré ložiskové charakteristiky súčasne.

M. SLAVKAY a M. PETRO: **Perspektíva územia Slovenského rudohoria-západ z hľadiska nerastných surovín a návrh ďalších prác**

Výsledkom prognózneho hodnotenia územia s takým rozdielnym stupňom poznania a preskúmanosti, ako je Slovenské rudohorie-západ, môže byť len mozaika vyčlenených perspektívnych plôch rozličnej nádejnosti. Všetky perspektívne plochy sú zdokumentované charakteristikou kritérií a vlastné hodnotenie sa urobilo v troch úrovniach. V prvej - pri malom množstve údajov - sa prognózne zdroje neodhadujú. V druhej - pri viacerých údajov, ktorých súvislosť sa dá vysvetliť a podľa ktorých možno predpokladať akumuláciu rudnej či nerudnej suroviny - sa prognózne zdroje odhadujú iba zhruba v predpokladanej kapacite štruktúry. V tretej úrovni - pri väčšom množstve údajov, z ktorých možno odvodiť obdobné parametre, ako sa používajú pri výpočte zásob alebo ak možno použiť princíp analógie s podobnými ložiskami - sa prognózne zdroje odhadujú v kategórii P_1 a P_2.

Nerovnaký stupeň preskúmanosti a poznatkov súvisí s vysokou baníckou a ťažobnou aktivitou v južnej časti (magnezit, mastenec a železné rudy). Zo severnej časti, a to napriek početným rudným výskytom, je poznatkov menej. Výnimkou sú nerudné suroviny, najmä stavebné, ktoré sa využívali vo väčšej miere. Celkove sa hodnotilo 15 prognóznych plôch s odhadom zdrojov rudných a nerudných surovín. Okrem toho sa osobitne odhadovali prognózne zdroje viacerých výskytov a ložísk, ako aj v rámci horninových typov mimo výskytov, známych ložísk a vyčlenených prognóznych plôch.

Syntézou faktorov a kritérií prognózovania sa získavali údaje potrebné na vyčlenenie prognóznych a perspektívnych plôch územia, kde možno očakávať nahromadenie nejakej nerastnej suroviny. Podľa množstva a charakteru údajov, prípadne s využitím parametrov analogických ložísk sa kvantitatívne hodnotenie prognóznych zdrojov urobilo hrubým orientačným výpočtom na kvalifikovaný odborný odhad, pri nedostatku údajov iba odborným kvalifikovaným odhadom podľa platnej vyhlášky MŽP SR č. 217 o projektovaní, vykonávaní a hodnotení geologických prác z 1. 9. 1993, prílohy 1.

V tomto štádiu prognózneho hodnotenia sa vykazuje fakéto množstvo prognóznych zdrojov jednotlivých druhov surovín a kategórií:

Nerudné suroviny	P_1	P_2	Jednotka
stavebný a dekoračný kameň	37 435	854 100	tisíc m^3
tehliarske suroviny	1 000	16 200	tisíc m^3
keramické suroviny	1 536	10 300	kt
vysokopercentný vápenec	5 000	112 000	kt
dolomit	1 350	41 900	kt
grafit	900	1 700	kt
magnezit	80 000	10 000	kt
mastenec	5 666	1 163	kt
kremeň	65	5 985	kt

Rudné suroviny (v kt)

Mn	P_2	5000	Cu±Mo			P_2	12 000
Fe, Pb, Zn	P_2	3400	Cu, Fe±Au			P_2	3 960
Pb, Zn, Ag±Au	P_2	295	Au	P_1	300	P_2	740
Hg±Au	P_2	1570	Cu±Au, Ag			P_2	2 500
Sb	P_2	1420	Au±Cu, Sb			P_2	100
Cu, Pb, Zn, Au, Ag	P_2	1215	W, Mo	P_1	274 754	P_2	137 784

Zrudnenie vo veporiku je vyvinuté v menšej intenzite a rozsahu ako v gemeriku, čo zrejme spôsobila slabšia aktivita jeho hlbšie lokalizovaného zdroja. Významnú úlohu tu mohla zohrať aj úroveň erózneho zrezu. Kým v gemeriku vzniklo zrudnenie prevažne v epimetamorfovaných komplexoch, vo veporiku zase v komplexoch s vyvinutými vyššiemetamorfovanými horninami. V gemeriku neboli také vhodné podmienky na uloženie rudných komponentov z hydrotermálnych fluid ako v epimetamorfovaných a z toho vyplýva aj nižšia nádejnosť významnejšieho vývoja najmä mineralizácie sideritovej asociácie v ňom.

V sideritovej formácii sa za perspektívne môžu pokladať zrudnenia Cu sulfidickej, polymetalickej, drahokovovej a rumelkovej asociácie s Au viažuce sa na alpínske štruktúry. Na väzbu týchto mineralizácií s alpínskymi štruktúrami poukazuje fakt, že ich prevažná časť vznikla na tektonických štruktúrach, ktoré v zásade zodpovedajú smerom aj sklonom štruktúram prvého radu, síce staršieho založenia, ale alpínsky aktivizovaným, ale aj alpínskym štruktúram druhého radu (smeru SV - JZ). V štruktúrach smeru SZ - JV je zrudnenie najmä v západnom veporiku. Veľmi časté je zrudnenie na plochách alpínskej bridličnatosti.

Závažným prognóznym poznatkom je, že sa prevažná časť formácie W-Mo rúd sústreďuje v priestore záporných tiažových a pozitívnych magnetických anomálií hlbinného granitového tele-

sa, ktoré v oblasti Rochoviec detailizoval Filo (1974). Za perspektívne sa dajú pokladať najmä periférne časti anomálií ohraničené izohypsami s hĺbkovou úrovňou 2 km a priestor medzi nimi. Poukazuje na to zistenie prvkov a minerálov volframitovo-scheelitovo-molybdenitovej asociácie pri Rochovciach (Václav et al., 1988) a medzi Rimavskou Pílou, Muráňom a Muránskou Hutou (Hvožďara et al., 1985).

Odlišný je pohľad na nerudné suroviny. Z nich je najväčší záujem o magnezit, mastenec a stavebný kameň. Aj tu vidieť vplyv súčasných ekonomických podmienok a s tým spätej reorganizácie výrobných jednotiek, značného útlmu ťažby a zatvárania niektorých baní. Dopyt je aj po keramických surovinách, ktoré sa vyskytujú najmä v jz. časti územia, patriaceho už do Lučeneckej kotliny. Nestráca sa ani záujem o tehliarske suroviny, pretože v blízkej budúcnosti možno očakávať zintenzívnenie výstavby. Výskum a prieskum sa v ostatnom čase sústredili na kryštalický grafit ako netradičnú surovinu (183 Muránska Dlhá Lúka-Kríž-na poľana a 129 Kokava nad Rimavicou-Zahrabina). Okrem uvedených surovín je územie zaujímavé aj z hľadiska výskytu cementárskych surovín, vysokopercentného vápenca, dolomitu na hutnícku výrobu a kremeňa ako sklárskej suroviny.

Napriek početným výskytom a ložiskám rozličného druhu rudy sa ani jedno rudné ložisko v území neťaží. Z rôznorodosti litologických stavebných jednotiek územia vyplýva aj výskyt rôznych druhov nerudných surovín. Dominantné postavenie majú ložiská magnezitu (5,5 % svetovej produkcie; 5. až 6. miesto v poradí svetových producentov). Z ostatných surovín sa ťaží hlavne mastenec, vápenec, keramické suroviny a stavebné hmoty.

Na základe výsledkov geologického výskumu a prieskumu sa do budúcnosti odporúča:

- Urobiť geologický výskum na prognóznej ploche 3.2.12 Muránska Huta - Muránska Zdychava v mierke 1:25 000, spresniť geochemické anomálie, orientačne ich overiť alebo priamo vykonať geologický prieskum.
- Na prognóznej ploche 3.2.13 Rochovce sa geologický prieskum urobil len na jej malej časti, a preto sa odporúča zamerať na výskum a prieskum W-Mo mineralizácie v ďalšom pokračovaní preskúmaného ložiska v oblasti rochovskej anomálie.
- Urobiť ďalší výskum Au v rámci prognóznej plochy 3.2.6 Lovinobaňa - Uhorské, 3.2.7 Selce, 3.2.8 Kokava nad Rimavicou - Rimavské Brezovo, 3.2.9 Klenovec - Ratkovská Zdychava a 3.2.10 Ratkovské Bystré.
- Realizovať výskum Au na prognóznej ploche 3.2.15 Dobšiná-Čuntava.
- Preveriť územie na SZ od Turčoka, kde sa vo všetkých potokoch zistili ojedinelé zlatinky v okolí styku slatvinského súvrstvia s leukokratnými granitoidmi rimavského komplexu.
- Na prognóznej ploche 3.2.10 Ratkovské Bystré zistiť rozšírenie a priebeh polôh grafitizovaných hornín v hybridných granitoidoch až migmatitoch (v mierke 1:10 000).
- Vyhľadávať a skúmať kryštalické grafity v celej zóne hybridných granitoidov od Muránskej Zdychavy až po Dobroč.
- Preveriť výskyty kaolinizovaného kremenca a urobiť technologický výskum vhodnosti kremeňovej substancie po výplave ílu na využitie v sklárskom priemysle, na výrobu ferosilícia ap.
- Vyhľadávať ďalšie telesá kremeňa obdobného typu, ako je na ložisku 2a-e Divín, Teplá dolina, Budiná I - V a 26 Látky-Grapa, najmä v granitoidných horninách.
- Vyhľadávať horniny bohaté na živce (pegmatity, aplity, leukokratné granitoidy ap.) a overiť ich vhodnosť na keramické účely, napr. glazúru ap.
- Podľa požiadaviek odberateľov zamerať výskum a vyhľadávanie na rozšírenie surovinovej základne stavebného a dekoračného kameňa, keramických a tehliarskych surovín, magnezitu, mastenca, ako aj ozdobného a šperkárskeho kameňa.

Predložené výsledky odzrkadľujú súčasnú úroveň poznatkov o skúmanom území a poskytujú rámcový pohľad na bývalé, terajšie a možné budúce zdroje nerastných surovín. Územie pokladajú autori za perspektívne s možnosťou vyhľadať nové ložiská rudných, ale najmä nerudných surovín.

M. KOVÁČIK: **Metamorfózy západnej časti Slovenského rudohoria**
J. KRÁĽ: **Geochronologické údaje z hornín veporika**
J. HATÁR: **Ložisko Mo a W rúd Rochovce**
M. RADVANEC: **Novšie poznatky o ložisku Rochovce**
Z. HRONCOVÁ: **Kvarcity, žiaruvzdorné a tehliarske suroviny západnej časti Slovenského rudohoria**

Laboratórne metódy výskumu nerudných surovín

Vladimír Šucha a kolektív

Príručka má formu vysokoškolských skrípt a poskytuje základné informácie o najdôležitejších laboratórnych metódach identifikácie vlastností nerudných surovín. Je zameraná najmä na výber vzoriek, prípravu preparátov a hodnotenie získaných analytických výstupov.

Poskytuje informácie o nasledujúcich základných metódach:

Röntgenová prášková difrakcia (V. Šucha)
Transmisná elektrónová mikroskopia (V. Šucha)
Riadkovacia elektrónová mikroskopia (V. Šucha)
Sorpčné a povrchové vlastnosti surovín (V. Šucha),
Infračervená spektroskopia (J. Madejová)
Mössbauerova spektroskopia (P. Komadel)
Nukleárna magnetická rezonančná spektroskopia (P. Komadel)
Termická analýza (L. Turanová a J. Turan)

140-stránkové skriptá vydalo roku 1996 Vydavateľstvo Univerzity Komenského. Možno ich kúpiť v predajni na Prírodovedeckej fakulte UK alebo objednať na adrese: Igor Lapoš, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava. Cena je 75,- Sk.

Medzinárodná konferencia o hlbinných geologických úložiskách rádioaktívneho odpadu

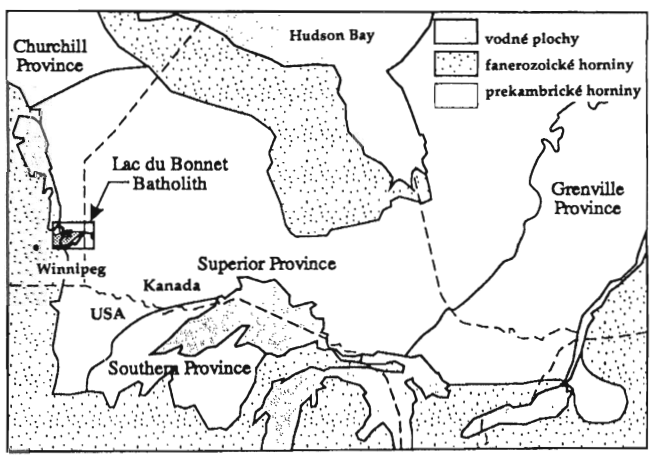
Winnipeg (Kanada) 16. - 20. september 1996

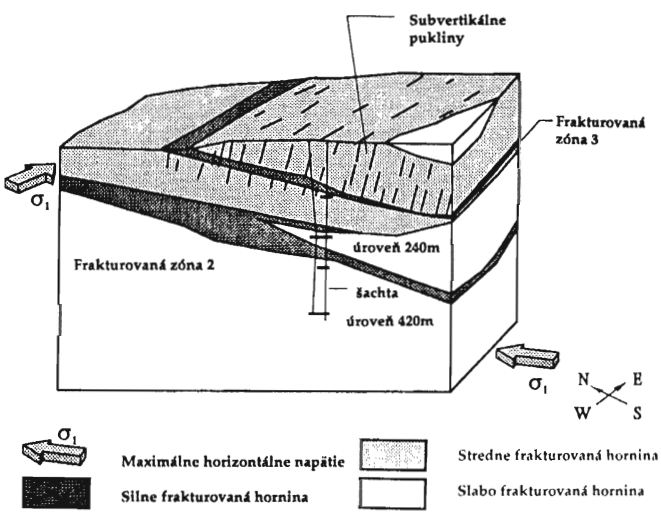
Kanadská nukleárna spoločnosť (CNS) so spoločnosťou atómových elektrární a reaktorov typu CANDU, Americkou nukleárnou spoločnosťou (ANS), Európskou nukleárnou spoločnosťou (ENS), Japonskou spoločnosťou atómovej energie a Kanadskou tunelárskou asociáciou (TAC) zorganizovali medzinárodnú konferenciu o hlbinných geologických úložiskách rádioaktívneho odpadu vo Winnipegu, hlavnom meste provincie Manitoba.

Cieľom konferencie bolo určiť perspektívnu stratégiu výskumu a budovania hlbinných geologických úložísk rádioaktívneho odpadu. Prednášky a postery viac ako 300 účastníkov z 19 štátov sveta sa zameriavali na vedecké, technické a sociálne aspekty spravovania nízko-, stredne- a vysokorádioaktívneho odpadu. Zo Slovenska sa na konferencii zúčastnili traja pracovníci Geologickej služby SR zaoberajúci sa touto problematikou.

Odborný program konferencie zahŕňal tieto tematické okruhy: medzinárodné trendy budovania geologických úložísk, hodnotenie spoľahlivosti ukladania rádioaktívneho odpadu, umiestnenie a charakteristika hlbinných úložísk, biosférické modelovanie, technické bariéry, regulačné opatrenia, skúsenosti z podzemných laboratórií, hodnotenie bezpečnosti z hľadiska životného prostredia, sociálne aspekty a práca s verejnosťou.

Doterajšie poznatky a prvé výsledky z výberu možných lokalít na budovanie hlbinného geologického úložiska na území Slovenskej republiky prezentovala prednáška a poster slovenských účastníkov konferencie v sekcii Umiestnenie a charakteristika hlbinných úložísk.





Jeden konferenčný deň bol venovaný exkurzii do podzemného výskumného laboratória (URL) v kryštaliniku kanadského štítu v oblasti Pinawa, asi 120 km na SV od Winnipegu (pozri schému a blokdiagram). Na geologickej stavbe širšieho okolia južného zálivu Winnipegského jazera sa zúčastňujú dve geologické formácie. Platformový pokryv kanadského štítu vystupuje na západnom okraji a bezprostredným nadložím kryštalinika sú ordovické vápence. Kryštalinické podložie tvoria staroarchaické (vek nad 3 mld. rokov) granitovo-rulové komplexy geologickej provincie Superior a vrchnoarchaické zelenokameňové pásma, do ktorých vo vrchnom archaiku až spodnom proterozoiku prenikali neskorotektonické až posttektonické granitové batolity. Pri južnom okraji Winnipegského jazera je to plutón Medika, Betula Lake a Lac du Bonnet Batholith (vek 2,5 - 2,6 mld. rokov). Práve v poslednom z nich je podzemné laboratórium. Skladá sa zo šachty hlbokej 443 m, dvoch úrovní (-240 m a -420 m) štôlní a z podzemných výskumných komôr. Vyrazili ich bezvýbušnou technológiou v rokoch 1983 - 1990 v tektonicky takmer neporušenom ružovom a sivom granite pod zónou proterozoických nízkouhlových násunovoprešmykových zlomov (fraktúrované zóny, pozri blokdiagram). Frakturácia granitu a jeho hydrotermálna alterácia sa viaže len na nepočetné úzke zóny, ktoré sú v priestoroch podzemného laboratória skôr vzácnosťou ako bežným javom. Granitom okrem toho prenikajú pegmatitové a aplitové žily, často uzavierajú staršie hybridné granitoidy, migmatity a xenolity mafických hornín.

Podzemné zariadenie je modelovým laboratóriom výskumu na výber definitívneho úložiska rádioaktívneho odpadu. Výskumné pozorovania a experimenty prebiehajú od roku 1989 a monitorovanie samej lokality od roku 1981. Operačná fáza výskumu má trvať do roku 2011, uzavretie zariadenia a záverečné hodnotenie experimentov roku 2014. Až potom sa predpokladá výstavba definitívneho hlbinného geologického úložiska vysokorádioaktívneho odpadu v granitovom komplexe v hĺbke 500 - 1000 m a s prevádzkou okolo 60 rokov.

V súčasnosti v laboratóriu prebieha dvanásť hlavných experimentov, ktoré tvorí niekoľko desiatok čiastkových testov. Testujú sa rozličné profily chodieb závislé od orientácie účinkujúcich napätí: σ_1 - smer maximálneho napätia (kompresie), σ_2 - intermediálna hodnota napätia, σ_3 - smer minimálneho napätia (extenzie). Podobne sa in situ merajú aj napäťové stavy priamo v horninovom masíve, vo vyrezaných kvádrových blokoch, vrtoch, fraktúrovaných zónach a do granitu vyrezaných valcovitých otvorov pre budúce kontajnery s odpadom a ich tesniaci obal. Testujú sa i dva možné spôsoby uloženia kontajnerov - prvý vo vertikálnych valcovitých dierach na dne horizontálne vyrazených štôlní klasického oblúkového profilu a druhý - uloženie kontajnerov valcového tvaru horizontálne, vždy dvoch vedľa seba v štôlni eliptického tvaru. V obidvoch prípadoch bude okolitý priestor bez zvyšku vyplnený rozličným tesniacim materiálom. V rámci experimentu sa simuluje aj tlakové zaťaženie kontajneru a jeho obalu nadložným horninovým blokom. Do druhej skupiny experimentov patrí sledovanie difúzie, zloženia a transportu roztokov, plynov, rádionuklidov, mikroorganizmov a tepla v horninovom masíve v rozličných podmienkach jeho porušenia. In situ sa testujú rovnaké charakteristiky materiálov tesniacich obalov kontajnerov.

Po prehliadke nadzemných a podzemných testovacích zariadení exkurzia pokračovala do Whiteshellských laboratórií (asi 40 km na JZ od URL) strediska nukleárneho výskumu AECL (Atomic Energy of Canada Limited), ktoré sa tiež orientuje na hlbinné úložiská. Výskumné úlohy tu rieši rad laboratórií. V nich sa bolo možno zoznámiť s metodikou práce, predbežnými výsledkami experimentov a meraní. Je tam napr. laboratórium na meranie rozmerov a migrácie suspendovaných látok a koloidných roztokov, mikrobiologické laboratórium, ktoré sleduje výskyt a migráciu baktérií v puklinových zónach, laboratórium korózie materiálov, chemické laboratórium, skúmajúce vlastnosti kovov a cementu, laboratórium na výskum pevnosti a deformačných vlastností betónu a hornín obaľujúcich kontajnery s rádioaktívnym materiálom pri rozličnom tlaku a teplote, laboratórium na výskum koeficienta priepustnosti vody a plynu na suchých vzorkách rôznych materiálov a buferu (bentonitu) obaľujúceho bezprostredne kontajnery s kontaminovaným materiálom.

Konferencia bola prvým významným fórom, na ktorom malo Slovensko možnosť zoznámiť sa s aktuálnym stavom riešenia otázok ukladania rádioaktívneho odpadu do hlbinných úložísk v rozličných geologických formáciách a zároveň poskytla možnosť predstaviť doterajšie výsledky výskumu u nás.

M. Kováčik, J. Madarás a J. Hók

Vyjadrenie k príspevku P. Kušníra Termíny typu rádiolária v odborných textoch

(Mineralia Slovaca 3/28, 1996)

Autor sa vo svojom príspevku zaoberá spisovnými tvarmi slov, ktoré sú odvodené od latinských názvov. Píše: „Z faktu, že si slová z iných jazykov preberajúci jazyk, a tým je v našom prípade spisovná slovenčina, aktívne prispôsobuje, jednoznačne vychodí, že sú spisovné iba **zdomácnené** (zdôraznené pri citácii) podoby typu **rádiolárií, bryozoá, bivalviá, zoáriá, evertebráta, brachiopóda** a pod. V slovenčine sú stredného rodu a majú plurálovú formu podľa slovenského skloňovacieho vzoru **mesto** (nominatív plurálu **mestá**).

Ďalej autor píše: „Preto ani nemôže byť singulárová podoba od tvaru **rádiolárií** jedna **rádiolária**... To by potom musel byť nominatív plurálu v podobe **rádiolárie.**"

Áno, skutočne by to tak malo byť. Táto forma je zaužívaná už polstoročie v desiatkach odborných časopisov. Tak isto ako **brachiopód, brachiopódy**.

Autor však singulárovú podobu od plurálu **rádiolárií** neuvádza. Vari v podobe: jedno **rádiolário** alebo - nedajbože- **rádiolárium**?

Na kodifikáciu autorom uvádzaných tvarov určite nebol prizvaný nikto z paleontologickej obce a pritom paleontologická komunita na Slovensku je veľmi početná. Sú to odborníci na katedre geológie a paleontológie PrFUK, Slovenskej akadémii vied, ako aj v Slovenskom národnom múzeu. Na Slovensku jestvuje Paleontologická komisia pre obhajoby doktorských prác, Paleontologická sekcia Slovenskej geologickej spoločnosti a i. Všetky tieto pracoviská mohli poskytnúť informácie o zaužívaných tvaroch týchto odborných termínov. Biológovia v tejto oblasti v žiadnom prípade nemôžu suplovať.

Argument, že všetky skupiny, ktoré sa končia v latinčine na -a, by mali mať stredný rod, však vyvracajú samotné náučné slovníky.

Tak v Slovníku cudzích slov (M. Ivanová-Šalingová a Z. Maníková, 1990) je síce termín: **rádiolária - s. mn. č.** (stredný rod v množnom čísle), ale zároveň sa tu nachádza termín foraminifery - **ž. mn. č.**, ktorý je odvodený od latinského názvu **Foraminifera**. Tak isto od latinského názvu **Nematoda** je odvodený v slovníku uvedený termín: **nemató da - ž**. Podobne od latinského názvu **Crinoidea** je v tomto slovníku slovenský tvar: **krinoid - m**.

Táto nejednotnosť vyjadruje logické pravidlo, že pri kodifikácii sa berie zreteľ na zaužívanú podobu v odbornej literatúre. Ak sa samozrejme neprihliada na tento aspekt, dochádza k tvorbe násilných, umelých tvarov typu: jedno **brachiopódo**, resp. **brachipódium**, jedno **rádiolário**, resp. **rádiolárium**, ktoré odborníkom kolú oči.

Nechávame na uváženie jazykovým odborníkom, ako sa s týmto problémom vyrovnať. Zatiaľ však budeme aj naďalej nachádzať vo výbruse jednu **rádioláriu** a naším predmetom záujmu budú **rádiolárie** tak, ako je to po desaťročia zaužívané v slovenskej a českej odbornej literatúre.

L. Ožvoldová

Odbornosť, terminológia a profesionálny slang

Vyjadrenie L. Ožvoldovej (ďalej **Vyjadrenie**...) k mojej terminologickej poznámke **Termíny typu rádiolária v odborných textoch** (Geovestník, príl. Mineralia Slovaca, 28, 1996, č. 3, s. 12) vítam, lebo kým pripomienok k redakčným zásahom do jazyka vedeckých štúdií a odborných článkov býva dosť (niekedy aj opodstatnených), málokto z kritizujúcich či aspoň brániacich sa trvá na ich zverejnení. Ako príklad uvádzam, že som ešte 15. mája 1995 pripravil 6-stránkovú odpoveď na list sebavedomého pracovníka geologického vedeckého ústavu, v ktorom na malej ploche prezradil nepredstaviteľnú biedu svojej všeobecnej jazykovej prípravy.

L. Ožvoldová sa rozhodla - a má na to plné právo - svoje náhľady publikovať. Jej **Vyjadrenie**... je naozaj výrečné. **Vyjadrenie**... vítam aj preto, že donaha odhaľuje - a netýka sa to iba vedy, ktorú si tu všímame, akými dverami sa vstupuje do vedy a ako to v nej všelijako funguje.

Už s titulkom **Vyjadrenie**... nie je všetko v poriadku, pretože sa v ňom hovorí o vyjadrení k príspevku P.Kušníra..., no reaguje sa iba na jazykovú stránku (osihoteného) termínu **rádiolária** a (osirelého) termínu **brachiopóda** a potom je v ňom niekoľko vyhlásení - všetky o jazykovej stránke termínov, v ktorých L. Ožvoldová obhajuje odborníkov proti všetkým ostatným.

To, na čo z môjho príspevku L. Ožvoldová nereagovala, je vlastne dôležitejšie a výrečnejšie ako to, čoho sa v ňom dotýka. Tak napr. tam nie je ani slovo o tom, prečo sa v odborných textoch takmer vôbec neobjavujú termíny typu **hlavonožce** (*Cephalopoda*), **ramenonožce** (*Brachiopoda*), **machovky** (*Bryozoa*) atď., ani o tom, že nemožno z jazykovej stránky brať vážne ani uznávaného paleontológa, ak píše *na fototabuly* ap.

L. Ožvoldová tvrdí, že už polstoročie je zaužívaná podoba (tá) *rádiolária* a plurálová (tie) *rádiolárie*, teda že ide o substantívum ženského rodu, ako aj (ten) *brachiopód* a (tie) *brachiopódy*, čo je zas mužský rod. Pri termíne **rádiolária** opätovne ironizuje predpokladanú podobu **rádiolárium** (i *rádiolário*), ktorú som ja nikde nepoužil, ba ani som sa s ňou nestretol (čo neznačí, že ju vzhľadom na systém odmietam; o tom ešte bude reč) a takmer na konci **Vyjadrenia**... sa ešte raz odvoláva na odborníkov a píše, že im podoby na -ium "kolú oči".

Armádu "neodborníkov" z pohľadu autorky **Vyjadrenia**... môžem L. Ožvoldovej pomôcť zvýšiť, pretože ak nazrie do 5. dielu **Encyklopédie Slovenska** (Bratislava, VEDA, VSAV 1981), nájde tam na s. 21 heslo **rádiolária**. Nemalo by sa v takýchto súvislostiach vystupovať skromnejšie a so slovom odbornosť a odborníci manipulovať rozvážnejšie?

Mimochodom, proti polstoročiu, na ktoré sa L. Ožvoldová odvoláva, môžem postaviť 20 rokov skúseností s vedeckými (pravdaže, nie iba paleontologickými) textami, ale tým neargumentujem, no na druhej strane ešte v tejto poznámke využijem tri rukopisné štúdie z paleontológie z niekoľkých posledných mesiacov (dve už boli zverejnené) a vyvrátim nimi tvrdenie L. Ožvoldovej o jednotnom používaní paleontologických termínov (a tu už nemám na mysli len tie dva).

L. Ožvoldová alebo nepozná, alebo ignoruje jednu zo základných požiadaviek na terminológiu - požiadavku systémovosti. Ide pri nej o to, že terminológia nie je náhodná hromada slov, ale systém, a to aj pokiaľ ide o formu (o systémovosti v terminológii sa možno dočítať napr. v publikácii **I. Masára Príručka slovenskej terminológie**. Bratislava, VEDA, VSAV 1991, s. 41-43). Práve pre kritérium systémovosti nie je nijaký dôvod na vylúčenie termínu **rádiolária** z radu rovnako jazykovo štruktúrovaných a rovnakými gramatickými vlastnosťami disponujúcich termínov, ako sú **bazáliá, bivalviá, avikulária, lobopódiá**...(mimochodom, ako chce L. Ožvoldová prerobiť **bryozoá**?). Môžem pripomenúť aj rad termínov na -ium, napr. **opézium, kranícium, zoárium, bruárium**... Ak L. Ožvoldová namieta, že sú z inej roviny, má pravdu, ale dočká sa (v tejto poznámke) aj podoby **avikulárium** (nom. pl. **avikuláriá**)...

L. Ožvoldová azda bude namietať, že má byť plurálový tvar aj *bivalvie*, *bazálie* atď. Lenže na takúto zmenu gramatického rodu

nie je nijaký dôvod, pretože skloňovací typ **mesto**, podľa ktorého sa termíny typu **rádiolária** skloňujú, je silne podopretý stovkami slov takéhoto typu, a to aj bežných. Veď v spisovnej slovenčine nemeníme napr. **gymnázium** na (tá) *gymnázia*, **laboratórium** na (tá) *laboratória*... Autorka asi má pravdu, že odborníci v úzkom kruhu medzi sebou na pracovisku hovoria tak ako ona. Lenže nejde náhodou o profesionálny slang? Pripomíname (a nemáme to z vlastnej hlavy) už takmer axiómu, že sa terminológia nebuduje zdola a že je to jediná časť lexiky istého jazyka, ktorú tvoria odborníci vedome a zhora. Preto som v príspevku, do ktorého búši L. Ožvoldová, napísal, že ktosi ignoruje alebo nepozná terminológiu vlastného vedného odboru. Ani teraz neprekračujem svoju kompetenciu a do tej časti termínov, ktorá je vecou paleontológov, sa vonkoncom nemiešam a na čo neviem odpovedať, neodpovedám. Ale ak chce L. Ožvoldová čakať, že terminológiu vednej oblasti, v ktorej ona profesionálne pôsobí, urobia jazykovedci (v závere také voľačo požaduje), potom jej odkazujem, že sa toho nedočká. Jazykovedci majú v terminologických komisiách iba úlohu strážiť, aby bola forma termínov v súlade so zákonitosťami príslušného jazyka. Mrzí ma, že musím veľmi názorne vysvetľovať, že ak je pre tesára v dielni istá vec *colštok* alebo *cólštok*, pre murára *špachtľa*, vodára či zámočníka *hasák*, laika *glycerín* atď., atď., tak do vedeckej štúdie alebo odborného článku patrí iba **skladací meter**, **stierka**, **rúrkové kliešte**, **glycerol**... Ba aj z radu spisovných slov, ako je **paradajka**, **rajčina**, **rajčiak** (uznávam, je to už bradatý príklad), do odborného textu patrí iba **rajčiak**, lebo to je termín, ten si vybrali odborníci.

Neviem, koho má L. Ožvoldová na pamäti, keď tvrdí, že na kodifikáciu autorom uvádzaných tvarov určite nebol prizvaný nik z paleontologickej obce. Ak tým myslela mňa, odpovedám, že kodifikovať termíny nemám právo. Ak takto zaútočila - a to pokladám za takmer isté - na monografiu J. Švagrovského, ktorú som uviedol ako príklad výbornej jazykovej (a špeciálne terminologickej - to dodávam teraz) úrovne a ktorú L. Ožvaldová ani len nespomenula, potom odkazujem, že by sa na ňu mala a paleontológovia vôbec - aj pokiaľ ide o terminológiu - pozerať s obdivom, ba priam závisťou. Aj keď veľmi nerád, predsa len L. Ožvoldovej odporúčam, aby sa v tejto monografii pozrela na s. 4, či za textom knižky stoja alebo nestoja odborníci, a to aj pokiaľ ide o terminológiu.

Autorka potom vymenúva pracoviská, kde by sa - podľa nej - bolo treba obracať v terminologických otázkach o radu. Nie je dôležité, že na niektoré zabudla (rukopisom jednej štúdie budem ešte argumentovať, lenže jej autori sú z iného pracoviska), ale to, že neuvádza ani jednu jedinú oficiálnu terminológiu, ktorú by bola pripravila a vydala príslušná terminologická komisia a ktorá by bola prešla všetkým, čo sa pri takejto dôležitej veci žiada, ba ani jednu jedinú monografiu s podobnými vlastnosťami.

Na základe skúseností a faktov zodpovedne a iba za seba vyhlasujem, že sa na jazyk odborníkov (nič okrem jazykovej stránky L. Ožvoldová vo **Vyjadrení...** nesleduje) spoľahnúť nemožno. Dokážeme to príkladmi zo spomenutých rukopisov. Jeden je od paleontológa z pracoviska, na ktoré autorka nezabudla. Meno autora by sme, pravdaže, prezradili iba s jeho súhlasom. Ten v prvej štúdii používa termín *opesium* namiesto **opézium**, namiesto **cysta** píše snobsky *cyst*, namiesto **kryptocysta** *kryptocyst*, ale v druhej už tak, ako sa má, teda **opézium**, **cysta**... Lenže ani v druhej štúdii sa nespráva podľa jazykových zákonitostí (a tie nemôže zmeniť ani najväčší paleontológ, ani lingvista, pretože objektívne v jazyku sú), a tak píše plurálové podoby síce v strednom rode, ale s vonkoncom neprijateľným krátkym a na konci, teda *zoária* (22-krát), *zooécia* (23-krát), *avikulária* (8-krát) atď. (podrobné výpisky aj s vyčíslením môžem poskytnúť). Ak takéto neprípustné tvary autor tvrdohlavo pri korektúre „neopravil", mali by byť publikované v korektnej podobe. Na druhej strane ten istý autor pracuje s termínmi na -ium (napr. **onychocelárium**, **avikulárium**, **vibrakuloécium** ap.). Jemu oči nekolú? Má azda odborný časopis rešpektovať jazykovo neprípustné tvary iba preto, že vedec z istej oblasti nezvládol skloňovanie vzoru **mesto**, resp. že nepochopil, že v slovách typu **zooéciá** nie je ia dvojhláskou, ale dvojslabičným spojením, a preto tam musí byť iá?

Autorka má smolu, lebo medzi paleontológmi - ako napokon v každej vednej oblasti - sú aj takí odborníci, ktorí vedia, že sa patrí rešpektovať terminológiu, ba ju aj dosť dobre poznajú. A tak uvádzame z rukopisu štúdie autorov z pracoviska, ktoré L. Ožvoldová pri výpočte odborných paleontologických centier obišla, príklady potvrdzujúce, že takí odborníci žijú a že nijaká 50-ročná jednota v používaní paleontologických termínov nie je a nebola, ba že jej niet ani v rámci tej istej štúdie. V štúdii, ktorá vyjde v istom odbornom časopise v tomto roku, autor a autorka používajú termín **bivalviá** a sg. **bivalvium**, **gastropóda**, nie *gastropódy*, gen. od **gastropód** (prečo by potom mal byť ako výnimka *brachiopód* a *brachiopódy*?), a to často. Pravda, v jednom prípade použili nesprávny tvar *gastropódov*, čo predpokladá nom. sg. (ten) *gastropód*. Dá sa predpokladať, ako sa tam dostal. Ja to volám (neterminologicky) prelievanie chýb z textu do textu. Navyše v jednej tabuľke majú autori niekoľkokrát správnu podobu **bivalviá** a **gastropóda**, ale v tab. 10 sú už neprípustné podoby *bivalvie* (ako pseudoodborné *rádiolárie*) a *gastropódy* (tak ako pseudoodborné *brachiopódy*). Nesprávne tvary zrejme nepochádzajú od toho, kto písal štúdiu, alebo ich poskytli vedci v profesionálnom slangu, o ktorom si niekto môže myslieť, že je to terminológia. Možno potom rešpektovať odborníkov, o ktorých sa káže autorka oprieť?

V osobitnom krátkom odseku L. Ožvoldová píše: „Argument, že všetky skupiny, ktoré sa končia v latinčine na -a, by mali mať stredný rod, však vyvracajú samotné náučné slovníky." Túto konštatáciu si L. Ožvoldová jednoducho vymyslela (odkedy sú slovníky cudzích slov náučné?), lebo nikto nič také netvrdí. Navyše sa vie, že v latinčine je skloňovací vzor **femina**, a to ženského rodu. Pravda je, že v rukopise L. Ožvoldovej vyzerá tento citát trocha inakšie, ale musel sa pri redakčnej úprave doplniť o slovko sa (ide tam o sloveso **končiť sa**, nie končiť) a o dve čiarky. Z redakčnej dielne pochádza aj sloveso **vyrovnať sa** (posledný odsek), pretože *vysporiadať sa* do kultúrneho slovníka spisovnej slovenčiny nepatrí. Aj to je signál, že citovaný odsek nemôže byť z nášho príspevku (to L. Ožvoldová ani netvrdí), ale ani z nijakej solídnej publikácie. A keďže vytlačené príspevky sú tu na večné časy, nepatrí sa vrhať na súčasnosť a jej jazykovú kultúru nedobré svetlo.

V závere si L. Ožvoldová opäť berie demonštratívne na pomoc slovenskú aj českú (tam sa neradno miešať, ale aj tak mám jeden argument proti L. Ožvoldovej v zálohe) odbornú literatúru a v mene odborníkov vehementne vyhlasuje, že aj naďalej budú vo výbruse hľadať jednu *rádioláriu* a predmetom ich záujmu budú *rádiolárie*. Dokázali sme, že nijaká jednota nie je a že by bolo dobre, keby odborníci rešpektovali všeobecné i špecifické požiadavky na terminológiu a zákonitosti príslušného jazyka. Písať možno všelijakým jazykom, možno používať aj profesionálny slang, ale iba vtedy, ak ide o čítanie pre vlastné potešenie.

P. Kušnír

Inštrukcie pre autorov

Všeobecne

1. Rukopis v dvoch exemplároch a originál obrázkov s jedným odtlačkom musia byť vyhotovené podľa inštrukcií pre autorov časopisu Mineralia Slovaca. V opačnom prípade redakcia článok vráti autorovi pred jeho zaslaním recenzentovi.
2. Ak je možnosť, pošlite text článku na diskete 3,5", spracovaný v editore T602 (WinText602, Ami Pro, MS Word, WordPerfect; PC) alebo MS Word, QuarkXPress (Mac) v norme Kamenických alebo Latin2. S disketou zašlite aj jeden výtlačok textu na papieri.
3. Rozsah článku je najviac 20 rukopisných strán včítane literatúry, obrázkov a vysvetliviek. Uverejnenie rozsiahlejších článkov musí schváliť redakčná rada a ich zaradenie do tlače bude zdĺhavejšie.
4. Články sa uverejňujú v slovenčine, češtine, angličtine, resp. ruštine. Abstrakt a skrátené znenie článku (resumé) je obyčajne anglické (ak je článok v angličtine, potom resumé je v slovenčine).
5. Súčasne s článkom treba redakcii zaslať autorské vyhlásenie. Obsahuje meno autora (autorov), akademický titul, rodné číslo, trvalé bydlisko.

Text

1. Úprava textu včítane zoznamu literatúry prispôsobte súčasnej úprave článkov v časopise.
2. Text sa má písať s dvojitou linkovou medzerou (riadkovač 2), na strane má byť 30 riadkov, šírka riadku je asi 60 znakov.
3. Abstrakt aj s nadpisom článku sa píše na samostatný list. Obsahuje hlavné výsledky práce (neopakovať to, čo je už vyjadrené nadpisom), nemá obsahovať citácie a jeho rozsah nemá byť väčší ako 200 slov. (Abstraktu treba venovať náležitú pozornosť, lebo slúži na zostavovanie anotácií.)
4. Text má obsahovať úvod, charakteristiku (stav) skúmaného problému, resp. metodiku práce, zistené údaje, diskusiu a záver.
5. Zreteľne treba odlíšiť východiskové údaje od interpretácií.
6. Neopakovať údaje z tabuliek a obrázkov, iba ich komentovať a odvolať sa na príslušnú tabuľku, resp. obrázok.
7. Text treba členiť nadpismi. Hlavné nadpisy písať do stredu, vedľajšie na ľavý okraj strany. Voliť najviac tri druhy hierarchických nadpisov. Ich dôležitosť autor vyznačí ceruzkou na ľavom okraji strany: 1 - hierarchicky najvyšší, 2 - nižší, 3 - najnižší nadpis.
8. V texte sa uprednostňuje citácia v zátvorke, napr. (Dubčák, 1987; Hrubý et al., 1988) pred formou ... podľa Dubčáka (1987). Ani v jednom prípade sa neuvádzajú krstné mená.
9. Umiestnenie obrázkov a tabuliek sa označí ceruzkou na ľavom okraji rukopisu, resp. stĺpcového obťahu.
10. Grécke písmená použité v texte treba identifikovať na ľavom okraji slovom (napr. sigma).
11. Pri písaní starostlivo odlišujte pomlčkou od spojovníka.
12. Symboly, matematické značky, názvy skamenelín, slová a pod., ktoré treba vysádzať kurzívou, autor v rukopise podčiarkne vlnovkou.
13. K článku je treba pripojiť kľúčové slová.
14. Abstrakt, resumé, vysvetlivky k obrázkom a názvy tabuliek predloží autor redakcii aj v angličtine.

Ilustrácie

1. Musia byť vysokej kvality. Majú dokumentovať a objasňovať text. Originál (pred zmenšením) môže mať rozmer najviac 340 x 210 mm. Maximálny rozmer ilustrácie vytlačený v časopise je 170 x 230 mm. Skladacie ilustrácie treba úplne vylúčiť.
   V prípade, že ide o počítačovo vytvorené ilustrácie, prosíme o ich zaslanie na diskete 3,5" vo formáte CorelDraw (PC), Adobe Illustrator (PC, Mac) alebo Aldus FreeHand (Mac).
2. Ilustrácie pripravovať s vedomím, že sa budú zmenšovať (zvyčajne o 50 %) na šírku stĺpca (81 mm) alebo strany (170 mm). Podľa toho pripravovať ich veľkosť a formu, resp. ich zoskupenie.
3. Voliť takú veľkosť písma a čísel, aby po zmenšení najmenšie písmená boli 1,2 mm. Úmerne zmenšeniu voliť aj hrúbku čiar.
4. Obrázky popisovať šablónou, nie voľnou rukou.
5. Všetky ilustrácie včítane fotografií musia obsahovať grafickú (metrickú) mierku.
6. Zoskupené obrázky, napr.: fotografie, diagramy, musia byť pripravené (nalepené) ako jeden obrázok a jeho časti treba označiť písmenami (a, b, c atď.). Takto zoskupené obrázky sa citujú ako jeden obrázok. Zoskupené fotografie treba starostlivo upraviť a nalepiť na biely kriedový papier.
7. Fotografie musia byť ostré, čiernobiele, kontrastné a vyhotovené na lesklom papieri. Je vhodné, aby sa zmenšovali minimálne o 50 %.
8. Na všetkých obrázkoch sa na okraji (na fotografiách na zadnej strane) ceruzkou uvedie číslo obrázku a meno autora. Na fotografiách sa šípkou doplní aj orientácia obrázku.
9. Na mapách a profiloch voliť jednotné vysvetlivky, ktoré sa uvedú pri prvom obrázku.
10. Názvy obrázkov a vysvetlivky sa píšu strojom na osobitný list.
11. Všetky ilustrácie sa musia citovať v texte.
12. Ilustrácie sa zasielajú redakcii už imprimované, teda pri korektúre ich už nemožno opravovať a dopĺňať.
13. Farebné ilustrácie sú vítané, ale náklady na ich tlač hradí autor.

Tabuľky

1. Tabuľky sa píšu na osobitný list. Rozsah a vnútornú úpravu tabuliek zvoľte tak, aby sa tabuľka umiestnila do stĺpca alebo na šírku strany. Rozsiahlejšie tabuľky sa neprijímajú.
2. Údaje zoraďujte do tabuľky iba vtedy, ak sa nedajú uviesť v texte.
3. Nadpis tabuľky a prípadný sprievodný text sa píše strojom na osobitný list (úpravu nadpisov pozri v časopise).
4. Vertikálne čiary v tabuľkách nepoužívať.
5. Tabuľky sa číslujú priebežne a uverejňujú sa v číselnom poradí.

Literatúra

1. V zozname literatúry sa v abecednom poriadku uvádza iba literatúra citovaná v danom článku. Citácia označená „v tlači" sa môže uviesť v zozname, len ak je z citovaného článku aspoň stĺpcová korektúra. Citácie s doplnkom „v prípade", „zadané do tlače" sú neplnohodnotné a nemajú sa používať ani v texte. Citácia „osobná informácia" sa cituje iba v texte (Zajac, os. informácia, 1988).
2. Používať nasledujúci spôsob uvádzania literatúry:
   Kniha
   Gazda, L. & Čech, M., 1988: Paleozoikum medzevského príkrovu. Alfa Bratislava, 155.
   Časopis
   Vrba, P., 1989: Strižné zóny v komplexoch metapelitov. Mineralia Slov., 21, 135 - 142.
   Zborník
   Návesný, D., 1987: Vysokodraselné ryolity. In: Romanov, V. (red.): Stratiformné ložiská gemerika. Špec. publ. Slov. geol. spol., Košice, 203 - 215.
   Manuskript
   Radvanský, F., Slivka, B., Viktor, J. & Srnka, T., 1985: Žilné ložiská jedľoveckého príkrovu gemerika. Záverečná správa z úlohy SGR-geofyzika. Manuskript - archív GP Spišská Nová Ves, 28.
3. Pri článku viac ako dvoch autorov sa v texte cituje iba prvý autor s dodatkom et al., ale v zozname literatúry sa uvádzajú všetci.
4. Ak sa v článku (knihe) cituje názov, údaje a pod. iného autora, ktorý nie je spoluautorom publikácie, potom sa v texte cituje vo forme (Gerda in Kubka, 1975), ale v zozname literatúry sa uvádza iba Kubka, J., 1975.