49/1/2017
ISSN 1338-3523
ISSN 0369-2086

Mineralia Slovaca

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Mineralia Slovaca

Časopis pre regionálnu a environmentálnu geológiu
a aktivity Slovenskej geologickej spoločnosti a geologických asociácií

PREDSEDA VYDAVATEĽSKEJ RADY – CHAIRMAN OF EDITORIAL BOARD

BRANISLAV ŽEC
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

VEDECKÝ REDAKTOR – SCIENTIFIC EDITOR

ZOLTÁN NÉMETH
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Regionálne centrum Košice
Jesenského 8, 040 01 Košice
zoltan.nemeth@geology.sk

REDAKČNÁ RADA – EDITORIAL BOARD

Igor Broska, Ústav vied o Zemi SAV Bratislava
Klement Fordinál, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Vlasta Jánová, Ministerstvo životného prostredia SR Bratislava
Martin Kováčik, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Peter Malík, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Jozef Michalík, Ústav vied o Zemi SAV Bratislava
Ľubomír Petro, Štátny geologický ústav D. Štúra Košice
Dušan Plašienka, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Marián Putiš, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Igor Slaninka, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Ján Soták, Ústav vied o Zemi Banská Bystrica
Ladislav Šimon, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Pavel Uher, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava

REDAKCIA – EDITORIAL STAFF

Vedúci oddelenia vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie – Head of the Department of ŠGÚDŠ Publishers and Promotion

LADISLAV MARTINSKÝ
ladislav.martinsky@geology.sk

Jazykoví redaktori – Lingual editors

Janka Hrtusová – Zoltán Németh
janka.hrtusova@geology.sk

Grafická úprava a technické spracovanie – DTP processing

Slávka Žideková
slavka.zidekova@geology.sk

Mineralia Slovaca (Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086), EV 3534/09, vychádza dvakrát ročne. Vydavateľ a tlač: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, IČO 31 753 604. Dátum vydania čísla 49/1/2017: jún 2017.
Predplatné v roku 2017 vrátane DPH, poštovného a balného pre jednotlivcov 16,50 €, pre členov SGS a geologických asociácií 15,40 €, pre organizácie v SR 22,00 €. Cena jednotlivého čísla pri osobnom nákupe v predajniach ŠGÚDŠ v Bratislave a v Košiciach je 5,50 € vrátane DPH. Časopis možno objednať v redakcii a v knižnici regionálneho centra v Košiciach.
Adresa redakcie: Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice (Mineralia Slovaca), Jesenského 8, 040 01 Košice. Telefón: 055/625 00 43; fax: 055/625 00 44, e-mail: mineralia.slovaca@geology.sk, e-mail knižnica: secretary.ke@geology.sk

Mineralia Slovaca (Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086) is published twice a year by the State Geological Institute of Dionýz Štúr Bratislava, Slovak Republic. The date of issuing of the number 49/1/2017: June 2017.
Subscription for the whole 2017 calendar year (two numbers of the journal): 33.00 € (Europe), 45.00 € (besides Europe), including VAT, postage and packing cost. Claims for nonreceipt of any issue will be filled gratis.
Order send to address of the Editorial office: Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice (Library), Jesenského 8, SK-040 01 Košice, Slovak Republic. Phone: +421/55/625 00 43; fax: +421/55/625 00 44, e-mail: mineralia.slovaca@geology.sk, library: secretary.ke@geology.sk

© Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

www.geology.sk/mineralia

Obsah – Content Mineralia Slovaca 49 (2017) • 1

PÔVODNÉ ČLÁNKY – ORIGINAL PAPERS

Radvanec, M., Németh, Z., Kráľ, J. & Pramuka, S.
Variscan dismembered metaophiolite suite fragments of Paleo-Tethys in Gemeric unit, Western Carpathians
Fragmenty variskej metaofiolitovej suity Paleotetýdy v gemeriku 1

Kováčik, M., Holický, I. & Madarás, J.
Výskyt a genéza fosfatických konkrécií v spodnotriasových kremencoch Malých Karpát
The occurrence and genesis of the phosphatic nodules in the Lower Triassic quartzites of the Malé Karpaty Mts. (Central Western Carpathians) 49

Ďurža, O. & Milička, J.
Magnetická susceptibilita a distribúcia potenciálne toxických prvkov v pôdach Záhorskej nížiny a na úpätí Malých Karpát
Magnetic susceptibility and potentially toxic elements distribution in soils of the Záhorská nížina Lowland and of the Malé Karpaty Mts. foothill, Slovakia 61

Bajtoš, P., Malík, P., Repková, R. & Máša, B.
Geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne v Slovenskom krase
Geochemical modelling of karst water chemical composition formation in the Krásnohorská jaskyňa cave, Slovak Karst Mts. (Western Carpathians) 73

Tuček, Ľ., Rapant, S., Čechovská, K. & Németh, Z.
Increasing of drinking water quality by adding carbonate rocks to low mineralized groundwater: Case study from the Krupina district, Slovakia
Zvýšenie kvality pitnej vody pridaním karbonátových hornín do nízko mineralizovanej podzemnej vody: návrh riešenia pre okres Krupina 95

OBÁLKA: Paleozoickú metaofiolitovú suitu v zóne severného gemerika reprezentuje rulovo-amfibolitový komplex (vrchný a dolný ľavý obrázok) spolu s ďalšími horninami – metagabrami a serpentinitmi – a ojedinelý výskyt plagiogranitu v prostredí amfibolitu (pravý dolný obrázok). Detaily o polyštadiálnej tektonometamorfóze a rekryštalizácii týchto hornín sa nachádzajú v článku autorov Radvanec et al. v tomto čísle časopisu. Fotografie: Z. Németh a M. Radvanec.

COVER: The Paleozoic metaophiolite suite in the North Gemeric zone, Western Carpathians, is represented by the gneiss-amphibolite complex (upper and left-situated pictures), together with other rocks – metagabbros, serpentinites, as well as the rare occurrence of the plagiogranite in the environment of amphibolites (right down picture). The details about the multi-stadial tectonometamorphic processes and recrystallization in these rocks are presented in the paper by Radvanec et al. in this issue of the journal. Photographs: Z. Németh and M. Radvanec.

Mineralia Slovaca, 49 (2017), 1 – 48
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Variscan dismembered metaophiolite suite fragments of Paleo-Tethys in Gemeric unit, Western Carpathians

MARTIN RADVANEC, ZOLTÁN NÉMETH, JÁN KRÁĽ and SILVESTER PRAMUKA

State Geological Institute of Dionýz Štúr, Mlynská dolina 1, SK-817 04 Bratislava, Slovakia

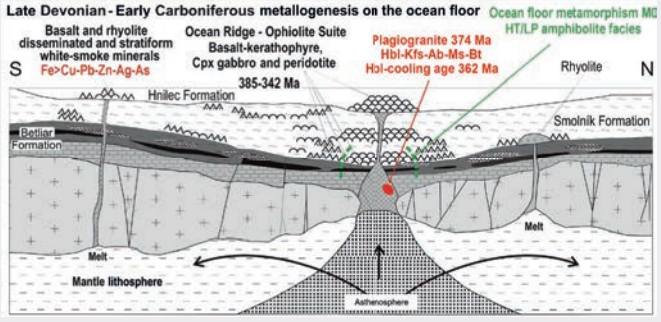
Abstract: The Variscan dismembered ophiolite suite is exhumed in the northern zone of Gemeric unit of the Western Carpathians (so-called North Gemeric zone). It consists of variegated lithology of former segment of Paleozoic mid-ocean ridge of Paleo-Tethys, occurring now in three traditional principal localities of the gneiss-amphibolite complex (GAC) in the Gemeric unit (Western Carpatians) - the Dobšiná, Rudňany and Klátov localities. Additional smaller occurrences at Jaklovce, Delava and Dobšiná (Cpx metagabbro) and the Strážny vrch hill (serpentinite) were recently also added to this suite.

The Paleozoic ophiolite suite in Gemeric unit is built of six polymetamorphosed principal rock types: (1) gneiss with garnet (Alm+Pl+Bt+Ms+Qtz+Act+Chl) and graphite (occurrences at Dobšiná and Rudňany), (2) plagiogranite (Kfs+Ab+Pl+Ms+Bt-Qtz+Zo+Cal; $^{87}Sr/^{86}Sr$=0.7033; age 374 Ma Rudňany), (3) gneiss with amphibole porphyroclasts (Cum-Hbl/Prg-Act) and graphite (Klátov), (4) amphibolite (Pl+Hbl+Tnt+Ap+Pmp+Ilm+Act+Ep+Chl; Klátov, Rudňany, Dobšiná); (5) serpentinite (Tlc+Tr+Chl+Act+Dol+Ctl+CrSpl+Hem; Klátov, Strážny vrch hill); (6) metagabbro (Di+Aug+CrSpl+Pl+Hbl/Prg-KPrg-Act+Ep+Qtz+Tnt+Chl+MnIlm+Tnt+Ap+Zrn+Png+Ab+Hyl, Jaklovce, Delava, Dobšiná).

The suite of above listed rocks underwent a multi-stadial tectono-metamorphic overprint. First - Late Devonian to Early Carboniferous low-pressure amphibolite facies metamorphism **M0** (deformation stage **VD0**) of ocean floor is documented by the hornblende cooling age 362 Ma. Later metamorphic recrystallization of the pumpellyite–actinolite facies is related to compressional Variscan orogenic stage **M1a** (**VD1a**) affecting the metaophiolite suite in Late Carboniferous (around 300 Ma). During Permian metamorphism **M1b** (**VD1b**), the tectonic blocks of metaophiolite suite underwent recrystallization in the epidote-amphibolite facies to amphibolite facies by the input of heat at medium pressure. This metamorphism on the hot line was accompanied with the origin od anatectic granite of S-type and corresponding volcanism on the surface. The youngest metamorphic overpring **M2** (**AD2**) in the greenschist facies is the result of Alpine orogenic processes.

Key words: Gneiss-amphibolite complex (GAC), serpentinite, metagabbro, tectono-metamorphic overprint, Variscan orogeny, Alpine orogeny, Gemeric unit, Western Carpathians

Graphical abstract



Highlights

- Paleozoic dismembered metaophiolite suite of Paleo-Tethys is present in Gemeric unit of the Western Carpathians
- Early Paleozoic protolith of metaophiolite suite undervent recrystallization and deformation due to multi-stadial metamorphic (**M0, M1a, M1b, M2**) and related tectonic overprints in Varican (**VD_0, VD_{1a}, VD_{1b}**) and in subsequent Alpine orogeny (**AD_2**).

Introduction

The belt of the Paleozoic (Variscan) metaophiolite suite, built dominantly of aphibolites, gneisses (metapelite-metasemipelite), Cpx metagabbros, as well as ultramafic rocks, crops out in several separated blocks spread in the northern zone of Gemeric unit (so-called North Gemeric zone) at the municipalities of *Dobšiná*, *Rudňany* to *Klátov* (Figs. 1-4). From the historical perspective, the amphibolite facies rocks of this belt were defined by Dianiška and Grecula (1979) as the gneiss-amphibolite complex (GAC). In the *Rudňany* ore field it was revealed underground in the depth of 300-1100 m (Fig. 3). The *Dobšiná* and *Klátov* blocks are present on the surface (Figs. 2 and 4). The *Dobšiná* body in its southern part contains besides amphibolite and metapelite also metagabbro of the rift zone with preserved magmatic diopside. The *Klátov* body is bearing at its southern margin also the serpentinite (Fig. 2). The blocks of the GAC are in tectonic contact with other complexes of the lower-grade Early Paleozoic metamorphic rocks (prevailingly metatholeiitic basalts a metapelites) and the Late Paleozoic sequences

of the Gemeric unit (Grecula, 1982; Grecula and Kucharič, 1985, 1989; Grecula et al, 2009). Because rocks with different metamorpic overprint occur in one group or one tectonic zone, Spišiak et al. (1985) re-named the *Klátov* gneiss-amphibolite complex to *Klátov* Group and there was distinguished also an individual *Klátov* nappe (Hovorka et al., 1984).

Recent knowledge about the gneiss-amphibolite complex in the North Gemeric zone

The metamorphic evolution of the GAC in the *Klátov* area (Fig. 2) was firstly characterized by Grecula and Dianiška (1977), as well as Dianiška and Grecula (1979), and later by Faryad (1986) and Radvanec (1992, 1994a, 1994b). In the *Rudňany* area the amphibolite-gneiss complex was described by Popreňák et al. (1973), Hovorka et al. (1979), Hovorka and Spišiak (1981), Spišiak and Hovorka (1985), Hovorka and Spišiak in Cambel and Jarkovský (1985), Hovorka et al. in Hurný (1982) and Pramuka (1985b, 1986). In the Dobšiná area (Fig. 4) these metamorphites were described by Rozložník (1965) and Pramuka (1985a). Individual minerals of metabasites of the Rakovec zone were petrologically characterized by Bajaník and Hovorka (1981).

The southern part of GAC in the *Rudňany* ore field (Fig. 3) was described by Mandáková et al. (1971) as an intrusive body, containing rocks of gabbro and diorite magma with differentiation of both types from ultrabasics through the gabbroic rocks up to granitoid rocks. It was Popreňák et al. (1973) firstly pointing out that the GAC represents metamorphic rocks with P-T conditions close to granitization. Subsequently Hovorka et al. (1979), Hovorka and Spišiak (1981), Spišiak and Hovorka (1985), Hovorka and Spišiak in Cambel et al. (1985), Hovorka et al. in Hurný (1982), Pramuka (1985b, 1986), as well as Radvanec (1992, 1994a, b) described the GAC in details and determined P-T conditions of its metamorphism. According to petrographic study of above stated authors the gneisses and paragneisses of GAC in localities Klátov, Rudňany and Dobšiná can be divided to four types: biotite-plagioclase-, garnet-biotite-plagioclase-, amphibole-biotite-plagioclase- and garnet-amphibole-biotite-plagioclase-gneisses and paragneisses. The dominant part of the GAC is formed of amphibolite, garnet amphibolite, clinozoisite amphibolite, and locally ophtalmitic (eyed) amphibolite. The protolith of this complex was represented by metamorphosed ocean floor tholeiites (basalt and its pyroclastics), as well as metasediments (greywackes and schists), which in Rudňany area underwent the thermal overprint of 510-620 °C. The metamorphic process was considered to be chemically conservative at medium pressure conditions (e.g. Pramuka, 1985b).

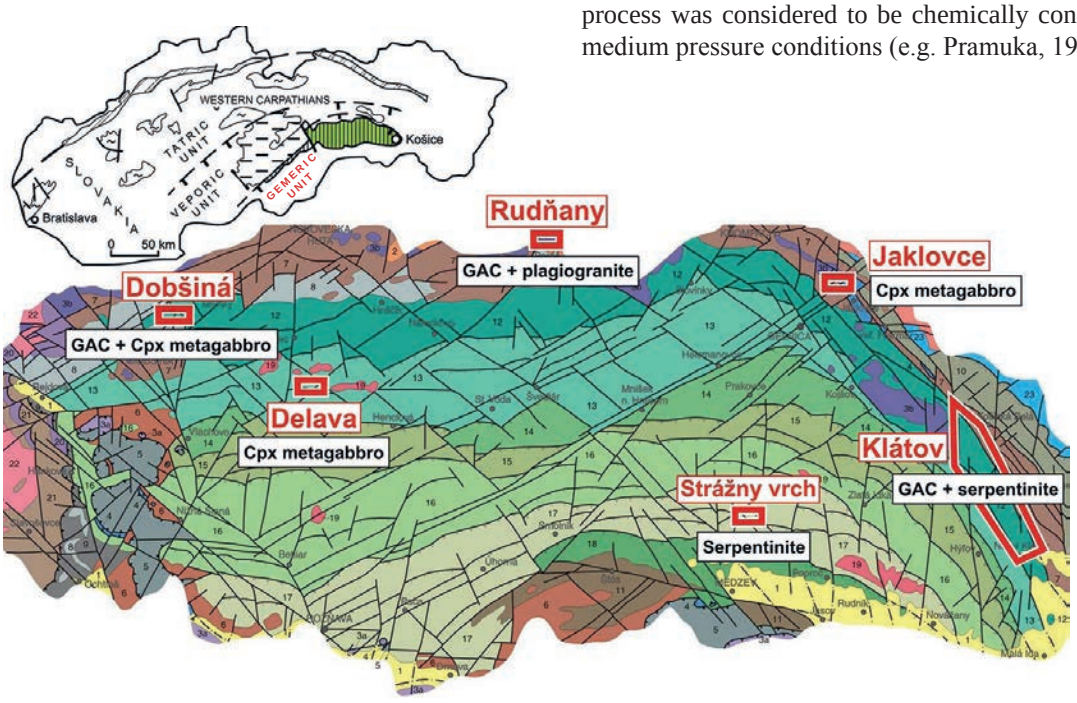


Fig. 1. Location of occurences of Paleozoic dismembered metaophiolite suite in Gemeric unit. 1, 2 - Quaternary, Neogene and Paleogene sediments, 3 - Mesozoic sequences of Silicic unit, 4, 5 - Meliatic unit, 8-19 - Gemeric unit: 6-7 - Permian, 8-10 - Carboniferous, 11 - Carboniferous-Upper Devonian, 12 - zone of ocean floor sediments (Rakovec geosuture; protolith - Lower Paleozoic to Lower Carboniferous), including the occurrences of dismembered ophiolite suite, 13-18 - Lower Paleozoic sediments and volcanic products of the Paleo-Tethys southern marginal zone divided according to increased representation of acid volcanic products in volcano-sedimentary sequences towards the south and basic volcanic products towards the north, 19 - granite (Permian), 20-22 - Veporic unit: 20-21 - Triassic and Upper Paleozoic cover, 22 - crystalline basement. The basemap, depicting Gemeric unit, is taken from Grecula et al. (2009).

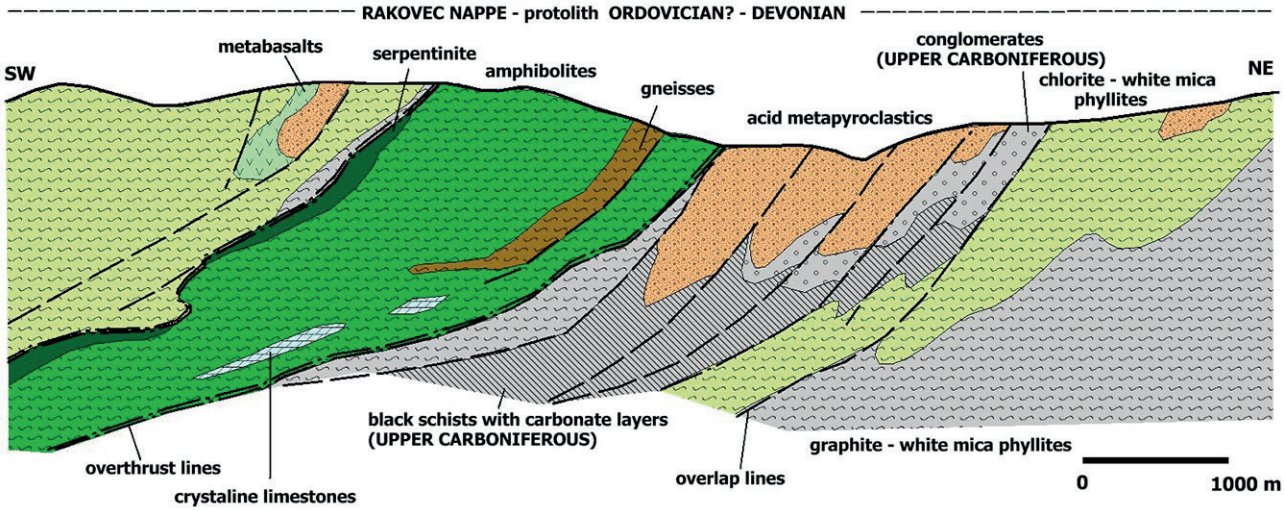


Fig. 2. Cross-section through the metaophiolite suite (gneiss-amphibolite complex) in the *Klátov* area. Modified after Grecula and Dianiška (1977) and Dianiška and Grecula (1979).

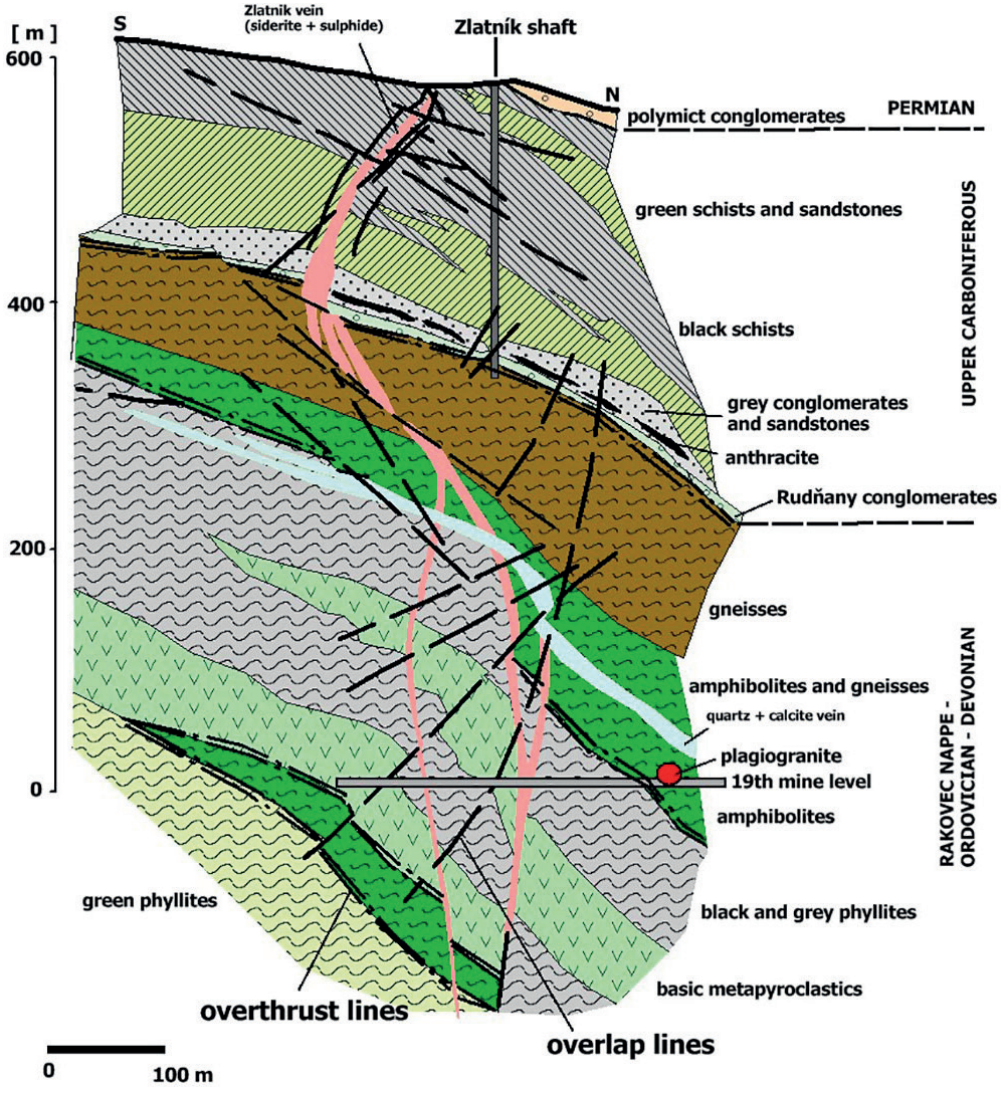


Fig. 3. Cross-section through the metaophiolite suite (gneiss-amphibole complex) in the *Rudňany* area. Adapted after Hudáček et al. in Grecula et al. (1995). Red point represents the position of plagiogranite.

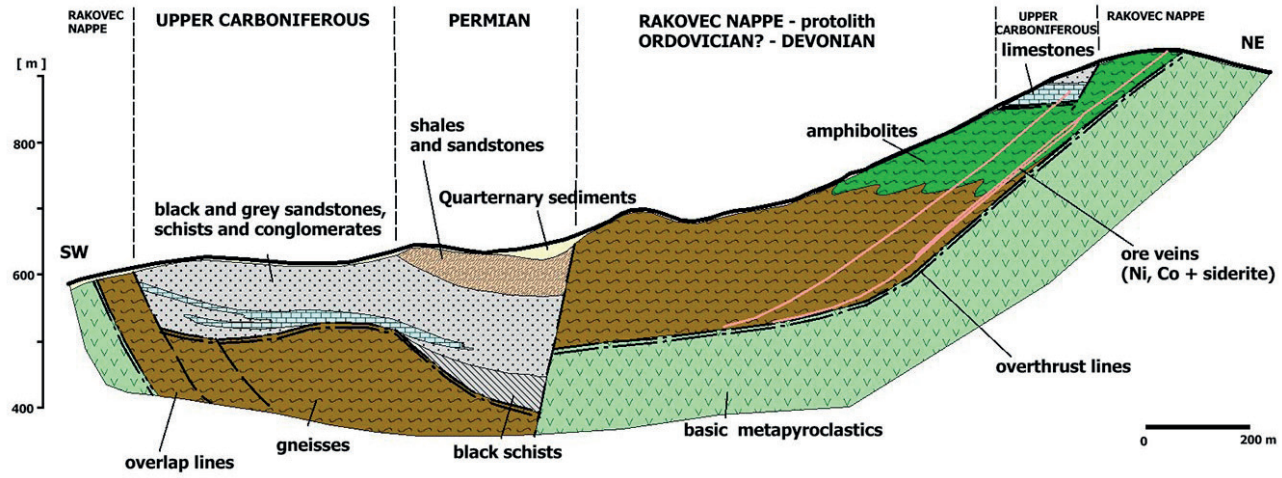


Fig. 4. Cross-section through the metaophiolite suite (gneiss-amphibole complex) in the *Dobšiná* area. Modified according to Grecula et al. (1995).

Above stated studies prevailingly aimed to determine the P-T conditions of metamorphism of the Early Paleozoic metabasites, their pyroclastics and sediments, alternating in one lithostratigraphic unit. Thermal overprint of rocks of GAC in the *Rudňany* reached 500-620 °C (Hovorka et al. in Hurný, 1982; Hovorka and Spišiak in Cambel, 1985), similarly as in the Dobšiná area (Pramuka, 1985a). The *Klátov* paragnesses were metamorphosed at 580-620 °C (Faryad, 1986), resp. 400-650 °C (Radvanec, 1992, 1994a, 1994b).

Concerning metamorphic overprint, it was generally assumed that the GAC had originated at medium-pressure metamorphism (Hovorka in Hurný, 1982). The low-pressure metamorphism of this complexu in the *Dobšiná* area was assumed by Pramuka (1985a), and generally in the whole GAC by Radvanec (1992, 1994a, b).

Assuming the chemically conservative ocean floor metamorphism of amphibolite facies, Hovorka and Ivan (1985) interpreted the Early Paleozoic fore-arc geotectonic evolution of Gemeric unit. The interpretation of regional chemically conservative metamorphism in Gemeric unit was later proved to be incorrect (Radvanec, 1992; Bartalský and Radvanec, 1993; Radvanec et al., 1994a, b).

The detail petrological study of the whole belt of GAC (*Dobšiná - Rudňany - Klátov*) revealed that the pre-metamorphic protolith was represented by sediment (pelite) + carbonate (limestone) + organic material + products of tholeiitic volcanism, undergoing regional and polyphase metamorphism in open system for the fluid phase (Radvanec, 1992, 1994a, b). The ratio of the tholeiitic volcanic products to organic substance in former sediment varies in different places, so Radvanec (1.c.) named the protolith of the GAC as **semipelite.** The semipelite has underwent polyphase metamorphism. The first metamorphic overpring **Ml** at P = 2-3 kbar has reached the chlorite-biotite (500 °C, *Dobšiná*), biotite (550 °C, *Rudňany*) and cummingtonite metamorphic zone (650 °C, *Klátov*; l.c.). In the prograde path of the **M1** metamorphism from the CaNKFMASCHTO system there mobilized Ca + Fe ± Mn ± Mg, H_2O and CO_2. These components entered into the fluid phase and at the temperature/pressure decrease in **M1** retrograde path the Fe and Mn carbonates have crystallized. The origin of fluid phase during Permian prograde metamorphic path explains the genesis of the vein siderite mineralization of Gemeric unit (Radvanec et al., 2004 and 2010). The superimposed younger metamorphism **M2** in chlorite zone partially re-worked older mineral assemblages of the metasemipelite at higher pressure (P = 4 kbar, T = 400 °C). Metamorphism **Ml** was classified as Variscan and metamorphism **M2** as Alpine (Radvanec, 1992, 1994a, b).

Our recent study of the succession of metamorphic events in traditional localities of the GAC in Gemericum (*Klátov-Rudňany-Dobšiná*) was supplemented by new mineralogical-petrological, geochemical, structural and geochronological data from localities of metagabbros (*Jaklovce, Dobšiná*), plagiogranite (*Rudňany*) and serpentinites (*Strážny vrch hill, Klátov*). According to geochronological results, P-T conditions of polymetamorphism, as well as whole-rock chemical analyses, *these new localities belong to Early Paleozoic metaophiolite suite, similarly as the traditional localities*.

Summing up, the Early Paleozoic metaophiolite suite of Gemericum is built of six principal rock types: (1) gneiss with garnet (Alm+Pl+Bt+Ms+Qtz+Act+Chl) and graphite (occurrences at *Dobšiná* and *Rudňany*), (2) plagiogranite (Kfs-Ab-Pl-Ms-Bt-Qtz+Zo+Cal; Rudňany), (3) gneiss with amphibole porphyroclasts (Cum-Hbl/Prg-Act) and graphite (*Klátov*), (4) amphibolite (Pl+Hbl+Tnt+Ap+Pmp+Ilm +Act+Ep+Chl; *Klátov, Rudňany, Dobšiná*); (5) serpentinite (Chl+Dol+Ctl+CrSpl+Hem; *Klátov*, *Strážny vrch* hill); (6) metagabbro (Di+Aug+Hbl/Prg-KPrg-Act+

Ep+Qtz+Tnt+Chl+Ilm+Chl, *Jaklovce, Dobšiná*). Serpentinite and metagabbro in localities *Strážny vrch* hill, *Jaklovce* and *Dobšiná* represent new localities added to the Early Paleozoic metaophiolite suite (Fig. 1). The alternation of gneisses (metapelite/metasemipelite) and amphibolites in localities of *Klátov, Rudňany, Dobšiná* (Figs. 5, 6 and 7) often in bands thick to 1 cm, and their common polyphase metamorphism in amphibolite facies, do not allow to separate both lithotypes. It is the reason why the whole-rock analyses of amphibolites of the GAC are always influenced by mutual interbedding of rocks or contamination. The protolith of gneisses represented a sediment with organic admixture, forming the Early Paleozoic (Silurian-Devonian) footwall of volcanites and gabbros of ophiolite suite (Grecula et al., 2009). This protolith underwent polyphase metamorphism together with further rocks of ophiolite suite (Figs. 5e, 5f, 7a and 7b; Radvanec 1992 and 1994a).

Methodology of the study of polyphase metamorphism

Analytical works

Preferably the oriented samples from the outcrops of the metaophiolite suite were taken in localities *Dobšiná, Rudňany, Klátov, Strážny vrch* hill, *Jaklovce* and *Delava*. In locality *Rudňany* the samples were taken underground from the mine adit wall in the northern part of the ore field (Fig. 3) in the adit segment from the Severná žila (Northern vein) to veins Matej and Jakub (Gonda et al., 1993). Further there were prepared polished thin sections and separated zircons and apatite for geochronological study (based on collaboration with Comenius University, Faculty of Natural Science, Prof. M. Putiš; Putiš et al., 2017). Samples were used also for the whole-rock analyses in Geoanalytical laboratories of ŠGÚDŠ in Spišská Nová Ves (Supplement 1).

Further mineralogical-petrological and structural type, being studied in details, represented a contact zone of metapelite/metasemipelite (gneiss) with interbeds of amphibolites. In localities *Klátov*, *Rudňany* and *Dobšiná* the GAC often contains pseudo-interbeds of gneisses and green amphibolites, thick only several centimetres, so the GAC often acquires a banded structure. This detail study intended to reveal the relics of older mineral assemblage, which in individual interbeds could be replaced by younger more dominant metamorphic process.

Concerning the petrological and geochemical research we have selected the rock type, having in all localities in one thin section the same volume representation of these minerals: quartz 30-40 vol.%, plagioclase 20-25 %, biotite + garnet 15-20 %, amphibole + chlorite 10-20 %, epidote group 5-10 %, phengite - muscovite 5 %. Besides these main minerals, the next important requirement was a presence of ilmenite + rutile + titanite + calcite + apatite and graphite(?) (former organic material) in each investigated thin section. The volume representation of this assemblage did not overreached 3 %. The next important requirement was that none of above minerals in thin section has to be localized in younger veinlet than the matrix of the rock. The individual rock samples were selected carefully with the demand of petrographic and petrological certainty that we investigate the same rock type in the whole spatial extension of the GAC, i.e. we investigate the same silicate system in different places. Polished thin sections were firstly studied by optical microscopy. According to classification by Hovorka and Spišiak (in Cambel, 1985) the lithotype, we investigated, can be designated as the biotite-plagioclase-, garnet-biotite-plagioclase- and amphibole-plagioclase paragneiss. Despite, regarding the study of metamorphic reactions and metamorphic zonality this petrographic classification is inapplicable, because in the GAC it does not classify the critical mineral assemblages in metamorphic zones. It was the reason why we derived the name of studied metamorphic rock from its protolith, which besides the pelitic sediment (quartz, micas, clay minerals ± carbonates ± organic substance) contained also volcanic tholeiitic admixture (basalt?). Its presence in the metamorphic rock is indicated by amphibole and chlorite.

Mineral assemblages were studied applying the scanning electron microscope Hitachi S 550 with Kevex energy-dispersive X-ray analytical system and programs Magie V and Kevex 7000 in the Kyoto University. In the majority of analyses we used the detector Kevex Si (Li) with Be-window at accelerating voltage 15 kV and 300 picoampere electron beam, applying natural standards.

Next the minerals were studied in back-scattered electrons (BSE) with detector GW-BSE, applying the scanning electron microscopes Hitachi S 530 and S 550 at 20 kV and ca 1000 pA.

Chemical composition of minerals, resp. mineral assemblages was studied by X-ray mapping, applying the program Kevex Advanced Image. The mapping of chemical composition we did on appropriate plane during 12-15 hours at stable microprobe conditions. Based on this mapping we have selected appropriate places for quantitative analysis. Later the chemical analyses of minerals were completed by the microprobe Cameca SX 100 in the State Geological Institute of Dionýz Štúr in Bratislava. Used mineral standards: Ca - wollastonite, Mn - rodonite, Na - albite, K - orthoclase, Cr - chromite. Synthetic compounds were used for determination of the content of Ti, Al, Fe, Mg, as well as BaF_2 for F. Analytical parameters: 15 kV, intensity of beam 10 nA at analyses of carbonates or 20 nA at analyses of silicates. The 1–5 μm diameter of analysed area changed in relation to mineral dimensions. Measuring time of one element was 10 s or 25 s for F. Detection limit together with an error 1-sigma for individual elements was smaller than 0.05 wt. % (Supplement 2).

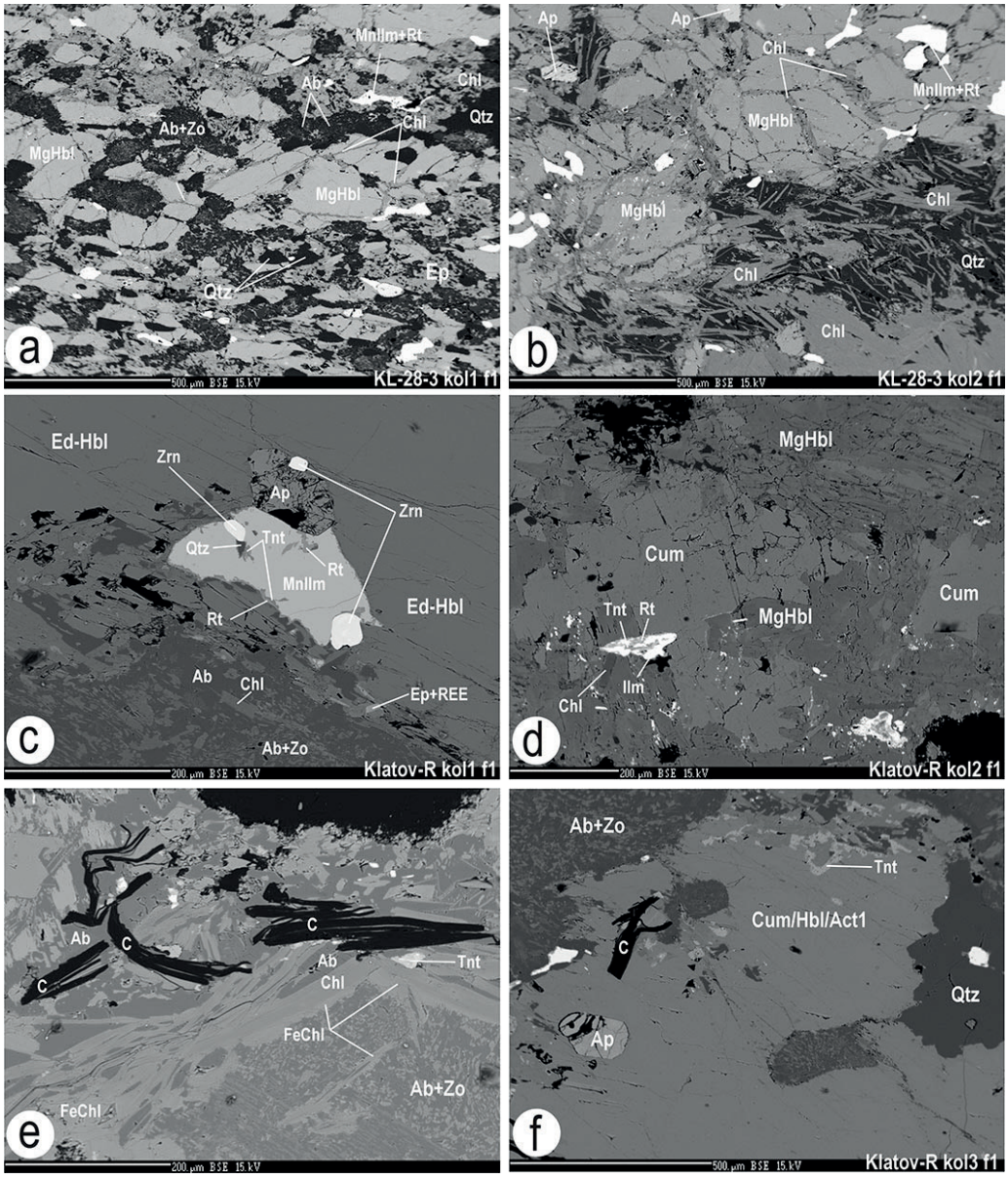


Fig. 5. Mineral assemblages of amphibolite with graphite (C) in GAC in the *Klátov* locality. Ab+Zo – mixture of albite and zoisite (decomposition of former plagioclase); Ab – albite; Ep – epidote; Hbl – hornblende; Ed – edenite, Cum – cummingtonite, Chl – chlorite; Ap – apatite; C – graphite, Pl – plagioclase; Tnt – titanite; Act – actinolite; Zo – zoisite; MnIlm – ilmenite with MnO content, Qtz – quartz, Zrn – zircon. Backscattered electron images.

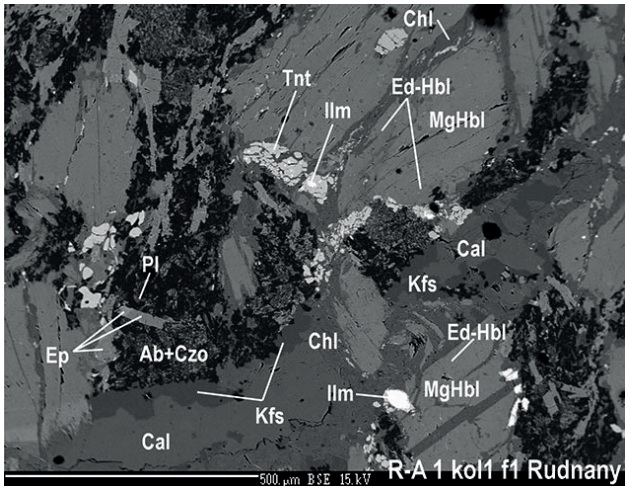


Fig. 6. Mineral assemblages of amphibolite in GAC in the *Rudňany* locality. Ab+Czo – mixture of albite and clinozoisite (decomposition of former plagioclase); Ab – albite; Ep – epidote; Hbl – hornblende; Ed – edenite, Chl – chlorite; Pl – plagioclase; Tnt – titanite; MnIlm – ilmenite with MnO, Cal – calcite, Kfs – K-feldspar. Backscattered electron image.

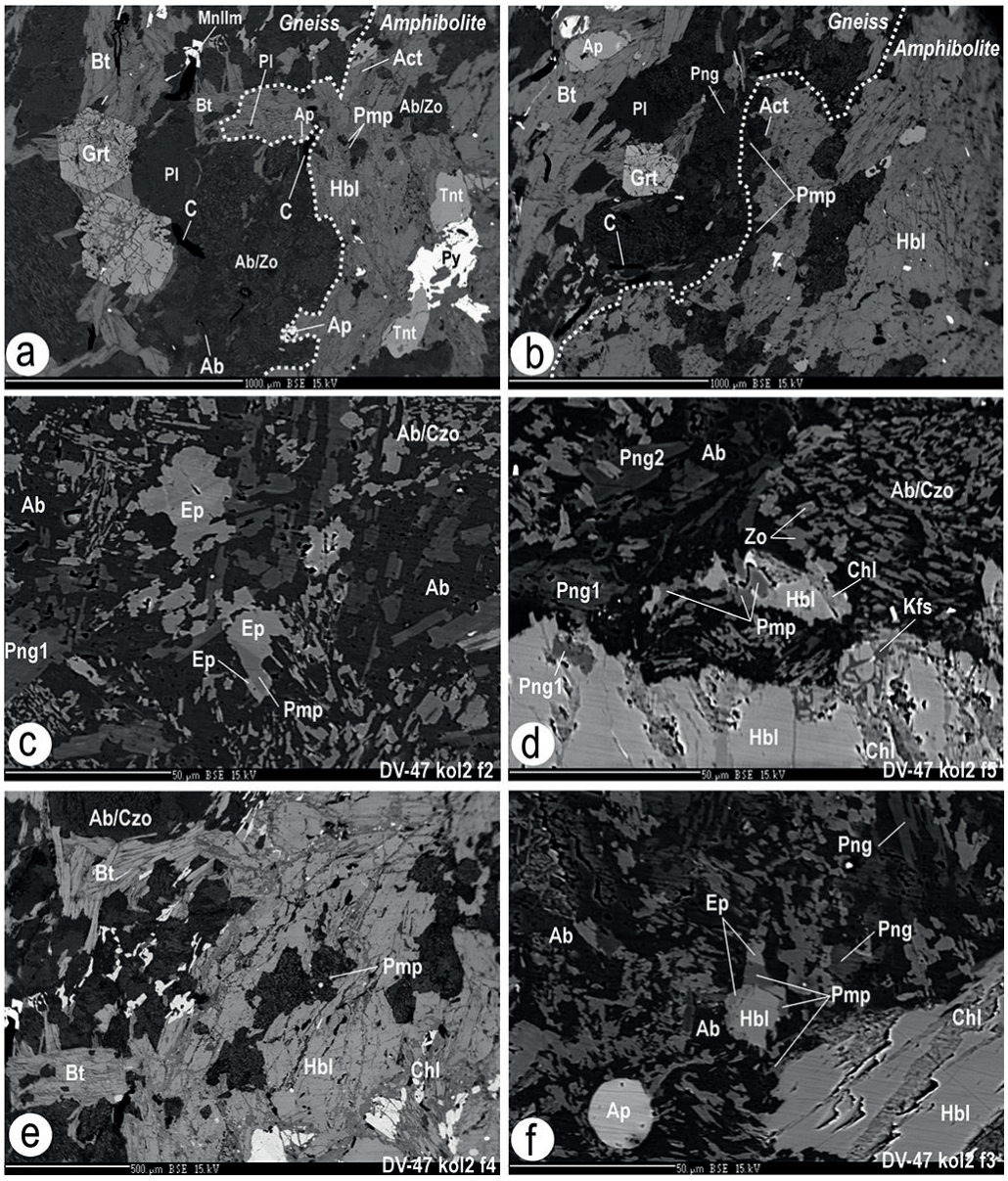


Fig. 7. Mineral assemblages at the contact of metapelite/metasemipelite with the content of graphite (C) and amphibolite in GAC in the *Dobšiná* locality. Bt – biotite; Ab/Czo – mixture of albite and clinozoisite (decompositon of former plagioclase); Ab – albite; Pmp – pumpellyite; Ep – epidote; Hbl – hornblende; Chl – chlorite; Ap – apatite; Png – phengite, white mica; Kfs – K feldspar; Grt – garnet; C – graphite, Pl – plagioclase; Tnt – titanite; Py – pyrite; Act – actinolite. Zo – zoisite; MnIlm – ilmenite with MnO content. Borehole – VD-47. Backscattered electron images.

Main minerals of GAC in localities *Klátov*, *Rudňany* and *Dobšiná*

Feldspars

In metasemipelite of GAC the plagioclase prevailingly forms porphyroclasts, but also relic irregularly shaped 3-7 mm large porphyroblasts in the matrix (Figs. 6 and 7a, b). Former porphyroblasts as well as porphyroclasts are often replaced by the metamorphogenic mixture of Ab/Czo or Ab/Zo (Figs. 5, 6, 7 and 9).

In the *Dobšiná* metapelite/metasemipelite (gneiss) we found plagioclase porphyroclast – either andesine/oligoclase or albite (Fig. 8), occurring in assemblage with Png, Grt, Bt, Chl and Qtz in the matrix. Pl porphyroclasts contain inclusions of Pngl, Czo and Zo, sometimes also Qtz, Ap and C - graphite (Fig. 7a, b). In the fractures of porphyroclasts the biotite has crystallized. Older plagioclase porphyroblast (Pl1), which crystallized in the tight vicinity of garnet (Grt) and formed the assemblage with it, is distinctly zonal: core X_{an} = 0.33-0.47, contact X_{an} = 0.1-0.2 (oligoclase). Rarely the core has values around X_{an} = 0.24. The margin of porphyroclast has a value X_{an} = 0.05-0.07 (albite). Younger porphyroblast (Pl2) of allotriomorphic shape is homogeneous, having in its various points X_{an} = 0.14-0.01. This porphyroblast is always in assemblage with Bt + Chl + Qtz. From the comparison of the X_{an} contents in Pll and P12 there follows that P12 has crystallized during crystallization of the porphyroblast Pll margin, because the X_{an} value of Pll margin has similar

value as porphyroblast P12. In the matrix of the *Dobšiná* metapelite/metasemipelite (gneiss) the relic grains of the plagioclase Pl1 have X_{an} = 0.25-0.33 (oligoclase, Fig. 8).

In metapelite/metasemipelite to amphibolite from *Rudňany,* the plagioclase porphyroclast consists of non-zonal grains in the mixture of plagioclases with X_{an} from 0.61 (labradorite) to albite of metamorphic origin (X_{an} = 0.07; Figs. 6 and 8). After metamorphic overprint the former porphyroclast represents a mixture of Ab+Czo and contains also inclusions of small (<5 μm) non-measurable phengite grains. In the rock matrix, the metamorphogenic albite together with Bt, Chl, Hbl and Qtz occurs in the form of small non-zonal hypidiomorphic grains. Albite does not contain inclusions. K-feldspar X_{or} = 0.98-0.99 occurs at the rim of calcite or together with calcite and chlorite. This mixture is younger than porphyroclasts of former plagioclase and fills tiny fractures (Fig. 6).

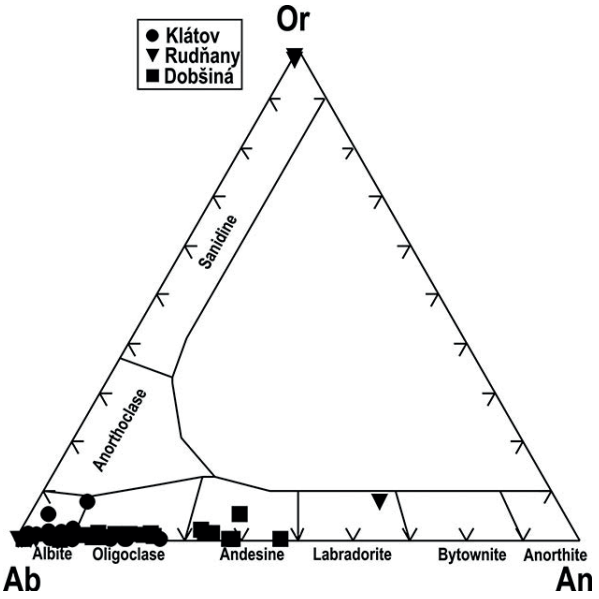


Fig. 8. Chemical classification of feldspars and plagioclases of the GAC of Gemeric unit.

In metapelite/metasemipelite to amphibolite from Klátov, the plagioclase occurs, similarly as in Rudňany and Dobšiná, in the form of porphyroclast (Pl), consisting of various relics of plagioclases (X_{an} = 0.16-0.26), or it is formed of homogeneous grains of metamorphogenic albite (X_{an} = 0.02). The porfyroclast contains inclusions of Png and a mixture of Ab+Ep or Ab+Zo (Fig. 5). Some former Pl porphyroblasts in assemblage with amphibole contain only epidote inclusions. In rock matrix we found the hypidiomorphic albite grains (P12; X_{an} = 0.02-0.09) in assemblage with Chl + Qtz. In the Klátov GAC, the albite is often without mineral inclusions.

Garnet

Idiomorphic garnet grains large up to 4 mm were in GAC found in Dobšiná and Rudňany blocks. The garnet grains do not form aggregates. They contain the inclusions of quartz, graphite and rarely also zircon and ilme-

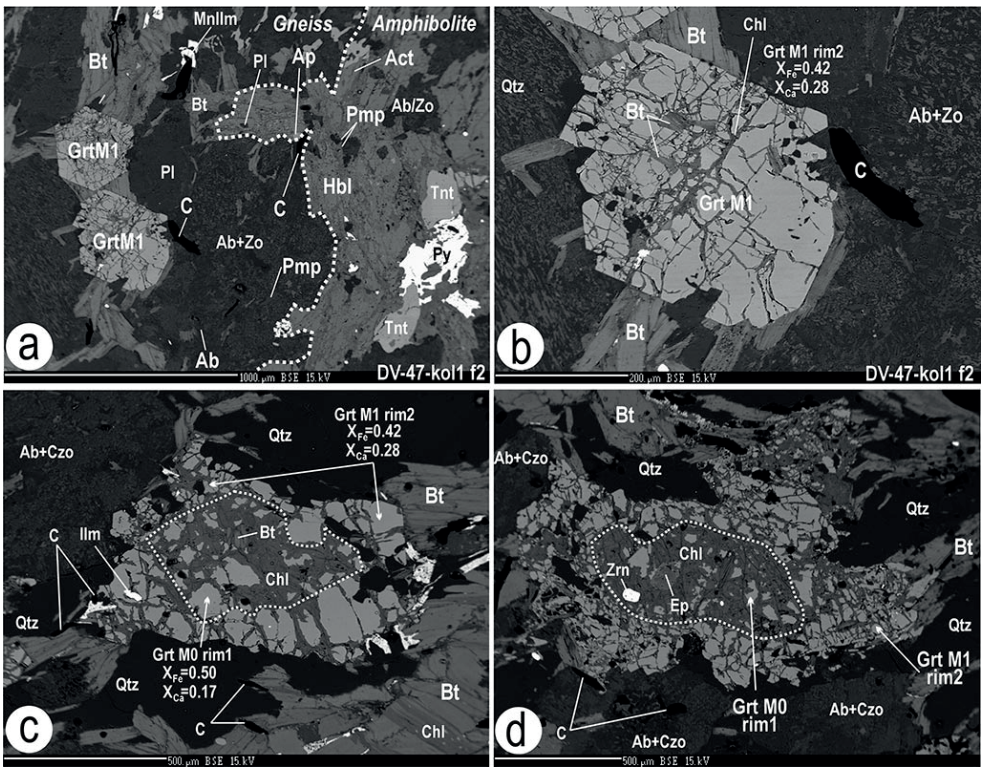


Fig. 9. Relation of garnet and matrix in mineral assemblage of G-A komplex in locality of *Dobšiná*. Bt – biotite; Ab+Czo – mixture of albite and clinozoisite (disintegration of former plagioclase); Ab – albite; Pmp – pumpellyite; Hbl – hornblende; Chl – chlorite; Ap – apatite; Png – phengite, white mica; C – graphite, Pl – plagioclase; Tnt – titanite; Py – pyrite; Act – actinolite, Zo – zoisite; MnIlm – ilmenite with the content of MnO, Grt – garnet; **M0** – ocean floor metamorphism, **M1** – metamorphism on hot line (Radvanec et al., 2007 and 2010). **c-d** – atol garnet **M1** around relics of older garnet **M0**. Backscattered electron images.

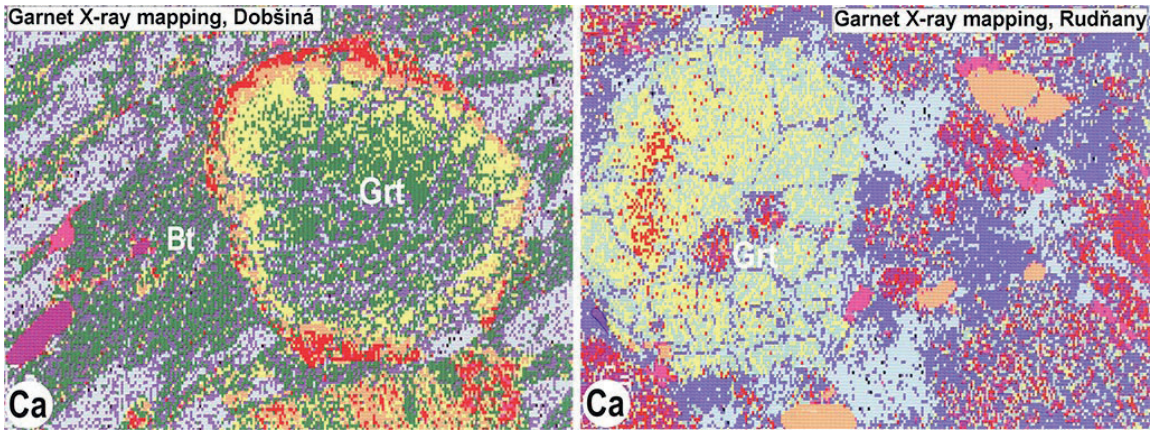


Fig. 10. Distribution of CaO in garnet of GAC in localities of *Dobšiná* and *Rudňany*. Highest content – red. Smaller content – green. Grt – garnet, Bt – biotite.

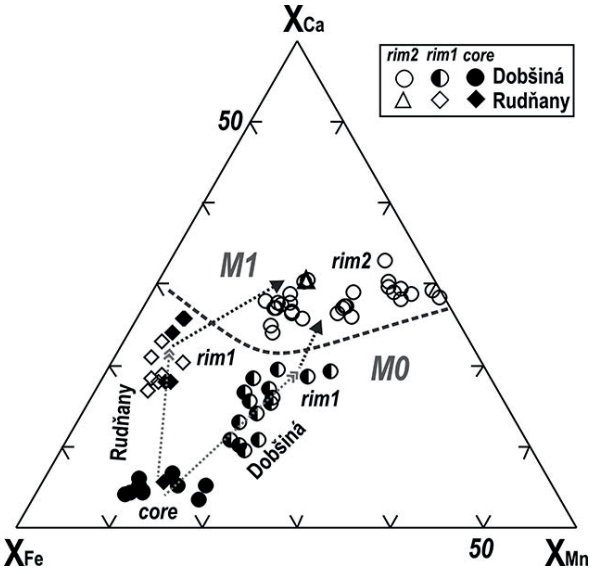


Fig. 11. Chemical classification of garnet in GAC of Gemeric unit. **M0** – ocean floor metamorphism. **M1** – metamorphism on hot line (Radvanec et al., 2007 and 2010).

nite. In fractures of garnet there crystallized Chl, Bt, but also Cal, Mn-Cal, Png and Ttn (Fig. 9). The garnet from *Dobšiná* has also the atol form, when on older garnet core of **M0**, replaced by chlorite, a new garnet was grown in the metamorphic process **M1**. Chemical composition of both garnets differs (Fig. 9c-d).

In metapelite/metasemipelite from *Dobšiná* during the mapping of the garnet chemistry we have revealed its distinct zonality. The Fe content decreases from the garnet core (X_{Fe} = 0.615-0.718), through the inner rim1 (X_{Fe} = 0.440-0.618; **M0**) to the outer rim2 (X_{Fe} = 0.360-0.559; **M1**). On the contrary, content of MnO (3.46-6.56 wt.%) in the core of the grain increases in the inner riml (MnO = 6.19-9.44 %) and at the contact of the grain with the matrix (outer rim2) it increases to 5.19-13.11 wt.%. CaO content increases from the Grt core (0.96-1.96 wt.%) through the inner rim1 (2.89-6.23 wt.%) to outher rim2 (7.90-11.03 wt.%). The changes of X_{Fe} - X_{Mn} - X_{Ca} from the Grt core to rim are visualized in triangle diagram (Fig. 11). According to Banno et al. (1986) the zonality in Mn content indicates the change of temperature during the garnet crystallization, so the core of Grt in metapelite/metasemipelite from *Dobšiná* crystallized at higher temperature than its two rims. The thin (30-50 mm) outer rim2 with high content of Ca + Mn indicates that at the end of Grt crystallization there has occurred the mutual interaction between the solid phase and excess content of Ca + Mn in the fluid phase of the rock. Ca-Mn rim is compact around the whole Grt, i.e. the contents of CaO and MnO, but also of MgO and FeO do not change in any place. Concerning the metamorphic reactions it means that the crystallization of the assemblage Bt + Chl + Qtz (matrix) did not influence the change of the Ca, Mn, Fe, Mg contents in the Grt rim (Fig. 9). From it derives that the prevailing part of the mixture of Bt + Chl has crystallized simultaneously with the Grt core or inner rim1 and before crystallization of the outer rim2. It means that the Grt grain as a whole and the mixture of Bt + Chl in the *Dobšiná* metapelite/metasemipelite are not directly coexisting minerals. The change of mutually conditioned chemical composition among simultaneously crystallizing Grt and Bt was described by Tracy (in Ferry, 1986; Spear 1995). He found that in interacting places in the shape of "bays" the Fe and Mg contents changed in both minerals. This change of chemical compositon among simultaneously crystallizing Grt + Bt we did not find in the *Dobšiná* metapelite/metasemipelite. We suppose that probable coexistence of Grt(core) or Grt(rim1) with Bt (**M0**) was obscured by crystallization of outer rim2 in younger and time separated P-T system **M1** (Fig. 9).

The atol type garnet does not occur in the metapelite/metasemipelite to amphibolite from *Rudňany*. During the mapping of chemical composition of individual gar-

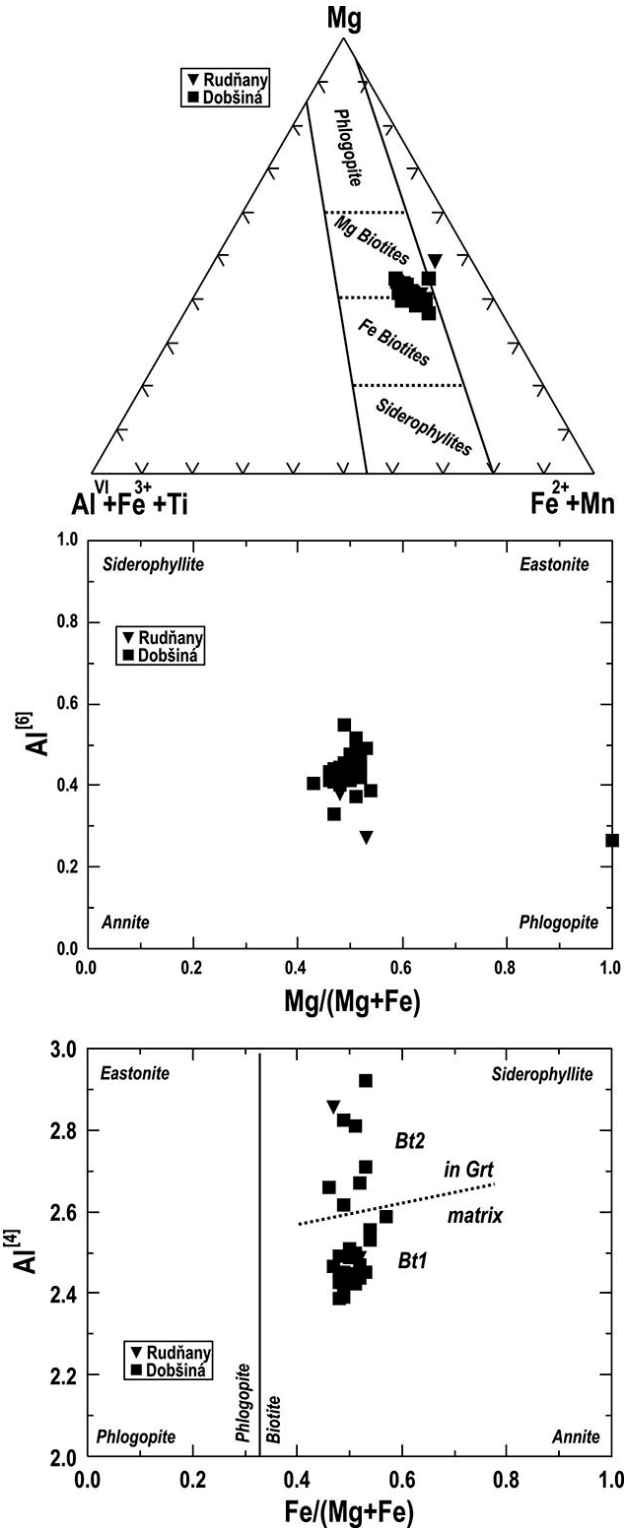


Fig. 12. Chemical classification of dark mica in gneiss-amphibolite complex of Gemeric unit and relation of both generations of biotite Bt1 in matrix and Bt2 in garnet.

net grains we revealed the homogeneous distribution of the Ca content (Fig. 10), but also Fe in the garnet cores (X_{Fe} = 0.502-0.652) and rims (rim1; X_{Fe} = 0.572-0.671). In garnet from *Rudňany* only in one place there was found the discontinuous younger rim2 thick 10x5 µm, having identical content of elements (X_{Fe} = 0.512, MnO = 6.69 %, CaO = 10.08 %) as the rim2 in *Dobšiná* garnet (Fig. 11). The garnet of the *Rudňany* metapelite/metasemipelite originated at higher temperature than the garnet from *Dobšiná*, because is homogeneous and has smaller content of MnO (Figs. 10 and 11).

Biotite

We have indentified the Mg-Fe biotite (Figs. 12) in GAC in the *Dobšiná* and *Rudňany* localities. The GAC in the *Klátov* area does not contain biotite. In the matrix of *Dobšiná* metapelite/metasemipelite we found two biotite modifications: Btl ($A1^{IV}$ = 2.588–2.388) in assemblage with Png1+Chl1+Qtz+Czo1; and Bt2 ($A1^{IV}$ = 2.921-2.615), which crystallized with Chl2. Both alternate in the rock matrix, and we have found them also in fractures in plagioclase and garnet porphyroclasts (Figs. 9 and 12). The Bt2 does not form the "interlayer" mixture with chlorite and is chemically homogeneous (Fig. 12). The biotite in the matrix of *Rudňany* metapelite/metasemipelite (gneiss) has also two modifications: Btl ($A1^{IV}$ = 2.486–2.541) in assemblage with Chll + Qtz and Bt2 ($A1^{IV}$ = 2.856) in assemblage with Hbl. Bt2 was identified also in the fractures in plagioclase (Fig. 12). Biotite from both localities has Ti within the range 0.11-0.27, besides part of Bt2 in garnet from *Dobšiná* (Ti = 0.352–0.389).

Phengite

The phengite-1 (Pngl), studied in the *Dobšiná* metapelite/metasemipelite, occurs in porphyroclasts Pll and P12 in inclusions large up to 20 µm. Phengite-2 (Png2) is present in the rock matrix in assemblage Qtz + Btl + Gtr + Chl, or in assemblage Chl + Ab + Czo + Ttn + Cal. Phengite (Png2) was found also in fractures in Grt. Two different phengites occur also in the *Rudňany* metapelite/metasemipelite to amphibolite. In the matrix, the Pngl occurs in assemblage with Chl + Bt. Phg2 occurs in assemblage with Hbl and Chl, as well as in fractures in Grt. In metapelite/metasemipelite from *Klátov* there prevails one generation of phengite, occurring in plagioclase porphyroclast in inclusions together with Ep ± Zo. This phengite has a chemical composition closest to muscovite and according to relation Si versus Al (apfu) it is a product of the highest metamorphic temperature in the whole investigated territory. Png2 occurs rarely (Fig. 13).

All three compared localities of the GAC contain two chemically different phengite generations - Pngl and Png2.

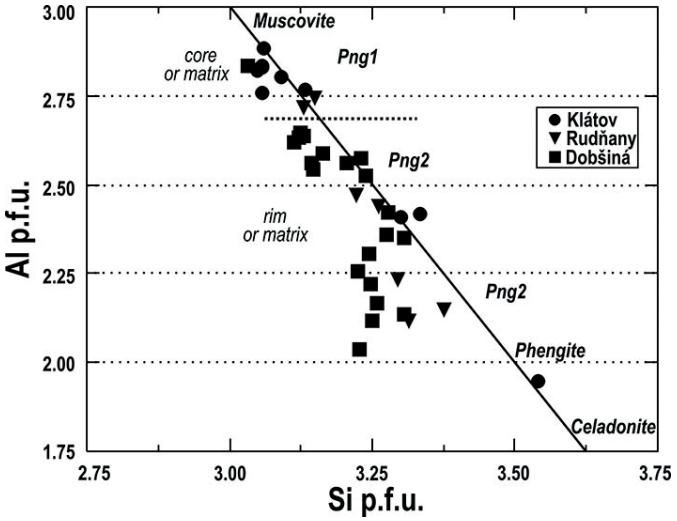


Fig. 13. Chemical classification of white mica in GAC of Gemeric unit and relation of phengite-1 (Png1) and phengite-2 (Png2), as well as core-rim in the matrix.

The phengite grains are sometimes zonal. The inner part of the grain is formed of Png1 and rim of Png2. Part of Png2 belongs among the youngest minerals in GAC. The occurrence of phengite two generations was found in various mineral assemblages, chemical composition of Pngl and Png2 changes in relation to metamorphic temperature and pressure. This change is sensitively reflected by Al_2O_3 content, which in phengite/muscovite increases by the increase of metamorphic temperature. The content of Fe, Mg and Mn decreases with increasing metamorphic temperature (Radvanec and Banno, 1991). All found forms of phengite1 have low content of celadonite molecule (Si = 3.03–3.15 apfu), which reflects the low-pressure conditions of their origin in **M0** metamorphism. Phengite-2 has Si content within the range of 3.11-3.55 apfu, and according this content it originated at conditions of younger and timely separated medium-pressure metamorphism **M1** (Fig. 13).

Amphiboles

In the amphibolite and metapelite/metasemipelite, the chemically identical Ca-amphiboles were found in substitution row between pargasite-hornblende and actinolite (Fig. 14a). In all three investigated localities with alternating amphibolite and metasemipelite interbeds, in amphibolite interbeds there prevails the hornblende above the pargasite-edenite hornblende to pargasite and actinolite (Figs. 5-7). In the *Klátov* GAC we have identified also porphyroclasts composed of coexisting lamella of cummingtonite-hornblende-actinolite-1 (Fig. 14b, d), or cummingtonite-hornblende-pargasite/tschermakite-actinolite-1 (Fig. 16). These porphyroclasts were found already earlier by Radvanec (1992). According to the place of crystallization, chemical classification and the assemblage of coexisting minerals, the Ca-amphiboles originated subsequently in timely separated metamorphic evets **M0** and **M1** (Fig. 14), or more precisely **M0**, **M1a** and **M1b** (Fig. 16). All Ca-amphiboles (Hbl-Ed-Prg, Act) have Na(M4) in the range of 0.019-0.144, which indiates low glaucophane substitution in these rocks. Such amphiboles originated at low to medium pressures and have a value Na(M4) beneath 0.25 (Brown, 1977; Goodge, 1989).

In the *Klátov* metasemipelite, the hornblende (Hbl) forms hypidiomorphic, chemically zonal grains in assemblage with Chl (Fig. 5). Hbl we found in porphyroclasts consisting of the mixture of coexisting and homogeneous amphiboles Hbl + Cum in assemblage with Pl + Czo + C. This porphyroclast sometimes encloses also Ap and Czo + C (graphite). Third form of the amphibolite occurrence represents the porphyroclast of coexisting minerals Hbl + Cum + Act1 (Fig. 5f). This porphyroclast occurs in the assemblage with Pl + Chl + Ttn + Cal + Qtz. All above stated varieties of amphiboles were identified in one thin section. This allows to reconstruct the P-T conditions of metamorhism of the oldest metamorphism **M0** of the *Klátov* metasemipelite-amfibolite. At relatively highest pressure there crystallized the core of the porphyroclast Hbl-Cum-Act1 with Hbl ($A1^{IV}$ = 1.485 and $A1^{VI}$ = 1.104). The Hbl rim crystallized at lower pressure, because the A1 value in the rim is lower ($A1^{IV}$ = 1.026 and $A1^{VI}$ = 0.770). At the same pressure and same time of Hbl margin crystallization there crystallized also the porpyroclast of coexisting pair Hbl + Cum. It is indicated by the relation of values $A1^{IV}$ - $A1^{VI}$ in Hbl, which have the same values as the rim of porphyroclast with Hbl-Cum-Act1 (Fig. 16). The coexisting amphiboles Hbl + Cum in porphyroblast have registered beside the low pressure also the temperature of metamorphism **M0**, reaching from 560 to 675 °C (Fig. 15). Earlier studies (Robinson et al. in Veblen and Ribbe, 1982) revealed the crystallization of the mixture of homogeneous cummingtonite and hornblende grains at the metamorphism of epidotite-amphibolite to granulite facies. The most often it was found in sillimanite-K-feldspar zone (Robinson and Jaffe, 1969). Numerous authors consider such mixture of amphiboles as direct geothermometer, which at low pressure of metamorphism (2-3 kbar) indicates the temperature of their crystallization between 600-650 °C (Robinson et al. in Veblen and Ribbe, 1982). This study about the temperature range of crystallization confirms that Hbl-Cum porphyroblast has originated in the amphibolite to granulite facies of metamorphism (Figs. 5d and 15). Some **M0** porpfyroclasts of Hbl-Cum contain lamellas of Act1 to form the complex Hbl + Cum + Act1 porphyroblast (Fig.5f). The Act1 in Hbl + Cum + Act1 porphyroblast originates generally in retrograde metamorphic path as a crystallization admixture

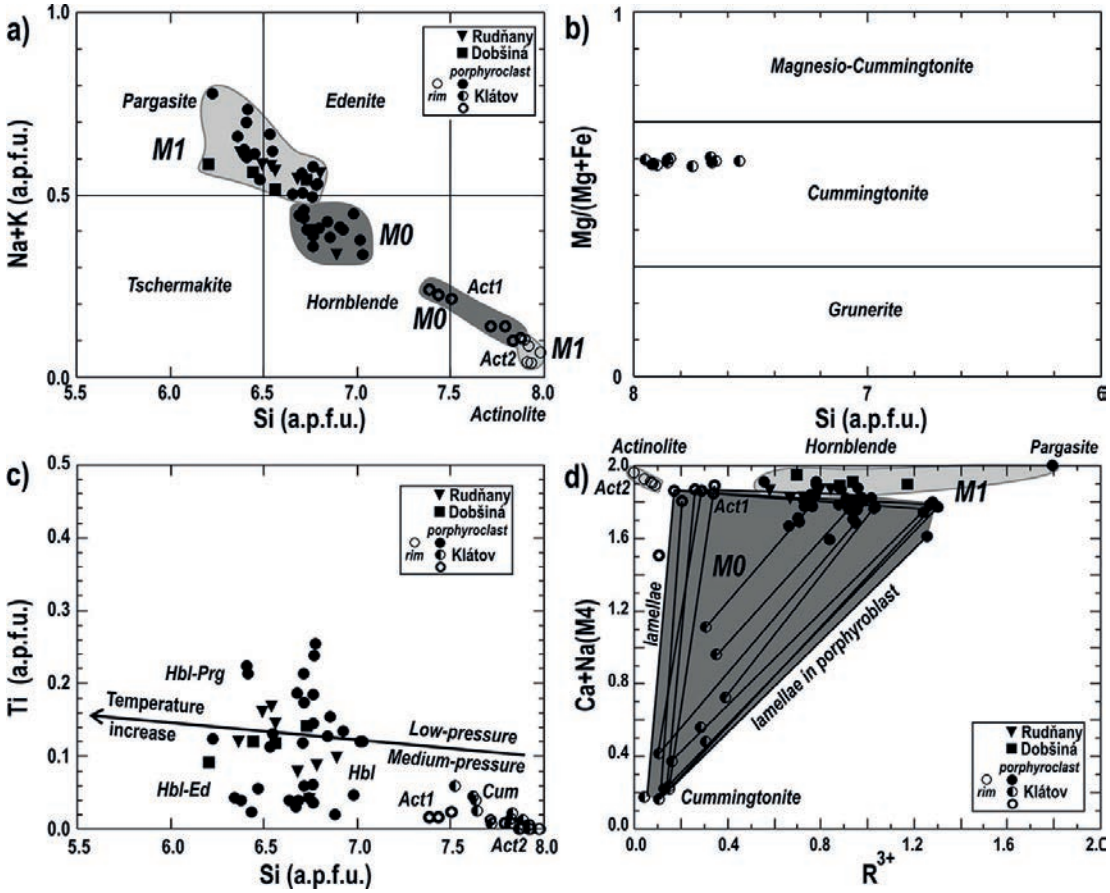


Fig. 14. Chemical classification of amphiboles in GAC of Gemeric unit. **a)** Classification of amphiboles from the substitution row pargasite-actinolite. **M0** – older metamorphism, being represented by the field of hornblende and actinolite Act1. **M1** – younger metamorphism, being represented by the field of edenite-pargasite and actinolite Act2; **b)** Chemical classification of cummingtonite (Leake, 1978). **c)** Contents of Ti vs. Si and trend of increase of the Ti content in relation to temperature of metamorphism with relative boundary of low and medium pressure metamorphism in amphiboles. **d)** Relation of lamella of coexisting amphiboles of cummingtonite-hornblende-actinolite-1 in amphibole porphyroclast in *Klátov* locality - older metamorphism **M0** and chemical classification of younger edenite-pargasite and actinolite-2 from metamorphism **M1**, occurring in the matrix.

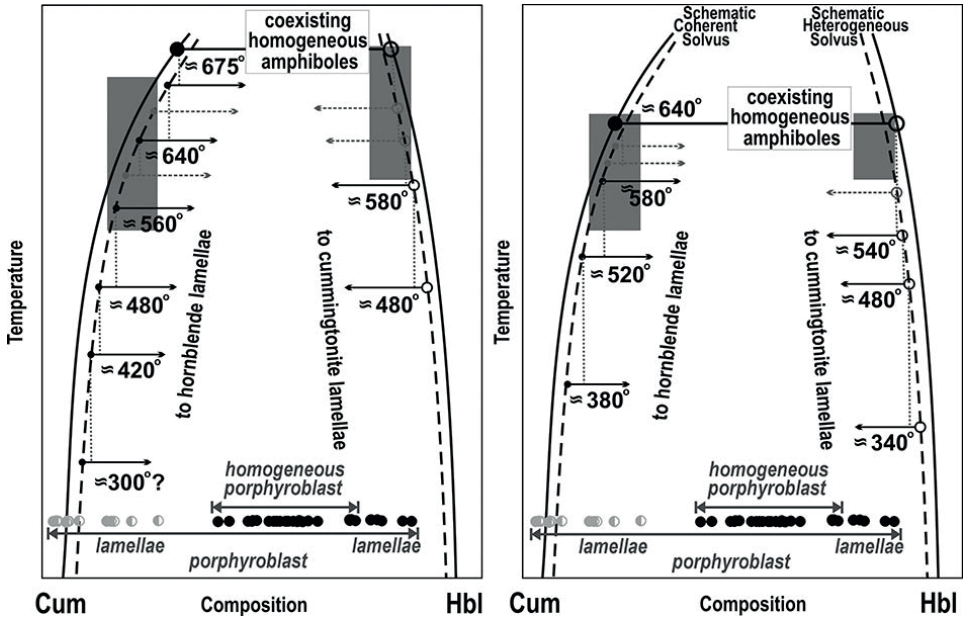


Fig. 15. Miscibility of substitution of solid phases among cummingtonite and hornblende in lamella of porphyroclast in the *Klátov* locality. Changes of chemical composition of cummingtonite and hornblende in relation on temperature are according to the results in two modifications, found by Klein et al. (1996) and Spear (1995). Circles – chemical composition of coexisting amphiboles.

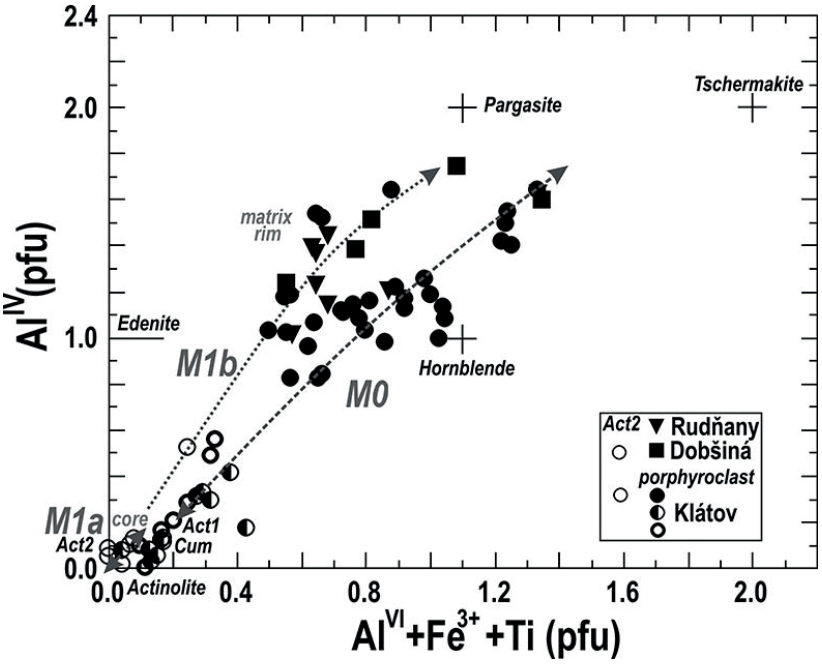


Fig. 16. Chemical classification of subsequent generations of amphiboles from the GAC of Gemeric unit in older process **M0** and two younger processes **M1a** and **M1b**. **M0** – classification of amphiboles in porphyroclast from the substitution row cummingtonite-hornblende-pargasite/tschermakite-actinolite-1 (Act1). **M1a** – field of actinolite-2 (Act2), being in coexistence with pumpellyite, younger metamorphism. **M1b** – field of amphiboles in substitution row edenite-pargasite (rim) envelops Act2 (core) or edenite-pargasite forms matrix of amphibolite, the youngest metamorphism. See text.

at the pressure decrease from the upper boundary of the greenschists facies up to middle amphibolite facies (Sampson and Fawcett, 1977). It was confirmed also by the results of this study. The characteristics of coexisting amphiboles Cum – Hbl – Act1 are for the amphibolite facies metamorphism of metasemipelite of the GAC expressed in diagram R^{3+}, Ca + Na(M_4) according to Robinson (in Veblen and Ribbe, 1982; Figs. 14d and 16).

Pumpellyite

At the contact of amphibolite and metasemipelite the relics of pumpellyite were found in assemblage with Ab + Czo + Act2 + Png1 + Hbl1 + Kfs + C + Chl (Fig. 7), being in coexistence with actinolite-2 (Fig. 7b). Pumpellyite often replaces or corrodes younger Hbl2 (Fig. 7d, f), or is enclosed in younger epidote (Fig. 7c, f). Pumpellyite contains Mg, according to chemical classification (Fig. 17) it is projected into the field for natural pumpellyite (Deer et al., 1997).

Epidote group

In the metasemipelite of the GAC, minerals of epidote group have the non-zonal distribution of elements and neither in one grain, nor in mineral aggregate a variability of the values $X_{Fe} = Fe^{3+}/(A1 + Fe^{3+})$ was found from the core of the grain towards its margin (Nakajima et al, 1977; Otsuky and Banno, 1990). Minerals of the epidote group as inclusions occur in albite or relics of former plagioclase porphyroclasts/porphyroblasts. The epidote group has originated by the decomposition of former plagioclase to Czo-Zo-Ep and Ab (Figs. 5, 6, 7 and 9). In the rock matrix they form hypidiomorphic to allotriomorphic grains and clusters. At the contact of amphibolite and metasemipelite the younger epidote encloses older pumpellyite (Figs. 7 and 9a). The epidote group minerals occur in two subsequent mineral assemblages:

In the matrix of the *Klátov* metasemipelite, the epidote (Fe_2O_3 = 7.32-7.96 %) was rarely identified. More often it occurs in amphibole porphyroclasts Hbl + Cum, Hbl + Cum + Act, and mainly in the matrix there was identified the homogeneous clinozoisite (Fe_2O_3 = 4.76 %, X_{Fe} = 0.099), which has originated simultaneously with graphite (Fig. 5e). The *Klátov* metasemipelite contains in the former plagioclase porphyroclast (Pll) the epidote (Fe_2O_3 = 7.67-7.99 wt.%; X_{Fe} = 0.179). In this type of porphyroclast the Png inclusions were not found. Other type of Pll por-

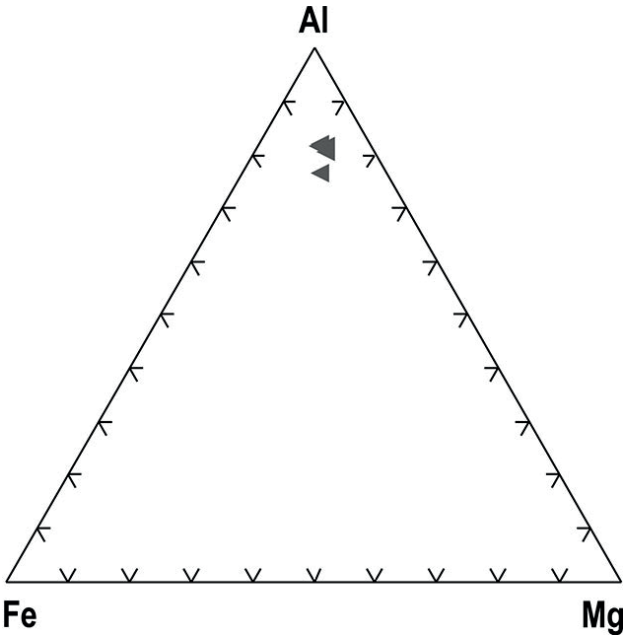


Fig. 17. Pumpellyite in Al-Fe-Mg diagram in the *Dobšiná* locality.

phyroclast occurs usually in assemblage with Hbl + Cum. There was identified the epidote ± zoisite (Fe_2O_3 = 0.08-27 %, X_{Fe} = 0.02). Both minerals crystallized as decomposition inclusions (crystallization admixtures) together with phengite-1 and albite.

Minerals of epidote group have in the *Rudňany* metasemipelite the content of Fe_2O_3 = 5.25-7.90 wt.% and were found in the rock matrix in assemblage with Ap + Chl + Phg. The non-measurable ca 5 μm large grains were identified also in the former porphyroblast Pll, which contains also phengite of similar dimensions (Fig. 6). We were not able to perform the quantitative analyses from these grains, but semiquantitative analyses indicate the presence of zoisite and epidote in this plagioclase. In the matrix of *Rudňany* metasemipelite the epidote (X_{Fe} = 0.173) is in assemblage with Chll + Pngl and clinozoisite (Czol, X_{Fe} = 0.122) forms here the assemblage with Ap + Btl + Grt + P12/Ab + Hbl. In the matrix there was identified also clinozoisite (Czo2) in assemblage with Chl2 + Ttn + Cal + Qtz.

In the *Dobšiná* metasemipelite there was identified the zoisite and clinozoisite. Zoisite (X_{Fe} = 0.011) occurs only in former plagioclase porphyroblast together with Pngl. Clinozoisite (Czol, X_{Fe} = 0.086) was found also in the form of inclusions in older relic of former porphyroblast Pll. In the rock matrix the clinozoisite Czo2 (X_{Fe} = 0.078) occurs in assemblage with Png1, 2 + Btl + Chl+Ab, being a part of this assemblage, which originated from the decomposition of former plagioclase Pl1 (Figs. 7 and 9).

Chlorite

In metasemipelite from *Dobšiná* the chlorite occurs in four assemblages. Totally 76 % of its volume is formed by pycnochlorite. Chlorite most often occurs together with biotite. In this assemblage both minerals are coexisting and occur in two forms Btl + Chll (pycnochlorite) and Bt2 + Chl2 (ripidolite), which mutually overgrow in mineral aggregates. Aggregates together with Qtz + Phg form the principal part of the matrix (Fig. 7). Also in the matrix of metasemipelite there occurs the pycnochlorite (Ch13) and ripidolite (Chl3) in assemblage with Phg3 + Ttn + Cal + Czo2. In fractures of garnet and in the matrix we have identified also pycnochlorite (Chl4), belonging to the youngest minerals of the rock (Fig. 9). Pycnochlorite (Chl4) crystallized at relatively higher pressure ($A1^{VI}$ + 2Ti + Cr - 1 = 0.207-0.311) as crystallized older pycnochlorite (Chll and Chl3) and ripidolite (Chl2, Al^{VI} - 2Ti + Cr - 1 = 0.306-0.364). The relation of $A1^{VI}$ - 2Ti + Cr - 1 and Mg/(Mg + Fe) for orientation determination of the pressure at the chlorite crystallization was used after Lariad in Bailey (1988).

Chlorite from the *Rudňany* amphibolite crops out in several mineral assemblages (Fig. 6). From the total amount of Chl, pycnochlorite forms 38 %. Ripidolite and pycnochlorite (Chl2) was found in the metasemipelite matrix in assemblage with Hbl + Ep + Czo2 + Btl + Bt2 + Ap + Phgl, 2 + Kfs + Cal. The youngest Chl represents pycnochlorite (Chl3), which crystallized in the fractures of plagioclase porfyroblast inside the fractures in garnet. We have found it also in the matrix in assemblage with Qtz. It crystallized at higher pressure as Chll, 2 ($A1^{VI}$ - 2Ti + Cr - 1 = 0.301-0.378). It was registered by the values $A1^{VI}$ - 2Ti + Cr - 1 - 0.169 - 0.297 in Chl3, which are lower than values of Chll, 2.

In the *Klátov* metasemipelite the chlorite (Chll) occurs in assemblage with Hbll, in assemblage with porphyroclasts Hbl + Cum and Hbl + Cum + Act1 and in assemblage with Czo + C + Ttn + Qtz (Fig. 5). Ripidolite (Chll) is older as pycnochlorite (Chl2), which similarly as in the *Rudňany* metasemipelite forms 38 % of the volume of chlorite in the rock. Chl2 originated in higher pressure ($A1^{VI}$ - 2Ti + Cr - 1 = 0.224-0.291) and crystallized also on older low pressure ripidolite (Chll, $A1^{VI}$ - 2Ti + Cr - 1 = 0.325-0.345). Chl2 has equivalent in Chl4 in the *Dobšiná* metasemipelite and in *Rudňany* it corresponds to Chl3. These chlorites belong to youngest minerals, which originated in timely separated and younger metamorphic process **M2**.

Other minerals

Among other minerals of the GAC there belongs titanite, calcite and quartz. Calcite from *Rudňany* has higher content of FeO + MnO + MgO = 7.20 wt.% as calcite from *Dobšiná* and *Klátov* and can be classified as Mn-calcite. Carbonates were found in the rock matrix in the shape of allotriomorphic clusters large up to 0.1mm and were found also in fractures in garnet and former plagioclase porphyroblasts.

Approximately the same content of MnO = 4.55 wt.% as calcite has also ilmenite, which together with rutile belongs among the oldest minerals (Figs. 5, 6, 9 and 9). In the process of polyphase metamorphism the ilmenite was replaced to titanite (Figs. 5b, 6, 7 and 9). The titanite analyses have low content of $A1_2O_3$, while Ttn has similar chemical composition in all studied localities.

Facies of gradual metamorphism in ACF diagram

According to metamorphogenic mineral assemblage, the metapelite/metasemipelite to amphibolite of the metaophiolite suite of Gemeric unit in localities *Klátov*, *Rudňany* and *Dobšiná* was gradually metamorphosed firstly in amphibolite facies (**M0**), next in pumpellyite–actinolite facies (**M1a**) and during the last event of polymetamorphism in epidote–amphibolite to amphibolite facies (**M1b**). Three subsequent metamorphic events are according to chemical composition of found metamorphogenic minerals classified in CFA diagrams (Fig. 18a, b, c).

Successive metamorphic events, overprinting relations and kinematics in deformation stages VD_0 (M0), VD_{1a} (M1a) and VD_{1b} (M1b)

The mineral assemblages in ACF diagrams (Fig. 18a, b, c) were confirmed also by microtectonic researches. Each successive metamorphic stage is accompanied with corresponding deformation, recrystallization and kinematics, produced by the stress field in particular geodynamic processes (Fig. 18d). The succession of Variscan deformation events was numbered correspondingly with that of metamorphic events - **VD_0** (related to metamorphism **M0**), **VD_{1a} (M1a)** and **VD_{1b} (M1b).** Geochronological SIMS data of the GAC (Klátov) yielded magmatic ages of zircon in amphibolite ranging from ca. 410 to 380 Ma (Putiš et al., 2009a).

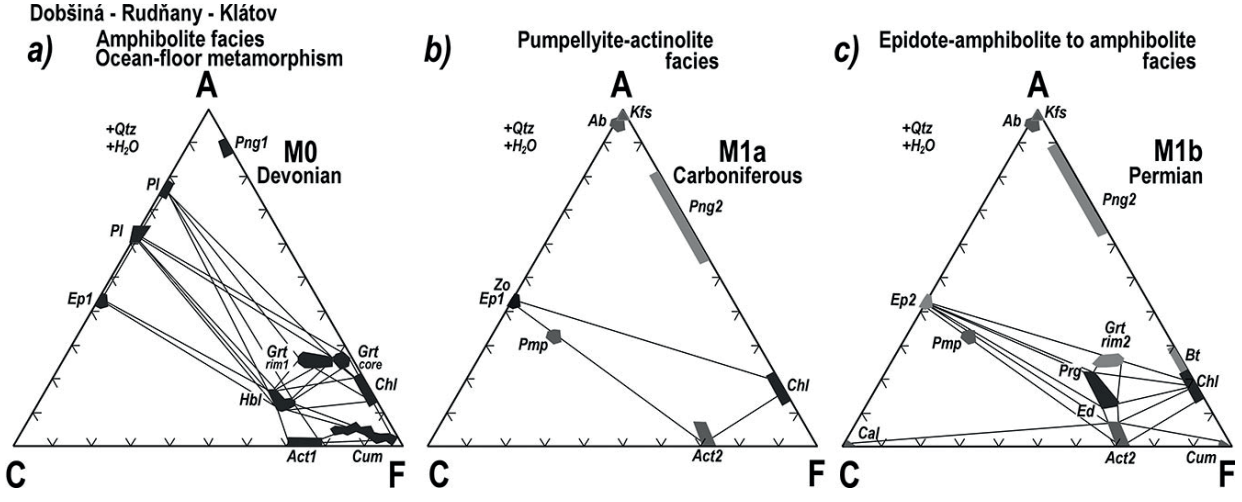
Above described multi-stage ductile deformation of the rocks of metaophiolite suite was revealed by the study of spatially oriented thin sections, which corresponded with the real situation of the rock in the outcrop. The ductility of deformation was directly dependent on individual metamorphic stages (cf. ACF diagrams in Fig. 18a, b, c): Differing of two amphibolite facies overprints - **M0** (def. stage **VD_0**) and **M1b** (**VD_{1b}**), inbetween these two in tectono-metamorphic succession there occurred the "harder" (less ductile) overprint of cooler pumpellyite-actinolite facies **M1a** (Fig. 18b; **VD_{1a}**). In this paper, these overprinting relations in the microscale we document on oriented amphibolite sample from the *Klátov* metaophiolite body (Fig. 18d): The hornblende (Hbl) **M0** porphyroblasts in oriented thin section manifest sinistral overthrust shearing during the **VD_{1a}** deformation phase at **M1a** metamorphic conditions, producing their σ-porphyroclasts. The shape-preferred orientation of these porphyroclasts indicates the top-to-the SSW thrusting. This deformation stage in the hornblende porphyroclasts terminated with the origin of the fragments of brittle micro-cleavage, being parallel to both - the elongation of these minerals and mesoscopic foliation planes. The relics of **M0** plagioclases were decomposed to mixture of Ab+Czo+Tnt, being abundantly present in the matrix. At the end of **VD_{1a}** deformation due to the switch of kinematics from thrusting top-to-the SSW to unroofing towards the NNE there originated the vertical brittle micro-fissures in the thin-section scale, being infilled with albite (Ab; cf. the middle of thin section).

The subsequent "softer" deformation stage **VD_{1b}** in amphibolite facies (**M1b**; Fig. 18c) has produced the extensional normal micro-faulting with the origin of foliation planes, partly utilizing already existing earlier **VD_{1a}** discontinuities. The extension along these **VD_{1b}** foliation planes manifests well the unroofing kinematics (top-to-the-NNE), similarly as transport of older mineral fragments into opening spaces. The former vertical **VD_{1a}** brittle micro-fissures were overgrown by new **VD_{1b}** assemblage of Ed/Prg + Ep + Act2.

2 Plagiogranite of the metaophiolite suite of gneiss--amphibolite complex at the *Rudňany* village

Introduction

In the northern part of the zone of siderite veins in the *Rudňany* ore field - the area between Severná žila (Northern) vein and veins Matej and Jakub, we have found during the study of GAC on 19th mining level the sample of granite, occurring on the adit wall (area of ca 100 cm^2) within the amphibolite facies rocks as their integral part. This occurrence of granite in GAC represents a local phenomenon – other similar occurrence has not been yet revealed (Figs. 1, 3 and 19). Prior the discovery, the mine gallery was excavated by the tunneling machine and therefore the whole segment of the gallery has excellent strength and there is no need of the wall support. A great advantage for the macroscopic study was that in the GAC



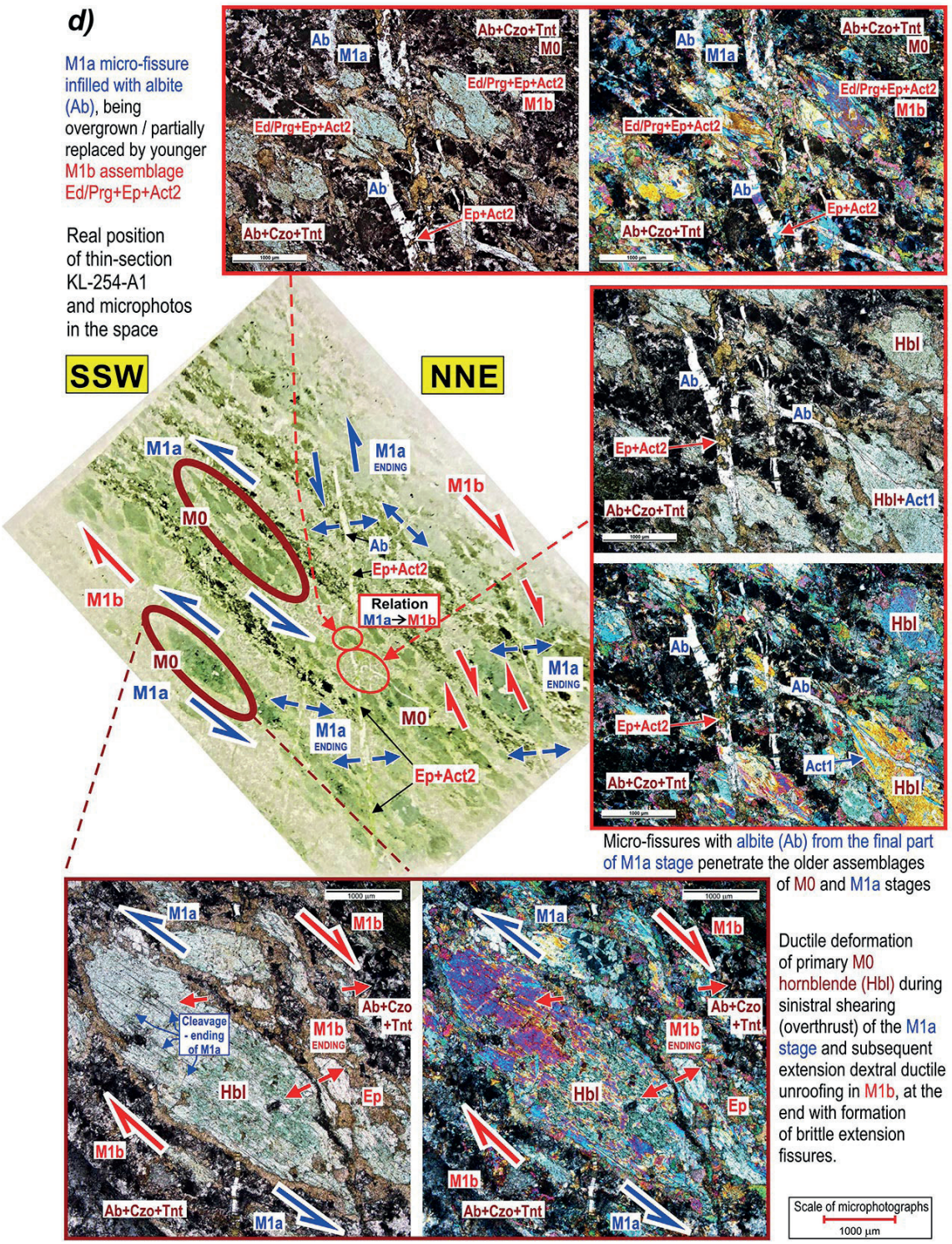


Fig. 18. Mineral assemblages and evolution of polymetamorphism of the GAC of the ophiolite suite of Gemeric unit in localities *Dobšiná*, *Rudňany* and *Klátov* in ACF diagrams and concering the gradual recrystallization and origin of microstructures of **M0, M1a** and **M1b** tectono-metamorphic stages. **a -** Ocean floor metamorphism - amphibolite facies **M0**; **b -** Pumpellyite-actinolite facies **M1a**; **c -** Epidote-amphibolite facies to amphibolite facies **M1b. d -** Kinematics and sense of shearing in real recent coordinates are indicated by the blue (**M1a**) and red (**M1b**) arrows. Individual microtectonic phenomena, manifested by microphotographs, are described directly in the picture (part **d**) and in the text. Pl – plagioclase, Grt – garnet, Cum – cummingtonite, Ab – albite, Chl – chlorite, Png – phengite, Pmp – pumpellyite, Ep – epidote, Act – actinolite, Prg – pargasite, Ed – edenite, Hbl – hornblende, Bt – biotite, Cal – calcite, Kfs – K-feldspar.

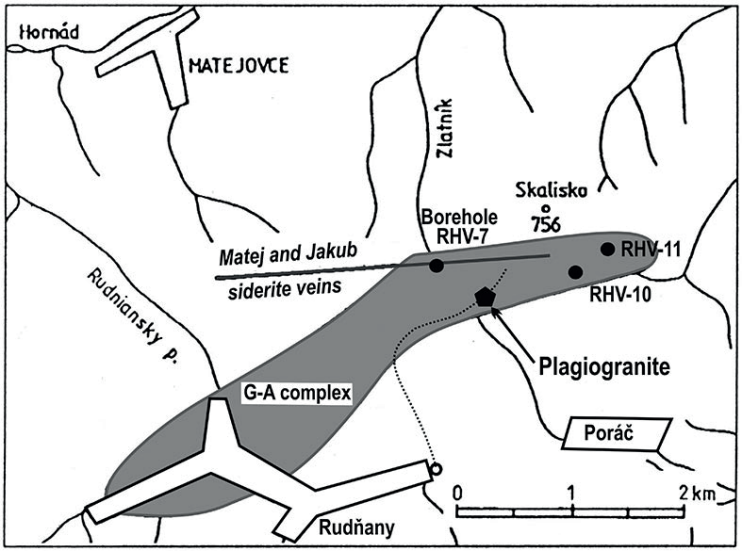


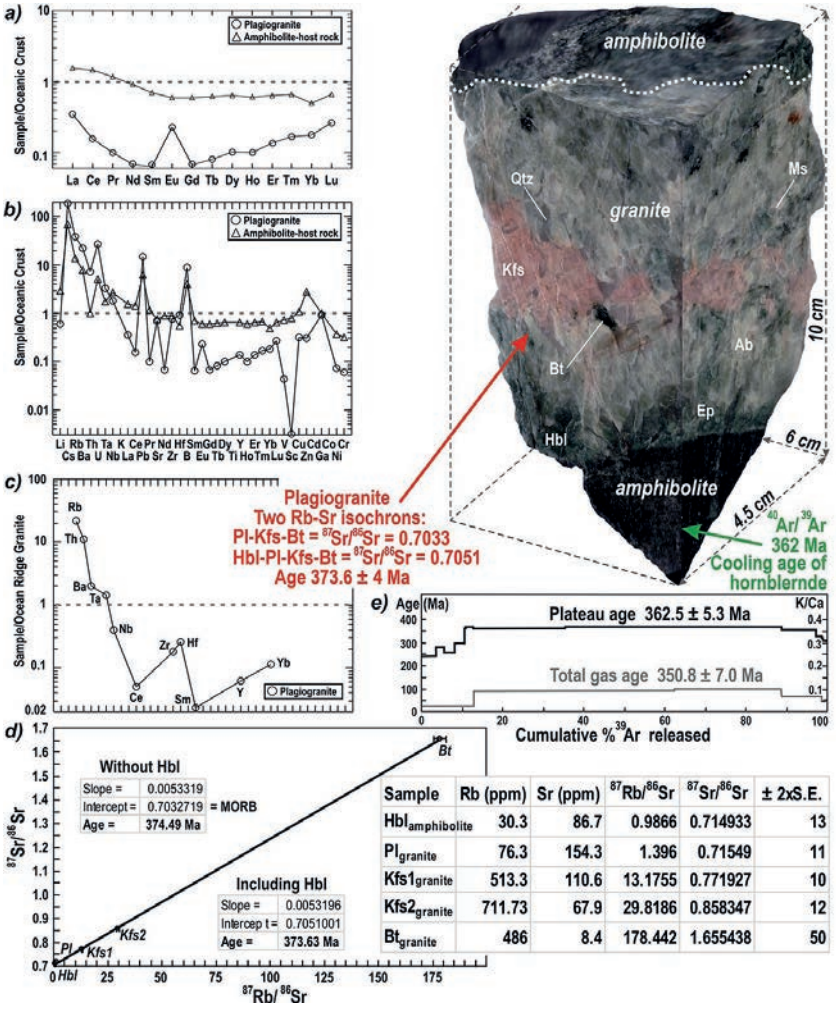
Fig. 19. Position of the plagiogranite sample in GAC on 19th mining level of the *Rudňany* ore field, 107 m a.s.l. For detail cross-section of the occurrence see Fig. 3.

the excavated circular profile corridor had very smooth walls. It allowed to investigate the varieties and structural relations between clusters of mineral in the whole occurrence with the confidence that all varieties and inhomogeneities in amphibolite will be documented properly.

Our new research has brought new mineralogical, isotopic and age data, significantly completing previous study of plagiogranite and amphibolite in this locality (Radvanec, 1994a, b).

Petrographic description of plagiogranite

Optical microscopy proved that granite does not produced any thermal effects on surrounding amphibolite and crystallized with it in equilibrium (Fig. 20). The mineral composition of plagiogranite: plagioclase (oligoclase), albite, quartz, biotite, K feldspars (Kfs1, Kfs2), muscovite (Ms1, Ms2), chlorite, zoisite, epidote, rutile, titanite, apatite, barite, chalcopyrite and calcite (Fig. 21). The detail petrographic study revealed that crystallization of quartz and plagioclase formed myrmekitic structure, and crystallization of plagioclase with K feldspar formed the micropertite (Fig. 21). The origin of micropertite we interpret as mutually conditioned crystallization of two immiscible silicate solutions containing Na and K. The simultaneous crystallization of both mineral pairs is generally interpreted as petrographic evidence of crystallization from grani-



Sample	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$	± 2xS.E.
$Hbl_{amphibolite}$	30.3	86.7	0.9866	0.714933	13
$Pl_{granite}$	76.3	154.3	1.396	0.71549	11
$Kfs1_{granite}$	513.3	110.6	13.1755	0.771927	10
$Kfs2_{granite}$	711.73	67.9	29.8186	0.858347	12
$Bt_{granite}$	486	8.4	178.442	1.655438	50

Fig. 20. Relations of minerals of plagiogranite and amphibolite in GAC on the 19th mining level of the Rudňany ore field and comparison of chemical composition of plagiogranite with the host amphibolite. ***a)*** and ***b)*** – the whole-rock analyses of plagiogranite and host amphibolite are normalised to oceanic crust and **c)** – to ocean ridge granite. ***d)*** – two Rb-Sr regresion data of plagiogranite: 1. ***Including Hbl*** – Rb-Sr regression line is composed of the isotopic ratios of hornblende (Hbl) - plagioclase (Pl) – K-feldspars (Kfs1, Kfs2) and biotite (Bt). 2. ***Without Hbl*** – Rb-Sr regression line is composed of the isotopic ratios of Pl, Kfs1, Kfs2 and Bt. The intercept of 0.7033 shows the MORB source of plagiogranite. The ages 374.5 Ma and 373.6 Ma of plagiogranite is identical for both variants of mineral Rb-Sr analysis in the diagram. The high ratio values of Bt are significantly affected the identical ages. ***e)*** –$^{40}Ar/^{39}Ar$ spectrum ages diagram from Hbl. Plagioclase-albite (Ab), muscovite (Ms), Qtz – quartz, Ep - epidote.

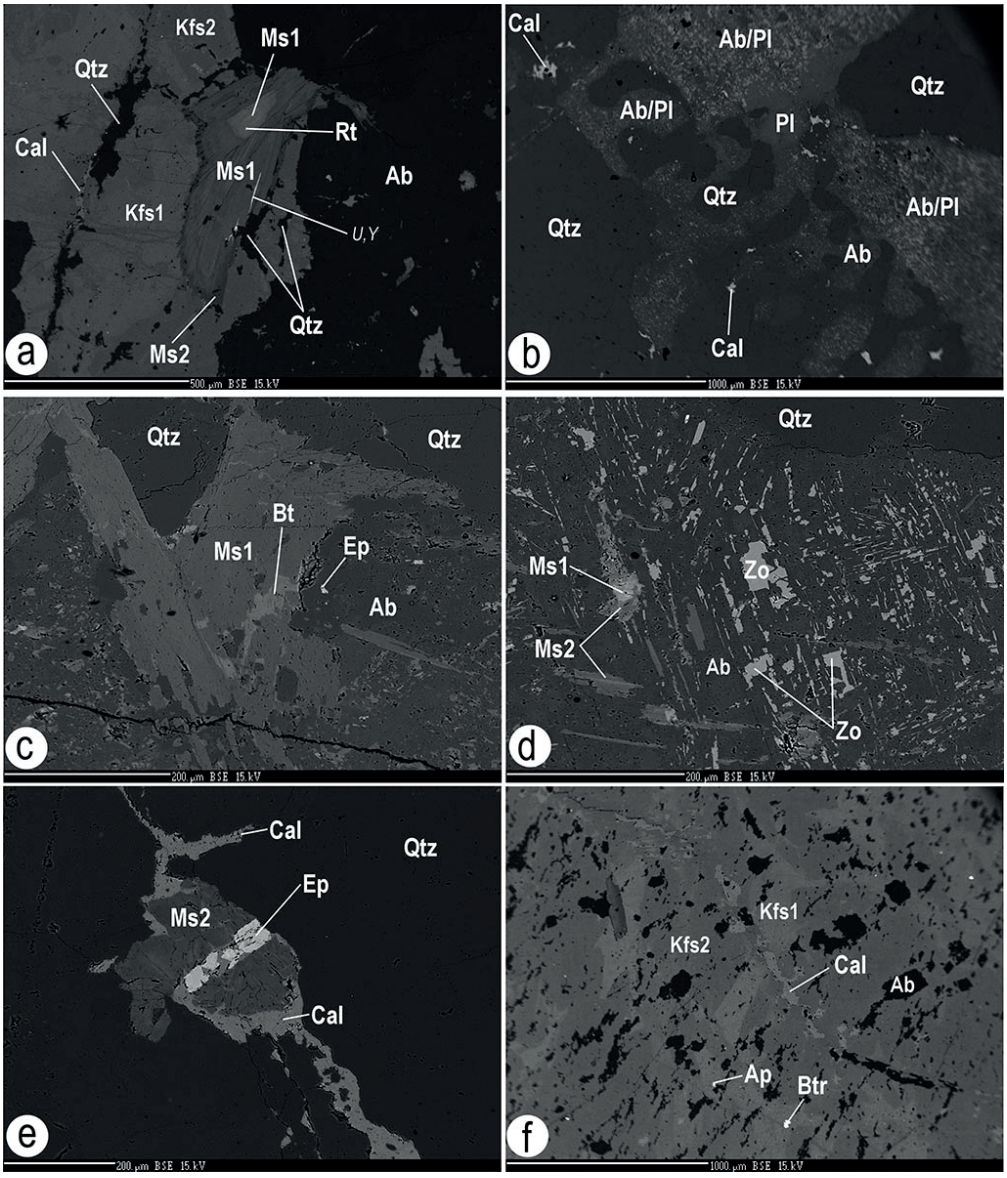


Fig. 21. Relations of minerals in plagiogranite of the GAC on the 19th mining level of the Rudňany ore field. **a** - Relation of muscovite-1 (Ms1) with muscovite-2 (Ms2), K feldspar, K feldspar-2 (Kfs2), rutile (Rt) and albite (Ab). Quartz (Otz), calcite (Cal) and U, Y infill tiny fractures. **b** - Myrmekitic structure, originating during simultaneous crystallization of quartz and plagioclase (Ab/Pl) from the minimum granitic melt. **c** - Muscovite-1 infills biotite (Bt). **d** - Decomposition of plagioclase to albite and zoisite (Zo). Muscovite-1 is enveloped by muscovite-2. **e** - Epidote (Ep) envelopes muscovite-2 and calcite infills the fractures in quartz. **f** - K feldspar and albite in the form of micropertite. Albite crystallized simultaneously with K feldspar from the minimum melt, structure is a result of the recent crystallization of two immiscible components with Na and K in the minimum melt of granite composition. Calcite infills the fractures, being present only in granite. Ap – apatite, Btr – barite. Backscattered electron images.

toid melt. Johannes (1989) considers the existence of Pl + Qtz in the myrmekite structure as a sign of partial melting. The contact of granite with amphibolite is formed with epidote, plagioclase and quartz. In the immediate contact of amphibolite with granite, the hornblende, plagioclase, epidote, clinozoisite and quartz are present. Both mineral assemblages have sharp boundary, being mapped in details applying the quantitative chemical analyses (Fig. 20). In minerals in the frame of one grain, or mineral assemblage, we have not found any changes or extreme values in the content and composition of elements. Minerals have homogeneous chemical composition. Optical and macroscopic study of the position of sample within the mine gallery has confirmed that mineral assemblages of granite and amphibolite crystallized in the same process and at the same P-T conditions.

Procedure of the plagiogranite research

From the granite through the contact with surrounding amphibolite we did the polished thin sections (Fig. 20). Petrological characteristics, temperature and pressure of crystallization of minerals in granite we have revealed from quantitative chemical composition of minerals and from the crystallization sequence of mineral assemblages in granite. The results of P-T-x conditions of phase reactions we have compared with the same characteristics in the surrounding GAC.

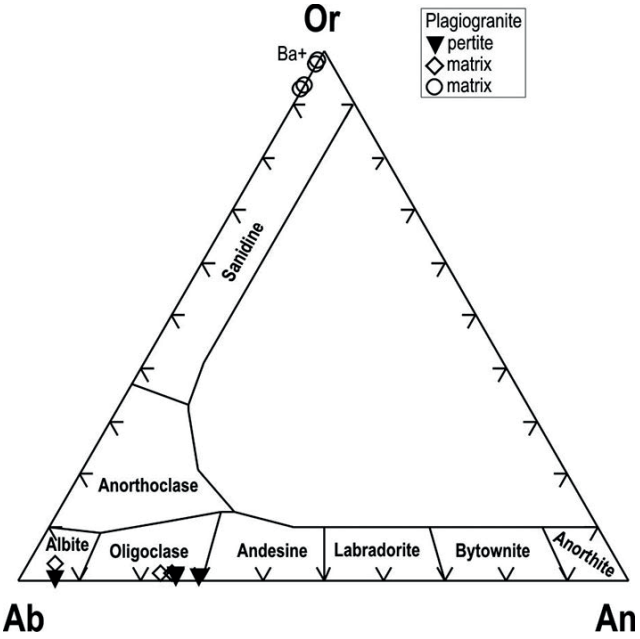


Fig. 22. Chemical classification of feldspars in plagiogranite of GAC on 19th mining level of the Rudňany ore field.

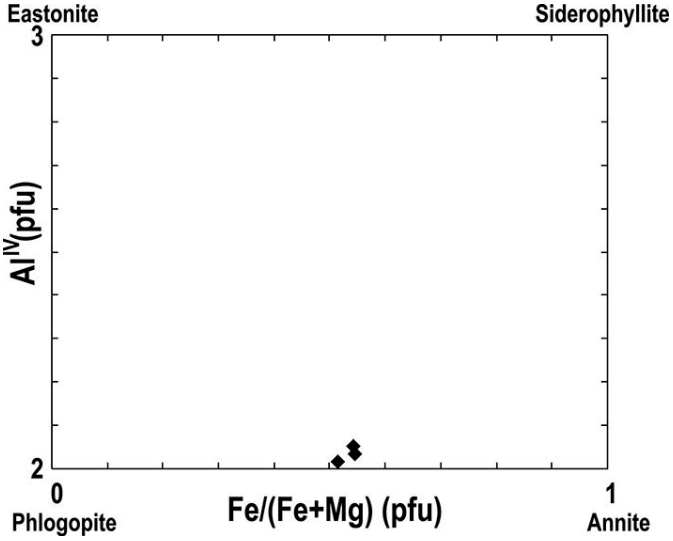


Fig. 23. Chemical classification of biotite in plagiogranite of GAC on the 19th mining level of the Rudňany ore field.

Mineral composition of plagiogranite

Plagioclase

The plagioclase (X_{an} = 0.229-0.295; oligoclase), occurring in the middle of the plagiogranite sample, has usually hypidiomorphic shape and the grain-size up to 1 cm. It is in assemblage with K feldspar, quartz, muscovite and epidote. In other places between the core and margin of the granite, the plagioclase phenocrysts consist of allotriomorphic to hypidiomorphic grains and clusters of albite reaching dimensions up to 1.5 cm with the value X_{an} = 0.012-0.062 (Fig. 22). The oligoclase-albite grains (X_{an} = 0.050-0.210) contain inclusions of muscovite exsolutions of 30 μm dimensions (Fig. 21). At the immediate contact with mineral phases of amphibolite the plagioclase of granite - albite (X_{an} = 0.029-0.063) occurs in the form of allotriomorphic exsolutions (micropertite; droplet shape) of dimensions up to 150 μm in K feldspar (X_{an} = 0.020-0.033; Fig. 22).

K feldspar

Relatively older micropertitic hypidiomorphic to allotriomorphic K feldspar $An_{0-0,2}Ab_{1,6-\ 2,3}Or_{97,7-98,2}$ (Kfs-l), occurring in clusters of dimensions up to 2 cm crystallized simultaneously with plagioclase (X_{an} = 0.020–0.033; Figs. 21 and 22). Recent crystallization of two immiscible solutions with the content of Na and K (micropertite) has occurred without binding of the Ca (An_0) content in solid phases of simultaneously crystallizing PI and Kfs. Significant Na and K miscibility occurred during the pertite crystallization (Fig. 21). Second relatively younger and usually allotriomorphic form of K feldspar (Kfs-2) has in comparison with older forms lower content of the albite molecule $An_{0-0,2}Ab_{6,3-7,3}Or_{92,7-93,5}$ and crystallized in matrix within an assemblage of epidote + quartz + plagioclase + muscovite. The contens of BaO are in both Kfs generations variable (0.14-1.44 wt.%).

Dark mica - biotite

In the granite matrix the dark mica forms irregular clusters in assemblage with albite, muscovite, epidote, plagioclase and K feldspar (Figs. 20 and 21). The grains of the dark mica contain chlorite, muscovite-1, titanite and calcite in the inter-layer lamella. The dark mica is enveloped by muscovite-1 (Fig. 21). Chemically the dark mica is homogeneous and represents a transitional type between phengite and eastonite or annite and phlogopite (Fig. 23).

Muscovite

Similarly as in the surrounding GAC (Ch. 1; Radvanec, 1992, 1994a), also in plagiogranite we have found chemically different phases of white mica (muscovite). The oldest Ms1 crystallized in plagioclase as tiny inclusions (Fig. 21). In the flakes in rock matrix there crystallized Ms1 in assemblage Pl + Kfs + Ep + Qtz. Ms1 contains Fe and Mg, so this form of the white mica can be classified as phengite (Fig. 24). The size of chemically homogeneous

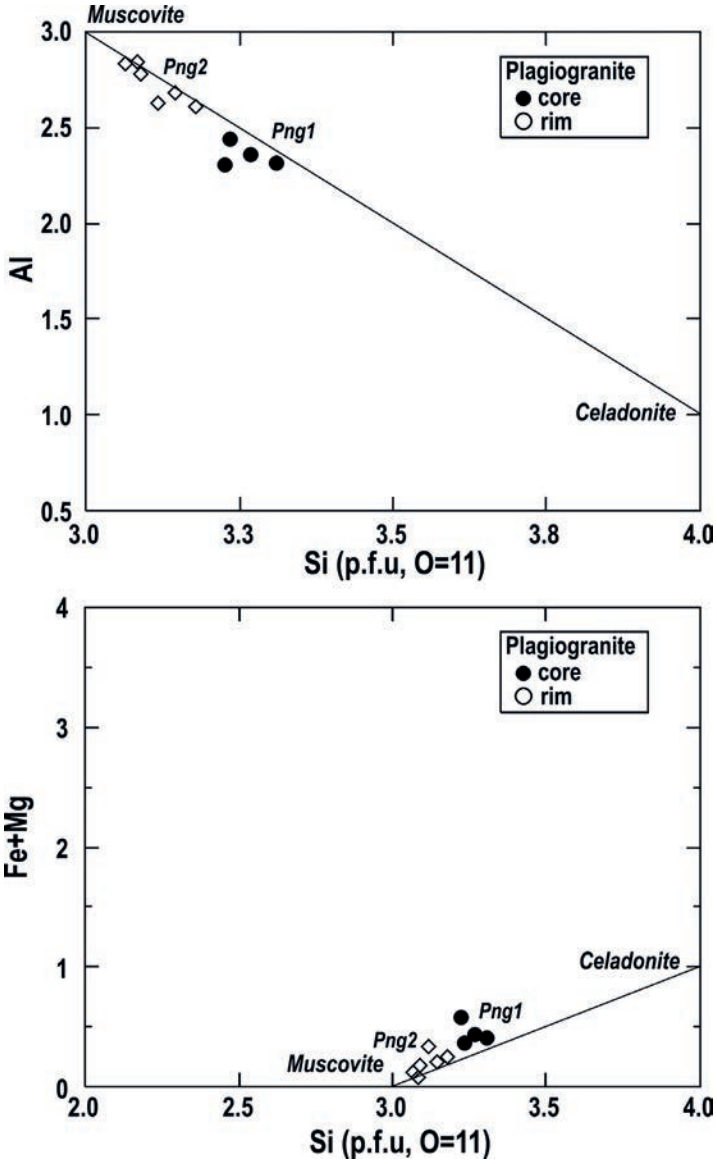


Fig. 24. Chemical classification of the white mica in plagiogranite of the GAC on the 19th mining level of the *Rudňany* ore field.

and well crystallized Ms1 in the granite matrix is up to 0.5 cm. Muscovite-1 crystallized after biotite, enveloping it (Fig. 21c). Muscovite-2 represents the younger form of the occurrence of white mica, forming the margin of the muscovite-1. It was found also in veinlets with Cal and Qtz and in assemblage with Bt + Tnt + Chl (Fig. 21).

Both generations of the muscovite-phengite row indicate gradual cooling of the plagiogranite melt. At the highest possible temperature, when a relative equilibrium of the granite melt and subsolidus (existing crystallized solid phase) was in the system, the plagioclase with inclusions of Ms1 has crystallized. We estimate that this couple together with K feldspar and micropertite has registered temperature around 600-650 °C, i.e. the temperature of gradual crystallization of solid phases from the granite melt. Crystallization of these coexisting minerals took place also in the intersection of the phase curve of the melting of pelite saturated by the water and the phase curve of the stability Ms + Ab + Qtz = K feldspar +And + V-fluid phase at the temperature around 650 °C. The muscovite-2 has crystallized in gradually cooling granite, prevailinly in subsolid and solid phases.

Chlorite

The pycnochlorite and ripidolite of the similar chemical composition, as present in the GAC, surrounding the plagiogranite (Radvanec, 1994a), we have found also in the granite. Chlorite forms interbed lamella with biotite and muscovite-2, which enclose titanite. These minerals form aggregates large up to 1 cm, having optical parameters of biotite.

Epidote group

Epidote - the main mineral of this group - occurs in hypidiomorphic grains large up to 100 μm, which often form clusters of the flake shape (Fig. 21). Grains and clusters are chemically homogeneous. In the epidote in direction from the contact of amphibolite with plagiogranite towards the middle of granite in the distance of ca 5 cm the content of $X_{Fe}^{3+} = Fe^{3+}/(A1+Fe^{3+})$ increases from 0.2 to 0.3. Epidote has crystallized in the assemblage Plg + Kfs + Ms1 concordantly with the Bowen crystallization succession of solid phases from the acid magma. According this, directly from the melt there crystallized first the solid phases with the highest content of Ca (Ca-Pl+Ep+Sph). Crystallization of epidote in assemblage with Pl in plagiogranite was conditioned by the content of Ca and Fe in the melt, as well as Fe^{3+} activity. The Fe content entered into the granite melt probable from the rest of unbound Fe^{3+} from metamorphic reactions in surrounding amphibolite. The metamorphic reactions in amphibolite have controlled the crystallization of epidote group minerals with binding of Fe^{3+} on the epidote-clinozoisite row, and locally also to hematite (Radvanec, 1992, 1994a). In the plagiogranite there occur the zoisite together with albite, being separated from epidote. This assemblage of zoisite-albite is metamorphogenic and originated in plagiogranite by the decomposition of former plagioclase (Fig. 21b, d).

Titanite

In plagiogranite we found frequently occurring titanite, crystallizing among biotite lamella in tiny allotriomor-

phic grains large up to 20 μm. Only in one case we have found in the assemblage Bt + Chl + Ms + Cal the titanite of dimensions 250 μm, which fully replaced the former ilmenite. The exchange reaction of the ilmenite recrystallization to titanite took part perfectly with the participation of Si and Ca in the early phase of crystallization of minerals from the granite melt. The same exchange was found in the distance of 1 cm from the contact of granite in amphibolite with hornblende. The exchange of ilmenite to titanite in amphibolite did not take part perfectly, because the ilmenite in the centre of titanite is well preserved. Titanite in plagiogranite has low content of $A1_2O_3$ and similar chemical composition as titanite in surrounding GAC (Radvanec, 1994a).

Calcite

Calcite was found in plagiogranite most often in the assemblage with Ms2 and Qtz, forming young up to 1 cm long and several μm thick veinlets, occurring only in granite, but not entering into the surrounding amphibolites (Figs. 20 and 21). Allotriomorphic form of calcite is enclosed also in titanite. In the rock matrix the calcite has crystallized in the similar form together with chemically pure chalcopyrite in assemblage with Ms2 + Kfs2 + Qtz. In all forms the calcite is without more important content of Fe, Mg and Mn.

The sequence of crystallization of mineral assemblages in plagiogranite

Plagiogranite is characterized with this sequence of crystallization of mineral assemblages:

A) $P1_{(OLIG\ ALB)}$ + Qtz + Ms1 + Kfsl + Bt + Tnt + Ep

B) Ms1 + $Pl_{(ALB)}$ + Qtz + Kfs2 + Czo + Bt + Cal + Ms2 + Ab + Zo + Qtz + Cal + Chl + Ccp

Our petrographic and petrological studies revealed that part of mineral assemblage A has crystallized directly from the melt and in "magmatic phase" of granite crystallization it represents the highest temperature stage. At the end of solidification of the granite melt, i.e. at the beginning of subsolidic crystallization during gradual cooling there crystallized other part of minerals of the mineral assemblage A: Ms1 + Bt + Tnt + Ep. The mineral assemblage B crystallized in subsolidic stage and the end of crystallization from the minimum melt is represented by third group of minerals - C, representing in granite the subsolidus to solidus stage of crystallization and metamorphism due to the decomposition of former oligoclase to albite and zoisite.

The often occurrence of titanite and calcite in plagiogranite together with epidote indicates the Ca excess in the granitic melt. At the beginning of direct crystallization from the melt, Ca was bound in plagioclase. During the cooling in subsolidic and solidic stages, there became dominant the Ca binding to carbonate, because in the gradually cooling crystallization system the phase silicate reactions changed to reactions, where CO_2 was applied. This change caused the crystallization of carbonates in the rock matrix in the final stages of granite crystallization and finally also in fractures. The relation of granite mineral assemblages visualizes the phase diagram (Fig. 25).

Crystallization of AKF mineral assemblages

The oligoclase inclusions in Kfs (micropertite), inclusions of Ms1 in Pl, perfect conversion of Ilm to Tnt and crystallization of small Ep clusters in the granite matrix (mineral assemblage A) we interpret as the initial crystallization of the mineral assemblage in the AKF system (A = $A1_2O_3$ + Fe_2O_3, K = K_2O, F = FeO + MgO + MnO) from the minimum melt (Fig. 25). The crystallization of matrix, i.e. part of the assemblage B – Ms2 + Pl + Bt + Kfs we interpret as the last stage of the existence of liquid in the AKF crystallization system. This mineral assemblage crystallized also in the subsolidum state, when the chemical compostion of minerals formed from the A melt has changed. It is e.g. the change of the Mg and Fe content in muscovite, content of Or molecule in K feldspar or change of X_{ab} in plagioclase. In the subsolidic state there crystallized also remaining minerals of asemblage B (Czo + Cal). All AKF

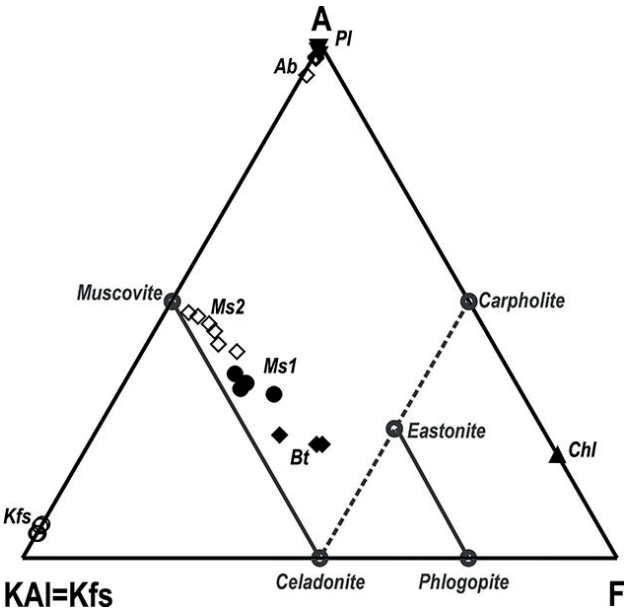


Fig. 25. AKF diagram depicts the position of the white mica (Ms1 and Ms2), dark mica (Bt) between phengite and eastonite and the position of feldspars (Kfs, Ab, Pl).

minerals in mineral assemblage C crystallized in the granite subsolidic state. Biotite and chlorite are not - as we have already mentioned - the coexisting minerals, because they have different ratios Mg/(Mg+Fe) (Bt = 0.36, Chl = 0.55). Muscovite-2, occurring with Bt and Chl between the lamella of both minerals (Fig. 21), has this ratio 0.45. It is a value between the marginal values of Bt and Chl and it indicates the partial exhange of biotite to chlorite and Ms2, which took part at the end of the granite subsolidic crystallization, together with further minerals of C assemblage (Fig. 25).

P-T-x phase equilibria in subsolidic phase of granite crystallization

P-T-x conditions of the stability of phase equilibria and the sequence of crystallization of minerals after direct crystallization from the granite minimum melt we have modelled in the subsolidic crystallization stage applying the Geocalc program (Berman, 1987). The input conditions of the modelling were:

3. Element assemblage found in minerals: Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, O, H and C.
4. Mineral assemblage, i.e. the end members, which were found in the subsolidic stage mineral assemblage: albite + quartz + clinozoisite + calcite + K feldspar + phlogopite (Bt) + muscovite + clinochlore (Chl) + H_2O + CO_2.

The composition of the fluid phase H_2O + CO_2 was in the ratio 0.6 H_2O + 0.4 CO_2. An estimate of this composition was derived from the composition in secondary fluid inclusions. The calculated stable crystallization reactions 1-5 are as follows:

$3Chl + 8Kfs = 9Qtz + 5Bt + 3Ms + 4H_2O$;
P = 3.5 Kb, T = 460-470 °C (1)

$32Cal + 9Chl + 15Ms + 21aQtz = 16Czo + 15Bt + 28H_2O + 32CO_2$;
P = 1.7-4 Kb, T = 470-540 °C (2)

$4Cal + 3Chl + 5Kfs = 2Czo + 3aQtz + 5Bt + 6H_2O + 4CO_2$
P-0-4 Kb, T = 420-555 °C (3)

$12Cal + 6Chl + 3Ms + 7Kfs = 6Czo + 10\ Bt + 14\ H_2O + 12CO_2$
P = 0-1.7 Kb, T = 440-470 °C (4)

$4Cal + 3Ms + 6aQtz = 2Czo + 3Kfs + 2H_2O + 4CO_2$
P = 0-1.7 Kb, T = 430-470 °C (5)

The optimum course of these reactions at constant pressure 3 kbar is related on the change of mole fraction $X(CO_2)$ in fluid phase at 400-530 °C. The stability of reaction 1 is related on the decrease of temperature from 500 °C to 400 °C, when simultaneously increases the molar fragment $X(CO)_2$ in reacting fluid phase. Reactions 3 and 5 relate on change of $X(CO_2)$ and run optimum at constant temperature 490-530 °C. At the constant temperature of 500 °C there was calculated the optimum pressure of the phase reactions 2 and 5 2-2.8 kbar. Reaction 1 took part at the temperature of 500 °C in tight pressure field 0.5-2.6 kbar and at very low molar fragment $X(CO_2)$ in fluid phase.

Reactions 1-5 represent the lower P-T limits of the stability fields of solid phases of crystallization of minerals in the subsolidic to solidic stage of the granite. Part of mineral assemblage B and C (Czo+Qtz+Bt) from the reaction 3 originated at higher temperature, as is its course, namely at the boundary of granite solidus (580-600 °C). This limit in similar P-T conditions (P = 1 to 3 kbar and T = 500-750 °C) of the granite melt crystallization with the H_2O, F and B content was experimentally determined by Pichavant et al. (1987). Crystallization of minerals in subsolidic stage took part under the control of the fluid phase with the content of CO_2+H_2O+H_2S. The presence of H_2S in final crystallization stages of the granite solid phases is indicated by chalcopyrite. The stability of Ep to Czo with Bt (reaction 2) and Ep to Czo with Kfs (reacion 5) reached in the area of the highest pressure of the subsolidus to solidus crystallization system P = 2-2.8 kbar. At the decrease of the pressure beneath the 2.5 kbar to 0.5 kbar the mineral assemblage biotite + muscovite + quartz is not stable (reaction 1). The stability conditions of crystallized mineral assemblage B and C were similar as P-T-x conditions of the origin of mineral assemblages in the regional metamorphism of epidote-amphibolite to amphibolite facies or biotite zone (Radvanec, 1994 a, b), which we have found in amphibolite surrounding the plagiogranite (see Ch. 1). The crystallization reactions leading to origin of mineral assemblages in the subsolidic stage of the granite took part at the pressure decrease of regional (orogenic) metamorphism from 3 kbar to 2.8 or even to 2 kbar at the ocean floor metamorphism. During the temperature and pressure decrease in the retrograde branch of regional metamorphism, which in this stage had the same P-T conditions as solid stage of granite, partly the high-temperature solid phases (Kfs+Pl+Bt) from the mineral assemblage A and B were replaced by mineral assemblage C (Chl+Qtz+Ms-2) according to reaction 1.

The estimate of P-T conditions of the origin of minimum melt of granite composition in amphibolite facies regional metamorphism M0

Estimation of P-T conditions of the origin of the minimum melt of granite composition in amphibolite with hornblend was derived from the stability of mineral assem-

blages in calculated P-T-x conditions of the phase reactions in the subsolidus and solidus stages of crystallization. These reactions describe the "coolest" part of the granite genesis in the solid state. The crystallization sequence of the mineral assemblages A, B and C represented the next limit, which provides an information about the genesis and crystallization state in plagiogranite immediately after the origin of minimum melt from the beginning of its solidification to the end of plagiogranite crystallization. The determination of P-T conditions of the origin of the melt is limited by the boundaries of P-T-x conditions of the phase reactions in the epidote-amphibolite to amphibolite facies or biotite zone of regional metamorphism, being studied in details in individual varieties of metamorphic rocks of GAC in the surrounding of the granite (c.f. Chs. 1 and 6). Only by this study there was firstly possible to distinguish the gradual metamorphic events in GAC and therefore the melt stage and subsequent subsolidus stages of the plagiogranite are included into the oldest metamorphic event **M0** (Devonian-Lower Carboniferous). The subsolidus stage is an equivalent of epidote-amphibolite or biotite zone of metamorphism **M0.** Radvanec (1994a) derived from it the temperature in the lower boundary: 530-580 °C and low pressure. Regarding the fluid phase, the metamorphism **M0** represents an open system. The upper temperature interval of the subsolidus stage of plagiogranite is bordered by cummingtonite zone of amphibolite facies **M0** at T = 600-640 °C and pressure 1 - 2 kbar (Radvanec, 1992). In the amphibolite from the northern part of the Rudňany ore field we have not find the mineral assemblages of cummingtonite zone. Therefore the origin of the minimum melt of granitic composition by partial melting of amphibolite with hornblende was limited only by the P-T conditions of amphibolite facies, i.e. temperature about 650 °C and simulaneously tight pressure interval of 3.0-3.5 kbar. The melting of amphibolite proceeded in its temperature and pressure peak. Besides the found P-T-x conditions derived from subsolidus stage, the upper P-T boundary of melting was limited by the intersection of the phase reaction of melting of metapelite saturated with water (Huang and Wyllie, 1975; Thompson and Algor, 1977) and phase reaction Ms + Ab + Qtz = Kfs + And + V (Thompson, 1974). We have not find the simultaneous crystallization of Ms and Pl (Ab) in the plagiogranite. The intersection is on boundary T = 640-650 °C and P = 3-3.5 kbar. The lower P-T boundary, at which in crystallizing system still can exist or there originates the granite melt, was experimentally found by Pichavant et al. (1987) to T = 580 °C. Experiments by Pichavant et al. (1987), Manning and Pichavant (1984) with crystallization of granite melt having higher content of B, F, (Li) and H_2O have demonstrated that the presence of these elements in the melt lowers the eutectic point from 650 °C by 30 or even by 130 °C, resp. there is stated the temperature of the local existence of low temperature granite melt at 3 kbar and 550-580 °C. The occurrence of tourmaline and locally also fluorite in GAC of Gemeric unit is widely known in the matrix of individual rock varieties and short veins with quartz.

All above stated findings prove that the minimum and anatectic melt of plagiogranite compostion from the local partial melting of amphibolite with hornblende has originated on upper limit of **M0** amphibolite facies metamorphism in the temperature range 650-700 °C and tight pressure field P = 3-3.5 kbar, while the last melt stage was at the subsolidic boundary around T = 580 °C.

Rb-Sr isotopic data from plagiogranite

The Sr isotopic analyses were performed on separated minerals: two populations of K- feldspar (according to optical characteristic and colour), biotite (partly chloritized, but manually separated under binocular microscope, purified in agate mortar with methanole and repeatedly cleaned ultrasonically), plagioclase with the share of unseparated quartz (overgrowth) and amphibole (hornblende) from the host rock that is the contact of amphibolite and granite.

The concentration of Rb and Sr in mineral samples (Pl, Kfs1, Kfs2, Bt, Hbl) were obtained by ID method according to the standard laboratory procedure. Sr isotopic composition was measured on VG 54E MS installed at ING PAN, Warsaw. Used decay constant for $^{87}Rb = 1.42x10^{-11}/a$, $^{86}Sr/^{88}Sr = 0.1194$. Raw data were adjusted to NIST 987 standard $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.710248$ (see tables in Fig. 20d).

The ordinary regresion analysis is shown in Fig. 20d. The linear correlation of the analytical points on the Rb-Sr graph does not really meet the criterion for true isochron acoording to Isoplot version (Ludwig, 2003). Two variants of linear regresions can be obtained: The first variant assumes that the Hbl from host amphibolite is isotopically equilibrated with Pl, Kfs1, Kfs2 and Bt (minerals of plagiogranite), resulting in an initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio = 0.7051. The slope of that regression corresponds to the age of 373.6 Ma. The second variant of regression is calculated only for plagiogranite minerals without the Hbl influence of values. The Hbl related to main minerals of the host amphibolite. The calculated intercept of the plagiogranite regression is equal to 0.7033 and corresponds to the age of 374.5 Ma. The obtained $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7033$ is the typical MORB value showing the "MORB-source" of magma to form the plagiogranite during Devonian in the oceanic rift. (Fig. 20e).

The plagiogranite initial ratio of $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7033$ represents the lowermost value in the frame of Western Carpathian granitoids. The second lowermost value manifested the Tribeč tonalite (0.7055; Cambel et al., 1990).

The initial ratio $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7033$ vs. the age 374.5 ± 4 Ma is very close to the boundary of the mantle and the basalt field. The mutual interaction of the mantle melt,

basalt melt of MORB type and oceanic crust can be best explained by the model of oceanic rift. From this mutual interaction there is possible to derive the fractionation of "plagiogranite melt" in the oceanic rift with the $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio = 0.7033.

The Rb/Sr analysis of separated hornblende from amphibolite (immediate surrounding of plagiogranite) is isotopically not exactly reequilibrated with plagiogranite. It means that no gneisses from the GAC represented the source of granitic melt, but it was the mixture of mantle rocks and oceanic crust (i.e. amphibolites). The melting of the mantle rocks and differentiation of magma could occur in the oceanic rift during the ocean floor metamorphism **M0**. Besides Rb-Sr analyses, from the same separated hornblende there were done also analyses of Ar isotopes (Fig. 20e). The $^{40}Ar/^{39}Ar$ analysis were performed at CEAL laboratory (GÚ SAV, Bratislava) according to the standard laboratory procedure (see e.g. Putiš et al., 2009b). The highest amount of deliberated argon, around 80 %, gave the "plateau" age of 362.5 Ma ± 5.3 Ma, which can be supposed as the age of degassing or the cooling age of hornblende at cca 550 °C. From it results that the age of melting out of plagiogranite 373.6 ± 4 Ma corresponds with the solidification of the granite melt and the melt must originate at temperature about 650 °C but not more than 700 °C. The cooling age 362.5 Ma of hornblende (app. Devonian-Lower Carboniferous boundary), registered at 550 °C and represents the terminating of the melt interaction with the ocean floor metamorphism in the Early Paleozoic rift. However a rough evidence for reequilibrium of horblende indicates the Permian ages (cca 250-300 Ma) at the beginning of cumulative % Ar released values (Fig. 20e).

Geochemical characteristics of the whole-rock analyses and geotectonic background of the origin of amphibolite and plagiogranite

Normalized contents of the trace elements and normalization of the REE contents confirm the origin of plagiogranite and surrounding amphibolite in the rift in oceanic crust (Fig. 20a; Supplement 1). The plagiogranites are characterized by the positive Eu anomaly and the course of the elements content from Rb to Yb in normalization to granites originating in the oceanic rift (Fig. 20c). Normalized trends of the contents of elements of both rocks - amphibolite and plagiogranite - are parallel and in plagiogranite are systematically lowered (Fig. 20b). Both these trends are equally enriched by Cs, Rb, Ba, U, Pb and B in the host amphibolite and in plagiogranite. The plagiogranite is deficient in Sc in comparison to amphibolite, as well as to normalized oceanic crust (Fig. 20b). Systematic lowering of the normalized contents of elements in plagiogranite in comparison to source amphibolite we explain by the depletion after partial or anatectic melting of amphibolite, from which the granite melt has originated. New "plagiogranite" melt has preserved in lowered trend of normalized IE contents, which are well comparable with the protolith (amphibolite). The source of granite melt from the amphibolite melting is demonstrated not only according to isotopic data, but also according to the comparison of IE contents normalization to amphibolite and oceanic crust (Fig. 20).

3 Metamorphosed gabbro at *Jaklovce*, *Delava* and *Dobšiná*

The metagabbro in localities *Jaklovce* (N48° 52.763' E20° 59.787'), *Delava* (N48° 48.940' E20° 32.664') and *Dobšiná* (N48° 50.149' E20° 23.523') represents a part of the Paleozoic metaophiolite suite in Gemeric unit, together with GAC, plagiogranite and serpentinite. In first two localities, the metagabbro was revealed in the field in tectonically isolated blocks. In locality of *Dobšiná* the metagabbro crops out in the southern part of GAC. The location of metagabbros occurrences is provided by Ch. 1. Geochemical proofs for enlistment of this metagabbro into the metaophiolite suite provides Ch. 6, the mineralogical-petrographic-petrological evidences are presented in this chapter.

Metamorphosed gabbro to amphibolite at the *Jaklovce* village

In position NW and SE of *Jaklovce* two metagabbro blocks were verified by mapping, being in tectonic contact with surrounding rocks. The metagabbro from the *Jaklovce* locality, described in this paper, locally encloses the violet jaspilites, belonging to Lower variegated volcanic horizon of Early Paleozoic rift (cf. Grecula et al., 2009, 2011). These local enclosures differ from Mesozoic violet radiolarites located in the close vicinity of our studied occurrence. The Early Paleozoic rhyolites and dacites were also revealed in position above the studied metagabbro. It was surveyed already earlier by boreholes, shafts and exploration adits because of their close position to metaperidotite-serpentinite, which is supposed here to be a part of the tectonic block of Meliatic unit (Fedor and Tomko, 1968; Zlocha et al., 1980). Kamenický (1957), Fedor and Tomko (1968) and Zlocha et al. (1980) described the metagabbro at Jaklovce as paleobasalts or diabases. Mineralogical and petrological investigation revealed that this rock contains the multidirectional phenocrysts of augite and plagioclase and the crystals have often an acicular habitus (Fig. 26a, d). The metagabbro contains primary "magmatic" and secondary "metamorphogenic" assemblages (Figs. 26 and 27). Magmatic assemblage consists of augite (TiO_2 = 0.46–1.75 wt.%; FeO = 7.48–21.28 %), plagioclase (lab-

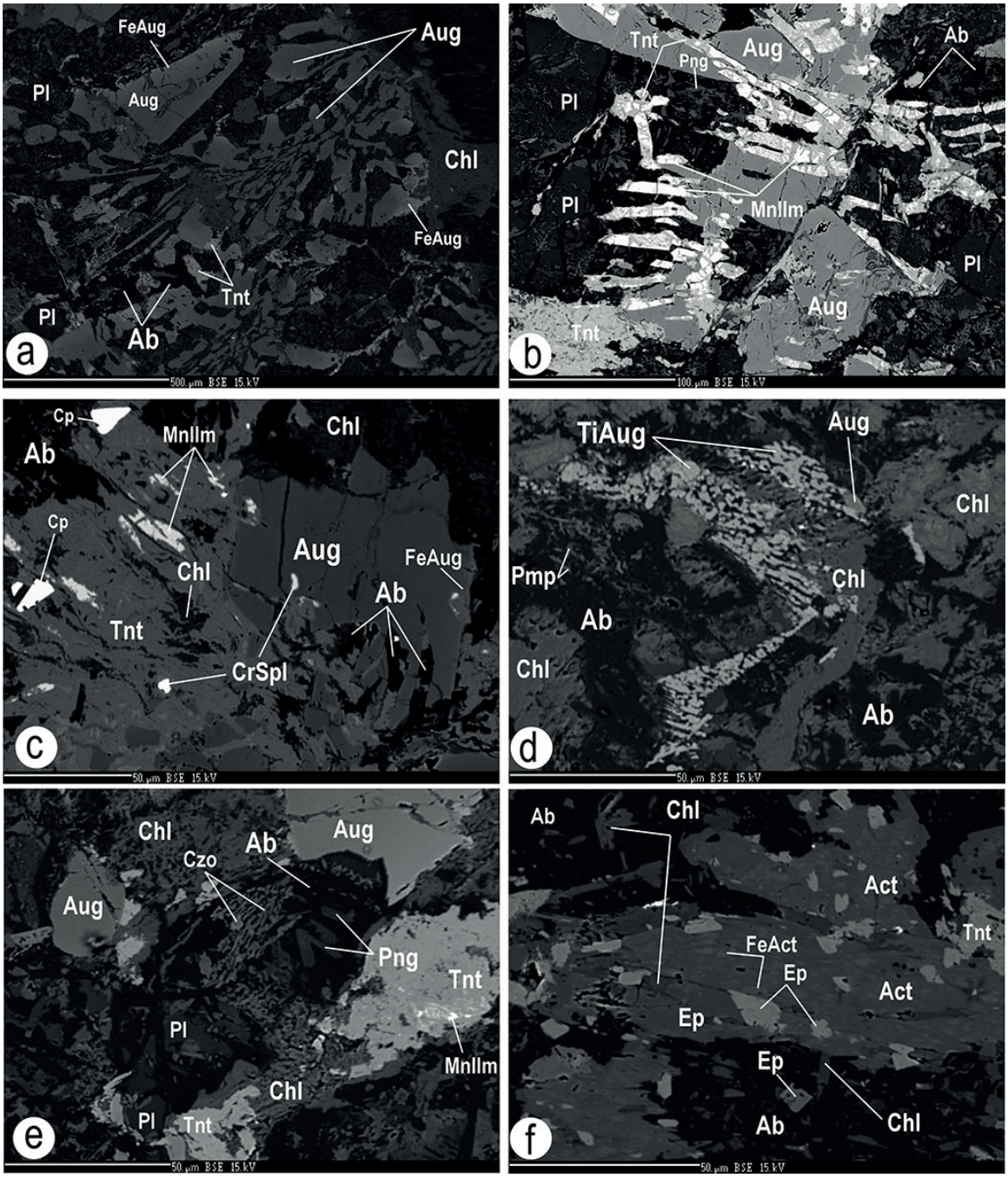


Fig. 26. Relation of minerals in polymetamorphosed gabbro from the *Jaklovce* locality. Aug - augite, FeAug – augite with the content of Fe, Pl – plagioclase, Ab – albite, Chl – chlorite, Tnt – titanite. Png – phengite, MnIlm – ilmenite with the content of Mn, CrSpl – chromite-Mg-chromite, Cp – chalcopyrite, TiAug – augite with a high content of Ti, Pmp – pumpellyite, Czo – clinozoisite, Ep – epidote, Act – actinolite, FeAct – actinolite with the high content of Fe. Backscattered electron images.

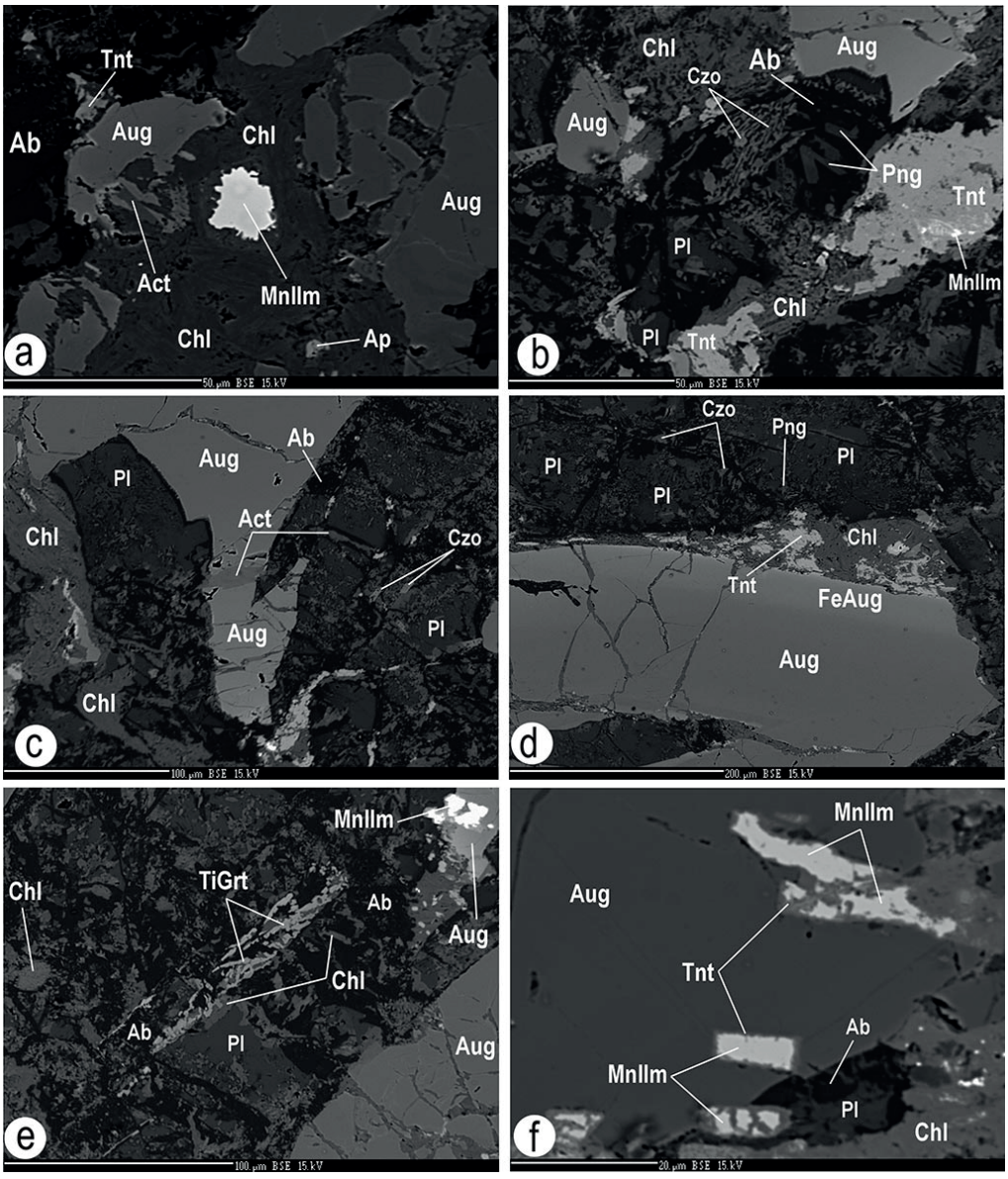


Fig. 27. Relations between minerals of the *Jaklovce* metagabbro in backscattered electrons. Magmatogenic minerals: augite (Aug), Fe augite (FeAug), chromite (Cr-Spl), labradorite (Pl), Mn ilmenite (MnIlm) and apatite (Ap). Metamorphogenic minerals: titanite (Tnt), albite (Ab), clinozoisite (Czo), chlorite (Chl), phengite (Png), Ti garnet (TiGrt) and chalcopyrite (Cp).

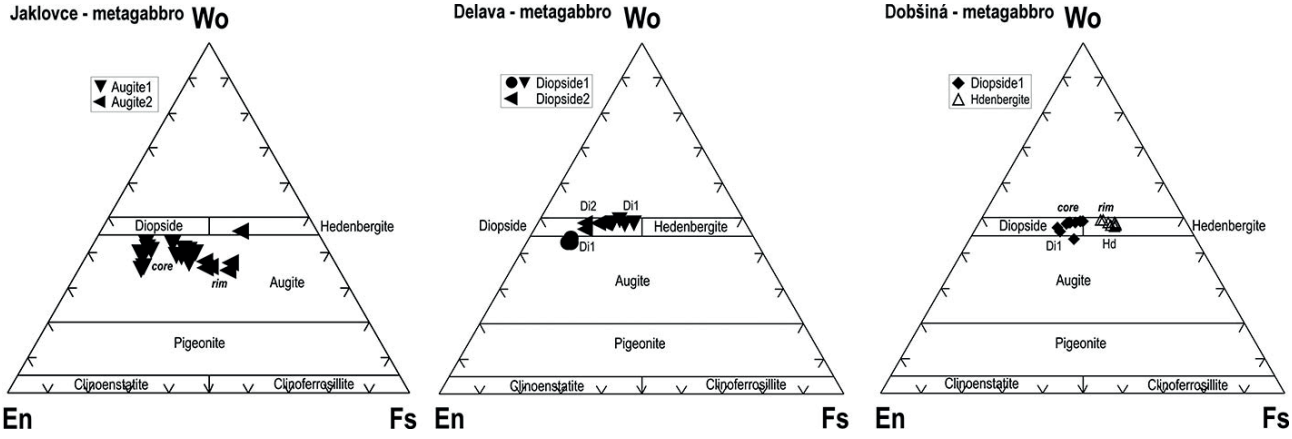
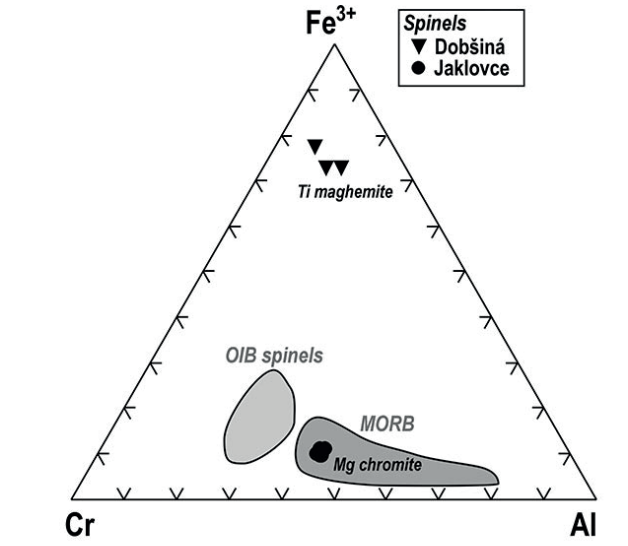


Fig. 28. Chemical classification of clinopyroxenes in triangle diagram En-Fs-Wo in localities *Jaklovce*, *Delava* and *Dobšiná*. Polymetamorphosed gabro of the ophiolite suite of Gemeric unit.



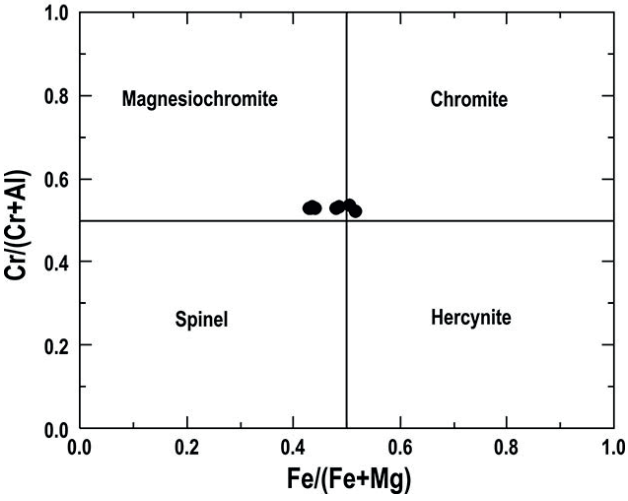


Fig. 29. Chemical classification of chromite from the *Jaklovce* locality and Ti of maghemite from the *Dobšiná* metagabbro.

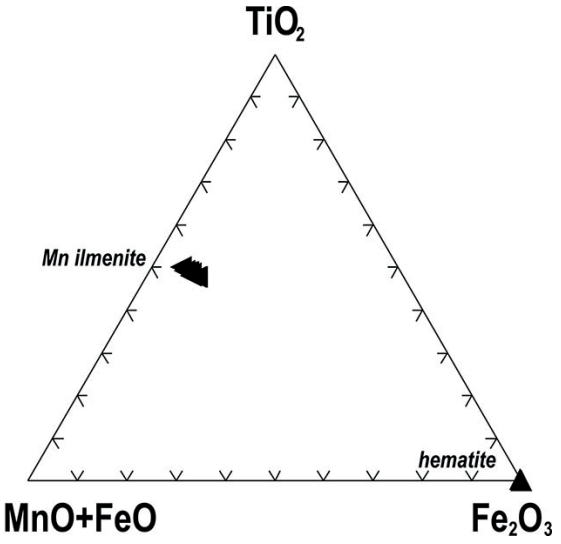


Fig. 30. Chemical classification of Mn ilmenite and hematite from the *Jaklovce* metagabbro in classification triangle diagram.

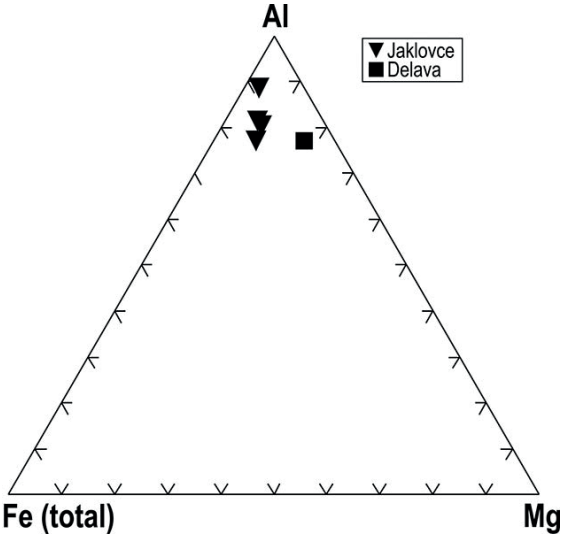


Fig. 32. Chemical classification of pumpellyite from the *Jaklovce* and *Delava* metagabbro in triangle diagram Fe-Mg-Al.

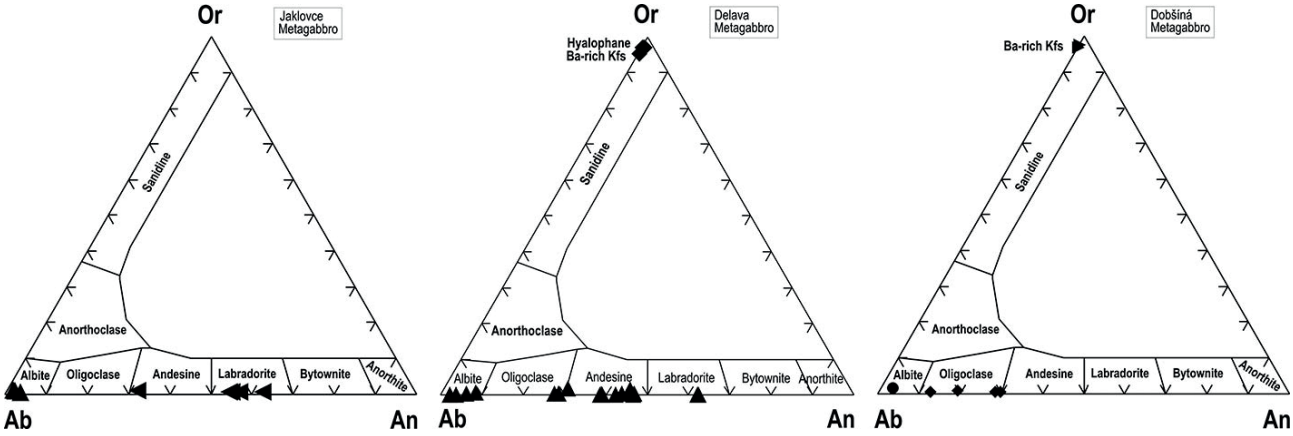


Fig. 31. Chemical classification of feldspars from the *Jaklovce*, *Delava* and *Dobšiná* metagabbro in the classification triangle diagram Ab-An-Or.

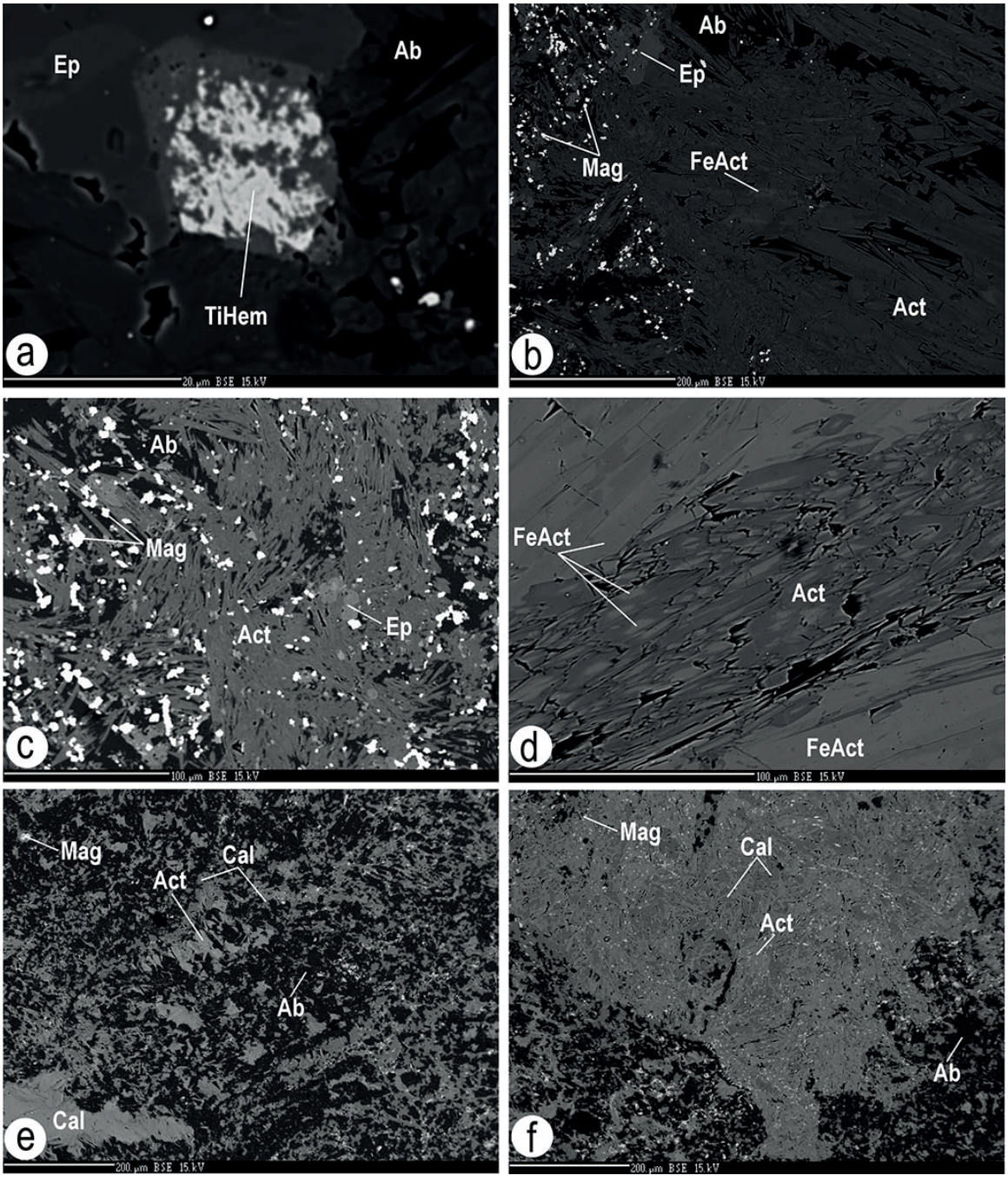


Fig. 33. Relations among minerals of the *Jaklovce* metagabbro - amphibolite in backscattered electron images. Former metagabbro was totally recrystallized to amphibolite. Actinolite (Act) – Fe actinolite (FeAct), epidote (Ep), titanite (Tnt), albite (Ab), chlorite (Chl), calcite (Cal), hematite has a shape of former magnetite (Mag), ***a*** - Ti hematite (TiHem) - detail of the former shape of Ti magnetite is shown also in further Figs.

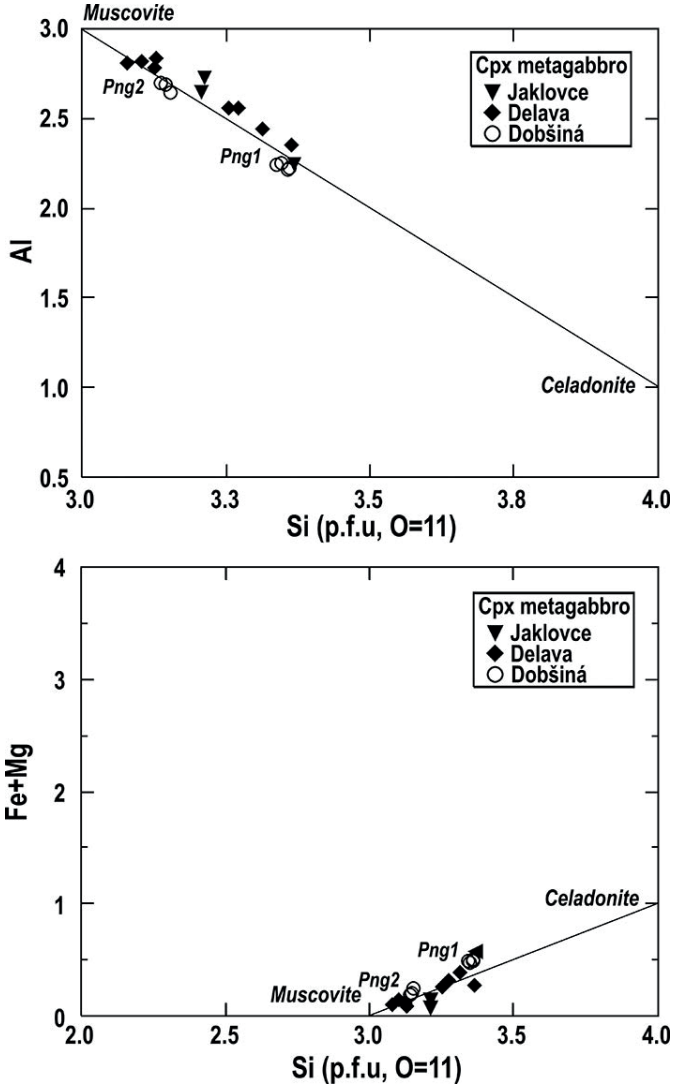


Fig. 34. Chemical classification of white mica in polymetamorphosed gabbro of the ophiolite suite of Gemeric unit in localities *Jaklovce, Delava* and *Dobšiná*. Png1 – first generation of phengite. Png2 – second generation of phengite. Recalculation of chemical composition on O = 11.

radorite-core, andesine-rim of grains), apatite, zircon, Mg chromite - chromite $(Mg_{0.53}Fe_{0.50}Mn_{0.01})_{1.04}(Ti_{0.03}Fe_{0.21}Al_{0.80}Cr_{0.91})_{1.95}O_4$, Mn ilmenite $Ca_{0.02}{}^{2+}Fe_{0.69}Mn_{0.20}Ti_{0.91}{}^{3+}Fe_{0.16}O_3$, and rutile. According to chemical classification of augite and chemical classification of Mg chromite-chromite and Mn ilmenite the former gabbro represented originally the pyroxene-plagioclase cumulate, which crystallized in oceanic rift (Figs. 28 and 29). According to chemical classification of the chromite, the former gabbro originated from the melt of the MORB type (Fig. 29).

The metamorphogenic mineral assemblage originated during the gradual polyphase recrystallization of gabbro: Fe augite-hedenbergite replaces at the margins magmatic augite, next it consists of titanite, pumpellyite, clinozoisite, epidote, albite, actinolite – Fe actinolite, Ti hydroandradite, phengite, chlorite, hematite – Ti hematite, chalcopyrite and pyrite. Mn ilmenite is at margin replaced to titanite (Figs. 26 and 27) and a substantial part of titanite in the rock is a result not only of replacement of Mn ilmenite but also former rutile. According to chemical classification of amphiboles two generations of actinolite have originated, being divided according to successive metamorphic events in Fig. 37. We have found two generations of the white mica, occurring with albite (Fig. 34). According to metamorphogenic mineral assemblage, the gabbro was successively metamorphosed firstly in pumpellyite–actinolite facies (**M1a** metamorphism), then in epidote–amphibolite facies (**M1b**) and then in retrograde greenschist facies (**M2**). These gradual metamorphic events were according to chemical composition of revealed metamorphogenic minerals classified in CFA diagrams (Fig. 42). Metamorphism in the frame of individual metagabbro blocks has differing intensity. In the NW part of the metagabbro body in the area of tectonic contact with limestone, the metagabbro is nearly totally recrystallized to actinolite amphibolite (Fig. 33). Due to tectonic overprint of the rock, this prevailingly fine-grained amphibolite has macroscopic and petrographic signs of "pseudobedding", pseudolamination or schistosity, being by earlier authors interpreted as signs of primary effusive basalt, tuffite.

Age of the gabro at Jaklovce

The age of the metagabbro was revealed by U – Pb (U-PB SIMS SHRIMP) method, applied on separated zircons (Putiš et al. 2011). The results significantly contributed to reconstruction a geotectonic model a metagabbro at *Jaklovce*.

The age of subsolidic or magmatic zircon in the metagabbro is 342 and 359 Ma. The zircon from the metagabbro contains in samples also relic of the zircon core old 490 and 505 Ma. According to mineralogical-petrological study the metagabro in the magmatic stage was a part of oceanic crust. The zircon age determines the Lower Carboniferous termination of magmatic activity of a mid-oceanic ridge. In earlier geological maps, or even the recent ones (e.g. Grecula et al., 2009), this metagabbro was considered to be a part of the Triassic-Jurassic oceanic crust of Meliatic unit. Similarly also the zircon Carboniferous age from this rock was interpreted as represented the hereditary grains, entering to the Triassic basalt magma from unknown Carboniferous source. These Carboniferous zircons were found in two different samples of the metagabbro from *Jaklovce* area. Question is, why only the Carboniferous zircons have entered into the Triassic basalt magma, when sedimentary rock of the same Triassic age contains mainly the Permian and older zircons (Ch. 7). These detritic zircons should be present similarly also in

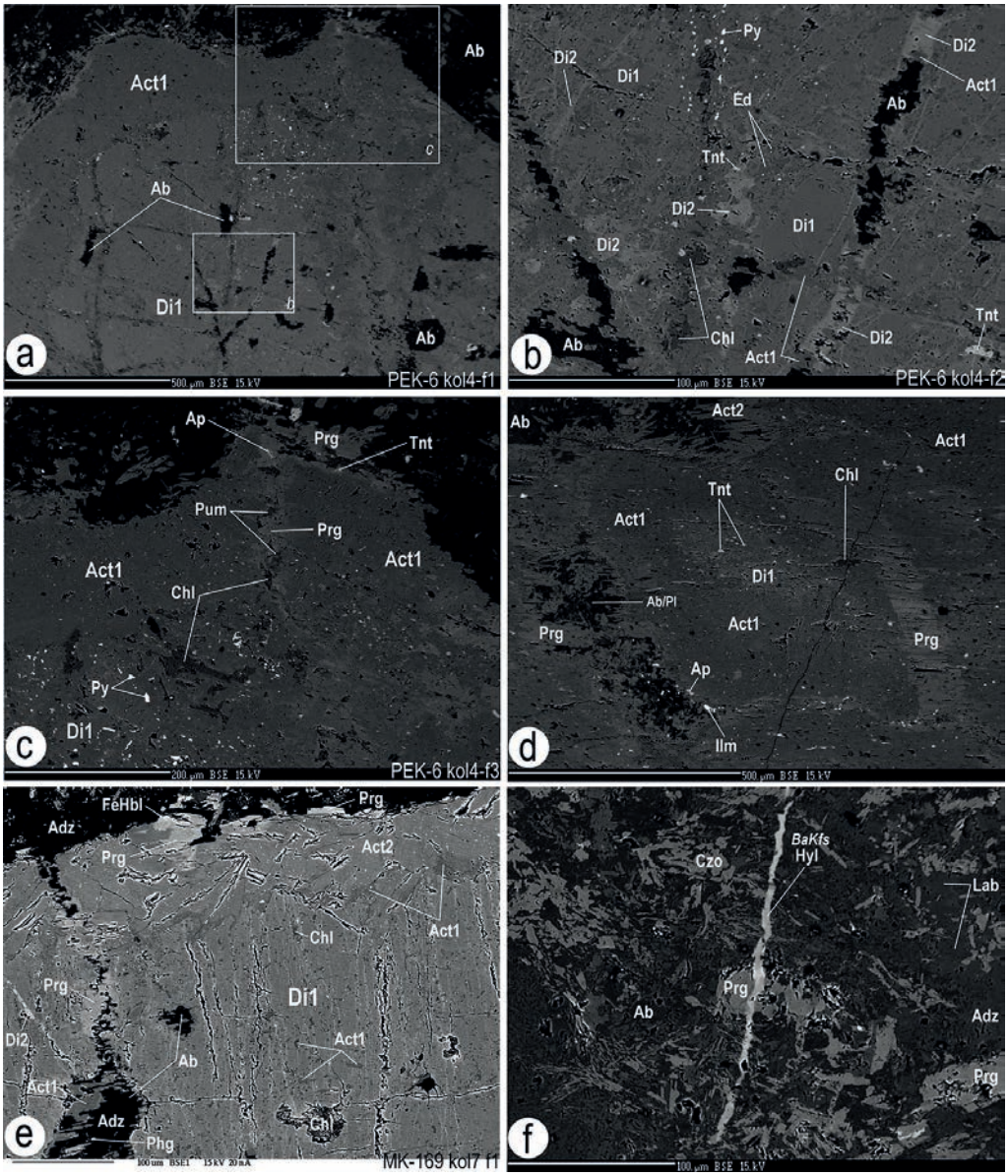


Fig. 35. Relation of minerals in polymetamorphosed gabbro from the *Delava* locality. **a –** Porphyroclast of magmatic diopside (Di1) on the rim replaced by actinolite (Act). Albite is present in fractures and matrix. Squares – details in parts **b** and **c** of this Fig. **b –** Diopside-2 replaces the diopside-1 in individual fractures or it is replaced together with Ab and actinolite-1 (Act1) or edenite (Ed). Chl – chlorite infills the individual fractures in Di1, Tnt - titanite, Py – pyrite. **c –** On the margin of Di1 the assemlage pumpellyite (Pum) with Act1 fills the fractures and younger pargasitic amphibole (Prg) rims Act1 at the contact with the matrix. Ap – apatite. Tnt – titanite**. d –** Relation of gradual replacement of Di1 to Act1, Prg and Act2. Ilm – ilmenite. Ab/Pl – mixture of original plagioclase with new albite. **e –** Gradual change of the rim of porphyroclast Di1 to Act1 and relation of younger assemblage Act2, Prg and Fe hornblende (FeHbl) to Act1 on the rim of Di1. Pargasitic amphibole (Prg) – infills the fractures in Di1 together with albite (Ab). Di1 encloses andesine (Adz), which in fractures replaces the Act1, Fe phlogopite (Phg), Ab and Prg. **f** – Decomposition of plagioclase (Adz), which originally crystallized from the magma, on the mixture of albite (Ab), clinozoisite (Czo) to epidote. Hyalophane (Hyb, BaKfs) or Ba K feldspar crystallized in short veins. Backscattered electron images.

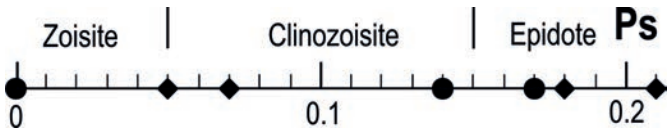


Fig. 36. Chemical classification of the epidote group minerals present in polymetamorphosed gabbro of the *Delava* locality.

the hypothetic Triassic magma as they occur in the Triassic sediment in the vicinity of the metagabbro.

The former gabbro represented a part of the magmatic MORB-cumulate of the oceanic crust, being a part of the Early Paleozoic ophiolitic suite (see Chs. 5 and 7). During the gradual crystallization of the cumulate melt, the magmatic zircon crystallized together with Cr spinel and Mn ilmenite. These magmatic zircons have the Early Carboniferous age (from 359 to 342 Ma). The age corresponds to the cooling age 362 Ma of amphiboles that were formed around the plagiogranite (374 Ma, see Ch. 2).

Mineral composition of the clinopyroxene metagabbro at *Delava*

In the *Delava* locality, the porphyroclasts of diopside-1 and plagioclase (oligoclase to labradorite) represent former pre-metamorphic magmatic mineral assemblage of the gabbro. The former labradorite rarely preserved, being enclosed in diopside-1 (Fig. 35e). In the fractures of porphyroclasts of the diopside-1 there crystallized the younger generation of Fe diopside-2, which originated during the metamorphism of the gabbro (Fig. 35b). The porphyroclasts together with the metamorphogenic albite and epidote group form around 70 % of the rock volume. The remaining matrix of this metamorphic rock is formed of pumpellyite, chlorite, actinolite, titanite, ± calcite and Fe oxides. Porphyroclasts of diopside-1 are in the inner rim changed to actinolite-1 with low content of Fe and gradually toward the matrix the diopside-1 is corroded by the pargasitic amphibole, Fe hornblende and actinolite-2 with high Fe content (Fig. 35). These metamorphogenic amphiboles partially or fully replace diopside-1 or it is often totally replaced to actinolite-1 and chlorite (Fig. 35). Pumpellyite was found only rarely in the metagabbro. It occurs together with actinolite-1, which originated after the de-

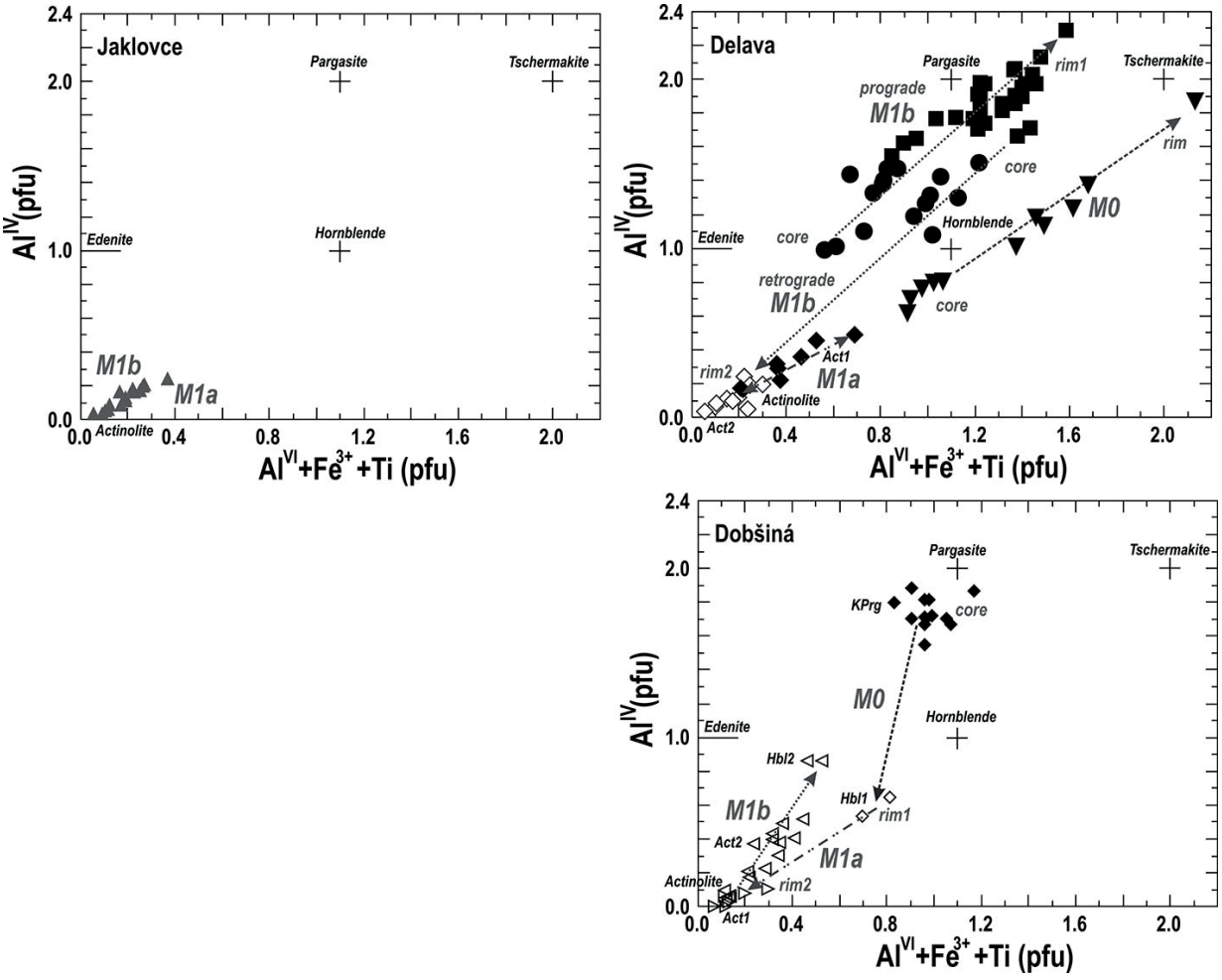


Fig. 37. Chemical classification of various generations of amphiboles in polymetamorphic gabbro of ophiolite suite of Gemericum in localities *Jaklovce*, *Delava* and *Dobšiná*. **M0** – amphiboles from the ocean floor metamorphism, oldest metamorphism – Devonian to Lower Carboniferous. **M1a** – amphiboles of pumpellyite-actinolite facies, younger - Upper Carboniferous metamorphism. **M1b** – amphiboles of epidote-actinolite to amphibolite facies, the youngest metamorphism – Permian. Act – actinolite. Hbl – hornblende. KPrg – pargasite with K content.

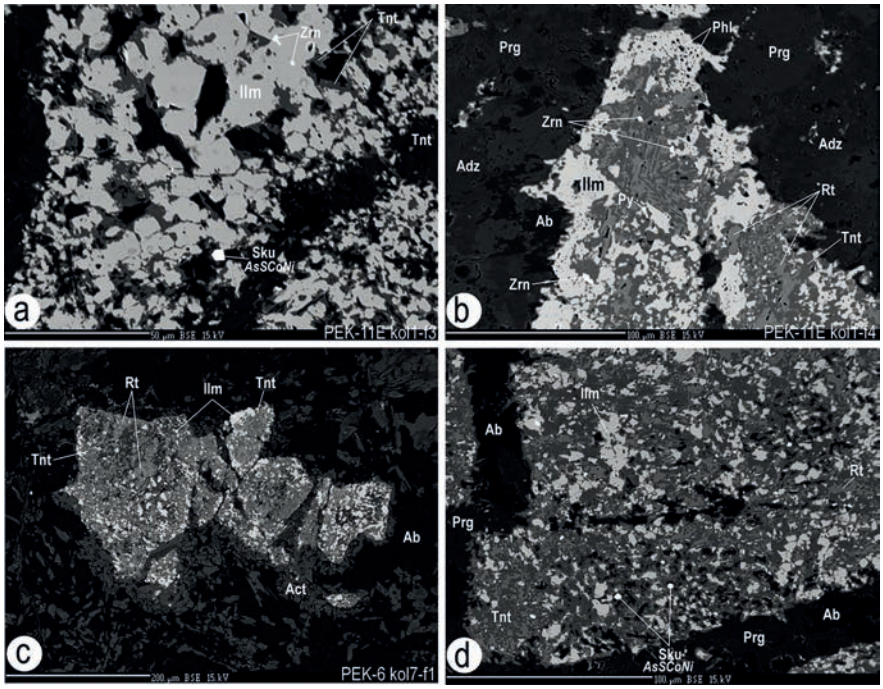


Fig. 38. Mixture of ilmenite (Ilm), rutile/antase (Rt) and titanite (Tnt) in metagabbro from the *Delava* locality. Couple ilmenite – rutile/anatase has originated by the decomposition of the primary oxide, "ferropseudobrookite" $FeTi_2O_5$. Further minerals: scutterudite (Sku), zircon (Zrn), andesine (Adz), pyrite (Py), albite (Ab), actinolite (Act), pargasitic amphibole (Prg). Backscattered electron images.

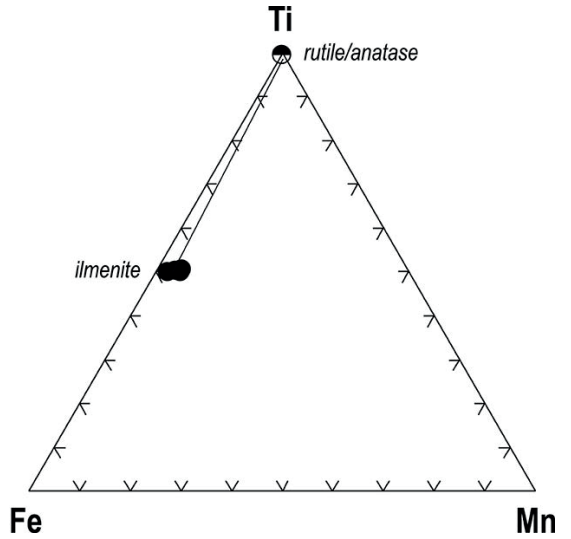


Fig. 39. Chemical classification of ilmenite and rutile/anatase in triangle diagram Fe–Mn-Ti from the polymetamorphosed gabbro from the *Delava* locality.

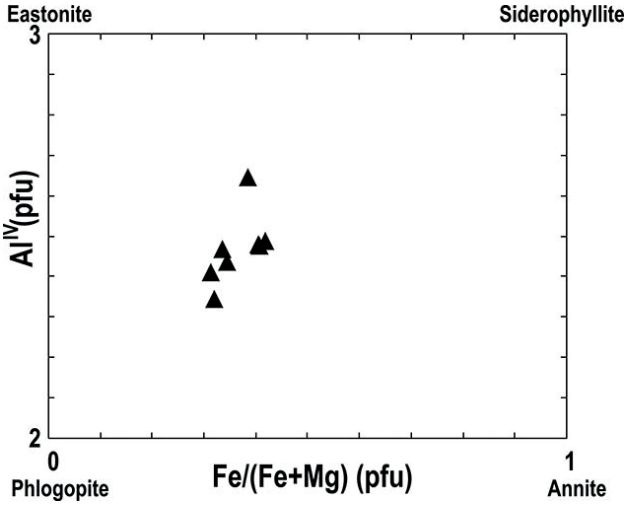


Fig. 40. Chemical classification of phlogopite in metagabbro in the *Delava* locality.

composition of diopside-1 (Fig. 35c). Pargasitic amphibole crystallized not only at the margin of diopside-1, but also in fractures in it, where during new metamorphic stage it replaced older actinolite-1 (Fig. 35e). The classification of amphiboles to individual metamorphic events is based on their chemical parameters (Fig. 37). The decomposition of Ca plagioclase produced the zoisite and clinozoisite during older metamorphic recrystallization. Epidote is a product of younger metamorphism. The epidote group has in matrix the variegated content of the Ps ratio from zoisite to epidote (Fig. 36).

Phengite-1 in metagabbro occurs together with actinolite-1 and albite in the matrix. Phengite 2 was found in the fracture in diopside-1 together with pargasitic amphibole, albite and Fe phlogopite (Figs. 34, 35e and 40).

In the metagabbro the ilmenite $FeTiO_3$ and rutile/anatase form TiO_2 clusters, large several mm. This mixture of Ti oxides encloses the Fe phlogopite, zircon and scutterudite. Ilmenite and rutile/anatase represent a co-existing couple, which has originated by the decomposition of former "ferropseudobrookite" $FeTi_2O_5$ - oxide from the group of armalcolite, according to the reaction:

$$FeTi_2O_5 \rightarrow FeTiO_3 + TiO_2$$
"ferropseudobrookite" *ilmenite* *rutile/anatase*

Ilmenite contains Mn up to 10 mol.% (Fig. 39). In the process of polyphase metamorphism the rutile/anatase on the margin of grains has changed to titanite (Fig. 38). Titanite was found also in the matrix in assemblage with chlorite, albite, actinolites, pumpellyite and clinozoisite to epidote.

In the matrix we have found short (to 300 μm) hyalophane veinlets (Fig. 35f). The metamorphogenic assemblage albite, actinolite, chlorite, calcite and titanite forms in the metagabbro the irregular aggregates. Albite forms also porphyroblasts together with the white mica-phengite. Chlorite and calcite originated by the replacement of the epidote group at the end of polyphase metamorphism.

According to metamorphogenic mineral assemblages, the gabbro was gradually metamorphosed – at first in amphibolite facies (**M0**), then in pumpellyite–actinolite facies (**M1a**) and finally in epidote–amphibolite to amphibolite facies (**M1b**). Three gradual metamorphic events are classified in CFA diagrams (Fig. 42).

Metamorphosed gabbro at the town of *Dobšiná*

The metagabbro block at *Dobšiná* belongs to SW part of the local occurrence of GAC (Grecula et al., 2009; Bajaník et al., 1984). Mineralogical-petrological-geochemical study of metagabbro at Dobšiná as a part of the Paleozoic ophiolite suite of Gemeric unit was focussed on its gradual metamorphic recrystallization and comparison with the metagabbro at *Jaklovce* and *Delava*.

Mineral composition of the clinopyroxene metagabbro at *Dobšiná*

In locality of *Dobšiná* the porphyroclasts of diopside, plagioclase and K-feldspar represent the primary pre-metamorphic magmatic mineral assemblage of the gabbro. Porphyroclasts of primary minerals together with metamorphogenic albite and epidote form around 80 % of the rock volume. The remaining matrix of metagabbro is formed of chlorite, Ca-K amphiboles, actinolite, Ti maghemite, Mn ilmenite, white mica, titanite ± calcite, Fe oxides and quartz.

Original oligioclase is rarely preserved in individual porphyroclasts, being replaced by albite, epidote and quartz (Fig. 41). Besides primary plagioclase porphyroblasts the former gabbro contained K feldspar with variable content of BaO (0.78-3.34 wt.%) and Mn ilmenite with variable content of MnO (5.44-6.92 wt.%) (Fig. 41a, f). K-feldspar was replaced by white mica and quartz. In the cleavage, the diopside was replaced by the mixture of actinolite-1 and calcite (Fig. 41b, d). This assemblage is older than metamorphogenic assemblage, which changed the diopside rim (Fig. 41a). Diopside porphyroclasts are at the rim changed to hedenbergite (Fig. 41b). Hedenbergite is corroded and replaced by the assemblage of amphiboles - K pargasite (core) – hornblende-1 (core-rim) – actinolite-2 (rim). The K_2O content in K pargasite is variable (1.02-1.97 wt.%) (Fig. 41a). Actinolite-2 occurs on the rim of diopside, but also separately, as well as together with hornblende-2. Both these amphiboles are product of the youngest metamorphic overprint of the metagabbro (Fig. 41c). Concerning the chemical classification of amphiboles, their various generations are classified and divided according to successive metamorphic events in Fig 37. Diopside porphyroclast at the contact with the former porphyroclasts of plagioclase and K-feldspar is rimmed by the symplectite of the quartz and zoisite mixture (Fig. 41b, c and f). This symplectite is younger than the amphibole rim of K pargasite–hornblende-1–actinolite-2 at the margin of diopside and hedenbergite. Symplectite probable originated by the decomposition of plagioclase and K-feldspar during the last metamorphism, together with hornblende-2, actinolite-2 and albite. Due to the polymetamorphism of metagabbro, the rim of the Mn ilmenite and Ti maghemite is replaced to titanite (Fig. 41a, d a f).

4 Mineral composition of serpentinite on *Strážny vrch* hill and in gneiss-amphibolite complex at *Klátov*

Serpentinite of the Paleozoic ophiolite suite occurs together with GAC in localities *Klátov* (N48° 45.068' E21° 07.411') and *Strážny vrch hill* (N48° 44.993' E20° 50.348'; this occurrence is located ca 380 m to NE of the Jedľovec elevation point 954 m.a.s.l.), where serpentinite occurs in tectonic blocks, being isolated within the graphitic phyllites of the Holec Beds of Betliar Fms. of the Silurian-Devonian age (Grecula et al., 2009, location is in Ch. 1).

Serpentinites in both localities are a product of total hydratation and polymetamorphism of former peridotite. From the original mineral assemblage of the peridotite, the olivine and pyroxenes are in serpentinite represented only by their pseudomorphoses. The former peridotite probable had porphyroblastic and neoblastic fabric with dimensions of former Mg silicates to 1-2 mm. The spinfex fabric of former peridotite cannot be excluded (Fig. 43), too.

Serpentinite in the *Strážny vrch* contains talk > Mg chlorite > tremolite > actinolite, calcite and ilmenite with exsolution lamella of hematite (Figs. 43 and 44). Hematite lamella in ilmenite originated probable in the subsolidus stage or during the peridotite metamorphism by disintegration of original Fe-Ti oxide from the former magmatic assemblage of the peridotite (Fig. 44b). In the process of polyphase metamorphism, the former Mg silicates of the peridotite were replaced by talc and Mg chlorite. During the younger metamorphism there crystallized the tremolite

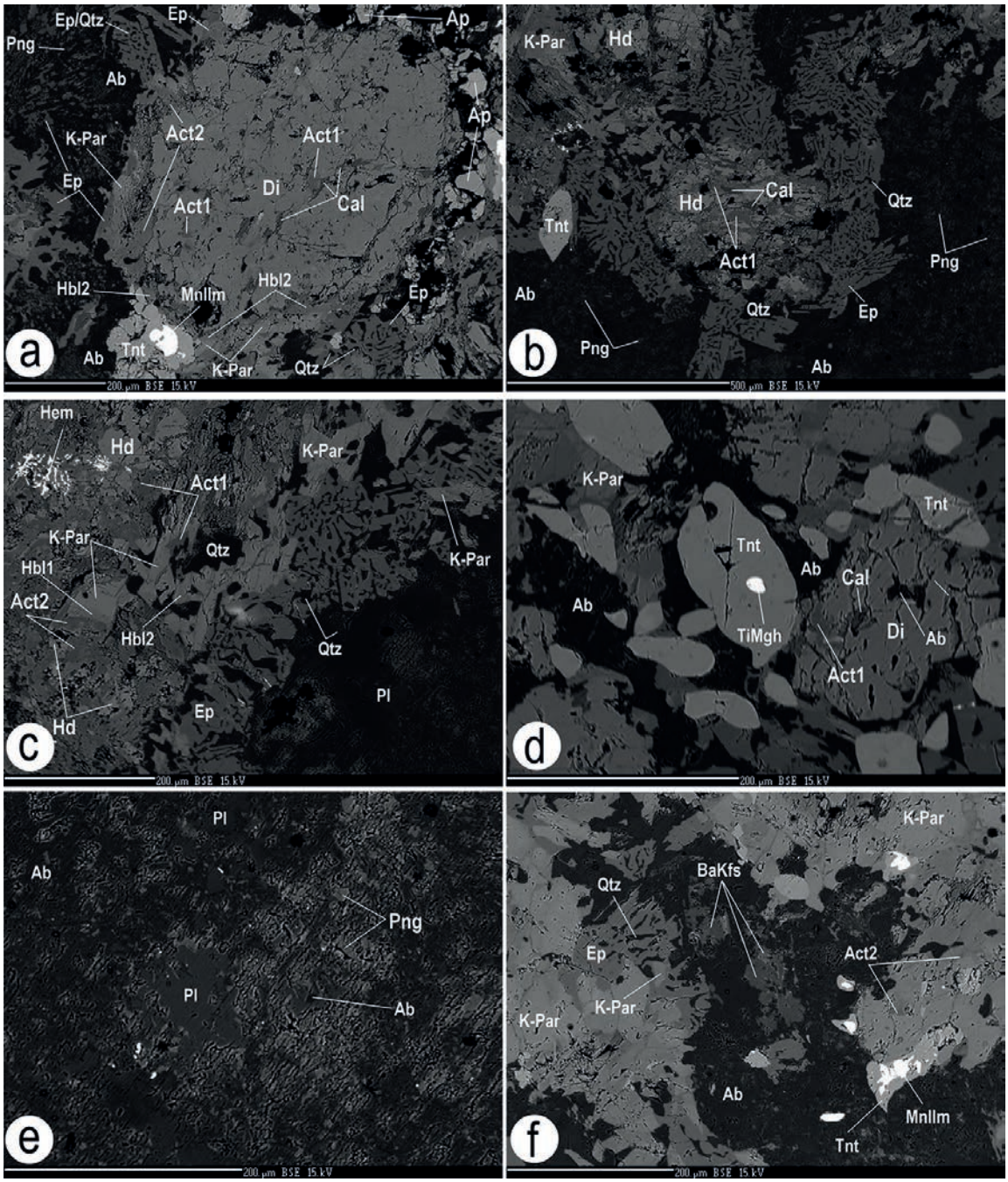


Fig. 41. Relations of minerals in the polymetamorphosed gabbro from the *Dobšiná* locality. Di - magmatic diopside, Ab – albite, Pl – plagioclase, Chl – chlorite, Tnt – titanite, Cal – calcite, Png – phengite, MnIlm – ilmenite with the content of Mn, Ep – epidote, Act1-Act2 – actinolite of two generations, Ep/Qtz – symplectite of quartz and epidote, K-Par – pargasite with the content of K, Hbl1-Hbl2 – two generations of hornblende, Hd – hedenbergite, TiMgh – maghemite with the high content of Ti, BaKfs – K feldspar with a high content of Ba-hyalophane (Hyl). Backscattered electron images.

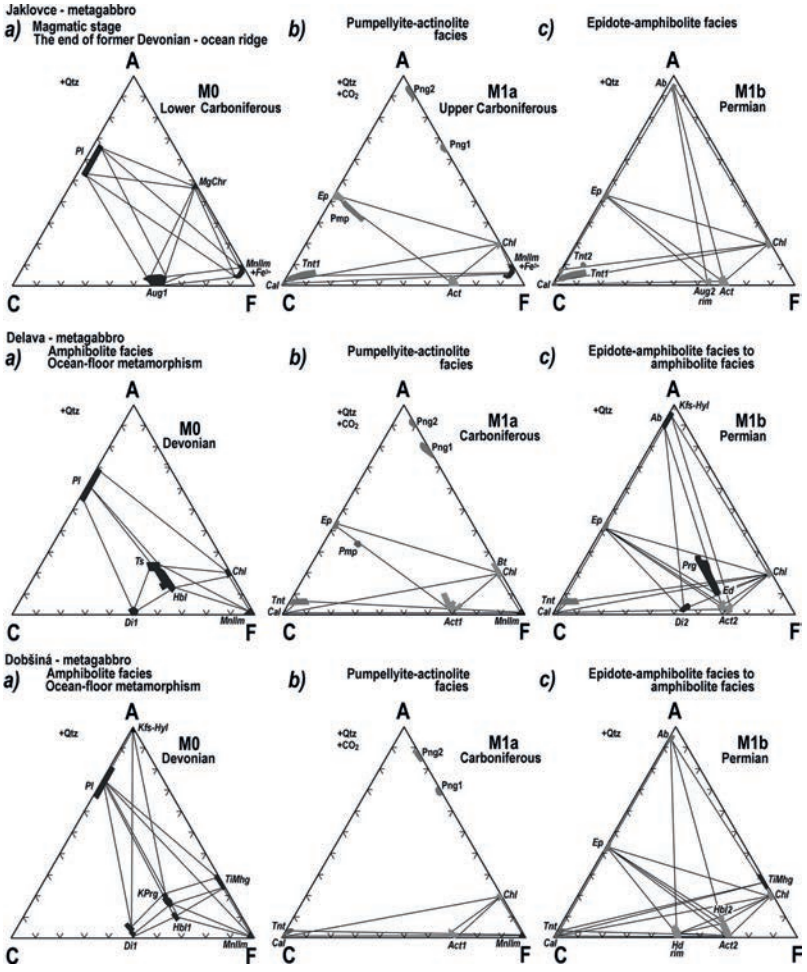


Fig. 42. Mineral assemblages and evolution of the metagabbro polymetamorphism of ophiolite suite of Gemeric unit in the localities *Jaklovce*, *Delava* and *Dobšiná* in AFC triangles. **a** - magmatic stage and the ocean-floor metamorphism - amphibolite facies **M0**; **b** - Pumpellyite-actinolite facies **M1a**; **c** - epidote-amphibolite to amphibolite facies **M1b**. Aug - augite, Pl – plagioclase, Ab – albite, Chl – chlorite, Tnt – titanite. Png – phengite, MnIlm – ilmenite with the content of Mn, MgChr – chromite-Mg-chromite, Pmp – pumpellyite, Ep – epidote, Act – actinolite, TiMgh – maghemite, KPrg – pargasite with the content of K, Prg – pargasite, Ed – edenite, Hbl – hornblende, Bt – biotite, Hd – hedenbergite, Cal – calcite, Kfs – K feldspar, Hyl – hyalophane.

Fig. 43. Serpentinite in locality *Strážny vrch* hill. Older dark parallel foliation planes are infilled with talk.

and in new metamorphism actinolite originated at the rim of tremolite (Fig. 44a). The structural formula of tremolite and actinolite has a balance Si(apfu) = 8 (Fig. 46). According this mineral assemblage, the polymetamorphism of peridotite underwent in the P-T conditions firstly of the sub-facies/facies of green schists and later actinolite facies as equivalent of epidote-amphibolite facies (Spear, 1995). The metamorphogenic assemblage talc-tremolite-chlorite characterizes the komatiite replacement (Fig. 43).

Serpentinite at *Klátov* contains chrysotile, dolomite and Mg chlorite. From the former peridotite there were preserved the cores of chromite-1, containing Al. During metamorphism there originated the chromite-2. Both generations of chromite are replaced along the margins by metamorphogenic hematite (Figs. 47 and 48). From the process of hydratation and polyphase metamorphism the older assemblage is dolomite, chromite-2 and Mg chlorite and younger is represented by chrysotile and hematite. According to this mineral assemblage, the polymetamorphism of former peridotite took place in P-T conditions of the greenschist facies (Spear, 1995). Chemical classification of the whole-rock analyses of serpentinite are stated in Ch. 6.

5 Whole-rock chemical analyses of metamorphic rocks and geotectonic background of the origin of ophiolite suite protolith in Gemeric unit

The lithotypes of the GAC (localities *Klátov*, *Rudňany*, *Dobšiná*), as well as the primary Cpx gabbro (localities of *Jaklovce*, *Delava* and *Dobšiná*) of the ophiolite suite were during polyphase metamorphism recrystallized to rocks with prevailing Ca amphiboles, epidote group minerals, chlorite, titanite and albite (cf. Chs. 1 and 3). Serpentinites of this suite were on the *Strážny vrch* hill recrystallized to mixture of talc, Mg chlorite and tremolite, at the *Klátov*

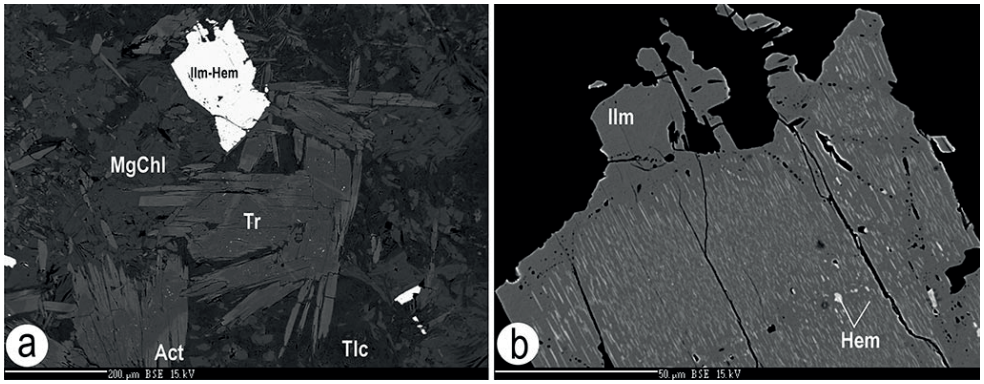


Fig. 44. Mineral assemblage of serpentinite on *Strážny vrch* hill. **a -** Tlc - talc, MgChl - Mg chlorite, Tr - tremolite, Act – actinolite, Ilm-Hem – ilmenite-hematite. **b -** Exsolution lamellas of hematite (Hem) in ilmenite (Ilm), detail of the grain in **a** – Ilm-Hem grain. Backscattered electrons.

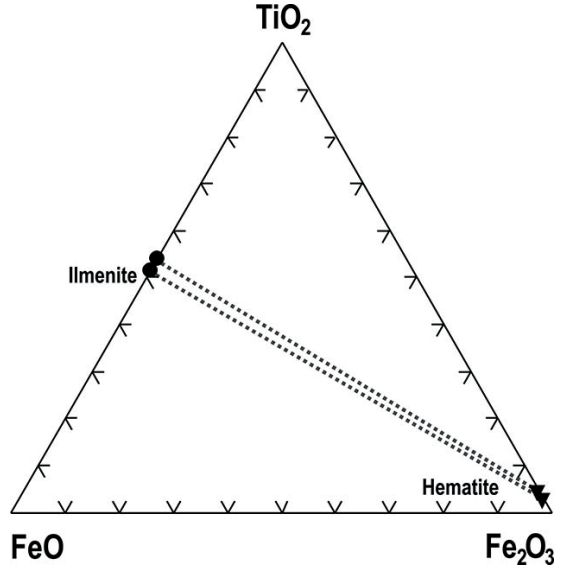


Fig. 45. Chemical classification of ilmenite and hematite in serpentinite. Locality *Strážny vrch* hill. The relation of oxides in presented in Fig. 44b.

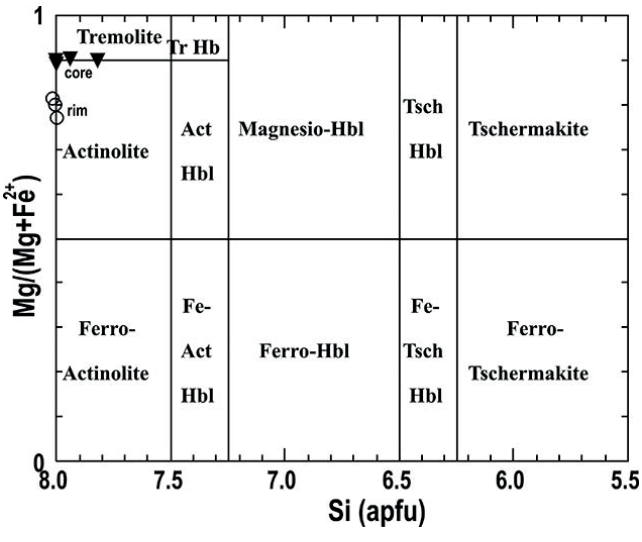


Fig. 46. Chemical classification of tremolite (core) and actinolite (rim) in serpentinite from the locality of the *Strážny vrch* hill. The relation of amphiboles see in Fig.44a.

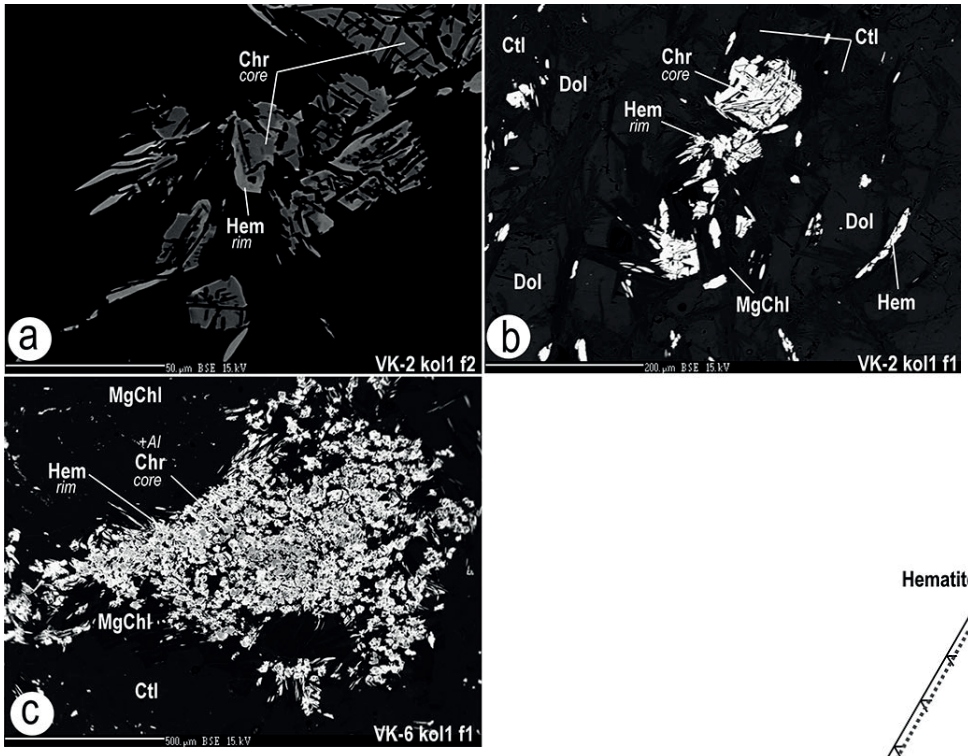


Fig. 47. Mineral assemblage of serpentinite from GAC at *Klátov*. **a -** Chromite (Chr) – second generation of spinel, at the margin it replaces hematite (Hem). **b** – Relation of chromite-hematite and association dolomite (Dol), Mg chlorite (MgChl) and chrysotile (Chl) in the matrix. **c -** Chromite with the content of Al – first generation of spinel, at margin it replaces hematite. Backscattered electrons.

the recrystallization products were chrysotile, dolomite and Mg chlorite (Ch. 4). In the case of GAC localities, the whole-rock analyses were applied on characteristic amphibolite samples. In metagabbro, the analysed part of rocks had preserved the primary magmatic clinopyroxene. In serpentinite, there were analysed samples with chrysotile, talc and tremolite, resp. with the assemblage chrysotile, dolomite and Mg chlorite. The whole-rock chemical analyses have contributed to decipher the geotectonic background of the origin of protoliths of GAC amphibolites, gabbro and serpentinite (Figs. 49-53).

According to normalized curves of REE (Supplement 1) immobile elements during metamorphism (IE) and chemical classification of rocks in Nb/Y vs. Zr/TiO_2 diagram (Winchester and Floyd, 1977), the primary gabbro and basalts - protoliths of amphibolites - crystallized in oceanic crust (Fig. 49). Normalization of elements (REE) and (IE) shows affinity of the primary basalt magma source to oceanic crust (Fig. 50). The long-time crystallization of the melt in the depth produced large porphyroblasts of diopside and augite, as well as Ca plagioclase in metagabbro. During subsequent polyphase metamorphism these former magmatic porphyroblasts suffered ductile deformation and became unstable (see mineralogical part), they rotated and changed to porphyroclasts of the mylonite (Ch. 3). Normalization of chemical composition on oceanic crust revealed that the metagabbro and amphibolites of the GAC are enriched in Ba, Pb, Zn and Cd due to crystallization of stratabound disseminated sulphidic mineralization of the

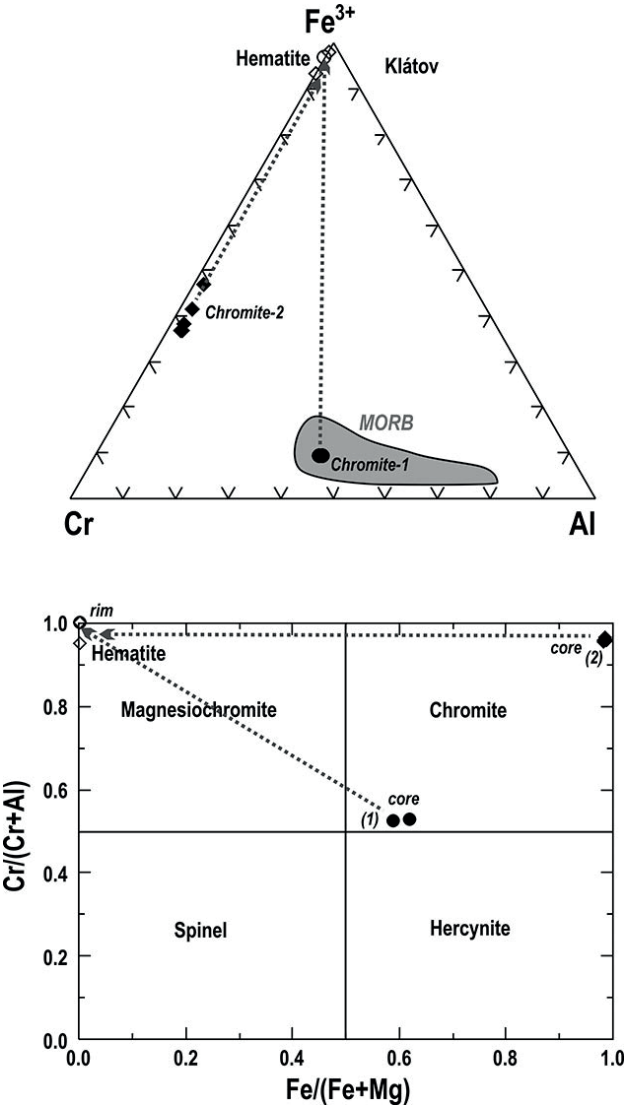


Fig. 48. Chemical classification of two generations of chromite (core) and hematite (rim) in serpentinite at *Klátov*. Relation of spinels and hematite see in Fig. 47.

Smolník type in the Early Paleozoic rift (Grecula et al., 2009, Radvanec and Grecula, 2016). The enrichment of metagabbro and amphibolites by B and Cs is a result of the last - Permian stage of the metagabbro and metabasalt polymetamorphism. The epidote-amphibolite to amphibolite facies of Permian metamorphism correspond with orogenic medium-pressure metamorphism with anatectic melting on the hot line (cf. Chs. 6 and 7). In Gemeric unit this metamorphism has a regional reflection in common occurrence of tourmaline veinlets and the origin of S-type granite (Radvanec et al., 2009). Tourmaline represents a boron mineral.

Serpentinite, similarly as amphibolite and metagabbro of GAC, are enriched by Cu, Pb and B (Fig. 51). Serpentinite contains SiO_2 (34.7-47.5 wt.%), MgO (25.1-28.8 %), $Na_2O + K_2O = 0.03$, content TiO_2 is within the range of 0.03-0.56 % and ratio CaO/Al_2O_3 is 0.33-4.12. The TiO_2 content <1 %, sum $Na_2O + K_2O$ <2 %, CaO/Al_2O_3>1 and SiO_2 range (30-52 %) characterize this ultramafic rock as komatiite/metakomatiite (Le Bas, 2000). Komatiites represent volcanic, eventually hypoabyssal rocks. Known komatiite occurrences are always metamorphosed and occur in Archean terranes. Because the temperature of komatiitic melts reached values above 1400°C and more, and recently such hot melts cannot generate due to the lower temperature gradient in the lithosphere.

According to chemical composition, the protolith of serpentinite – the "high-temperature (HT)" metaperidotite, being investigated by us, is corresponding with komatiite or layered dykes with a high Mg content (Fig. 51). The course and normalized REE contents show that serpentinite in locality of Strážny vrch hill has the same characteristics as chondrite depleted in Eu and Tm (sample from the *Strážny vrch*, Fig. 52). The normalization of the REE contents at the same time clearly indicates the origin of HT-peridotite – komatiite in the primitive mantle (Figs. 51 and 52). The occurrence of serpentinite in locality *Klátov* in the same body with amphibolite is in good agreement with the common geotectonic background of their primary andesite-basalt magma and primary HT-peridotite–komatiite magma. Gabbro crystallized in the depth of the rift zone, but the HT-peridotite–komatiite magma (serpentinite) and basalt of the GAC (amphibolite) were solidified on the sea floor. So these rocks are members of the Paleozoic

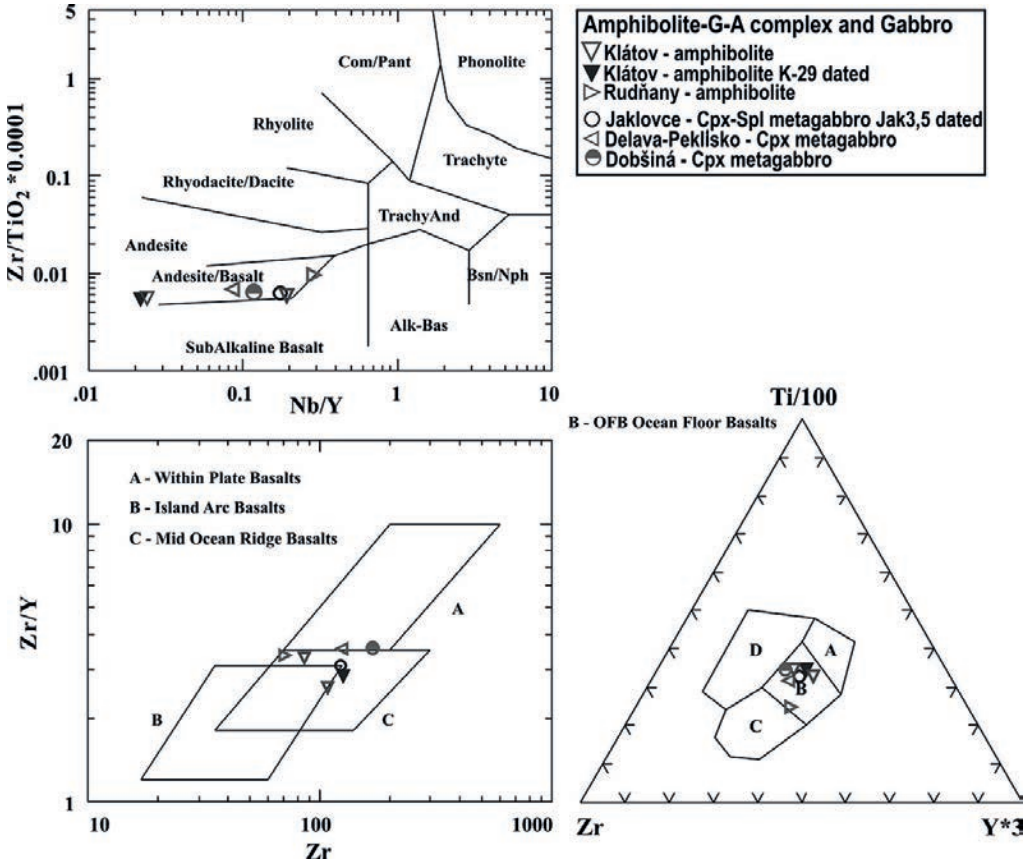


Fig. 49. Classification of the whole-rock analyses of amphibolites from GAC and metagabbros from the Devonian-Early Carboniferous ophiolite suite of Gemeric unit. The protolith of amphibolites and gabbros was represented by the melt of basalt-andesite composition, generated in various depths of mid-ocean rift.

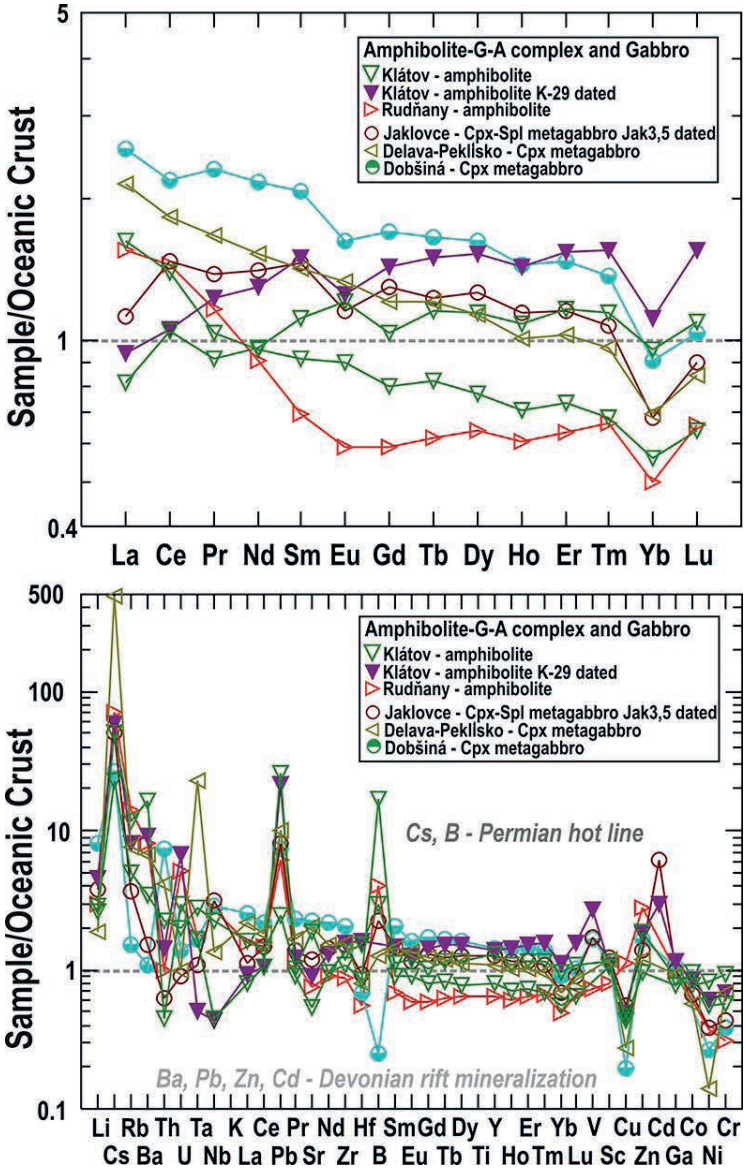


Fig. 50. The REE contents and model of immobile elements (IE) are normalized on the contents of the oceanic crust according to Boynton (1984), as well as Sun and McDonough (1989). Amphibolites from GAC and metagabbros belong to the Early Paleozoic ophiolite suite of Gemeric unit. Anomalous Ba, Pb, Zn and Cd contents indicate the influence of crystallization of the stratabound sulphidic mineralization of the Smolník type from the dark and light chimneys in the Devonian-Early Carboniferous oceanic rift. The Cs and B anomalies indicate the metamorphism on the hot line, producing **M1b** recrystallization of amphibolite and metagabbro in Permian.

ophiolite suite of Gemeric unit, having their origin in the mantle and reaching the surface of the mid-oceanic rift in the period of Upper Devonian to Lower Carboniferous (Figs. 51 and 52, Ch. 7).

6 Metamorphic P-T-t path of the ophiolite suite of Gemeric unit and its relation with tectonics

The P-T-t path summarizes the results of mineralogical-petrological investigation of polyphase metamorphism of the protolith of ophiolite suite (Fig. 54; cf. Chs. 1-5). According to found mineral assemblages and CFA diagrams, the metapelite/metasemipelite to amphibolite (GAC) was metamorphosed gradually. First - Late Devonian to Early Carboniferous low-pressure amphibolite facies metamorphism **M0** of oceanic floor is documented by the hornblende cooling age 362 Ma (Fig. 54). Later metamorphic recrystallization of the pumpellyite–actinolite facies is related to compressional Variscan orogenic stage **M1a** individualizing tectonic blocks of metaophiolite suite in Late Carboniferous (around 300 Ma). During Permian metamorphism **M1b** (275-258 Ma) the tectonic blocks underwent recrystallization in the epidote-amphibolite facies to amphibolite facies at medium pressure (Fig. 52). This metamorphism on the hot line was accompanied with the origin of anatectic granite of S-type and corresponding volcanism on the surface (Radvanec et al., 2009, 2010; Radvanec and Grecula, 2016). The youngest metamorphic overprint **M2** in the greenschist facies is the result of Alpine orogenic processes (Fig. 54).

The Cpx-metagabbro is a part of metaophiolite suite and according to mineral assemblages and ACF diagrams it was metamorphosed gradually and correspondingly with metapelite/metasemipelite to amphibolite (Fig. 54). The metagabbro has preserved the primary magmatic diopside, augite and other minerals (cf. Ch. 3).

Serpentinite - former peridotite with Cr-spinel and ilmenite, being a part of the metaophiolite suite, has also underwent the polyphase metamorphism correspondingly with Cpx-gabbro and metapelite/metasemipelite to amphibolite. During the polyphase metamorphism the original Mg silicates of peridotite (olivine and pyroxenes) were as the first changed to talc and Mg chlorite. In this earlier metamorphism there crystallized tremolite and later at the margin of tremolite there crystallized actinolite (cf. Ch. 4). The hydratation or metamorphism of peridotite took part gradually and correspondingly as in metapelite/metasemipelite to amphibolite and Cpx-gabbro. At the earliest stage it was at P-T conditions of the sub-facies to facies of greenschists and later in the equivalent of the epidote-amphibolite facies (cf. Spear, 1995). Assemblage of the greenschists facies minerals originated in the metaperidotite/

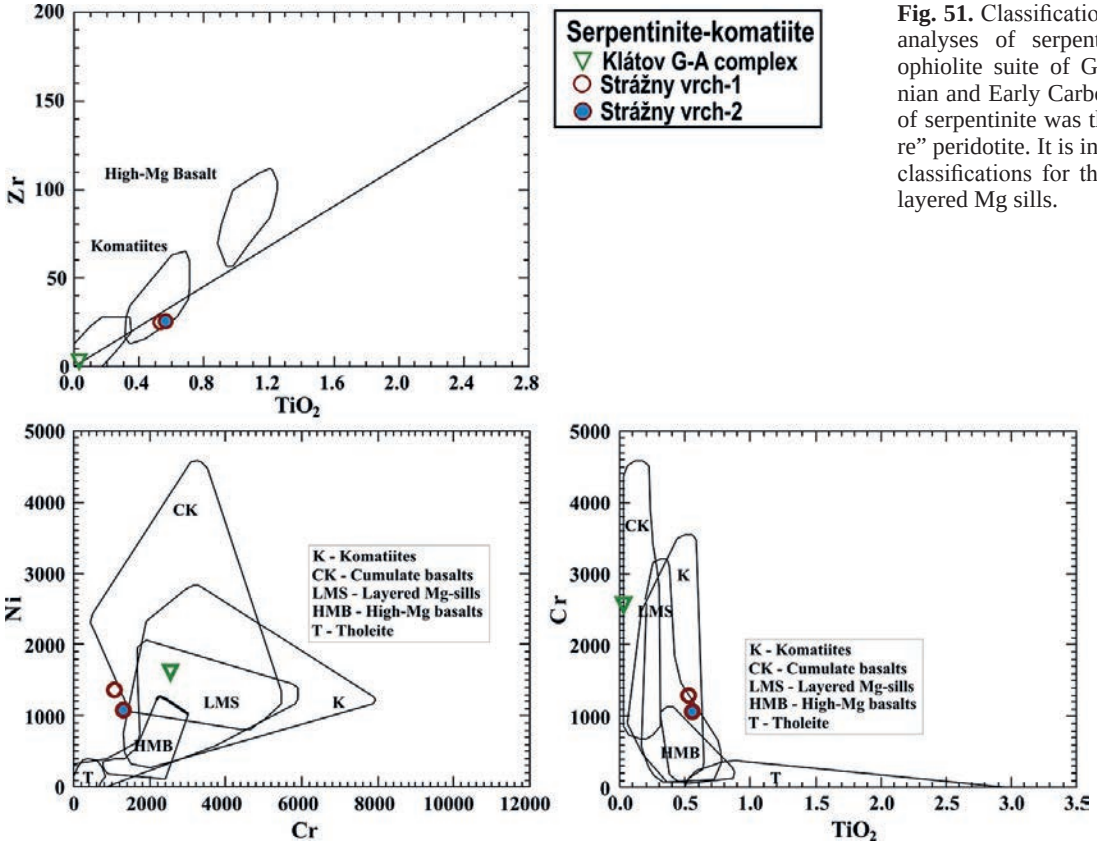
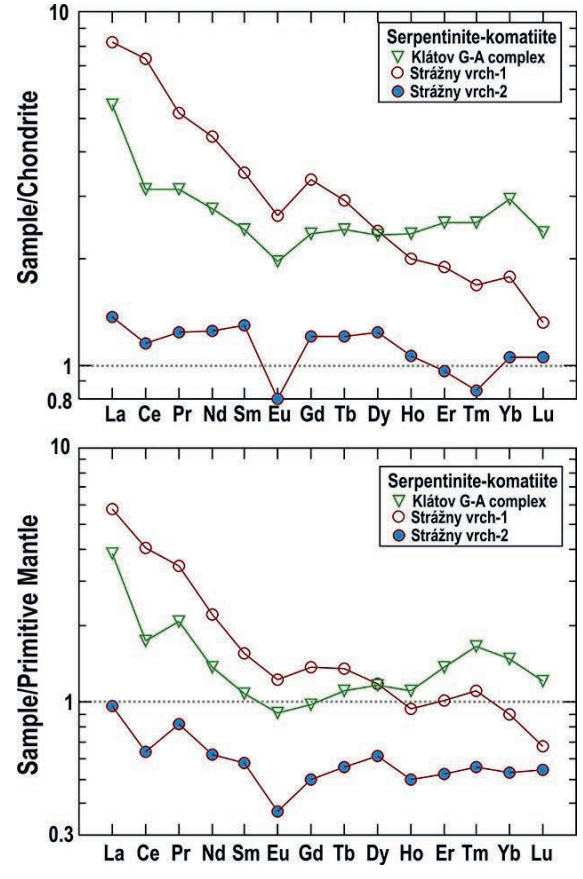


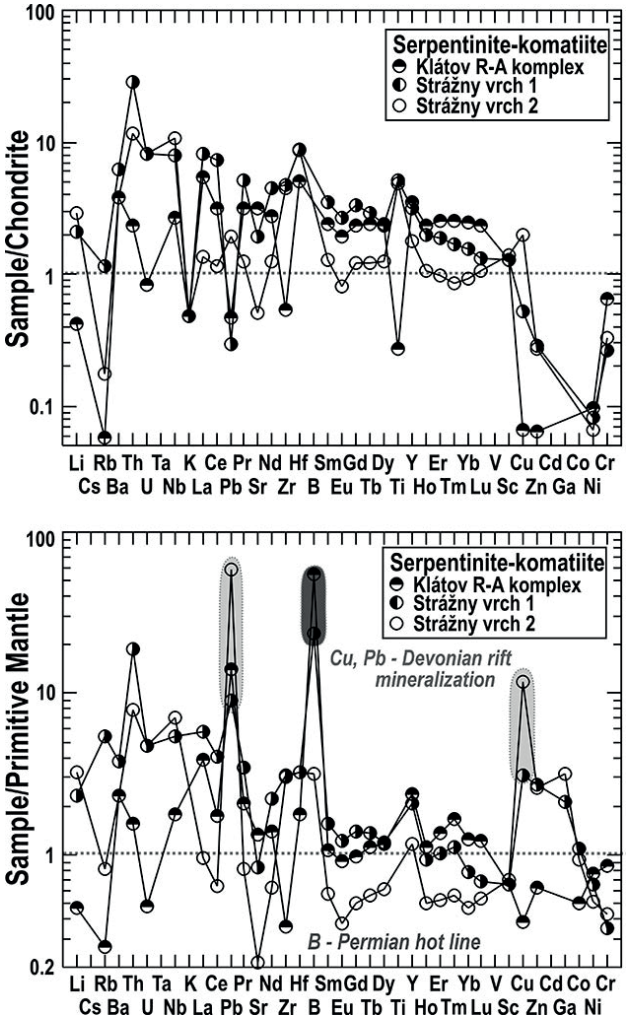
Fig. 51. Classification of the whole-rock analyses of serpentinite of Paleozoic ophiolite suite of Gemeric unit (Devonian and Early Carboniferous). Protolith of serpentinite was the "high-temperature" peridotite. It is indicated by chemical classifications for the komatiite field or layered Mg sills.



serpentinite at **M0** metamorphic conditions and the equivalent of the epidote-amphibolite facies at P-T conditions of the **M1b** metamorphism. The equivalent of pumpellyite-actinolite facies metamorphism **M1a** was not revealed in metaperidotite/serpentinite. The reason is the stability of talc and Mg chlorite from **M0** in P-T conditions of pumpellyite-actinolite facies **M1a**. The gradual peridotite hydratation or metamorphism took part correspondingly as in the case of further rocks of the metaophiolite suite (Fig. 54).

In the meso-scale (Fig. 55), correspondingly with the microtectonic results (cf. Fig. 18d), the Variscan tectogenesis is represented with $\mathbf{VD_{1a}}$ deformation stage, representing in the Klátov body thrusting towards the SW in P-T conditions of the **M1a** metamorphic stage. Unroofing kinematics to NE during $\mathbf{VD_{1b}}$ (**M1b**) stage was later switched to SW-trending ductile sliding ($\mathbf{VD_2}$ close to the end of **M1b** stage). Because numerous rock blocks, incl. outcrops were mainly during the Alpine $\mathbf{AD_3}$ stage rotated, but described overpring relations were preserved - though in rotated azimuth orientation - we completed them in the tectonogram $VD_{1\text{-}2\ rot.}$. Additionally we must emphasize that the primary Paleozoic rifting stage ($\mathbf{VD_0}$ - **M0**) was

Fig. 52. Contents of REEs are normalized to chondrite and primitive mantle according to Boynton (1984), as well as Sun and McDonough (1989).



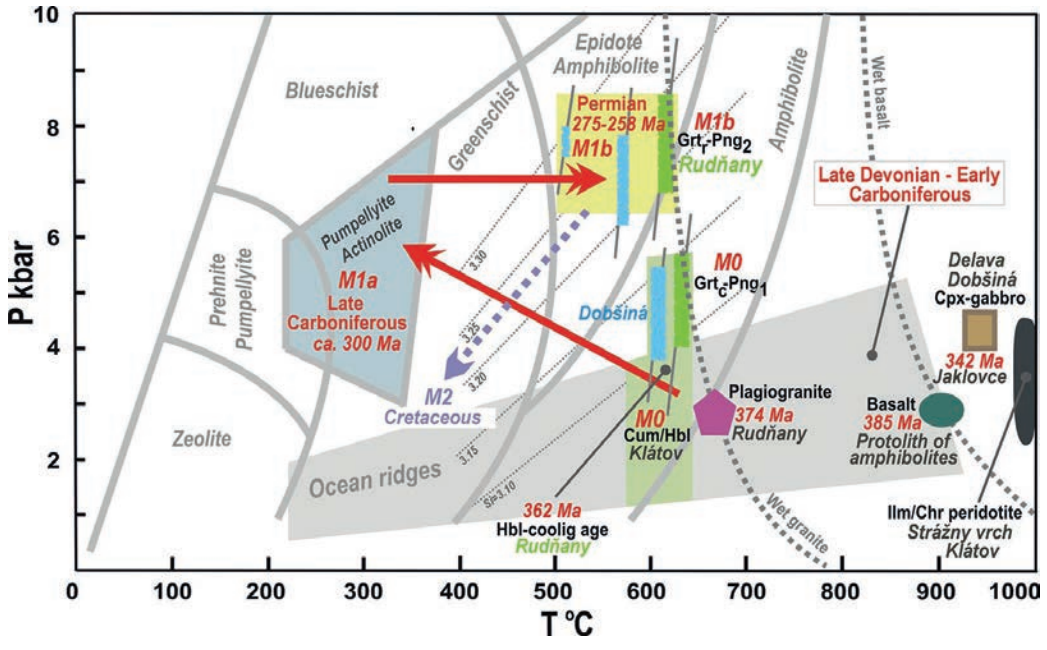
not reliably documented by relevant planar or linear structures (mainly due to later overprint in **VD$_{1b}$ - M1b)**, so we did not visualized it in Fig. 55.

The Alpine deformation stages in the *Klátov* body encompass NE-vergent thrusting (**AD$_1$**), subsequent Alpine SW-SSW-vergent unroofing (**AD$_2$**) and **AD$_3$** subhorizontal shearing along the conjugate system of shear zones trending NW-SE (dextral; dominating in the Klátov body) and NE-SW (sinistral). Recently there was distinguished a new deformation phase **AD$_4$**, encompassing the pure shear faults with vertical trend of displacement (uplifts, subsidences).

The geotectonic background of processes producing the successive metamorphic events **M0**, **M1a**, **M1b**, **M2**, as well as deformation events **VD$_0$**, **VD$_{1a}$**, **VD$_{1b}$**, **VD$_2$**, **AD$_1$**, **AD$_2$**, **AD$_3$** and **AD$_4$** is described in details in papers by Radvanec and Grecula (2016) so we will not treat with it in this study.

Fig. 53. Contents of REEs and model of immobile elements (IE) are normalized to chondrite and primitive mantle according to Boynton (1984), as well as Sun and McDonough (1989).

Fig. 54. P-T-t path of the polyphase metamorphism of the rocks of ophiolite suite (amphibolite, Cpx-gabbro, plagiogranite, peridotite) and metapelite/metasemipelite in investigated localities. The ages of plagiogranite, basalt and Cpx-gabbro represent the ages of magmatic zircon from magmatic pre-metamorphic protoliths from the Upper Devonian to Lower Carboniferous (Putiš et al., 2009a). **M0** – the ocean floor metamorphism in amphibolite facies with the cooling age of the hornblende 362 Ma. Grt$_c$-Png$_1$-garnet (core) vs. phengite-1 – phengite thermometer (Green and Hellman, 1982) in combination with the phengite barometer (Si = XX, isolines, Massone and Schreyer, 1987); Cum/Hbl – cummingtonite-hornblende thermometer. **M1a** – pumpellyite–actinolite facies with interpreted emplacement of metaophiolite suite around 300 Ma, Late Carboniferous. **M1b** – epidote-amphibolite facies to amphibolite facies 275-258 Ma, Permian. Grt$_r$-Png$_2$ - garnet (rim) vs. phengite-2 – phengite thermometer in combination with phengite barometer. **M2** – greenschists facies of the Alpine orogeny, Cretaceous. Ilm – ilmenite, Chr – chromite. Metamorphic facies according to Spear (1995), cf. Chs. 1-5.



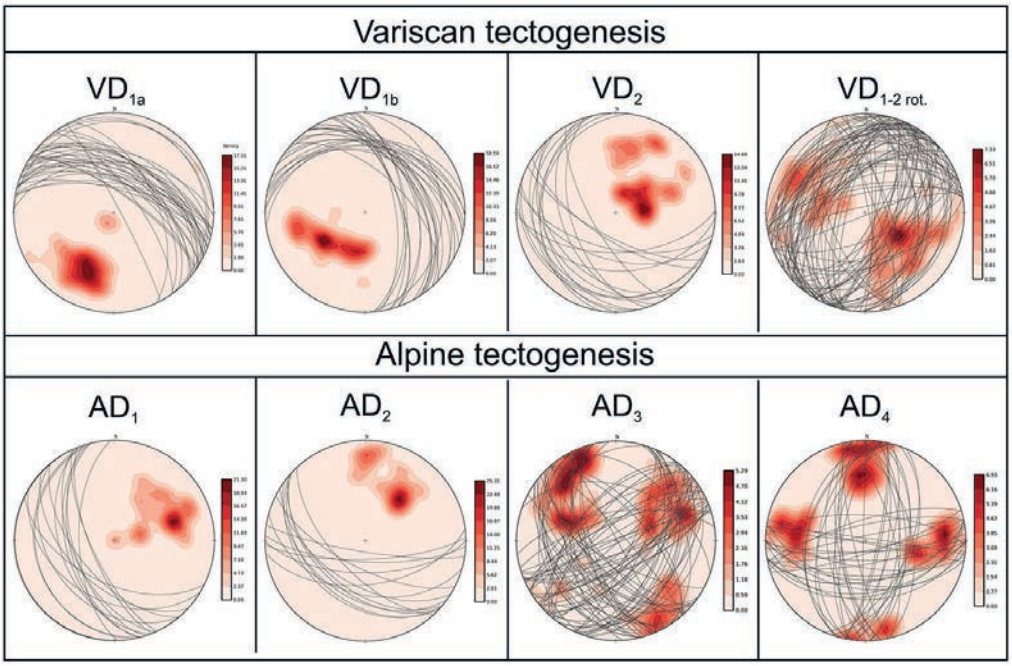


Fig. 55. Spatial orientation of the outcrop scale planar structures from the *Klátov* metaophiolite block, divided according to overprinting relation and the ductility of deformation. Each tectonogram shows great circles of the planes of individual deformation stages (Variscan **VD_{1a}**, **VD_{1b}**, **VD_2** and those from rotated outcrops **$VD_{1\text{-}2\ rot.}$**; as well as Alpine **AD_1**, **AD_2**, **AD_3** and **AD_4**; Schmidt projection), as well as contours of poles of these planes (red girdles). For further details see text.

7 Conclusions

The presented study manifested the existence of Variscan dismembered ophiolite suite in the northern zone of Gemeric unit of the Western Carpathians (in so-called North Gemeric zone). This ophiolite-bearing zone is interpreted as one segment of elongated Paleozoic branch of Paleo-Tethys ocean within the disintegrating Paleozoic supercontinent. This former segment of Paleozoic mid-ocean ridge of Paleo-Tethys consists of variegated lithology, occurring now in three principal localities of the gneiss-amphibolite complex (GAC) in the Gemeric unit (Western Carpathians) - the *Dobšiná*, *Rudňany* and *Klátov* localities. Additional smaller occurrences at *Jaklovce*, *Delava* and *Dobšiná* (Cpx metagabbro) and the *Strážny vrch* hill (serpentinite) were recently also added to this suite.

The Paleozoic ophiolite suite in Gemeric unit is built of six polymetamorphosed principal rock types: (1) gneiss with garnet (Alm+Pl+Bt+Ms+Qtz+Act+Chl) and graphite (occurrences at *Dobšiná* and *Rudňany)*, (2) plagiogranite (Kfs+Ab+Pl+Ms+Bt-Qtz+Zo+Cal; $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.7033; age 374 Ma; *Rudňany*), (3) gneiss with amphibole porphyroclasts (Cum-Hbl/Prg-Act) and graphite (*Klátov*), (4) amphibolite (Pl+Hbl+Tnt+Ap+Pmp+Ilm+Act+Ep+Chl; *Klátov*, *Rudňany*, *Dobšiná*); (5) serpentinite (Tlc+Tr+Chl+Act+Dol+Ctl+CrSpl+Hem; *Klátov*, *Strážny vrch* hill); (6) metagabbro (Di+Aug+CrSpl+Pl+Hbl/Prg-KPrg-Act+Ep+Qtz+Tnt+Chl+MnIlm+Tnt+Ap+Zrn+Png+Ab+Hyl, *Jaklovce*, *Delava*, *Dobšiná*).

The suite of above listed rocks underwent a multi-stadial tectono-metamorphic overprint. First - Late Devonian to Early Carboniferous low-pressure amphibolite facies metamorphism **M0** (deformation stage **VD_0**) of ocean floor is documented by the hornblende cooling age 362 Ma. Later metamorphic recrystallization of the pumpellyite–actinolite facies is related to compressional Variscan orogenic stage **M1a** (**VD_{1a}**) affecting the metaophiolite suite in Late Carboniferous (around 300 Ma). During Permian metamorphism **M1b** (**VD_{1b}**), the tectonic blocks of metaophiolite suite underwent recrystallization in the epidote-amphibolite facies to amphibolite facies by the input of heat at medium pressure. This metamorphism on the hot line was accompanied with the origin od anatectic granite of S-type and corresponding volcanism on the surface. The youngest metamorphic overpring **M2** (**AD_2**) in the greenschist facies is the result of Alpine orogenic processes.

References

Bajaník, Š. & Hovorka, D., 1981: Amphibolite facies metabasites of the Rakovec Group (Lower Paleozoic, the Western Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 32, 6, 679 – 708.*

Bajaník, Š., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J. & Vozárová, A., 1984: Geological map of the Slovenské rudohorie Mts. – eastern part, 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Banno, S., Sakai, Ch. & Higashino, T., 1986: Pressure-temperature trajectory of the Sanbagawa metamorphism deduced from garnet zoning. *Lithos, 19, 51 – 63.*

Brown, E. H., 1977: The crossite content of Ca-amphibole as a guide to pressure of metamorphism. *J. Petrology, 18, 53 – 72.*

Bartalský, B. & Radvanec, M., 1993: Relations between minerals of the Fe-Zn-As-S and Fe-Ti-Mn-O element association

in conditions of regional metamorphism, Rožňava-Turecká Ore Field, Spiš-Gemer Ore Mts., Eastern Slovakia. *Miner. Slov., 25, 437 – 450*.

Berman, R. G., 1987: Geocalc. Software of The University of British Columbia. *Vancouver, Canada VGT 2B4*.

Boynton, W. V., 1984: Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: Henderson, P. (Ed.): Rare Earth Elements Geochemistry. *Elsevier, Amsterdam, 63 – 114.*

Brown, E. H., 1977: The crossite content of Ca-amphibole as a guide to pressure of metamorphism. *J. Petrology, 18, 53 – 72.*

Cambel, B., Kráľ, J. & Burchart, J., 1990: Izotopová geochronológia kryštalinika Západných Karpát s katalógom údajov (Isotopic Geochronology of the Western Carpathian Crystalline Complex with Catalogue of Data). *Veda, Bratislava, 1 – 184 (in Slovak).*

Cambel, B. & Jarkovský, J., 1985: Rudnianske rudné pole. *Veda, Bratislava, 78 – 104.*

Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J., 1997: Rock-Forming Minerals – Orthosilicate (olivine and garnet group). Vol. 1A, Sec. Ed. *Geol. Soc. London.*

Dianiška, J. & Grecula, P., 1979: Amfibolitovo-rulový komplex ako súčasť ofiolitovej suity rakoveckého príkrovu. *Miner. Slov., 11, 5, 405 – 425.*

Faryad, S. W., 1986: Metamorphic evolution of paragneisses from Klátov region (Gemericum). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 39, 6, 729 – 749.*

Fedor, J. & Tomko, I., 1968: Slovensko – azbest, dielčia a situačná správa z etapy vyhľadávacieho prieskumu, stav k 1. 1. 1968. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ.*

Ferry, J. M., 1986: Characterization of metamorphism through mineral equilibria. *Rev. Mineral., 10, 355 – 394.*

Gonda, S., 1993: ZS-VZ Rudňany-Matej žila. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ.*

Goodge, J. W., 1989: Polyphase metamorphic evolution of a late Triassic subduction complex. Klamath Mountains, Northern California. *Amer. J. Sci., 289, 874 – 943.*

Grecula, P., 1982: Gemerikum – segment riftogénneho bazénu Paleotetýdy (Gemericum – segment of the Paleotethyan riftogenous basin). *Miner. Slov. – Monogr. Bratislava, Alfa, 1 – 263.*

Grecula, P. & Dianiška, I., 1977: Amfibolity v oblasti Košická Belá – Nižný Klátov. *In: Grecula, P., 1977: SGR-Východ. Manuscript. Spišská Nová Ves, archive Geol. Priesk.*

Grecula, P., Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Dianiška, I., Drnzík, E., Ďuďa, R., Garguľák, M., Gazdačko, Ľ., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörinz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, L., Rozložník, O., Varček, C. & Zlocha, J., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria (Mineral deposits of the Slovak Ore Mountains). *Miner. Slov. – Monogr. Bratislava, Geocomplex, 1 – 834.*

Grecula, P., Kobulský, J. Gazdačko, Ľ., Németh, Z., Hraško, Ľ., Novotný, L. & Maglay, J., 2009: Geological map of the Spiš-Gemer Ore Mts. 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Grecula, P., Kobulský, J., Gazdačko, Ľ., Németh, Z., Hraško, Ľ., Novotný, L., Maglay, J., Pramuka, S., Radvanec, M., Kucharič, Ľ., Bajtoš, P. & Záhorová, Ľ., 2011: Vysvetlivky ku geologickej mape Spišsko-gemerského rudohoria 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Green, T. H. & Hellman, P. T., 1982: Fe-Mg partitioning between coexisting garnet and phengite at high pressure, and comments on a garnet-phengite geothermometer. *Lithos, 15, 4, 253 – 266.*

Hovorka, D., Mihalov, J. & Ondrejovič, K., 1979: Metamorfity amfibolitovej fácie z oblasti Rudnian. *Miner. Slov., 11, 6, 481 – 507.*

Hovorka, D. & Spišiak, J., 1981: Coexisting garnets and amphiboles of metabasites from Rudňany area (the Paleozoic, the Spišsko-gemerské rudohorie Mts., the Western Carpathians). *Miner. Slov., 13, 6, 509 – 252.*

Hovorka, D., Ivan, P. & Spišiak, J., 1984: Nappe with the amphibolite metamorphites in the Inner Western Carpathians – its position, origin and interpretations. *Miner. Slov., 16, 1, 73 – 86.*

Hovorka, D. & Ivan, P., 1985: Meta-ultrabasites in the Paleozoic of the Inner Western Carpatians: Implications for the reconstructions of the tectonic evolutions in this region. *Ofioliti, 10, 2/3, 317 – 328.*

Hurný, J., 1982: Rudňany – špeciálne práce, komplexné Fe, Cu rudy (Petrografická a petrochemická charakteristika hornín ložiskovej oblasti Rudňany). Záver. správa. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ, 1 – 221.*

Huang, W. L. & Wyllie, P. J., 1975: Melting reactions in system in the system $NaAlSi_30_8$-$KAlSi_30_8$-$Si0_2$ to 35 kilobars, dry and with excess water. *J. Geol., 83, 737 – 748.*

Johannes, W., 1989: Melting of plagiogranite-quartz assemblage at 2 Kb water presssure. *Contr. Mineral. Petrology, 103, 207 – 276.*

Kamenický, J., 1957: Serpentinity a diabázové horniny triasu okolia Jakloviec. *Geol. Práce, Zoš., 46, 137 – 138.*

Klein, U., Schumacher, J. C. & Czank, M., 1996: Mutual exsolution in hornblende and cummingtonite: Compositions, lamellar orientations, and exsolution temperatures. *Amer. Mineralogist, 81, 928 – 939.*

Leake, B. E., 1978: Nomenclature of amphiboles. *Min. Mag., 42, 533 – 563.*

Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A. & Zanettin, B., 1986: A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrology, 27, 3, 745 – 750.*

Le Bas, M. J., 2000: IUGS reclassification of the high-Mg and picritic volcanic rocks. *J. Petrology, 41, 1 467 – 1 470.*

Ludwig, K. R., 2003: User's Manual for Isoplot, v. 3.00, a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronological Center, Spec. Publ., 4, 47 – 93.*

Mandáková, K., Drnzíková, L. & Hudáček, J., 1971: Eruptívne horniny v rudnianskom rudnom poli a ich metasomatické produkty. *Miner. Slov., 3, 215 – 229.*

Manning, D. A. C. & Pichavant, M., 1984: Experimentaľnyje issledovania roli flora i bora v obrazovanii pozdnych granitnych parod i svjazannogo s nimi orudenenija. *27. meždunarodnyj geologičeskij kongres, Petrologija, C. 09, 166 – 173.*

Nakajima, T., Banno, S. & Suzuki, T., 1977: Reactions leading to the disappearance of pumpellyite in low grade metamorphic rock of the Sanbagawa metamorphic belt in Central Shikoku. Japan. *J. Petrology, 18, 263 – 284.*

Massone, H. J. & Schreyer, R., 1987: Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contr. Mineral. Petrology 96, 212 – 224.*

Otsuki, M. & Banno, S., 1990: Prograde and retrograde metamorphism of hematite-bearing basic schists in the Sanbagawa belt in central Shikoku. *J. Metamorph. Geol., 8, 425 – 439.*

Pichavant, M., Boher, M., Stenger, J. F., Aissa, M. & Charoy, B., 1987: Relations de phase des granites de Beauvoir a`l et 3 kbar en conditions de saturation en H_20. *Géol. France, 2 – 3, 77 – 86.*

Popreňák, J., Grecula, P. & Mihalov, J., 1973: K problému stavby a vývoja žíl v Rudňanoch. *Miner. Slov., 5, 179 – 286.*

Pramuka, S., 1985a: Dobšiná – Ni, Co rudy. Záver. petrograf. správa. *Manuscript. Spišská Nová Ves, archive Geol. Priesk., 1 – 68.*

Pramuka, S., 1985b: Petrografická charakteristika hornín oblasti Zlatník – podložná žila. *Manuscript. Spišská Nová Ves, archive Geol. Priesk., 1 – 54.*

Pramuka, S., 1986: Vrt RHV-7, Rudňany-Matejovce. Čiastk. petrograf. správa. *Manuscript. Spišská Nová Ves, archive Geol. Priesk., 1 – 47.*

Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R. & Ondrejka, M., 2009a: Meta-igneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: Indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bull. Soc. géol. France 180, 6, 461 – 471.*

Putiš, M., Frank, W., Plašienka, D., Siman, P., Sulák, M. & Biroň, A., 2009b: Progradation of the Alpidic Central Western Carpathians orogenic wedge related to two subductions: constrained by $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of white micas. *Geodinamica Acta, 22/1 – 3, 31 – 56.*

Putiš, M., Radvanec, M., Sergeev, S., Koller, F., Michálek, M., Snárska, B., Koppa, M., Šarinová, K. & Németh, Z., 2011: Metamorphosed succession of cherty shales with basalt and diastrophic breccia in olistolith of the Meliatic Jurassic accretion wedge near Jaklovce (Slovakia), dated on zircon (U-Pb SIMS SHRIMP). *Miner. Slov., 43, 1 – 18.*

Putiš, M., Siman, P., Németh, Z., Radvanec, M., Ondrejka, M. & Ružička, P., 2017: U-Pb SIMS and LA-ICP-MS zircon ages from the Variscan basement of the Western Carpathians. *In: Open Geol. Congress Vysoké Tatry 2017 Proceedings. Mente et Malleo, 58.*

Radvanec, M., 1992: Zonálnosť nízkotlakovej a polyfázovej metamorfózy v otvorenom systéme pre fluidnú fázu v rulovo-amfibolitovom komplexe gemerika. *Miner. Slov., 24, 175 – 196.*

Radvanec, M. & Banno, S., 1991: Plural stages of phengite formation in central Shikoku. *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol., 86, 179.*

Radvanec, M., 1994a: Petrológia rulovo-amfibolitového komplexu gemerika na severnom okraji rudnianskeho rudného rajónu. Prvá časť: P-T-x podmienky a zóny metamorfózy. *Miner. Slov., 26, 223 – 238.*

Radvanec, M., 1994b: Petrológia rulovo-amfibolitového komplexu gemerika na severnom okraji rudnianskeho rudného rajónu. Časť druhá: Postupnosť kryštalizácie minerálov v granite po lokálnom parciálnom tavení metasemipelitu v biotitovej zóne regionálnej metamorfózy (P = 3,5 kbar). *Miner. Slov., 26, 239 – 249.*

Radvanec, M., Grecula, P. & Žák, K., 2004: Siderite mineralization of the Gemericum Superunit (Western Carpathians, Slovakia): A revised genetic model. In: Metamorphic processes in ore formation and transformation: A thematic series of paper. *Ore Geol. Rev., 24, 3 – 4, 267 – 298.*

Radvanec, M., Németh, Z. & Bajtoš, P. (Eds.), Koděra, P., Prochaska, W., Roda, Š., Tréger, M., Baláž, P., Grecula, P., Cicmanová, S., Kráľ, J. & Žák, K., 2010: Magnesite and Talc in Slovakia – Genetic and Geoenvironmental Models/Magnezit a talk na Slovensku – genetický a geoenvironmentálny model. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 1 – 189. ISBN 978-80-89343-31-7.*

Radvanec, M. & Grecula, P., 2016: Geotectonic and metallogenetic evolution of Gemericum (Inner Western Carpathians) from Ordovician to Jurassic. *Miner. Slov., 48, 104 – 118.*

Robinson, P. & Jaffe, H. W., 1969: Chemographic exploration of amphibole assemblages from Central Massachussetts and southwestern New Hamphire. *Mineral. Soc. Amer. Spec., 2, 251 – 274.*

Rozložník, L., 1965: Petrografia granitizovaných hornín rakoveckej série v okolí Dobšinej. *Zbor. geol. Vied, Západ. Karpaty, 4, 95 – 144.*

Sampson, G. A. & Fawcett, J. J., 1977: Coexisting amphiboles from the Hastings region of southeastern Ontario. *Canad. Mineralogist, 15, 283 – 296.*

Spear, F. S., 1995: Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths. *Mineral. Soc. Amer., Monogr.*

Spišiak, J. & Hovorka, D., 1985: Dva typy granatických amfibolitov klátovskej skupiny (staršie paleozoikum gemerika). *Miner. Slov., 17, 2, 167 – 174.*

Spišiak, J., Hovorka, D. & Ivan, P., 1985: Klátovská skupina – reprezentant metamorfitov amfibolitovej fácie Vnútorných Západných Karpát. *Geol. Práce, Spr., 82, 205 – 220.*

Sun, S. S. & McDonough, W. F., 1989: Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes. *In: Saunders, A. D. and Norry, M. J. (Eds.): Magmatism in the ocean basins. London, Geol. Soc. London, 42, 313 – 345.*

Thompson, A. B., 1974: Calculation of muscovite-paragonite-alkali feldspars phase relations. *Contr. Mineral. Petrology, 44, 173 – 194.*

Thompson, A. B. & Algor, J. R., 1977: Model System for Anatexis of Pelitic Rocks. 1. Theory of Melting Reactions in the System $KA10_2$-$NaA10_2$-Al_20_3-$Si0_2$-H_20. *Contr. Mineral. Petrology, 63, 247 – 269.*

Veblen, D. R. & Ribbe, P. H., 1982: Reviews in mineralogy, volume 9B, amphiboles, petrology and experimental phase reactions. *Mineral. Soc. Amer., 241 – 262.*

Winchester, J. A. & Floyd, P. A., 1977: Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chem. Geol., 20, 325 – 343.*

Zlocha, J., Rusinov, J. & Valko, P., 1980: ZS-VZ Kalinovo, VP – chryzotilový azbest, stav k 31. 7. 1980. *Manuscript. Spišská Nová Ves, archive Geol. Priesk.*

Supplement 1. Whole-rock analyses of principal rock types of the Paleozoic metaophiolite suite in Gemeric unit. The whole-rock analyses were done by the Geoanalytical laboratories of the State Geological Institute of Dionýz Štúr, Spišská Nová Ves.

Rock	Amphibolite	Amphibolite	Amphibolite	Amphibolite	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Serpentinite	Serpentinite	Serpentinite	Plagiogranite
Locality	**Klátov**	**Klátov**	**Klátov**	**Rudňany**	**Dobšiná**	**Jaklovce**	**Delava**	**Strážny vrch1**	**Strážny vrch2**	**Klátov**	**Rudňany**
SiO_2	49.75	48.60	46.50	58.00	47.10	48.70	51.10	38.70	47.50	34.70	75.70
TiO_2	2.32	1.92	1.45	0.74	2.76	1.99	1.79	0.56	0.53	0.03	0.07
Al_2O_3	12.22	13.30	14.80	14.00	13.80	13.90	15.50	5.01	5.65	1.78	13.00
Fe_2O_3	15.70	13.60	12.80	8.72	14.50	12.60	10.30	15.40	11.60	8.65	0.86
MnO	0.28	0.23	0.17	0.17	0.18	0.02	0.17	0.20	0.15	0.18	0.02
MgO	7.32	9.03	7.81	5.29	6.20	6.63	6.89	27.80	25.10	28.80	0.35
CaO	7.55	7.13	11.10	5.25	8.88	8.77	7.42	1.68	2.66	7.33	1.51
Na_2O	2.26	2.80	2.30	4.00	3.20	3.90	4.60	0.20	0.20	0.20	5.10
K_2O	0.33	0.73	0.47	0.85	0.08	0.34	0.60	0.05	0.05	0.05	1.85
P_2O_5	0.22	0.19	0.19	0.08	0.24	0.20	0.20	0.06	0.07	0.07	0.01
LOI	2.05	2.26	2.11	2.71	2.62	4.17	1.23	10.10	6.27	17.90	1.28
Ba	226	406	86	202	27	38	167	21	13	13	561
Rb	18	26	11	30.6	3.3	8	17	4	0.6	0.2	87.17
Sr	119	71	248	97	295	157	267	23	6	37	91
Cs	1.75	1.52	0.68	2.11	0.8	1.52	14.6	0.64	0.15	0.19	5.81
Li	45	29	26	30	82	38	19	5	7	1	6
Ga	20	15	13	17	18	17	16	8	12		16
Tl	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.49
Ta	0.15	0.5	0.84	0.52	0.5	0.33	6.96	0.92	0.7	0.31	1.01
Nb	1	1	5	6	6.3	7	3	3	4	1	4
Hf	4.09	3.8	2.1	1.37	1.7	2.36	2	0.9	0.9	0.5	2.32
Zr	127	108	86	71	167	123	124	26	25	3	61
Y	45	42	26	21	45.7	40	35	7	4	8	4.36
Th	0.31	0.1	0.5	0.22	1.61	0.14	0.9	1.2	0.5	0.1	1.62
U	0.68	0.3	0.2	0.51	0.14	0.09	0.1	0.1	0.1	0.01	2.77
Cr	186	251	155	84	103	116	183	1064	1292	2559	16
Ni	82	112	74	51	36	52	19	1368	1078	1611	10
Co	40	36	45	25	28	31	27	114	98	52	12
Sc	42	44	40	30.32	44.3	46.7	45	11	12	11	0.12
V	667	433	341	185	415	427	309	71	72	53	11
Cu	43	40	37	95	17	48	24	88	334	11	27
Pb	17	20.6	2	5	6	6.49	8.1	1.8	7	0.98	12
Zn	156	161	82	237	140	118	102	132	125	30	26
B	-	12	68	16	1	9	5	14	1.9	33	36
La	3.47	3.00	6.00	5.74	9.45	4.17	8.00	3.00	0.50	2.00	1.30
Ce	12.16	12.00	16.00	16.71	25.30	17.00	21.00	7.00	1.10	3.00	1.78
Pr	2.21	1.64	1.86	2.09	4.18	2.50	3.01	0.71	0.17	0.43	0.18
Nd	12.95	9.61	9.56	9.02	21.70	14.10	15.30	3.16	0.89	1.97	0.68
Sm	4.93	3.68	3.01	2.30	6.83	4.84	4.71	0.81	0.30	0.56	0.21
Eu	1.63	1.57	1.17	0.77	2.12	1.50	1.74	0.23	0.07	0.17	0.30
Gd	6.61	4.77	3.68	2.72	7.84	5.95	5.57	1.02	0.37	0.72	0.31
Tb	1.31	1.00	0.71	0.54	1.44	1.07	1.05	0.17	0.07	0.14	0.07
Dy	8.72	6.54	4.40	3.64	9.32	7.20	6.46	0.91	0.47	0.89	0.58
Ho	1.87	1.41	0.92	0.79	1.88	1.49	1.31	0.17	0.09	0.20	0.13
Er	5.69	4.31	2.72	2.36	5.45	4.29	3.81	0.47	0.24	0.63	0.51
Tm	0.84	0.62	0.37	0.36	0.74	0.58	0.52	0.06	0.03	0.09	0.09
Yb	5.66	4.88	2.86	2.54	4.62	3.50	3.55	0.44	0.26	0.73	0.91
Lu	0.87	0.61	0.36	0.37	0.58	0.50	0.47	0.05	0.04	0.09	0.15

Supplement 2. Representative microprobe analyses of minerals of the Paleozoic metaophiolite suite in Gemeric unit related to individual metamorphic stages.

Locality	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Rudňany	Rudňany	Rudňany	Dobšiná	Rudňany	Rudňany	Delava	Jaklovce	Jaklovce	Delava	Delava	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Jaklovce	Delava	Klátov	Klátov	Rudňany	Rudňany	Rudňany	Rudňany	Dobšiná	Dobšiná
Rock	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	Granite	GAC	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	GAC	Gabbro	Gabbro	GAC	GAC	GAC	GAC	Granite	Granite	GAC	GAC
Mineral	Grt-core	Grt-rim1	Grt-rim2	Grt-core	Grt-rim1	Grt-rim2	Bt	Bt	Bt	Bt	Cpx1	Cpx2	Cpx1	Cpx2	Cpx1	Cpx2	Pmp	Pmp	Pmp	Png1	Png2	Png1	Png2	Png1	Png2	Png1	Png2
Met. event	M0	M0	M1b	M0	M0	M1b	M1b	M1b	M1b	M1a	M0	M1b	M0	M1b	M0	M1b	M1a	M1a	M1a	M0	M1b	M0	M1b	M0	M0	M0	M1b
SiO_2	36.99	37.78	37.43	37.22	37.38	37.42	35.16	36.36	46.54	37.43	50.37	48.54	51.72	52.26	51.14	50.80	38.23	36.99	38.25	47.73	49.72	47.20	49.43	45.52	45.94	46.94	47.06
TiO_2	0.00	0.00	0.00	0.08	0.30	0.17	1.94	2.05	0.04	1.38	1.24	1.75	0.76	0.05	0.12	0.14	0.06	0.04	0.08	0.01	0.02	0.13	0.18	0.04	0.05	0.64	0.33
$Al2O_3$	21.45	21.29	20.59	21.36	20.48	21.11	17.69	17.09	24.65	16.49	2.49	2.23	2.36	0.20	0.97	0.57	25.54	23.87	24.56	35.79	30.84	34.93	26.71	32.56	35.00	33.59	26.02
$Cr2O_3$	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.07	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	32.18	26.63	19.45	30.13	29.33	23.32	21.73	20.26	8.68	13.15	12.94	19.73	6.24	12.42	13.23	18.41	3.14	6.37	0.03	0.63	1.71	0.55	4.45	5.27	2.67	1.46	5.67
MnO	4.06	7.30	11.31	4.68	1.58	6.69	0.30	0.16	0.10	0.07	0.42	0.49	0.14	0.88	0.32	0.45	0.12	0.15	0.18	0.00	0.04	0.00	0.09	0.02	0.05	0.00	0.11
MgO	4.56	2.85	0.92	4.95	3.62	1.28	9.36	10.41	4.07	16.15	12.88	6.12	16.45	10.42	9.95	6.31	2.81	1.85	4.34	0.93	2.33	0.33	2.88	0.35	0.23	1.41	4.33
CaO	1.27	4.36	9.89	1.56	6.92	10.08	0.03	0.00	0.04	0.15	18.42	20.78	21.24	23.46	23.35	22.33	23.46	22.01	22.56	0.02	0.03	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.22
Na_2O	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.25	0.08	0.03	0.41	0.50	0.27	0.27	0.32	0.00	0.08	0.11	0.05	0.13	0.28	0.98	0.07	0.25	0.23	0.95	0.23
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.06	9.74	10.76	9.14	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.08	10.57	10.08	10.31	10.14	10.66	10.79	10.11	10.71
Total	100.53	100.21	99.59	99.98	99.61	100.07	95.50	96.32	94.98	94.02	99.17	100.21	99.62	99.96	99.41	99.01	93.44	91.41	93.00	95.81	95.05	94.43	93.95	94.68	94.98	95.10	94.68

Locality	Kláštov	Kláštov	Kláštov	Kláštov	Kláštov	Kláštov	Kláštov	Rudňany	Rudňany	Rudňany	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Dobšiná	Jaklovce	Jaklovce	Jaklovce	Delava	Delava	Delava	Delava	Delava	Delava	Kláštov
Rock	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	GAC	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Serpenti.
Mineral	Cum	Amf	Act1	Act2	Amf	Amf	Amf	Amf	Amf	Amf	Amf	Amf	Act1	Amf	Act2	Amf	Act1	Amf	Act2	Amf	Amf	Act1	Act2	Tr	Tlc	Act	Chl	Ctl	Chl	Chl	Chl
Met. event	M0	M0	M0	M1a	M1b	M0	M1b	M1B	M0	M0	M0	M1b	M1a	M1b	M1b	M1b	M1a	M1b	M1b	M0	M0	M1a	M1b	M0	M0-M1a	M1b	M1b	M0-M1a	M1b	M1b	M1b
SiO_2	54.39	43.27	52.63	55.66	41.90	42.21	43.44	44.98	44.10	39.72	49.02	53.48	47.35	54.80	45.56	53.89	40.23	42.89	55.10	53.59	56.39	58.04	61.25	57.61	31.23	42.86	31.22				
TiO_2	0.05	1.15	0.12	0.02	1.10	0.77	1.08	0.72	1.46	1.75	0.13	0.00	0.66	0.01	0.77	0.27	0.15	0.46	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00				
$Al2O_3$	0.67	10.58	3.02	0.34	13.44	16.04	12.50	10.10	10.95	13.85	4.73	1.51	6.89	0.35	7.17	2.56	13.97	11.97	0.70	1.08	0.40	0.00	0.1	0.05	14.3	1.73	16.4				
$Cr2O_3$	0.01	0.03	0.05	0.01	0.00	0.01	0.13	0.05	0.10	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.15	0.03	0.01	0.24	0.04	0.02	0.00	0.02	0.02	0.04	0.52	0.88	1.82				
FeO	22.78	17.12	14.02	9.69	19.16	17.12	18.27	15.30	15.37	19.85	21.11	17.17	17.70	12.68	19.76	9.08	16.92	15.34	10.56	16.11	11.37	4.4	6.00	8.01	15.49	5.02	2.92				
MnO	0.88	0.29	0.28	0.17	0.28	0.28	0.41	0.29	0.27	0.28	0.36	0.21	0.30	0.39	0.39	0.20	0.31	0.48	0.23	0.67	0.43	0.17	0.07	0.24	0.16	0.06	0.00				
MgO	17.96	9.88	14.32	18.19	8.51	7.41	8.71	11.41	11.47	5.91	8.92	11.44	10.41	15.79	9.27	18.09	9.73	12.00	17.29	13.03	16.81	21.55	26.79	19.01	24.56	36.42	32.87				
CaO	1.12	11.74	12.61	13.05	11.22	11.75	11.96	11.31	11.72	12.23	11.93	13.05	12.06	12.50	12.92	12.04	11.04	10.72	12.57	12.04	12.88	13.33	0.08	12.96	0.05	0.04	0.08				
Na_2O	0.12	2.00	0.47	0.13	2.20	1.62	1.21	1.62	1.70	1.12	0.66	0.00	1.11	0.25	1.55	0.53	2.78	2.81	0.10	0.51	0.17	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00				
K_2O	0.01	0.17	0.04	0.02	0.76	0.63	1.13	0.41	0.53	1.97	0.26	0.13	0.53	0.02	0.22	0.05	0.40	0.16	0.02	0.06	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02				
Total	97.99	96.23	97.56	97.28	98.57	97.84	98.84	96.19	97.67	96.68	97.12	96.99	97.03	96.80	97.76	96.74	95.54	97.07	96.61	97.43	98.47	97.53	94.32	97.94	86.33	87.04	85.33				

Fragmenty variskej metaofiolitovej suity Paleotetýdy v gemeriku

Do metaofiolitovej suity staršieho paleozoika gemerika patria amfibolity, ktoré sa striedajú s rulami (metapelit-metasemipelit s grafitom) na severnom okraji gemerika v pruhu od Dobšinej cez Rudňany po Klátov (obr. 1 až 4). Na týchto troch lokalitách je rulovo-amfibolitový komplex v samostatných tektonických blokoch (Popreňák et al., 1973; Grecula a Dianiška, 1977; Dianiška a Grecula, 1979; Grecula, 1982; Grecula a Kucharič, 1985, 1989; Grecula et al., 2009; Spišiak et al., 1985; Hovorka et al., 1979, 1984; Faryad, 1986; Radvanec, 1992, 1994a, 1994b; Hovorka a Spišiak, 1981; Spišiak a Hovorka, 1985; Hovorka a Spišiak in Cambel et al., 1985; Hovorka et al. in Hurný, 1982; Pramuka, 1985, 1985b, 1986; Rozložník, 1965; Bajaník a Hovorka, 1981; Hovorka a Ivan, 1985). Okrem týchto tradičných lokalít sa do metaofiolitovej suity zaradili nové lokality klinopyroxenických (Cpx-) gabier a serpentinitov (obr. 1).

Vzorky z metaofiolitovej suity (rulovo-amfibolitový komplex; R-A komplex) na lokalitách Dobšiná, Rudňany, Klátov, Strážny vrch, Jaklovce a Delava sa odobrali z odkryvov, vrtov a banských diel. Z týchto vzoriek sa robili leštené výbrusy a vyseparoval sa z nich zirkón na jeho datovanie v rámci spolupráce s PriF UK v Bratislave (prof. M. Putiš). Zo vzoriek sa urobili objemové chemické analýzy v geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi. Minerály sa študovali v odrazených elektrónoch (BSE) a chemické analýzy minerálov sa robili mikroanalyzátorom CAMECA SX 100 v Geologickom ústave Dionýza Štúr v Bratislave (príl. 1 a 2).

Postupné metamorfogénne minerálne asociácie M0 – metamorfóza oceánskeho dna, M1a – pumpellyitovo-aktinolitová fácia a M1b – epidotovo-amfibolitová až amfibolitová fácia s chemickými klasifikáciami minerálov R-A komplexu sú na obrázkoch 5 až 18 a 18b. Vzťah mikroštruktúrnej vnútornej stavby R-A komplexu v postupnom štruktúrnom vývoji je na obr. 18c. Duktilná deformácia metamorfného štádia M0 je zmenená na deformáciu s nižším stupňom duktility v štádiu M1a a následne opäť na duktilnú deformáciu M1b v úplnej zhode a s postupným metamorfogénnym vývojom R-A komplexu. Rovnaká postupnosť minerálnych asociácií a rovnaké metamorfné fácie sa zistili v Cpx-metagabrách na lokalitách Jaklovce, Delava a Dobšiná (obr. 26 až 42). Serpentinity metaofiolitovej suity sa zistili na lokalitách Suchý vrch a Klátov (obr. 1). Rovnako ako horniny R-A komplexu a Cpx-gabrá sú polyfázovo metamorfované (obr. 43 až 46). Serpentinit obsahuje postupné asociácie tremolit – talk a mladšiu asociáciu chryzotil – Mg-chlorit – aktinolit. Serpentinity majú celohorninové komatiitové charakteristiky (obr. 51 až 53). Protolity R-A komplexu a metagabrá sú klasifikované ako horniny stredooceánskych chrbtov (obr. 49 až 51).

V R-A komplexe na lokalite Rudňany sa zistil plagiogranit. Vznikol anatektickým tavením MORB-protolitu blízko eutektického bodu 650 ºC a bol odtavený z hornín (bazalt, peridotit) plášťa. Izotopový pomer plagiogranitu $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,703 3 a jeho vek je 374,5 ± 4 mil. rokov (obr. 20). Granitová tavenina nebola úplne ekvilibrovaná s okolitým hornblendom (amfibolitom), čo indikuje $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,705 1, keď sa hornblend v Rb-Sr minerálnej izochróne zahrnie do hodnôt lineárnej regresie minerálov granitu (plagioklas – K-živec1 – K-živec2 – biotit). Podľa izotopových pomerov $^{40}Ar/^{39}Ar$ hornblend v amfibolite obklopujúcom plagiogranit zaznamenal jeho chladnutie pri teplote okolo 550 ºC v období 362,5 ± 5 mil. rokov. Tieto údaje dobre charakterizujú metamorfné podmienky nízkotlakovej a vysokoteplotnej amfibolitovej fácie M0 oceánskeho dna v staropaleozoickom rifte (Radvanec a Grecula, 2016).

Polyfázová metamorfóza metaofiolitovej suity staršieho paleozoika najprv prebiehala v P-T podmienkach nízkotlakovej amfibolitovej fácie a anatektickým tavením M0 v oceánskom rifte v období devón až spodný karbón. Potom boli tieto horniny vo vrchnom karbóne obdukované a metamorfované v pumpellyitovo-aktinolitovej fácii M1a a v perme variského orogénu dosiahla polymetamorfóza podmienky strednotlakovej epidotovo-amfibolitovej až amfibolitovej fácie M1b. Permské preteplenie zaznamenal hornblend v bezprostrednom okolí plagiogranitu (obr. 20e a 54). Alpínsky orogén je zaznamenaný vznikom chloritu, pričom časť odkryvov R-A komplexu, a to predovšetkým v klátovskej oblasti, bola postihnutá rotáciou v pravostrannej strižnej zóne deformačného štádia AD_3 (obr. 55).

Poďakovanie

Výsledky prezentované v tomto článku autori získali počas dlhoročných výskumov na báze viacerých rozsiahlych projektov financovaných Ministerstvom životného prostredia Slovenskej republiky vrátane aktuálneho projektu *Výskum geologickej stavby a zostavenie geologických máp v problematických územiach Slovenskej republiky*.

Doručené / Received: 5. 5. 2017
Prijaté na publikovanie / Accepted: 17. 5. 2017

Mineralia Slovaca, 49 (2017), 49 – 60
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Výskyt a genéza fosfatických konkrécií v spodnotriasových kremencoch Malých Karpát

MARTIN KOVÁČIK, IVAN HOLICKÝ a JÁN MADARÁS[1]

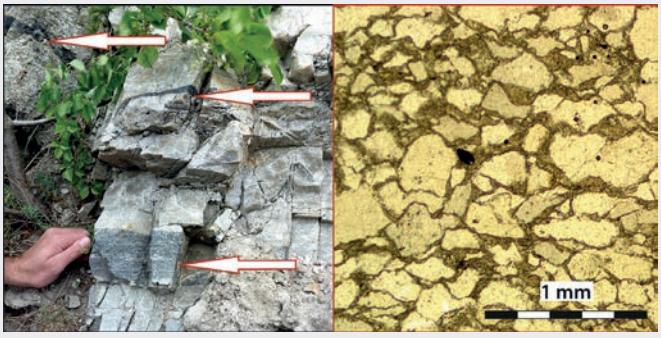
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dol. 1, 817 04 Bratislava; mato.kovacik@geology.sk
[1]Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

The occurrence and genesis of the phosphatic nodules in the Lower Triassic quartzites of the Malé Karpaty Mts. (Central Western Carpathians)

Abstract: Small dark grey phosphorus-rich concretions, or locally also the relics of stratiform bodies (up to 12 cm thick), were identified in the Malé Karpaty Mts. (Tatric unit of the Western Carpathians, SW Slovakia) within the cover basal quartzites. The dark brown phosphate cement, of presumably biogenic (planctonic) origin, is composed of the cryptocrystalline to fine-grained aggregate of fluorapatite, which fills the space between the quartz clasts. The apatite content in studied rock reaches ca 10-12 vol.%, and in the flat black nodules even more. Development of tiny apatite crystals, as well as the Sr-enriched phases (up to 4.6 wt.% SrO) were probably related to diagenetic or anchimetamorphic processes. In comparison to the common quartzites, as well as to surrounding crystalline rocks, apatite-bearing quartzite shows a noticeable increase in the content of P, Ca, F, Sr, As, U, MREE and partly HREE. Origin of the phosphate concretions may be related to the local marine impact in the overall continental sedimentation environment of the Lower Triassic quartzites. A discussion raises a question of possible syn-sedimentary genesis of a special type of tourmaline pebbles, occurring in the same rock-unit from nearby locality.

Key words: phosphate nodules, Lower Triassic quartzites, fluorapatite, geochemistry, MREE enrichment, Malé Karpaty Mts., Tatric unit, Western Carpathians

Graphical abstract



Highlights

- Findings of dark phosphate lenses embedded in the Lower Triassic quartzites of the Western Carpathians.
- Quartz grains are cemented by partly recrystallised fluorapatite matrix, possibly originated due to a local marine ingression.
- Whole-rock geochemistry shows increase in P, Ca, F, Sr, U, MREE... content with negative Ce- and positive Eu-anomaly.

Úvod

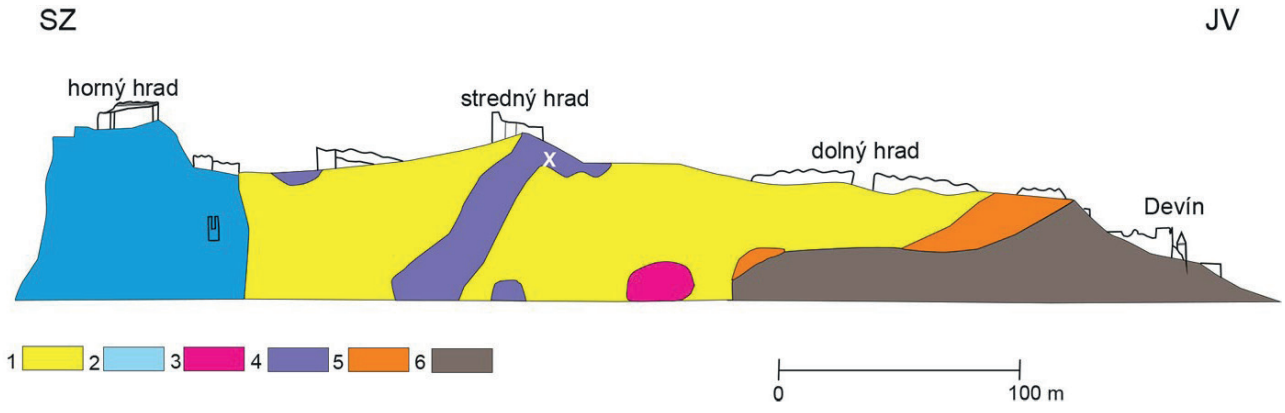
V oblasti devínskeho hradného brala v južnej časti Malých Karpát (Bratislava, miestna časť Devín) bola v rámci monotónneho obalového bazálneho súvrstvia svetlých kremencov odobraná vzorka z tmavých synsedimentárnych kvarcitických šošoviek, o ktorých sa preukázalo, že ide o fosfatické horniny (Kováčik et al., 2016). Minoritný litologický typ sa podľa všetkého považoval za súčasť *„zriedkavých drobných polôh tmavosivých až čiernych kvarcitov“*, spomínaných v práci Kahana et al. (1973). Považujeme za pravdepodobné, že prinajmenšom v sutinovom kremencovom materiáli možno nájsť podobné fosfatické horniny aj na iných miestach. Tmavé kremité horniny, ktoré svojou fádnou podobou málokoho upútajú, môžu byť poľahky zamieňané so zvetranými kremencami, kremencami s dispergovanými oxidmi Fe či organickou hmotou, prípadne jemnozrnnými turmalínovcami.

Geologické a polohopisné pomery

Kremence spodnotriasového veku (Koutek a Zoubek, 1936; Mišík a Jablonský, 1978) predstavujú charakteristický bazálny mezozoický centrálnokarpatský litologický člen, označovaný ako lúžňanské súvrstvie (Fejdiová, 1980). Kremence sú dobre vyvinuté v tektonickej jednotke tatrika a veporika, v mnohých prípadoch aj hronika. Súvrstvie dosahuje hrúbku do 150 m a v tatriku jeho

hrúbka generálne narastá z juhu na sever (Marschalko, 1978). Z mineralogického hľadiska ide o zrelé sedimenty, všeobecne s nízkym, maximálne stredným stupňom opracovania klastov. Názory na sedimentačné prostredie spodnotriasového kremencového súvrstvia sa pohybujú medzi tradičnými predstavami o morských plážových pieskoch (napr. Andrusov, 1959; Fejdiová, 1977) a terigénnych výplavových usadeninách, miestami so znakmi po eolickom opracovaní (Mišík a Jablonský, 1978, 2000). Výrazná mechanická dezintegrácia granitoidných hornín, nepríliš zaoblené monominerálne klasty a podobné znaky pozorované v petrografickej štruktúre nasvedčujú tomu, že počas sedimentácie kremencov boli aridné klimatické pomery (Mišík a Jablonský, 2000). Na základe meraní šikmého zvrstvenia sa predpokladá, že smer materiálového transportu bol zo SZ až Z. Takto sa odvodzuje, že určitý podiel zdrojového materiálu pochádza spoza vindelického chrbta, najskôr z oblasti vynoreného Českého masívu (Andrusov, 1959; Mišík a Jablonský, 1978). Tieto predstavy umocnili aj nálezy exotických turmalinických obliakov (Mišík a Jablonský, l. c.; Bačík a Uher, 2007). Z litologického, vekového aj tektonického hľadiska ekvivalentné kremence označované ako „semmerinské“ taktiež reprezentujú bazálne mezozoické súvrstvie spodného austroalpinika Východných Álp (Tollmann, 1985).

Malokarpatské obalové kremence, okrem nepatrných výnimiek permských usadenín, spočívajú na kryštaliniku – väčšinou na hercýnskych granitoidných horninách (Koutek a Zoubek, l. c.; Maheľ a Cambel, 1972; Polák et al., 2011), z ktorých je derivovaná aj dominantná materiálová náplň kremencov (Mišík a Jablonský, l. c.). Nad sútokom rieky Moravy a Dunaja sa týči devínske hradné bralo so zrúcaninou horného hradu (situačná skica južnej expozície na obr. 1). Buduje ho súvrstvie strednojurských brekcií (tzv. plešská brekcia; Michalík, 1984). Komplikovanými geologickými pomermi nadväzuje na spodnojurské a strednotriasové karbonáty (Mišík, 1986). V strednojurských brekciách boli zhodou okolností tiež opísané „čierne vyvetrávajúce úlomky fosfatickej horniny“ (Mišík, 1976). V podloží obrannej priekopy horného hradu, na rozhraní karbonátov a spodnotriasových kremencov, boli indikované zvyšky žltohnedých ílovcov, priraďovaných ku „kampilským“ bridliciam (Michalík a Vlčko, 2011). Juhovýchodným smerom vystupuje pruh skúmaných svetlých spodnotriasových kremencov, slúžiaci v osi hrebeňa ako oporné základy tzv. garajovského paláca (obr. 2) v komplexe stredného hradu. Na úpätí hradného brala schádzajú kremence pod Slovanskou cestou priamo do Dunaja. Obe strany kremencového pruhu sú pokryté kvartérnou (hlinito)-kamenitou sutinou (Kahan et al., 1973), čiastočne premiesenou s antropogénnym materiálom, nezriedka archeologického významu. V Malých Karpatoch ojedinelé relikty permských klastických usadenín ako priameho litostratigrafického podložia kremencov sa nachádzajú v nadloží staropaleozoických malokarpatských fylitov, práve v oblasti východného zakončenia devínskeho hradného areálu (obr. 1). Uvedené obalové členy náležia k tzv. devínskej sukcesii bratislavského príkrovu (Plašienka et al., 1991). Primárna geologická stavba tejto oblasti bola značne narušená neoidnou zlomovou tektonikou, ktorá sa okrem nestabilných poruchových zón prejavuje tektonickou segmentáciou primárnej stavby alebo chýbaním časti vrstvového sledu, ako ilustrujú detailné geologické skice hradného brala (Kahan et al., 1973; Mišík, 1976).



Obr. 1. Devínske hradné bralo – schematický pohľad od Dunaja (podľa Kahana et al., 1973): 1 – kvartérna a antropogénna sutina, 2 – karbonatické horniny jurského a strednotriasového veku, 3 – teleso strednotriasového dolomitu, 4 – spodnotriasové kremence, krížik lokalizuje nález fosfatických polôh, 5 – permské klastické sedimenty, 6 – spodnopaleozoické fylity.
Fig. 1. The Devin Castle cliff – a schematic view from the Danube river (acc. to Kahan et al., 1973): 1 – Quarternary and anthropogenic debris, 2 – carbonates of the Middle Jurassic and Middle Triassic age, 3 – boulder of Middle Triassic dolomite, 4 – Lower Triassic quartzite, 5 – Permian clastic sediments 6 – Lower Paleozoic phyllite.

Obr. 2. Bralný východ spodnotriasových kremencov v strednej časti hradného areálu pod zvyškami garajovského paláca (foto J. Madarás).
Fig. 2. Cliff exposures of the Lower Triassic quartzites in the middle part of the castle complex resting under residues of the Garaj Palace of the castle (photo J. Madarás).

Analytické metódy

Z úlomkov tmavých kvarcitických hornín boli vyhotovené leštené výbrusy na petrografický opis, na štúdium pomocou spätne odrazených elektrónov (BSE snímky) a analýzu apatitu na elektrónovom mikroanalyzátore. Zvyšok vzorky bol použitý na kompletnú horninovú analýzu.

Vybrané domény apatitovej hmoty sa merali na elektrónovom mikroanalyzátore CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava). Kvôli optimalizácii podmienok merania bol použitý dvojpodmienkový program. Okrem optimalizácie počtu pulzov sa tak do istej miery eliminuje termická dekompozícia meraného apatitu. V prvej sekvencii sa meracím prúdom lúča 20 nA merali nasledujúce prvky s príslušnými spektrálnymi čiarami a vybranými štandardmi: F – Ka (CaF_2), Na – Ka (Ab), Si – Ka (Wo), Al – Ka (Al_2O_3), Mg – Ka (Fo), K – Ka (Or), P – Ka (Ap), Ca – Ka (Ap), Fe – Ka (Fa), Mn – Ka (Rdn), Ti – Ka (TiO_2) a Cl – Ka (NaCl). Intenzita F – Ka bola opravená o interferenciu s Ce a Mn, no vzhľadom na ich obsah v apatite je zanedbateľná.

V druhej sekvencii s meracím prúdom 80 nA sa merali ťažšie vzbuditeľné prvky („ťažké“ stopové prvky a REE v tab. 1) s príslušnými štandardmi: Y – La (YPO_4), La – La ($LaPO_4$), Ce – La ($CePO_4$), Pr – Lb ($PrPO_4$), Nd – La ($NdPO_4$), Sm – La ($SmPO_4$), Eu – Lb ($EuPO_4$), Gd – La ($GdPO_4$), Tb – La ($TbPO_4$), Dy – Lb ($DyPO_4$), Ho – Lb ($HoPO_4$), Er – Lb ($ErPO_4$), Tm – La ($TmPO_4$), Yb – La ($YbPO_4$), Lu – Lb ($LuPO_4$), Sr – La ($SrTiO_3$), Pb – Ma ($PbCO_3$), Th – Ma (ThO_2) a U – Mb (UO_2). Interferencie na prvkoch F, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Lu, Pb a U boli korigované podľa používaného interferenčného modelu. Všetky analýzy sa robili pri urýchľovacom napätí 15 kV a priemere elektrónového lúča 7 µm.

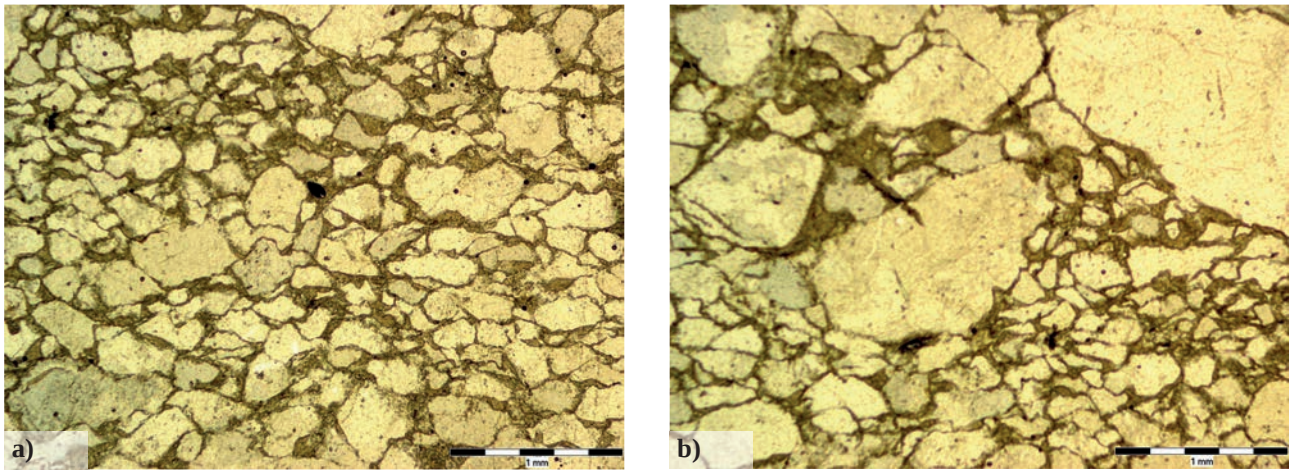
Celohorninová chemická analýza (tab. 2) fosfatického kremenca (GAL ŠGÚDŠ, Spišská Nová Ves 2013; údaje o analytických metódach poskytla RNDr. J. Nováková) uvádza obsah oxidov, halogenidov a síry v hm. %, stopové prvky v mg . kg^{-1} (ppm). Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Mn, Na, K a P boli stanovené na energiovo-disperznom röntgenovo-fluorescenčnom spektrometri po vytavení vzorky, $CaO_{karb.}$ – AES-ICP po rozklade vzorky HCl, CO_2 bol stanovený vysokoteplotnou oxidáciu uhlíka, ktorý sa deteguje na nedisperznom infračervenom detektore, F elektrometricky sintráciou s NaOH, FeO titračne, H_2O^- a H_2O^+ gravimetricky a $S_{celk.}$ gravimetricky ako $BaSO_4$ z pevnej vzorky po vyzrážaní s BaCl.

As, Ba, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, U, Th, V, Y, Zn, Zr a Cl boli stanovené metódou energiovo-disperznej röntgenovo-fluorescenčnej spektrometrie, Be metódou AES-ICP po rozklade vzorky zmesou kyselín (HF, HNO_3 a $HClO_4$), Cd, Co a Li metódou AAS po rozklade zmesou kyselín (HF, HNO_3 a $HClO_4$), B metódou AES-ICP po rozklade pevnej vzorky sintráciou s Na_2O_2 a Hg metódou AAS na jednoúčelovom analyzátore AMA – 254.

Prvky vzácnych zemín (REE), Hf a La boli stanovené metódou AES-ICP po rozklade vzorky sintráciou s Na_2O_2. Po rozpustení zrazeniny R_2O_3 v HCl sa stanovili Nd, Eu, Yb, Sm, Ce a La a po následnom vyzrážaní prvkov vzácnych zemín kyselinou oxálovou a po rozpustení oxidov určovaných prvkov v HCl sa stanovili Gd, Er, Lu, Ho, Tm, Dy, Pr, Tb, Nd, Eu, Yb a Sm.

Obr. 3. Tmavé fosfatické polohy v svetlých spodnotriasových kremencoch (foto M. Kováčik): a) šípky smerujú k synsedimentárnym fosfatickým konkréciám konformným s vrstvovitosťou, b) detail najväčšej, asi 12 cm hrubej polohy klastického kremenca tmeleného fosfatickou hmotou, c) roj drobných diskovitých fosfatických nodúl rozptýlený paralelne s vrstvovitosťou (nad čiernym značkovačom).

Fig. 3. Dark phosphatic bodies in light Lower Triassic quartzites (photo M. Kováčik): a) the arrows point toward the synsedimentary phosphatic nodules, conformable with the bedding, b) detail of the largest, about 12 cm thick clastic quartzite bed filled with phosphatic cement; c) scattered swarm of tiny disc-shaped phosphatic nodules (above the black pen marker), occurring along the bedding plane.



Obr. 4. Mikroštruktúra kremenca – priestor medzi svetlými kremennými zrnami vyplnený hnedo sfarbeným fosfátovým tmelom zloženým z fluórapatitu (polarizované svetlo // N): a) prevažujúci strednozrnný pieskovec, b) zrnitostne nehomogénna doména s prímesou 1 – 3 mm klastov kremeňa (foto M. Kováčik).

Fig. 4. The microstructure of quartzite – interstitial spaces between light quartz grains filled by brown-coloured phosphate cement of fluorapatite composition (polarized light // N): a) the prevailing middle-grained sandstone, b) inhomogeneous grain-size distribution domain participated with portion of 1 – 3 mm large quartz clasts (photo M. Kováčik).

Výsledky

V prostredí svetlých kremencov sa vzácne vyskytujú nodulárne konkrécie tmavosivých až čiernych fosfatických kremencov, ojedinele aj zvyšok vrstvy s laminovanou textúrou. Nepravidelne rozmiestnené tmavé šošovkovité útvary sú konformné s vrstvovitosťou a dosahujú hrúbku od 0,X až do 12 cm (obr. 3a, b). Hrúbka plochých oválnych nodúl nepresahuje 1 cm a dĺžka 10 cm (obr. 3c). Úložné pomery – smer sklonu vrstvovitosti SZ/35° – vo zvyčajne obťažne čitateľnej stavbe kremencov napomohli zistiť tieto kontrastné synsedimentárne litologické polohy.

Petrografický opis

Skúmanú horninu možno klasifikovať ako subarkózu (v zmysle klasifikácie Pettijohna et al., 1972), ktorá svojou štruktúrou ani klastickou minerálnou náplňou nevybočuje z rámca štandardných spodnotriasových kremencov. Je zložená približne z 80 modálnych % klastického kremeňa, ktorý zrnitostne nie je príliš vytriedený a vyznačuje sa prevažne ostrohranným obmedzením zŕn. Jeho priemerná veľkosť sa pohybuje v rozmedzí okolo 0,3 – 0,7 mm, občas sa objavia aj 2 – 3 mm klasty (obr. 4). Popri rôznych typoch kremeňa (polykryštalické agregáty, monokryštály, veľmi jemnozrnné silicity) ojedinele možno pozorovať klasty premeneného K-živca, sericitickú pseudomorfózu po plagioklase alebo drobný klast muskovitu. Netradičná je však intersticiálna hmota s apatitovým zložením (obr. 4, 5), ktorá dosahuje podľa orientačného modálneho stanovenia podporeného horninovou chemickou analýzou (tab. 1) zhruba 10 – 12 obj. %. Možno predpokladať, že tenké masívne nodulárne útvary (vrchné šípky na obr. 3a, c) nadobudli ešte vyššiu koncentráciu apatitu. Pozdĺž okraja fosfátového tmelu niekedy badať jemnozrnnú sericitickú hmotu, zvyčajnú pelitickú prímes v bežne rozšírených typoch kremencov. Olivovohnedý apatitový matrix je miestami matný, temer nepriehľadný. Primárne mohlo ísť o amorfný fosfátový tmel nazývaný kolofán (kolofanit). Na styku s kremennými zrnami vidno rekryštalizáciu tmelu na čírejšie idiomorfné kryštáliky apatitu s veľkosťou asi 0,05 mm, lokálne aj viac (obr. 5). Tmavú zakalenú podobu tmelu zrejme zapríčiňuje prímes dispergovanej submikroskopickej organickej suspenzie.

Mikrosondová analýza apatitu

Na základe dominantného obsahu F reprezentatívne zloženie tmelu možno klasifikovať ako fluórapatit – $Ca_5(PO_4)_3F$ (tab.1). Stechiometricky nie celkom vyvážené, hoci viacnásobne reštandardizované a opakovane merané analýzy poukazujú na vývoj apatitu z amorfnej „kompozitnej“ sedimentárnej hmoty obsahujúcej istú prímes SiO_2, Al_2O_3, Sr, „nadbytok“ F atď. [Ideálny fluórapatit $Ca_5(PO_4)_3F$ obsahuje 55,6 hm. % CaO, 42,22 % P_2O_5 a 3,77 % F, z čoho vychádza suma 101,59 %, ktorá sa po odčítaní kyslíkového ekvivalentu k obsahu F upraví na 100 % podľa http://webmineral.com.] Celkový obsah vzácnych zemín (REE) v analyzovaných apatitoch sa pohybuje okolo 0,7 – 1,1 hm. %. Svetlejšie zóny v jemnozrnnom kryštalickom agregáte apatitu prislúchajú k fáze fluórapatitu obohateného o Sr (obr. 5, tab. 1). Z BSE snímok sa javí, že v prípade výraznejšej rekryštalizácie fosfátovej hmoty sa Sr koncentruje skôr v mladších, okrajových zónach drobných kryštálov apatitu (obr. 5d). Takáto situácia však nemusí platiť generálne, najmä v prípade slabej rekryštalizácie tmelu (obr. 5c). Fáza s ad hoc nameraným maximálnym obsahom Sr (an. 8 v tab. 1, obr. 5c) obsahuje okolo 4,5 % molekuly stronadelfitu $Sr_5(PO_4)_3F$, izoštruktúrneho analógu fluórapatitu (Pekov et al., 2010).

Sr a REE zastupujú v kryštálovej mriežke apatitu Ca, zatiaľ čo aniónový komponent kompenzuje najmä prímes Si, prípadne Al. Trojmocné vzácne zeminy sú v štruktúre apatitu stabilizované prostredníctvom Si^{4+}, tzv. britolitovej substitúcie (napr. Pasero et al., 2010). Takúto závislosť sa z našich analýz s hodnotami obsahu REE blízkymi k detekčným limitom nepodarilo hodnoverne preukázať. Analýza č. 9 (tab. 1) má síce privysoký súčet, ale uvádzame ju kvôli najvyššiemu sumárnemu obsahu REE a okolnosti, že obsah P_2O_5 má najbližšie k ideálnemu apatitu. Nábojová kompenzácia sumy REE nárastom obsahu Si nie je v tejto analýze ani ďalších analýzach znateľná. V analýzach apatitu je pozoruhodné aj to, že s nárastom obsahu SiO_2 sa zvyšuje aj obsah Al_2O_3, v hm. % dosahujúci asi polovicu množstva SiO_2. Takýto vzťah tiež zrejme poukazuje na existenciu „nečistôt“ – na BSE snímkach nerozoznateľných submikroskopických fáz fosfatického tmelu.

Chemická analýza horniny

Neobvyklé zloženie fosfatickej polohy v spodnotriasovom kremenci podčiarkuje celohorninová analýza (tab. 2) udávajúca 4,1 hm. % P_2O_5. Pri porovnaní s priemernými „sterilnými“ kremencami je popri zvýšenom obsahu fosforu nápadná aj vysoká koncentrácia CaO, ako aj 0,5 % obsah F. Nárast týchto komponentov v podstate kopíruje kvantitatívne zastúpenie apatitu v hornine. Z analýzy stopových prvkov vo fosfátovom kremenci vyplýva zvýšený obsah Sr, As a U. Naopak, súbežne s poklesom podielu horninotvorných oxidov (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 a K_2O) tu badať znížený obsah Ba, B, Rb, Zr a Li.

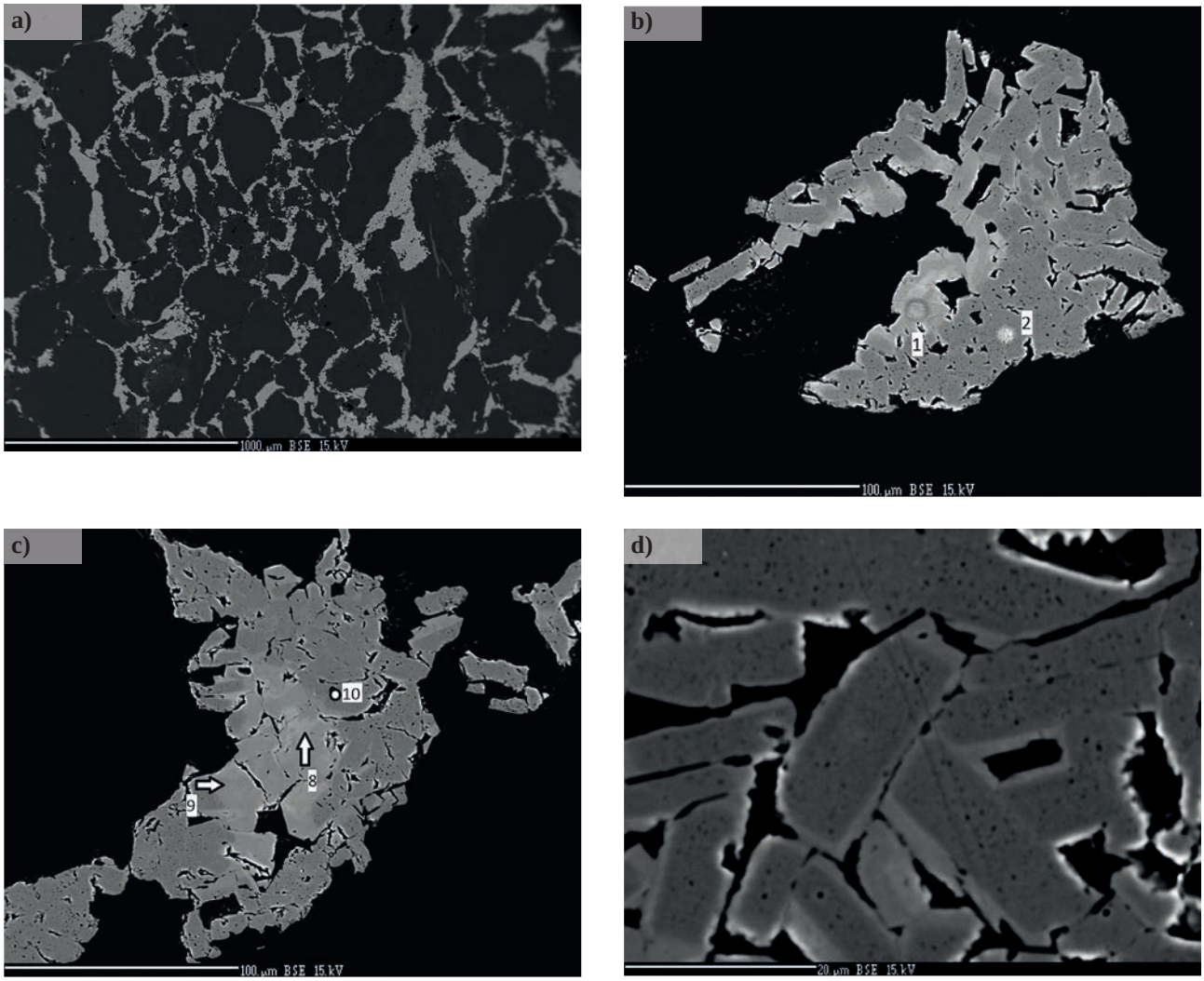
Diagramy *obsahu REE* normalizované podľa štandardu PAAS (postarchaická austrálska bridlica) a podľa chondritu C1 (obr. 6a, b) zreteľne dokumentujú odlišnosť skúmanej vzorky porovnávanej s dvomi aktuálnymi analýzami obalových spodnotriasových kremencov z pohoria Žiar (Laurinc a Kováčik, 2015), pri ktorých nepredpokladáme zásadne odlišné geochemické črty oproti ostatným

bazálnym kremencom centrálnych Západných Karpát. Vo fosfátonosnom kremenci je možné pozorovať zvýšenú koncentráciu vzácnych zemín hlavne v strednej časti spektra (MREE). Tento nárast nastáva už od Sm. V porovnaní s priemernými kremencami, ale aj inými západokarpatskými vrchnokôrovými horninami, skúmaná hornina vykazuje pozoruhodnú pozitívnu Eu-anomáliu. Relatívne vysoký obsah Eu spôsobuje vysoký podiel apatitu v hornine, čo vyplýva aj z minerálnej analýzy samotného apatitu (zhruba 0,1 hm. % Eu; tab. 1).

Interpretácia a diskusia

Geochémia

Chemické zloženie a štruktúra fosfátov sa pravdepodobne už v diagenetických či anchimetamorfných(?) procesoch ustálili vo forme fluórapatitu. Osobité črty tak v distribúcii REE, ako aj v zreteľných anomáliách sledovanej horniny (obr. 6) boli orientačne porovnané s rôznorodými analýzami fosfátových hornín. Pre sedi-



Obr. 5. Snímky spätne rozptýlených elektrónov (BSE) zhotovené na mikroanalyzátore CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ), čísla analýz zodpovedajú tab. 1: a) svietiaci apatitový tmel medzi tmavými (čiernymi) klastami kremeňa – mikroštruktúra ako v polarizovanom svetle na obr. 4, b) zrno 1 – analýza 1 – svetlá zóna obohatená o Sr , analýza 2 – základná sivá fáza, c) tri kompozične odlišné fázy fluórapatitu na základe intenzity jasu, d) detail fluórapatitového tmelu rekryštalizovaného na drobnozrnný agregát s kryštalickými okrajmi obohatenými o Sr (foto I. Holický).

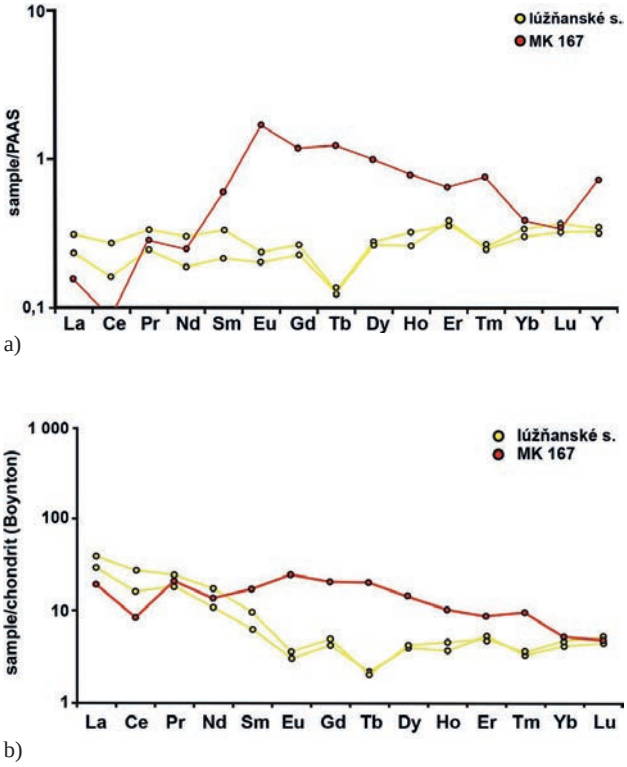
Fig. 5. Back-scattered electron (BSE) images produced applying the microanalyser device CAMECA SX 100 (State Geological Inst. of Dionýz Štúr); numbers of analyses correspond with Tab. 1: a) light apatite cement between dark clasts of quartz - microstructure as in the polarized light in Fig. 4, b) interstitial domain 1 – analysis 1 – light Sr-enriched zone, analysis 2 – documents basic grey phase, c) three compositionally distinct fluorapatite phases according to the BSE images-brightness, d) details of fluorapatite cement recrystallized into fine-grained aggregate with Sr-enriched crystal margins (Photo I. Holický).

Tab. 1
Zloženie apatitu v matrixe fosfatických šošoviek kremenca (elektrónový mikroanalyzátor CAMECA SX 100, ŠGÚDŠ Bratislava); v prvom riadku je uvedené č. analýzy/č. zrna. Total (F, Cl) – výsledná suma po odčítaní kyslíkového ekvivalentu k obsahu F.
Composition of the apatite matrix in phosphate quartzite lenses (electron microanalyser CAMECA SX 100, SGIDS Bratislava); in the first line there are marked analyses No./grain No. Total (F, Cl) – resulting sum after subtracting the oxygen content equivalent to F.

	An. 1/1	*An. 2/1*	*An. 4/2*	*An. 5/3*	*An. 6/4*	*An. 7/4*	*An. 8/5*	*An. 9/5*	*An. 10/5*
P_2O_5	41,66	39,62	39,85	39,81	41,49	39,65	41,13	42,08	39,69
CaO	53,60	53,99	53,99	53,82	53,84	53,64	52,01	53,67	54,67
SrO	2,56	0,30	0,15	0,20	2,84	0,13	4,63	2,73	0,22
F	4,36	4,06	4,38	4,09	4,28	4,30	4,31	4,23	4,68
Cl	0,00	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01
SiO_2	0,01	1,16	1,05	0,87	0,02	0,82	0,05	0,04	0,74
TiO_2	0,01	0,01	0,07	0,06	0,02	0,00	0,00	0,04	0,01
Al_2O_3	0,00	0,53	0,58	0,43	0,01	0,42	0,02	0,01	0,39
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,19	0,20	0,21	0,00	0,18	0,00	0,00	0,15
MnO	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,02	0,03
Na_2O	0,00	0,04	0,05	0,14	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
K_2O	0,02	0,13	0,13	0,17	0,00	0,11	0,00	0,00	0,09
La_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce_2O_3	0,06	0,03	0,05	0,07	0,07	0,01	0,07	0,07	0,04
Pr_2O_3	0,09	0,12	0,11	0,10	0,09	0,08	0,09	0,08	0,07
Nd_2O_3	0,03	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	0,00
Sm_2O_3	0,02	0,01	0,04	0,03	0,00	0,01	0,04	0,09	0,07
Eu_2O_3	0,09	0,13	0,08	0,07	0,07	0,09	0,10	0,11	0,10
Gd_2O_3	0,07	0,07	0,05	0,03	0,08	0,05	0,08	0,13	0,08
Tb_2O_3	0,02	0,08	0,02	0,04	0,01	0,01	0,05	0,01	0,00
Dy_2O_3	0,03	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00	0,01	0,04	0,00
Ho_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Er_2O_3	0,17	0,17	0,16	0,14	0,17	0,17	0,17	0,19	0,18
Tm_2O_3	0,03	0,03	0,02	0,07	0,05	0,06	0,00	0,00	0,01
Yb_2O_3	0,10	0,09	0,04	0,01	0,07	0,06	0,08	0,08	0,07
Lu_2O_3	0,09	0,04	0,06	0,15	0,15	0,08	0,08	0,12	0,05
Y_2O_3	0,04	0,01	0,02	0,00	0,08	0,01	0,09	0,15	0,02
PbO	0,03	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
ThO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
UO_2	0,02	0,01	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00
Total	103,10	100,86	101,18	100,61	103,47	100,01	103,10	103,99	101,41
–O = F	1,84	1,71	1,85	1,72	1,80	1,81	1,82	1,78	1,97
–O = Cl	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total (F, Cl)	101,26	99,15	99,33	98,87	101,66	98,20	101,28	102,20	99,43

Tab. 2
Celohorninová chemická analýza fosfátového kremenca (analyzované v geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ, Spišská Nová Ves).
Whole-rock chemical analysis of phosphate quartzite (analysed in Geoanalytical laboratories SGIDS, Spišská Nová Ves).

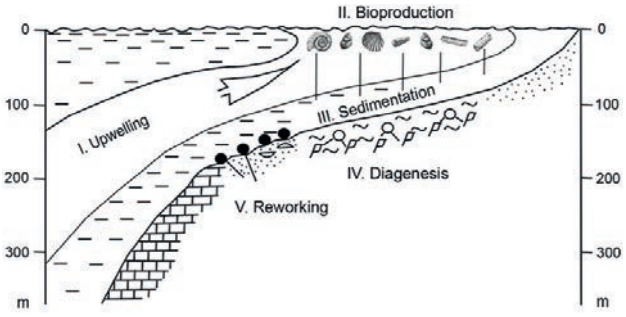
	Hm. %		ppm		
SiO_2	86,6	As	9,8	Lu	0,15
TiO_2	0,03	B	13	Nb	2
Al_2O_3	1,17	Ba	31	Nd	8,37
Fe_2O_3	0,23	Be	0,4	Ni	7
FeO	0,20	Ce	7	Pb	8
MnO	< 0,01	Cd	0,3	Pr	2,56
MgO	0,10	Co	< 3	Rb	11
CaO	6,92	Cr	47	Sb	1,7
$CaO_{karb.}$	< 0,3	Cu	< 5	Sm	3,38
Na_2O	< 0,2	Dy	4,59	Sr	733
K_2O	0,31	Eu	1,82	U	9
P_2O_5	4,11	Er	1,85	Tb	0,96
$S_{celk.}$	0,02	Gd	5,41	Th	< 3
F	0,50	Hf	< 3	Tm	0,31
Cl	0,02	Hg	0,12	V	11
H_2O^+	0,14	Ho	0,75	Y	20
H_2O^-	0,12	La	6	Yb	1,7
CO_2	0,01	Li	8	Zn	7
				Zr	32



Obr. 6. Distribúcia REE fosfátového kremenca (vzorka MK 167) v porovnaní so spodnotriasovými kremencami (lúžňanské súvrstvie) pohoria Žiar (Laurinc a Kováčik, 2015): a) normalizované podľa štandardu PAAS (McLennan, 1989), b) normalizované podľa chondritu (Boynton, 1985).
Fig. 6. REE distribution in phosphatic quartzite (sample MK 167) in comparison with the Lower Triassic quartzites (Lúžna Fm.) of the Žiar Mts. (Laurinc and Kováčik, 2015): a) normalized to PAAS standard (McLennan, 1989), b) normalized to chondrite (Boynton, 1985).

mentárne biogénne fosfáty je príznačný nárast MREE, ktoré sa v procese diagenézy viažu na novotvorený apatit (Cruse at al., 2000; Takebe a Yamamoto, 2002). Vo väčšine fosfatických ložísk badať istú zhodu v zastúpení REE a taktiež bola zaznamenaná záporná Ce-anomália (Emsbo et al., 2015). Pozornosť upútala napr. distribúcia REE v proterozoických fosfatických horninách Indického štítu (Khan et al., 2012), kde sa prejavila kladná Eu- a záporná Ce-anomália, obdobná, ako znázorňuje obr. 6. Aj keď konkrétna príčina danej špecifickej črty nie je vyjasnená, môže to naznačovať určitú uniformitu špecifických geochemických procesov, bez ohľadu na vekové, paleogeografické a iné činitele.

Z hľadiska chemického potenciálu predpokladaného kryštalického zdrojového materiálu možno v zvetrávacom procese považovať vápnik za bežne dostupný prvok. Ten sa však v bazálnych kremencoch vzhľadom na predpokladané dynamické prostredie riečnych systémov a semiaridnú klímu (Mišík a Jablonský, 2000) koncentruje zrejme len v minimálnej miere. Pravdepodobne priaznivým okolnostiam – zvýšenej koncentrácii P_2O_5 a paušálnej dostupnosti CaO odnášaného zo zvetrávajúcej kontinentálnej kôry – možno vďačiť za vývoj fosfátového tmelu. Na základe minerálnej náplne kremencov a chemického zloženia skúmanej horniny sa dajú odvodzovať nekarbonátové podmienky sedimentácie. Podporuje to aj nestanoviteľné množstvo CaO_{karb}, ako aj relatívne veľmi nízky obsah MgO (tab. 2). Iná je otázka obohatenia o Sr, ktoré teoreticky môže pochádzať z kalcitových či aragonitových schránok organizmov (napr. Polanski a Smulikowski, 1978). Odhliadnuc od konkrétneho prekurzora Sr, na základe prevažujúcich údajov možno v danom sedimente prijať predstavu o jeho biogénnom pôvode. Systematicky vyšší obsah F v apatite (tab. 1) sa prejavuje aj v celohorninovej analýze (0,5 hm. %) a naznačuje, že „prebytočný" F nemusí byť pevnou štruktúrno-chemickou súčasťou pravdepodobne nedokonalej kryštálovej mriežky skúmaného apatitu. Všeobecne je možné predpokladať vývoj fluórapatitovej hmoty z tzv. kolofánu (kolofanitu), ktorý nezriedka obsahuje viac F v porovnaní s ideálnym vzorcom fluórapatitu (= 3,7 % F). Podobne fosfáty, tvorené pravdepodobne priamo vyzrážaným autigénnym apatitom, ktoré vznikajú v súčasnosti na západnom pobreží Južnej Ameriky, majú tiež zvýšený obsah fluóru (Burnett, 1977).



Obr. 7. Modelová schéma recentného vývoja fosforitov v oblasti šelfu (Baturin, 1989).
Fig. 7. Model of formation of present-day phosphorites on the shelf (Baturin, 1989).

Genéza

Vznik fosfátových sedimentov závisí od kombinácie množstva činiteľov, ku ktorým sa zaraďujú chemické, biologické, klimatické a sedimentačné procesy, cirkulácia morských prúdov atď. Z názorového spektra na genézu sedimentárnych fosfátových hornín, odhliadnuc od špeciálnych prípadov, prevažná väčšina sa zhoduje na ich morskom pôvode (Baturin, 1989). Koncentráciu fosforu možno odvodzovať z bohatej prítomnosti planktonického materiálu v plytkomorskom prostredí, ktorý čerpá fosfor do svojich schránok zo vzostupných chladnejších morských prúdov (Kazakov, 1937; Bušinskij, 1958). Typickú akumuláciu fosforitov na kontinentálnom okraji Južnej Afriky a Južnej Ameriky charakterizuje tropické a subtropické pásmo, blízkosť pobrežia a pomalá sedimentácia. Vývoj subrecentných fosfátových nodúl chápe Baturin (1989) najmä ako dôsledok dynamiky litorálneho mora (obr. 7), kde neustále premývanie diatomitového bahna obohateného o fosfor umožňuje ložiskovú koncentráciu fosfátov v rozličných formách konkrécií a laminovaných vrstiev.

Roztrúsené šošovky fosfátov môžu v menšej miere vznikať aj v prostredí estuárií (Pevear, 1966) – dolnej časti riek vtekajúcich pobrežnou plošinou do kontinentálneho šelfu. Nachádzajú sa od hranice prílivu až po príbrežné morské fácie, pričom zo strany otvoreného mora je prinášaný fosfor, ktorý v deltách riek spotrebúvajú trávy a bentické riasy. Epikontinentálne pobrežné možnosti vzniku fosfátov (napr. Hendrix a Byers, 2000; Ruttenberg a Berner, 1993), všeobecne označované ako „nevýstupné“ (*„non-upwelling“*, porovnaj obr. 7), môžu byť z paleoenvironmentálneho pohľadu v študovanom prípade dobre prijateľné.

Skúmané spodnotriasové fosfátové kremence sa najskôr usadzovali na okraji vyzretej kontinentálnej kôry v teplých klimatických podmienkach. Významnou mierou to dokumentuje uvedené princípy geologického aktualizmu, ktoré v otázkach genézy predrecentných fosfatických sedimentov bývajú široko akceptované (napr. Brookfield et al., 2009). Pri generálnom rešpektovaní kontinentálnych podmienok sedimentácie hostiteľských kremencových usadenín (Mišík a Jablonský, 1978, 2000) predpokladáme, že fosfatické kremenné šošovky sa vyvíjali v dosahu účinku mora. Možno si predstaviť epizodickú morskú ingresiu, existenciu lokalizovaného morského zálivu, deltu rieky prechádzajúcu do plytkomorského prostredia a pod. Aj keď to miestne tektonické pomery nedovoľujú bezprostredne stanoviť, nepriamo možno usudzovať, že tvorba fosfatických šošoviek je viazaná na vyššie časti kremencového súvrstvia. V oblastiach s lepšie zachovaným vývinom spodného triasu typické kremencové horizonty nezriedka pozvoľna prechádzajú do litologickej náplne charakterizovanej pestrými pieskovcami a ílovcami s lokálnymi polohami rauvakov a sadrovcov, považovaných za produkty plytkomorských hypersalinických fácií (napr. Mišík, 1978). Táto vrchná časť spodnotriasového súvrstvia sa tradične zaraďuje k tzv. verfénskym vrstvám, prípadne predstavuje najvyšší, tretí člen lúžňanského súvrstvia (sensu Fejdiová, 1980). Vo Vnútorných Západných Karpatoch boli v mezozoiku charakterizované dve obdobia spojené s vývojom fosfátov – obdobie spodného liasu a albu až cenomanu (Michalík a Mišík, 1987). Na základe opisovaného nálezu k nim možno azda priradiť aj obdobie spodnotriasovej klastickej sedimentácie.

Turmalinické obliaky – kompilačná úvaha

V súvislosti s navrhovanou predstavou o plytkomorskej genéze fosfatických kremencových konkrécií sa natíska otázka pôvodu, prípadne separácie jednotlivých typov exotických turmalinických obliakov. V rámci rôznorodých kryštalochemických typov turmalínov (Bačík a Uher, 2007) upútala pozornosť skupina s kompozičným trendom skoryl – „oxydravit“– povondrait s predpokladaným vulkanicko-exhalačným pôvodom za prínosu marinných, prípadne evaporitických fluíd (Bačík a Uher, l. c., 2007a). Takýto turmalín bol opísaný z úlomkov lúžňanského súvrstvia na južnej strane vrcholu Devínskej Kobyly (514 m n. m.). Považujeme za oprávnené uvažovať, že ide o typ turmalínu vykryštalizovaného v sadrovcovom klobúku, aké vznikajú druhotnou premenou evaporitov (Slack et al., 1993; Žáček et al., 1998; Henry et al., 1999). Turmalíny obdobného pôvodu môžu vznikať pri teplote nižšej ako 150 °C (Henry a Dutrow, 2012), boli opísané aj turmalíny vznikajúce v autigénnych podmienkach (Gautier, 1979).

Takto by z ľahko rozpustných hypotetických sadrovcových, prípadne aj ďalších evaporitických usadenín v areáli klastických spodnotriasových sedimentov mali šancu zachovať sa len ich rekryštalizované produkty v podobe kremenných turmalinitov. Možno vysloviť domnienku, že v dôsledku neskoršej synsedimentárnej redepozície sa daný typ turmalinitov môže sporadicky objavovať v po-

dobe odolných obliakov. V obalových spodnotriasových kremencoch pohoria Tribeč opísané turmalinické horizonty, ponímané ako produkty bezodtokových jazier v semiaridných podmienkach (Vozárová et al., 2003), svojím spôsobom neodporujú ani predstave o primárnej lagunárnej genéze.

Záver

V obalových kremencoch južnej časti Malých Karpát boli identifikované tmavé fosfatické konkrécie, ktoré zrejme predstavujú ojedinelý výskyt v areáli západokarpatsko-spodnoaustroalpínskej spodnotriasovej klastickej sedimentácie. Vystupujú ako synsedimentárne vrstvovité zvyšky, niekedy s laminovanou textúrou alebo v podobe plochých nodulárnych útvarov. Kvantitatívne zastúpenie apatitu dosahuje okolo 10 – 12 obj. %, v drobných čiernych nodulách aj viac. Predpokladaný biogénny (planktonický) fosfátový tmel vypĺňajúci priestor medzi ostrohrannými kremennými klastami vystupuje vo forme nedostatočne vykryštalizovaného jemnozrnného agregátu fluórapatitu, diagenetického či anchimetamorfného pôvodu. Fázy obohatené o Sr, zvýšený obsah F a jemne dispergovaná organická substancia indikujú morský pôvod fosfatických konkrécií, ktoré v čase iniciálnej sedimentogenézy mohla tvoriť kolofánová hmota.

Pri porovnaní s bežnými kremencami, ale aj okolitými horninami kryštalinika chemické zloženie apatitonosnej horniny vykazuje nápadný nárast obsahu P, Ca, F, Sr, As, U, MREE a sčasti aj HREE. Príznačná je aj negatívna Ce- a pozitívna Eu-anomália. Zvýšenie obsahu uvedených komponentov je kompenzované znížením podielu horninotvorných oxidov, čo sprevádza pokles Ba, B, Rb, Zr a Li. Vznik fosfatickej horniny možno spájať s lokalizovaným morským prienikom do prostredia kontinentálnej klastickej sedimentácie spodnotriasových kremencov. Mezozoické obdobia spojené s vývojom fosfátov vo Vnútorných Západných Karpatoch možno podľa daného nálezu rozšíriť aj o obdobie spodnotriasovej klastickej sedimentácie.

Poďakovanie

Autori sú zaviazaní prof. RNDr. P. Uherovi, CSc., a Mgr. M. Olšavskému, PhD., za recenzentské posudky, ktoré prispeli ku skvalitneniu tejto práce.

Literatúra / References

Andrusov, D., 1959: Geológia Československých Karpát II. *Bratislava, Vyd. Slov. Akad. Vied, 375 s.*

Bačík, P. a Uher, P., 2007: Minerály turmalínovej skupiny z redeponovaných turmalinitov v spodnotriasových kremencoch tatrika – chemické zloženie a petrogenetický význam. *Miner. Slov., 39, 185 – 196.*

Bačík, P. a Uher, P., 2007a: Turmalíny radu skoryl – dravit – povondrait: kryštalochémia a substitučné trendy. *In: Geochémia 2007. Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 103 – 105.*

Baturin, G. N., 1989: The origin of marine phosphorites. *Int. Geology Review, 31, 327 – 342.*

Boynton, W. V., 1985: Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteority studies. *In: Henderson, P. (Ed.): Rare Earth Element Geochemistry (Developments in Geochemistry 2). Amsterdam, Elsevier, 115 – 1 522.*

Brookfield, M. E., Hemmings, D. P. a Van Straaten, P., 2009: Paleoenvironments and origin of the sedimentary phosphorites of the Napo Fm. (Late Cretaceous, Oriente Basin, Ecuator). *J. South Amer. Earth Sci., 28, 180 – 192.*

Burnett, W. C., 1977: Geochemistry and origin of phosphorite deposits from Peru and Chile. *Geol. Soc. Amer. Bull., 88, 813 – 823.*

Bušinskij, G. I., 1958: Fosfatnye porody. *In: Ruchin, L. B. et al.: Spravočnoje rukovod. Po petrografii osadočnych porod. Tom. II, X, 209 – 286.*

Cruse, A., Lyons, T. a Kidder, D., 2000: Rare-earth element behavior in phosphates and organic-rich host shales: An example from the Upper Carboniferous of Mid-continent North America. Marine authigenesis: From global to microbial. *SEPM Spec. Publ., 66, 445 – 453.*

Emsbo, P., Mclaughlin, P., Breit, G., Dubray, E. a Koenig, A., 2015: Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? *Gondwana Res., 27, 776 – 785.*

Fejdiová, O., 1977: Predtriasová kôra zvetrávania na lokalite Liptovská Lúžna (Nízke Tatry). *Miner. Slov., 9, 299 – 302.*

Fejdiová, O., 1980: Lúžňanské súvrstvie – formálna spodnotriasová litostratigrafická jednotka. *Geol. Práce, Spr., 74, 95 – 101.*

Gautier, D. L., 1979: Preliminary report of authigenic, euhedral tourmaline crystal in a productive gas reservoir of the Tiger Ridge Field, north-central Montana. *J. sed. Res., 49, 911 – 916.*

Hendrix, M. S. A Byers, C. W., 2000: Stratigraphy and sedimentology of Permian strata, Uinta Mts., Utah. In: Glenn, C. R., Prévôt-Lucas, L. a Lucas, J. (Eds.): Allostratigraphic controls on the accumulation of economic phosphate. Marine Authigenesis: From Global to Microbial. *Soc. Sed. Geol., Spec. Publ., 66, 349 – 367.*

Henry, D. J., Kirkland, B. L. a Kirfland, D. W., 1999: Sector-zoned tourmaline from the cap rock of a salt dome. *Eur. J. Mineral., 11, 263 – 280.*

Henry, D. J. a Dutrow, B. L., 2012: Tourmaline at diagenetic to low-grade metamorphic conditions: Its petrologic applicability. *Lithos, 154, 16 – 32.*

Kahan, M., Šajgalík, J. a Mock, R., 1973: Die geologischen Verhältnisse des Areals der Burg Devín von dem Gesichtspunkt seiner Sanierung. *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., 26, 234 – 267.*

Kazakov, A. V., 1937: The phosphorite facies and the genesis of phosphorites. U.S.S.R. *Transactions Sci. Inst. Fertil. Insecto-fungicid., 142, 95 – 113.*

Khan, K. F., Dar, Shamim A. a Khan Saif, A., 2012: Geochemistry of phosphate bearing sedimentary rocks in parts of Sonrai block, Lalitpur District, Uttar Pradesh, India. *Chem. d. Erde, 72, 117 – 125.*

Koutek, J. a Zoubek, V., 1936: List Bratislava 4758. Vysvětlivky ke geol. mapě v M 1 : 75 000. *Knih. St. geol. Úst. Čs. Republ., 18, 150 s.*

Kováčik, M., Holický, I. a Madarás, J., 2016: Fosfátové šošovky v malokarpatských spodnotriasových kremencoch – geochemické a sedimentologické aspekty. *In: Slaninka, I., Jurkovič, Ľ. a Ďurža, O. (eds.): Geochémia 2016 – Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 82 – 85.*

Laurinc, D. a Kováčik, M., 2015: Petrografia a geochémia klastických sedimentov mezozoika. *In: Kováčik, M. (ed.): Vysvetlivky ku geologickej mape Žiaru 1 : 50 000. Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 420 s.*

Maheľ, M. a Cambel, B., 1972: Geologická mapa Malých Karpát. M 1 : 50 000. *Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra.*

Marschalko, R., 1978: Vývoj sedimentárnych bazénov a paleotektonické rekonštrukcie Západných Karpát. *In: Vozár, J. et al. (eds.): Paleografický vývoj Západných Karpát. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra,* 49 – 70.

Mclennan, S. M., 1989: Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. min., 21, Min. Soc. Amer., 169 – 200.*

Michalík, J., 1984: Some remarks and interpretation of geological development and structure of the NW part of the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 35, 489 – 504.*

Michalík, J. a Mišík, M., 1987: Mezozoická paleografia a facIálny vývoj sedimentácie v Západných Karpatoch z hľadiska vývoja fosfátov a bauxitu. *In: Grecula, P., Együd, K. a Varga, I. (eds.): Symposium volume – 2nd Sláviks Geological Days. Košice, 367 – 383.*

Michalík, J. a Vlčko, J., 2011: Genéza strednojurských brekcií v devínskej jednotke Malých Karpát. *Miner. Slov., 43, 129 – 136.*

Mišík, M., 1976: Geologické exkurzie po Slovensku. *Bratislava, SPN, 359 s.*

Mišík, M., 1978: Kontinentálne, brakické a hypersalinické fácie v mezozoiku centrálnych Západných Karpát a otázka vynorených oblastí. *In: Vozár, J. (ed.) et al.: Paleografický vývoj Západných Karpát. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 35 – 48.*

Mišík, M., 1986: Sedimentologisches und fazielles Studium der Trias und Lias der Devín – Entwicklung (Malé Karpaty). *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., Bratislava, 41, 67 – 91.*

Mišík, M. a Jablonský, J., 1978: Spodnotriasové kremence a zlepence Malých Karpát (rozbor valúnov, smery transportu, genéza). *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., 33, 5 – 36.*

Mišík, M. a Jablonský, J., 2000: Lower Triassic quartzites of the Western Carpathians: Transport directions, source of clastics. *Geol. Carpath., 51, 251 – 264.*

Pasero Kampf, A. R., Ferraris, C., Pekov, I. V. Rakovan, J. a White, T. J., 2010: Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Eur. J. Mineral., 22, 163 – 179.*

Pekov, I. V., Britvin, S. H., Zubkova, N. V., Pushcharovsky, D. Y., Pasero, M. a Merlino, S., 2010: Stronadelphite, $Sr_5(PO_4)_3F$, a new apatite-group mineral. *Eur. J. Mineral., 22, 869 – 874.*

Pettijohn, F. J., Potter, P. E. a Siever, R., 1972: Sands and sandstones, *New York, Springer-Verlag, 618 s.*

Pevear, D. R., 1966: The estuarine formation of United States Atlantic coastal plain phosphotite. *Econ. Geol., 61, 251 – 256.*

Plašienka, D., Michalík, J., Kováč, M., Gross, P. a Putiš, M., 1991: Paleotectonic evolution of the Malé Karpaty Mts. – an overview. *Geol. Carpath., 42, 195 – 208.*

Polanski, A. a Smulikowski, K. 1978: Geochémia. *Bratislava, SPN, 607 s.*

Polák, M. (Ed.), Plašienka, D., Kohút, M., Putiš, M., Bezák, V., Filo, I., Olšavský, M., Havrila, M., Buček, S., Maglay, J., Elečko, M., Fordinál, K., Nagy, A., Hraško, Ľ., Németh, Z., Ivanička J. a Broska, I., 2011: Geologická mapa Malých Karpát v mierke 1 : 50 000. *Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra.*

Ruttenberg, K. C. a Berner, R. A., 1993: Autigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim. cosmochim. Acta, 57. 991 – 1 008.*

Slack John, F., Palmer Martin, R., Stevens Brian, P. J. a Barnes Robert, G., 1993: Origin and significance of tourmaline-rich rocks in the Broken Hill District, Australia. *Econ. Geol., 88, 505 – 541.*

Takebe, M. a Yamamoto, K., 2002: What is controlling the REE composition of Pacific deep sea sediments? *Goldschmidt Conference Abstracts, A762.*

Tollmann, A., 1985: Geologie von Oesterreich. *Band I. Wien, Deuticke, 766 s.*

Vozárová, A., Janošov, J. a Šarinová, K., 2003: Tourmaline-enriched horizons in the Lower Triassic quartzose sediments from the Tríbeč Mts., Tatric Unit, Western Carpathians (Slovakia). *Slovak Geol. Mag., 9, 65 – 75.*

Žáček, V., Petrov, A. a Hyršl, J., 1998: Chemistry and origin of povondraite-bearing rocks from Alto Chapare, Cochabamba, Bolivia. *J. Czech Geol. Soc., 43, 59 – 67.*

http://webmineral.com/data/Apatite-(CaF).shtml#.WJMvBFPhCUk

The occurrence and genesis of the phosphatic nodules in the Lower Triassic quartzites of the Malé Karpaty Mts. (Central Western Carpathians)

Rare dark synsedimentary phosphate nodules were identified inside the Lower Triassic quartzites in the area of Devín castle cliff (Figs. 1 and 2) in the southern part of the Malé Karpaty Mts. (Tatric unit, Western Carpathians, SW Slovakia). Irregularly distributed tiny occurences of dark-grey to black phosphate quartzites, placed along the bedding planes, reach a thickness from 5 mm up to ca 120 mm (Fig. 3a, b). Phosphates have a nodular or laminated structure (Fig. 3) and they contain about 12 vol. % (locally even more) of slightly crystallized apatite of diagenetic or anchimetamorphic origin. Phosphate cement (Fig. 4) of presumed biogenic (planktonic) origin, fills the space between angular-shaped quartz clasts. It appears as a fine-grained aggregate composed of fluorapatite (Tab. 1) with Sr-enriched phases (up to 4.6 wt.% SrO) at places (Fig. 5). In comparison to the usual quartzites, as well as to surrounding crystalline rocks, the apatite-bearing rock exhibits a noticeable increase in the content of P, Ca, F, Sr, As, U, MREE and partly HREE. Reduction of the content of rock-forming oxides, accompanied by a decrease of Ba, B, Rb, Zr and Li (Tab. 2, Fig. 6), took simultaneously place. As in many of the world's sedimentary phosphorites, the REE pattern shows a MREE enrichment, pronounced negative Ce-anomaly and positive Eu-anomaly.

Investigated phosphate concretions were deposited on evolved continental crust margins in warm climatic conditions. All above in case of sedimentary phosphates, the versatility of several principles of the geological actualism was documented in significant extent (Bušinskij, 1958; Baturin, 1989; Burnett, 1977). By overall admitted continental sedimentation conditions of host quartzite clastics (Mišík and Jablonský, 1978, 2000), the phosphatic lenses might have evolved in the marine influence. There can be suggested the episodic sea ingression, existence of localized sea bay, estuary passing into a shallow-sea environment, etc.

Based on the indirect signs, it may be also inferred that the formation of phosphatic concretions is bound to the higher horizons of quartzite formation, which are continually passing into the Lower Triassic variegated sandstone and claystone ("Werfenian beds"), considered as products of typical hypersaline sedimentation (Mišík, 1978). Generally, there are two known periods associated with the development of phosphate sedimentation in the Inner Western Carpathians – the Early Liassic and the Albian – Cenomanian according to Michalík and Mišík (1987). Period of the Early Triassic clastic sedimentation could be possibly also included as based on the described findings. The phosphate-bearing quartzites in the Lower Triassic sequence, so far, represent unique occurrence in the Western Carpathians of the "Lúžna Fm." – Lower Austroalpine "Semmering Quarzite" realm.

The distinctive tourmaline type with compositional trend schorl – "oxy-dravite" – povondraite (Bačík and Uher, 2007) in one group of pebbles scarcely distributed in Lower Triassic quartzites and their areal proximity to the studied phosphatic occurrence indicate that their origin is not to be necessary derivated from an exotic source. It cannot be excluded, that a limited existence of lagoon facies with an evaporitic mineralization could be transformed during its sedimentogenesis to the tourmalinites (e.g. Slack et al., 1993; Henry and Dutrow, 2012), during the deposition of Lower Triassic quartzites. It can be assumed, that such a kind of quartzitic tourmalinites sporadically appear in the form of resistant pebbles, due to later syn-sedimentary redeposition.

Doručené / Received: 13. 2. 2017
Prijaté na publikovanie / Accepted: 17. 5. 2017

Mineralia Slovaca, 49 (2017), 61 – 72
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Magnetická susceptibilita a distribúcia potenciálne toxických prvkov v pôdach Záhorskej nížiny a na úpätí Malých Karpát

ONDREJ ĎURŽA a JÁN MILIČKA

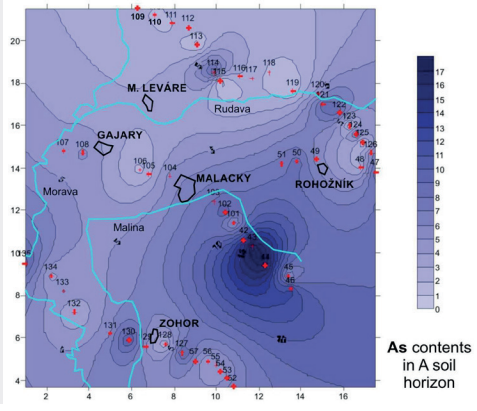
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, durza@fns.uniba.sk

Magnetic susceptibility and potentially toxic elements distribution in soils of the Záhorská nížina Lowland and of the Malé Karpaty Mts. foothill, Slovakia

Abstract: The aim of the article is the study of selected potentially toxic elements distribution in soils of the Záhorská nížina Lowland and of the Malé Karpaty Mts. foothill. Further aim was to present a non-conventional way of magnetic susceptibility utilizing, i.e. the soil magnetometry.
In presented study the low relationship between contents of potentially toxic elements and magnetic susceptibility in soils was found. The use of soil magnetometry is evidently limited in the case of the evaluation of potentially toxic elements distribution in soils with low organic matter content, e.g. in sandy soils.

Key words: magnetic susceptibility, potentially toxic elements, sandy soils, Záhorská nížina lowland, Western Carpathians

Graphical abstract



Highlights

- The selected potentially toxic elements in soils of the Záhorská nížina Lowland and the Malé Karpaty Mts. foothill were presented on contour maps
- The application of soil magnetometry is limited in the case of the evaluation of potentially toxic elements in soils with low content of organic matter, e.g. the sandy soils

Úvod

Aktuálnosť problematiky potenciálne toxických prvkov (PTP) je aj v tom, že pre ne v princípe neexistujú mechanizmy samočistenia – ony sa len premiestňujú z jedného prírodného rezervoára do druhého pri vzájomnom pôsobení s rôznymi kategóriami rôznych živých organizmov a všade ostávajú zreteľné neželateľné dôsledky tohto vzájomného pôsobenia.

Tieto zistenia poskytujú stimuláciu na súhrnné štúdium známych alebo podozrivých oblastí znečistenia a na doplňujúce sledovanie geochemického správania PTP v ovzduší, vode a pôdach a ich vplyvu na rastliny s nasledujúcou možnosťou vplývať na ľudský organizmus, ako aj na zavádzanie nových netradičných metód štúdia PTP.

Takouto metódou je aj pôdna magnetometria. Táto metóda patrí medzi menej štandardné metódy slúžiace na zisťovanie znečistenia prostredia PTP. Je to však metóda, ktorá umožňuje nazhromaždiť dostatočne veľké množstvo údajov nutných na štatistickú a grafickú interpretáciu priestorovej distribúcie magnetických parametrov týkajúcich sa znečistenia pôd PTP (napr. Ďurža et al., 2013; Venuti et al., 2016; Rachwal et al., 2017).

Skúmaná oblasť

Pôdy Záhorskej nížiny možno zaradiť do skupiny pôd s extrémnymi vlastnosťami. Nemajú takmer žiadnu organickú hmotu, majú nevhodnú textúru, zlý vodno-vzdušný režim a nemajú žiadny skelet, pretože vznikli prevažne z viatych pieskov, ktoré boli koncom pleistocénu vyviate z riečnych terás Moravy.

Najrozšírenejšie pôdne typy sú regozem, kambizem, čiernica a podzol. Okrem toho tu vystupujú fluvizeme, na svahu a úpätí Malých Karpát aj rendziny a pararendziny. Lokálne možno nájsť gleje (Čurlík a Šefčík, 1999).

Distribúcia kovov v pôdnom profile sa riadi procesom pedogenézy. Tento proces vplýva na distribúciu obsahu kovov v jednotlivých pôdnych horizontoch. V rámci pôdneho profilu sú Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb a Zn koncentrované predovšetkým vo vrchných horizontoch ako výsledok vegetačnej recyklácie, atmosférickej depozície a adsorpcie organickou hmotou. Prvky, ktoré sa nachádzajú vo zvýšenej koncentrácii v spodnejších horizontoch – Fe, Mg, Ni, Sc, Ti a Zr, majú tendenciu akumulácie s ílovými minerálmi a seskvioxidmi (Bowen, 1979). Antropogénne kontaminované pôdy majú zväčša vyšší obsah kovov vo vrchnom horizonte, pretože v pedogenetickom procese nebol dostatok času na ovplyvnenie ich redistribúcie v pôdnom profile (Alloway, 1990).

Záhorskú nížinu možno považovať za oblasť so špecifickými prírodnými podmienkami. Okrem toho sa tu uplatňuje značný vplyv činnosti človeka.

Metodika

V rámci študovaného územia sa sledovalo 51 lokalít, na ktorých sa merala magnetická susceptibilita a odoberali sa vzorky na chemické analýzy. Lokality boli rozdelené do troch línií (obr. 1):

- línia Moravský Svätý Ján – Závod – Studienka – Sološnica – Rohožník,
- línia Gajary – Malacky – Pernek,
- línia Záhorská Ves – Vysoká pri Morave – Zohor – Stupava.

Vzorky sa odoberali a magnetická susceptibilita sa merala aj vo vertikálnych profiloch, a to v horizonte Ao, A a B, resp. na povrchu a v hĺbke 5 – 10 cm a 30 – 40 cm. Na sledovaných líniách nebolo možné zachovať rovnaké podmienky merania ako rovnaká materská hornina alebo rovnaké pozadie či rovnakú hrúbku humusového horizontu.

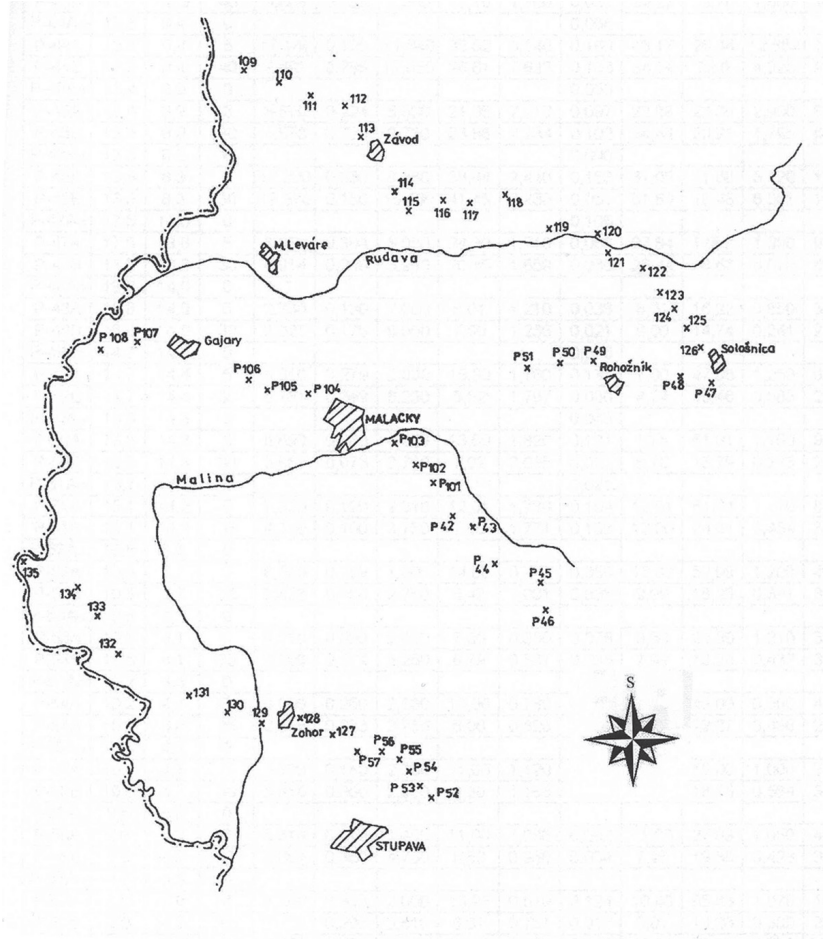
Vo vysušených a upravených vzorkách sa rôznymi metódami analyticky zisťovala koncentrácia vybraných prvkov, konkrétne As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb a Zn.

Väčšina vzoriek sa analyzovala v laboratóriách Ústavu laboratórneho výskumu geomateriálov Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave (tab. 1). Na stanovenie prvkov sa použila atómová absorpčná spektrometria (AAS). Stanovenie prvkov sa vykonalo za podmienok uvedených v práci Medveďa et al. (1992). Absorpčné signály Pb, Zn, Cd, Fe, Co, Cu a Ni sa merali z roztoku použitím atómového absorpčného spektrometra Perkin – Elmer 380 v plameni acetylén – vzduch, pri As a Sb sa použila hydridová technika. Hg sa stanovila priamo z pevnej vzorky na jednoúčelovom spektrometri TMA 254.

Vzorky 102, 103, 104, 106 a 108 sa analyzovali v laboratóriách EL, spol. s r. o. – Ekologické a veterinárne laboratóriá v Spišskej Novej Vsi, pričom sa použila rovnaká metodika (tab. 1).

Magnetická susceptibilita sa merala kappametrom, model KT-5. Základnou súčasťou prístroja je 10 kHz oscilátor, ktorý je indukčne spojený s plochou meracou cievkou, umiestnenou v meracej časti prístroja. Frekvencia oscilátora sa meria cievkou umiestnenou v rovnakej vzdialenosti od horniny (meranie „voľného priestoru“) a cievkou priloženou k povrchu horniny. Z rozdielu frekvencií sa pomocou mikroprocesora určí zdanlivá susceptibilita, ktorá je číselne zobrazená na displeji. Meranie sa opakuje trinásťkrát a z výsledkov sa potom vypočítava priemer, s ktorým sa ďalej pracuje (tab. 2).

Následne sa vypočítajú relatívne vrchnohumusové (vrchnopôdové) RTE



Obr. 1. Mapa odberov pôdnych vzoriek.
Fig. 1. Sampling scheme of soil samples.

hodnoty (RTE – *relative topsoil elevation*). Pod relatívnym vrchnohumusovým (vrchnopôdovým) zvýšením koncentrácie prvku, resp. hodnôt magnetickej susceptibility sa rozumie pomer koncentrácie prvku, resp. hodnôt magnetickej susceptibility vo vrchnej pôde (0 – 15 cm) k jeho koncentrácii, resp. hodnotám magnetickej susceptibility v podklade (30 – 45 cm) ako index povrchovej kontaminácie pôd (Colbourn a Thorton, 1978, in Alloway, 1990).

Výsledky a diskusia

Pri porovnávaní výsledkov analýz s limitnými hodnotami rizikových látok v pôdach (*Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky*, 1994) sa zistilo, že vo viacerých vzorkách boli prekročené limitné hodnoty A, a to pri prvkoch Cd, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn. Len v jednom prípade bola prekročená limitná hodnota B, konkrétne v prípade Cd (tab. 3).

Ak sledujeme tieto prekročenia v jednotlivých bodoch odberov, zistíme, že najviac prekročení je v bodoch 135 (Cd, Cu, Ni, Zn), 107 (Cd, Cu, Hg, Zn), 102 (Pb, Cd, Hg) a 46 (Cu, Ni, Zn).

Na základe máp izolínií zobrazujúcich distribúciu prvkov v jednotlivých pôdnych horizontoch možno vyčleniť niekoľko skupín s podobnou distribúciou prvkov (obr. 2 – 4).

Do prvej skupiny môžeme zaradiť As a Sb, pri ktorých sa najvyšší obsah zaznamenal vo východnej časti druhého profilu. Ten je pokračovaním profilu vedúceho cez pezinsko-pernecké zrudnenie (Veselský et al., 2003). Možno predpokladať, že zvýšené hodnoty sú spojené s týmto zrudnením. V prípade Sb v horizonte Ao sú však maximálne hodnoty dosiahnuté v západnej časti druhého profilu v bode 107. Keďže smerom do hĺbky obsah Sb klesá, možno predpokladať, že ide o antropogénny zdroj.

Do ďalšej skupiny s podobnou distribúciou prvkov možno zaradiť Fe, Co a Ni. V prípade Fe a Co je viditeľný nárast koncentrácie smerom do hĺbky. V prípade Ni tento nárast nie je taký zreteľný, čo je pravdepodobne spôsobené väzbou Ni na organické látky v humusových pôdnych horizontoch.

Zvýšenú koncentráciu zaznamenávame vo východnej časti tretieho profilu, v prípade Co aj v jeho západnej časti. V rámci druhého profilu je pri týchto prvkoch zistený zvýšený obsah v bodoch 108, 104 a na jeho východnom okraji. V prvom profile sa zvyšuje koncentrácia smerom k toku rieky Moravy, s najvyššími hodnotami v bode 135. Tento bod odberu bol umiestnený pri hrádzi, ktorá pozostáva z navezeného materiálu. Preto tu možno predpokladať, že zvýšený obsah týchto, ako aj ďalších prvkov má aj antropogénny pôvod.

Samostatnú skupinu tvoria Cu a Zn. Podobne ako v predchádzajúcom prípade, zvýšený obsah týchto prvkov je vo východnej časti druhého a tretieho profilu a v západnej časti prvého profilu. Aj pri týchto prvkoch je zvýšený obsah aj v bode 104. Okrem toho je zvýšená koncentrácia oboch prvkov v horizonte Ao v bode 107, ktorá smerom do hĺbky klesá. To poukazuje na pravdepodobný antropogénny zdroj vstupu oboch prvkov.

Do žiadnej z týchto skupín nemožno zaradiť zvyšné prvky, teda Pb, Hg a Cd. V prípade Cd ide skôr o bodové zvýšenia koncentrácie ako o plošné, ktoré sa prejavujú len v niektorých pôdnych horizontoch.

V prípade Pb a Hg vo všeobecnosti klesá koncentrácia smerom do hĺbky. Akumulácia oboch prvkov vo vrchných horizontoch môže byť spôsobená väzbou na organickú hmotu. Vyššia koncentrácia Pb vo vrchnom horizonte pôdy je čiastočne aj v dôsledku atmosférickej depozície (Kabata-Pendias a Kabata, 1992) a kyslé dažde spravidla nedokážu výraznejšie vylúhovať Pb z pôdy. Olovo je v horizonte Ao a A distribuované pomerne rovnomerne, s výnimkou bodov 102 a 47. V horizonte B je zvýšený obsah Pb, či už bodovo alebo plošne, vo všetkých troch profiloch. Ortuť, podobne ako olovo, je na povrchu distribuovaná pomerne rovnomerne, s výnimkou bodu 107, kde je dosiahnutá najvyššia koncentrácia Hg vôbec. Podobne ako v prípade Zn a Cu, koncentrácia Hg v tomto bode smerom do hĺbky klesá. Z toho možno usudzovať, že je pravdepodobne antropogénneho pôvodu. V prípade horizontu A a B je najvyšší obsah zistený v treťom profile.

K antropogénnym zdrojom, ktoré sa môžu v oblasti Záhorskej nížiny uplatňovať, patrí spaľovanie fosílnych palív, skládky odpadu, miestna priemyselná výroba, používanie rozličných hnojív a pesticídov v poľnohospodárstve a podobne. Vstup niektorých prvkov do pôdy môže byť spojený aj s atmosférickým prenosom. Okrem toho, v rámci tretieho profilu možno predpokladať aj vplyv vojenskej strelnice.

Pôdna magnetometria sa v súčasnosti už bežne používa ako orientačná, rýchla a ekonomicky nenáročná metóda na zisťovanie zvýšenej koncentrácie potenciálne toxických prvkov v pôde nielen u nás (Ďurža, 1999, 2003; Ďurža et al., 2013), ale najmä v zahraničí (Petrovský et al., 2000; Schmidt et al., 2005; Liu et al., 2016).

Maximálne hodnoty magnetickej susceptibility sú zaznamenané v oblasti Malých Karpát a na náplavoch rieky Moravy. Pri porovnávaní s mapami izolínií jednotlivých prvkov možno v niektorých prípadoch vidieť istú koreláciu pozdĺž Malých Karpát. Častejšie však nie je možné určiť žiadny vzťah. To isté platí aj pri korelácii so sumou hodnôt obsahu PTP.

Ani pri porovnávaní RTE (relatívne vrchnopôdové zvýšenie) hodnôt magnetickej susceptibility a sumy hodnôt obsahu prvkov nevidno výraznejšiu spojitosť. Ako anomálny sa javí bod 103, v ktorom je najvyššia RTE hodnota magnetickej susceptibility vôbec, ale hodnoty jednotlivých prvkov, ako aj ich sumy sú tu nízke.

Nízka korelácia medzi distribúciou absolútnych alebo relatívnych hodnôt magnetickej susceptibility a jednotli-

Tab. 1
Koncentrácia sledovaných prvkov.
Concentration of analysed elements.

Prvky Elements	**As**	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Fe**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Zn**
Číslo vzorky Number of samples	**mg . kg^{-1}**	**mg . kg^{-1}**	**mg . kg^{-1}**	**mg . kg^{-1}**	**%**	**mg . kg^{-1}**	**mg . kg^{-1}**	**mg . kg^{-1}**	**mg . kg^{-1}**	**mg . kg^{-1}**
P-42Ao						0,16				
P-42A	13,01	0,78	3,91	17,60	1,94	0,22	19,07	64,54	2,13	112,46
P-42B	7,70	0,13	7,00	14,01	2,10	0,05	21,76	34,76	0,86	57,54
P-43Ao						0,17				
P-43A	17,85	0,73	10,82	26,06	2,53	0,15	36,05	54,08	3,86	172,57
P-43B	8,66	0,73	8,26	17,10	1,71	0,04	34,27	23,76	1,68	107,06
P-44Ao						0,07				
P-44A	17,14	0,12	11,84	35,52	3,14	0,17	43,17	26,44	12,85	107,56
P-44B	7,67	0,76	12,05	26,61	2,63	0,10	34,14	22,60	4,23	92,39
P-45Ao						0,05				
P-45A	5,87	0,22	5,59	21,36	2,21	0,10	22,88	23,39	2,98	62,04
P-45B	4,58	0,72	9,73	23,86	2,23	0,10	34,44	20,21	1,76	64,38
P-46Ao						0,10				
P-46A	12,20	0,68	8,38	38,44	2,44	0,15	31,05	21,68	5,12	177,41
P-46B	17,37	0,15	15,73	41,45	3,44	0,05	51,69	18,48	6,36	104,14
P-47Ao						0,11				
P-47A	8,65	0,30	5,06	24,30	1,71	0,06	27,84	178,17	1,30	91,11
P-47B	4,91	0,30	8,98	20,45	1,66	0,04	26,44	48,63	0,88	62,10
P-48A	2,73	0,13	2,00	8,01	1,21	0,04	6,01	16,22	0,65	30,54
P-48B	2,03	0,18	6,50	7,00	1,24	0,02	9,00	14,74	0,24	23,49
P-49Ao						0,04				
P-49A	5,61	0,28	2,00	15,99	1,76	0,13	7,00	47,98	1,25	80,46
P-49B	6,76	0,35	6,23	8,52	1,80	0,03	4,24	15,46	0,58	22,19
P-50Ao						0,04				
P-50A	8,69	0,26	4,00	13,00	1,82	0,12	10,50	61,01	1,15	96,52
P-50B	3,67	0,08	3,76	7,02	2,06	0,02	5,76	15,79	0,27	23,06
P-51Ao						0,09				
P-51A	7,32	0,19	2,01	12,01	1,73	0,19	12,01	51,04	1,11	80,57
P-51B	4,34	0,15	3,75	7,80	1,77	0,10	12,00	24,01	0,48	33,26
P-52A	6,55	0,17	1,50	14,00	0,74	0,36	12,00	52,99	1,20	46,00
P-52B	2,43	0,35	2,75	6,49	1,09	0,04	9,99	18,23	0,35	31,72
P-53A	5,21	0,09	2,00	7,00	0,98	0,08	8,50	23,99	1,21	35,49
P-53B	2,81	0,67	3,25	6,79	0,88	0,04	7,99	16,24	0,44	38,96
P-54A	4,09	0,26	2,50	10,00	0,78	0,14	7,50	46,00	0,90	47,50
P-54B	2,52	0,09	2,75	6,00	0,83	0,05	5,00	22,27	0,44	28,52
P-55A	5,10	0,14	2,30	11,00	1,12	0,12	10,50	39,00	1,00	56,00
P-55B	3,92	0,35	2,33	8,30	1,19	0,04	7,00	18,75	0,58	36,51
P-56A	3,81	0,22	1,49	11,00	1,04	0,09	11,00	27,99	1,05	45,49
P-56B	2,96	0,35	4,75	8,50	0,95	0,03	7,25	19,50	0,43	34,50

Tab. 1 – pokračovanie

Prvky Elements	As	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn
Číslo vzorky Number of samples	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	%	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}
P-57A	5,88	0,36	2,00	13,98	0,61	0,12	10,48	65,85	1,07	104,26
P-57B	2,13	0,20	3,51	6,01	0,75	0,02	5,01	14,28	0,39	23,54
P-101Ao	9,46	0,55	25,20	28,90	1,89	0,34	29,30	77,90	0,70	112,40
P-101A	5,26	0,40	7,80	16,60	1,92	0,26	27,50	52,00	0,41	99,50
P-101B	3,96	0,55	6,80	11,60	1,86	0,21	23,20	33,00	0,25	80,50
P-102Ao	6,80	0,90	6,00	21,00	1,77	0,34	27,00	95,20	1,70	114,00
P-102A	10,00	0,80	8,00	16,00	2,05	0,21	28,00	64,20	1,60	117,00
P-102B	3,30	0,30	7,00	13,00	2,14	0,09	23,00	19,80	0,60	57,00
P-103Ao	6,70	0,60	4,00	17,00	1,08	0,36	27,00	73,30	1,40	111,00
P-103A	8,10	0,40	1,00	13,00	1,07	0,35	23,00	59,80	1,50	62,00
P-103B	12,40	0,20	1,00	9,00	1,35	0,15	34,00	35,40	0,80	48,00
P-104Ao	4,20	0,50	14,00	36,00	2,82	0,11	50,00	24,50	1,10	90,00
P-104A	5,40	0,60	15,00	36,00	2,98	0,11	51,00	26,00	1,30	95,00
P-104B	6,20	0,50	13,00	34,00	2,81	0,10	47,00	26,50	1,40	92,00
P-105Ao	1,75	0,10	1,65	9,30	0,97	0,15	6,40	33,50	0,15	46,50
P-105A	2,57	0,10	2,35	9,50	1,07	0,13	7,20	37,50	0,16	44,50
P-105B	1,37	0,20	2,35	8,14	1,09	0,14	7,50	21,50	0,04	34,50
P-106Ao	1,60	0,20	2,00	6,00	0,75	0,07	7,00	27,90	0,30	33,00
P-106A	1,70	0,30	3,00	5,00	0,74	0,05	6,00	23,70	0,20	22,00
P-106B	1,40	0,10	2,00	3,00	0,69	0,02	5,00	14,30	1,00	11,00
P-107Ao	4,31	0,85	5,74	38,50	1,29	0,78	16,80	55,50	5,42	145,90
P-107A	3,97	0,85	6,55	25,90	1,61	0,32	19,70	52,00	0,41	78,00
P-107B	2,80	0,40	5,90	17,10	1,39	0,21	17,00	34,50	0,18	45,00
P-108Ao	3,20	0,90	7,00	22,00	1,35	0,22	20,00	46,10	0,50	76,00
P-108A	5,30	1,10	12,00	25,00	1,98	0,26	30,00	54,00	0,80	76,00
P-108B	2,60	0,20	9,00	13,00	2,10	0,07	24,00	21,00	0,30	42,00
P-109Ao	1,79	0,35	4,78	13,80	1,45	0,27	14,20	20,00	0,02	47,90
P-109A	2,15	0,15	5,60	17,00	1,69	0,38	16,70	27,00	0,01	60,80
P-109B	2,05	0,35	5,04	14,70	1,52	0,37	15,60	22,50	0,01	48,80
P-110Ao	1,71	< 0,5	8,99	20,47	1,12	0,13	15,48	25,50	0,15	83,40
P-110A	1,93	< 0,5	9,50	16,00	1,20	0,16	14,43	22,40	0,11	49,80
P-110B	1,62	< 0,5	8,49	15,48	1,03	0,11	13,42	22,20	0,08	38,76
P-111Ao	1,46	0,45	2,25	7,20	0,68	0,14	6,05	24,00	0,07	38,80
P-111A	1,92	0,30	3,80	7,83	0,87	0,16	7,25	30,00	0,08	32,00
P-111B	0,75	0,15	2,50	4,30	0,63	0,28	5,25	13,50	0,01	11,80
P-112Ao	2,87	< 0,5	7,50	9,50	1,14	0,13	7,80	29,90	0,29	44,75
P-112A	2,99	< 0,5	7,50	7,80	1,07	0,10	7,22	24,00	0,13	38,60
P-112B	2,11	< 0,5	6,50	6,00	0,91	0,08	6,00	16,43	0,10	32,37
P-113Ao	0,94	0,35	1,35	6,20	0,68	0,16	4,40	16,50	< 0,01	19,10
P-113A	0,56	0,15	1,75	3,85	0,69	0,21	3,55	6,00	< 0,01	12,70

Tab. 1 – pokračovanie

Prvky Elements	As	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn
Číslo vzorky Number of samples	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	%	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}
P-113B	0,72	0,20	2,40	4,66	0,77	0,21	4,40	14,50	< 0,01	16,10
P-114Ao	8,86	< 0,5	5,50	10,00	0,85	0,32	9,74	58,90	0,46	68,68
P-114A	9,25	< 0,5	6,99	13,00	1,17	0,33	8,00	51,32	0,39	70,75
P-114B	3,62	< 0,5	6,00	6,50	0,97	0,12	3,50	21,42	0,12	24,90
P-115Ao	1,35	0,35	4,60	11,20	1,06	0,32	8,05	43,00	0,13	74,90
P-115A	0,53	0,20	1,55	3,80	0,69	0,69	3,13	11,50	< 0,01	10,80
P-115B	1,09	< 0,1	1,00	4,55	0,59	0,36	3,65	13,50	< 0,01	11,00
P-116Ao	1,84	< 0,5	6,00	10,00	0,78	0,25	10,20	39,10	0,15	55,04
P-116A	2,83	< 0,5	8,99	9,50	1,58	0,11	9,20	25,50	0,03	47,45
P-116B	1,02	< 0,5	8,00	10,00	1,34	0,11	9,00	18,48	0,04	38,96
P-117Ao	2,44	0,30	2,10	17,10	0,97	0,47	12,60	60,00	0,27	59,10
P-117A	2,46	0,30	1,95	6,20	1,46	0,23	7,40	27,00	0,06	25,60
P-117B	1,54	0,15	2,05	4,35	1,07	0,30	5,30	14,50	0,03	19,60
P-118Ao	1,95	0,68	1,63	16,50	0,60	0,25	15,82	44,44	0,42	54,93
P-118A	1,77	< 0,5	1,30	3,25	0,66	0,05	3,20	17,94	0,09	17,00
P-118B	1,18	< 0,5	1,33	10,00	0,57	0,07	3,83	13,50	0,06	16,00
P-119Ao	1,39	< 0,5	3,10	9,80	0,88	0,34	8,20	46,00	0,14	46,80
P-119A	1,13	< 0,5	3,15	6,40	0,95	0,24	6,85	41,00	0,08	36,70
P-119B	0,87	< 0,5	< 3	4,35	1,23	0,29	8,75	15,75	0,01	22,30
P-120Ao	3,96	0,25	5,05	15,40	1,74	0,12	15,00	33,00	0,12	62,50
P-120A	4,51	0,35	5,30	14,80	1,87	0,12	15,50	37,00	0,15	60,50
P-120B	7,44	0,25	6,15	14,50	2,11	0,15	17,50	34,50	0,10	56,00
P-121Ao	4,94	0,45	5,45	16,00	1,90	0,13	13,90	31,50	0,14	70,00
P-121A	8,57	0,50	5,25	16,70	1,96	0,13	13,20	32,00	0,14	69,00
P-121B	9,68	0,45	6,40	17,60	2,36	0,16	19,10	37,50	0,10	69,00
P-122Ao	5,06	0,64	2,88	15,10	0,98	0,28	11,20	59,45	0,31	76,04
P-122A	8,63	< 0,5	2,32	14,00	1,26	0,08	8,20	45,83	0,24	78,50
P-122B	8,74	1,15	2,88	11,00	1,34	0,08	8,66	43,55	0,28	58,45
P-123Ao	0,33	< 0,5	3,90	11,30	0,90	0,12	7,80	24,50	0,07	47,55
P-123A	0,45	< 0,5	4,15	9,30	0,94	0,13	7,85	15,50	0,06	38,90
P-123B	0,24	< 0,5	< 3	9,20	0,84	0,14	7,60	20,20	0,06	150,80
P-124Ao	7,19	< 0,5	6,53	21,50	2,05	0,12	21,48	36,00	0,14	70,75
P-124A	7,26	< 0,5	7,00	21,98	2,11	0,10	21,65	36,50	0,16	70,45
P-124B	7,73	< 0,5	7,66	22,50	2,20	0,11	23,16	37,66	0,17	68,66
P-125Ao	0,84	< 0,5	7,70	21,10	1,80	0,18	20,20	39,75	~ 0,01	87,10
P-125A	0,76	< 0,5	8,00	21,00	1,79	0,15	19,30	40,50	0,01	86,70
P-125B	0,65	< 0,5	7,30	21,65	1,80	0,16	20,60	42,50	0,03	107,20
P-126Ao	4,91	0,58	5,93	19,48	1,78	0,07	19,64	35,97	0,10	67,90
P-126A	5,73	< 0,5	7,20	20,28	1,97	0,07	19,64	38,50	0,18	65,40
P-126B	9,25	5,11	7,61	20,00	2,10	0,05	22,47	39,97	0,14	71,40

Tab. 1 – pokračovanie

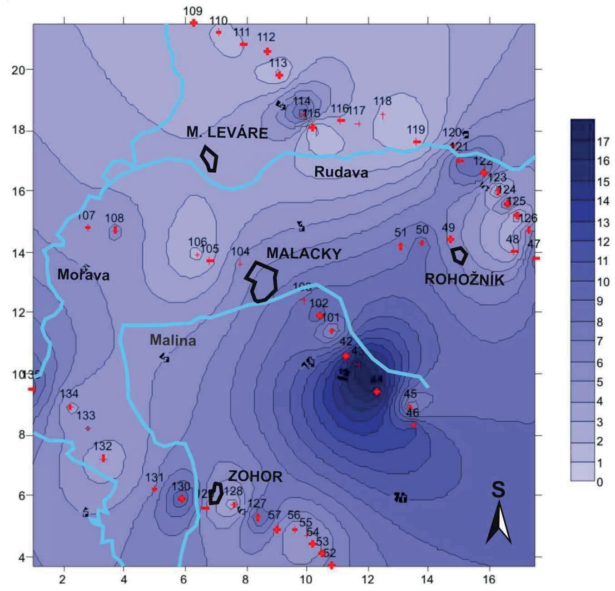
Prvky Elements	As	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn
Číslo vzorky Number of samples	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	%	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}	mg . kg^{-1}
P-127Ao	8,94	1,23	7,53	19,03	2,48	0,09	20,81	30,97	0,21	69,53
P-127A	9,52	0,58	7,45	20,64	2,57	0,09	22,24	32,07	0,16	66,07
P-127B	10,04	0,56	7,35	18,45	2,56	0,09	21,49	32,98	0,25	67,48
P-128Ao	3,01	0,30	3,95	17,70	1,41	0,18	13,10	40,00	0,16	80,50
P-128A	2,24	0,25	3,35	14,30	1,47	0,14	9,90	38,00	0,07	73,00
P-128B	2,30	0,15	3,45	11,80	1,32	0,11	8,70	34,00	0,03	50,50
P-129Ao	4,15	< 0,5	5,88	28,83	2,05	0,13	19,33	38,49	0,17	82,25
P-129A	4,79	1,15	6,30	24,98	2,02	0,13	19,16	35,49	0,18	77,26
P-129B	6,19	< 0,5	7,67	31,19	2,67	0,23	24,83	43,00	0,20	95,47
P-130Ao	4,45	1,30	7,45	29,10	2,10	0,15	28,80	32,00	0,11	94,00
P-130A	10,51	0,60	7,45	31,70	2,40	0,27	31,30	36,00	0,06	84,50
P-130B	10,85	0,40	7,80	30,60	2,44	0,20	32,10	33,50	0,05	72,40
P-131Ao	6,19	< 0,5	6,25	26,10	2,21	0,11	21,49	36,31	0,15	67,46
P-131A	5,85	0,77	6,75	23,99	2,45	0,10	22,99	35,81	0,06	67,95
P-131B	6,17	< 0,5	6,41	27,43	2,43	0,09	23,66	36,65	0,08	65,13
P-132Ao	5,47	2,55	7,60	34,30	2,10	0,22	34,00	50,00	0,15	138,90
P-132A	2,91	1,54	7,15	32,80	2,19	0,22	31,20	33,00	0,05	63,00
P-132B	3,10	0,20	7,85	32,80	2,52	0,14	33,10	28,00	0,04	58,50
P-133Ao	3,27	0,55	5,01	21,74	1,43	0,16	15,00	38,84	0,22	132,54
P-133A	5,15	0,55	6,43	23,54	1,82	0,51	15,99	34,64	0,13	70,93
P-133B	4,85	< 0,5	6,78	24,20	1,90	0,18	17,32	40,95	0,17	74,95
P-134Ao	2,69	0,30	6,10	23,50	1,76	0,12	17,80	33,00	0,20	128,00
P-134A	3,54	0,15	7,25	25,10	1,84	0,19	17,30	33,00	0,18	97,00
P-134B	2,95	0,10	7,30	25,60	1,96	0,15	19,00	29,50	0,08	70,00
P-135Ao	8,93	0,55	11,50	33,00	2,62	0,08	30,00	24,50	0,06	115,00
P-135A	9,61	2,01	11,06	45,22	2,95	0,24	40,96	36,48	0,17	197,64
P-135B	8,51	1,65	10,96	45,41	2,86	0,18	42,32	48,66	0,23	199,20

Tab. 2
Hodnoty magnetickej susceptibility pôdnych vzoriek (10^{-3} j. SI).
Magnetic susceptibility values of soil samples (10^{-3} u. SI).

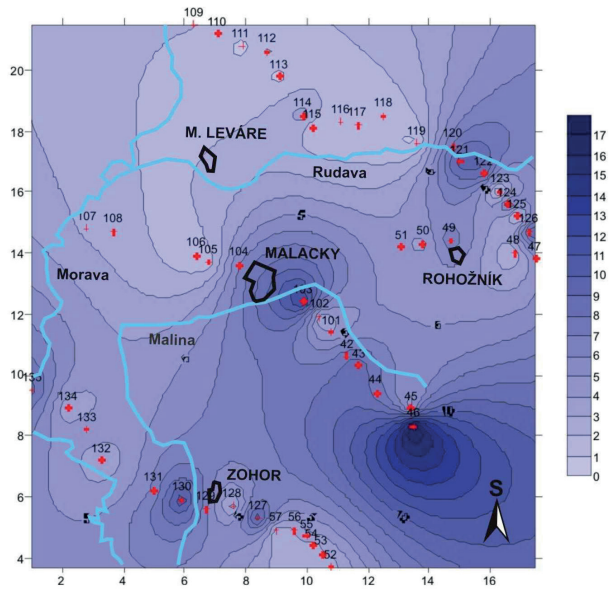
Kappa	Ao	A	B		Ao	A	B
42		0,230	0,230	111	0,19	0,180	0,100
43		0,230	0,150	112	0,27	0,260	0,240
44		0,240	0,250	113	0,19	0,150	0,170
45		0,240	0,250	114	0,20	0,300	0,270
46		0,300	0,290	115	0,13	0,077	0,077
47		0,330	0,230	116	0,15	0,200	0,180
48		0,160	0,140	117	0,11	0,120	0,120
49		0,120	0,110	118	0,12	0,130	0,090
50		0,210	0,150	119	0,18	0,170	0,140
51		0,170	0,130	120	0,21	0,220	0,200
52		0,260	0,160	121	0,20	0,260	0,220
53		0,220	0,210	122	0,18	0,160	0,150
54		0,210	0,180	123	0,10	0,100	0,120
55		0,210	0,170	124	0,15	0,180	0,180
56		0,200	0,230	125	0,52	0,650	0,640
57		0,220	0,170	126	0,34	0,450	0,560
101	0,16	0,150	0,140	127	0,15	0,140	0,130
102	0,29	0,220	0,200	128	0,18	0,140	0,170
103	0,24	0,180	0,090	129	0,17	0,200	0,220
104	0,20	0,200	0,210	130	0,11	0,140	0,160
105	0,19	0,250	0,190	131	0,16	0,180	0,190
106	0,22	0,230	0,180	132	0,10	0,140	0,080
107	0,23	0,250	0,170	133	0,30	0,370	0,370
108	0,19	0,210	0,160	134	0,66	0,430	0,360
109	0,23	0,250	0,230	135	0,82	0,290	0,230
110	0,15	0,160	0,140				

Tab. 3
Vzorky prekračujúce limitné hodnoty jednotlivých prvkov.
Samples exceeding the limit values for individual elements.

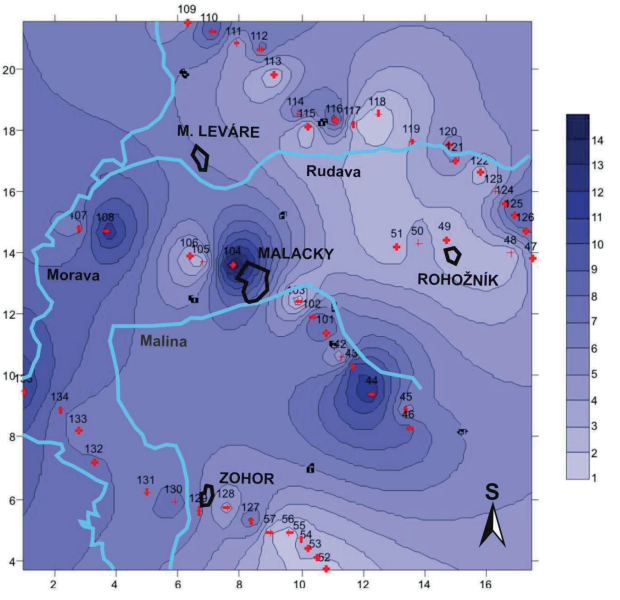
	Číslo vzorky Number of sample		
Horizont Horizon Prvok Element	**Ao**	**A**	**B**
Cd	102, 107, 108, 127, 130, 132	107, 108, 129, 132, 135	122, 126*, 135
Cu	107	46, 135	46, 135
Hg	101, 102, 103, 107, 114, 115, 117, 119	52, 103, 107, 109, 114, 115, 133	109, 115
Ni	104	43, 44, 104, 135	46, 104, 135
Pb	102	47	
Zn	107	43, 46, 135	123, 135
	* prekračuje limit B daného prvku * exceeds B limit for given element		



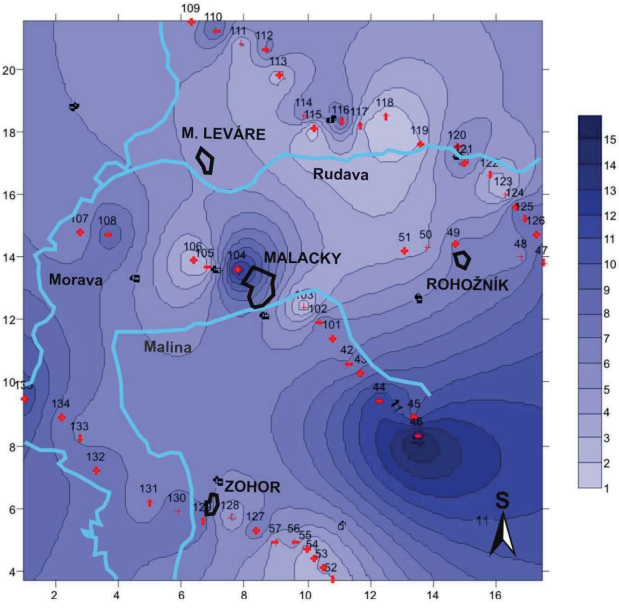
Obr. 2a. Mapa izolínií obsahu As v pôdnom horizonte A.
Fig. 2a. Contour lines for As content in A soil horizon.



Obr. 2b. Mapa izolínií obsahu As v pôdnom horizonte B.
Fig. 2b. Contour lines for As content s in B soil horizon.



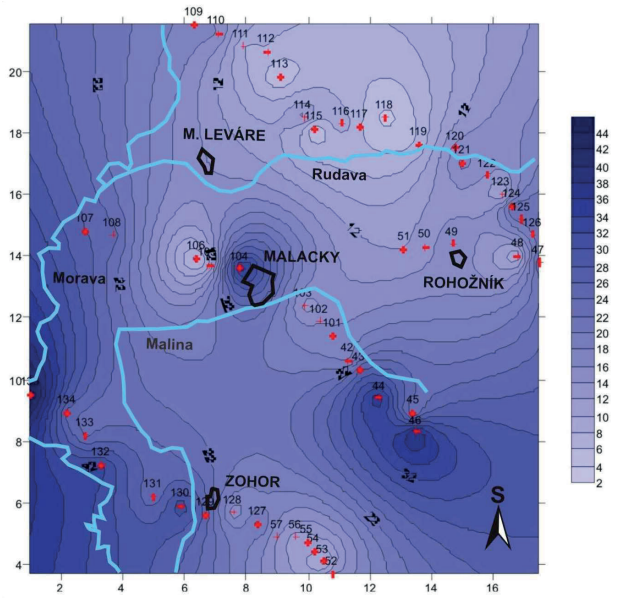
Obr. 3a. Mapa izolínií obsahu Co v pôdnom horizonte A.
Fig. 3a. Contour lines for Co content in A soil horizon.



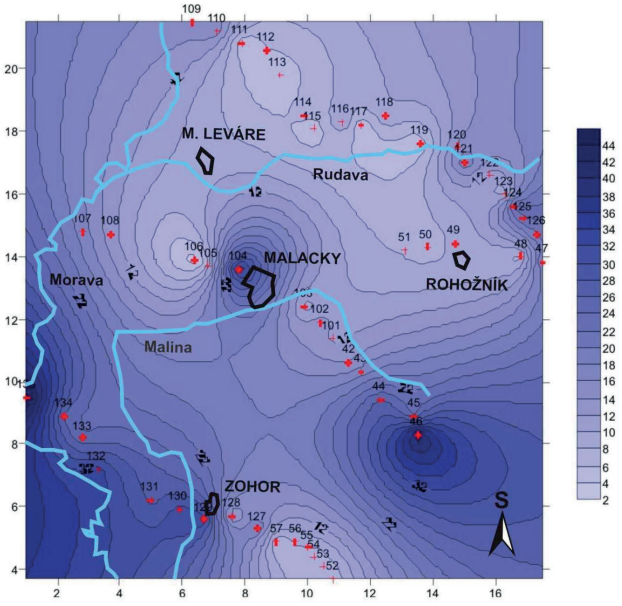
Obr. 3b. Mapa izolínií obsahu Co v pôdnom horizonte B.
Fig. 3b. Contour lines for Co content in B soil horizon.

Tab. 4
Korelačná analýza RTE hodnôt vzoriek 42 – 57.
Correlation analysis for RTE values of samples 42 – 57.

	Kappa	As	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn	Suma
Kappa	1,00	0,57	–0,10	0,38	0,57	–0,07	0,57	0,20	0,64	0,29	0,26	0,49
Suma	0,49	0,52	0,04	0,21	0,70	0,07	0,43	0,71	0,87	0,19	0,71	1,00



Obr. 4a. Mapa izolínií obsahu Cu v pôdnom horizonte A.
Fig. 4a. Contour lines for Cu content in A soil horizon.



Obr. 4b. Mapa izolínií obsahu Cu v pôdnom horizonte B.
Fig. 4b. Contour lines for Cu content in B soil horizon.

Tab. 5
Korelačná analýza RTE hodnôt vzoriek 101 – 135.
Correlation analysis for RTE values of samples 101 – 135.

	Kappa	As	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn	Suma
Kappa	1,00	0,18	0,40	0,06	0,32	0,00	0,16	0,00	0,38	0,41	0,41	0,33
Suma	0,33	0,63	0,5	0,17	0,71	0,63	0,28	0,78	0,72	0,56	0,91	1,00

vých prvkov, resp. sumou je spôsobená tým, že merania sa vykonávali na piesočnatých pôdach. Tie sa vyznačujú veľmi nízkymi hodnotami magnetickej susceptibility. Príčinu možno hľadať v nízkom obsahu organických látok. Už prvé skúmania ukázali, že magnetická susceptibilita pôdy je spätá aj s organickými látkami (Mullins, 1977). Tie slúžia ako katalyzátory a sú zdrojom energie biochemických oxidačných a redukčných reakcií, ktoré prebiehajú v minerálnej časti pôdy. Dôležitý je aj kvalitatívny obsah humusu a minerálov Fe a ich spoločná transformácia počas vzniku pôdy.

Určité rozdiely sa prejavia, keď rozdelíme súbor vzoriek na dva podsúbory:

– vzorky 42 – 57, ktoré sú lokalizované na úpätí Malých Karpát, kde možno predpokladať zvýšený obsah organických látok,
– vzorky 101 – 135, ktoré sú lokalizované na vlastných pôdach Záhorskej nížiny s prítomnými kremennými zrnami.

Porovnávaním korelačných analýz prvého a druhého podsúboru (tab. 4 a 5) zistíme vyššie korelácie medzi RTE hodnotami niektorých prvkov (najmä As, Co, Cu, Pb a Hg) aj RTE hodnotami celkovej sumy. Zdrojom týchto prvkov je pravdepodobne niekoľko vzdialenejších zdrojov znečistenia. Hlavný smer prínosu polutantov do študovanej oblasti vzdušnými prúdmi je Z – SZ a Malé Karpaty sú akousi geochemickou bariérou, čo je v súlade aj so závermi práce Veselského et al. (2003).

Záver

Štúdiom koncentrácie PTP zaužívanými metódami sa zistilo, že ich zvýšená koncentrácia sa vyskytuje predovšetkým v oblasti Malých Karpát a na naplaveninách rieky Moravy. Výsledky ukázali, že len v 15 % pôdnych vzoriek boli prekročené limitné hodnoty A stanovené pre pôdy Slovenska (*Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky*, 1994), preto oblasť ako celok možno považovať za nekontaminovanú.

Okrem toho sa sledovalo aj vrchnopôdne znečistenie (RTE), pri ktorom sa zistilo, že zvýšené hodnoty sú v rámci tretieho profilu a vo východnej časti prvého profilu.

Pri porovnávaní máp izolínií, zostavených či už z absolútnych alebo relatívnych hodnôt magnetickej suscepti-

bility a koncentrácie PTP, poprípade ich sumy, sa nezistil výraznejší vzájomný vzťah. Príčinou je zjavne fakt, že jednotlivé profily boli vedené po piesčitej pôde, ktorá sa vyznačuje nízkymi hodnotami magnetickej susceptibility. Piesky obsahujú len malú koncentráciu PTP, pretože ich tvoria kremenné zrná s nízkou sorpčnou schopnosťou a vysokou rezistenciou proti zvetrávaniu. Zákonite sa teda vyznačujú nízkym obsahom uvedených prvkov (Alloway, 1990).

Táto štúdia však ukazuje, že využitie pôdnej magnetometrie je evidentne limitované na sledovanie prítomnosti PTP v pôdach s nízkym obsahom organických látok, ako sú piesčité pôdy.

Poďakovanie

Práca vznikla s podporou grantových úloh VEGA 1/0321/14 a 1/0597/17.

Acknowledgement

The study has been supported by VEGA 1/0321/14 a 1/0597/17 projects.

Literatúra / References

Alloway, B. J. (Ed.), 1990: Heavy Metals in Soils. *Glasgow – London, Blackie*, 339 s.

Bowen, H. J. M., 1979: Environmental Chemistry of the Elements. *Academic Press London*, 333 s.

Čurlík, J. a Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. *Bratislava, MŽP SR*, 99 s.

Ďurža, O., 1999: Heavy metals contamination and magnetic susceptibility in soils around metallurgical plant. *Phys. Chem. Earth (A), 24, 541 – 543.*

Ďurža, O., 2003: Využitie pôdnej magnetometrie v environmentálnej geochémii ťažkých kovov. *Acta Geol. Univ. Comen.,* 58, 29 – 55.

Ďurža, O., Hiller, E., Lachká, L. a Tóth, R., 2013: Magnetická susceptibilita a znečistenie pôd v areáloch materských škôlok Bratislavy potenciálne toxickými prvkami (Slovensko). *Acta Geol. Slov. (AGEOS), 5, 155 – 162.*

Kabata-Pendias, A. a Pendias, H., 1992: Trace elements in soils and plants. *CRC Press Florida, 365 s.*

Liu, D., Ma, J., Sun, Y. a Li, Y., 2016: Spatial distribution of soil magnetic susceptibility and correlation with heavy metal pollution in Kaifeng City, China. *Catena, 139, 53 – 60.*

Medveď, J., Streško, V., Kubová, J., Polakovičová, J. a Čurlík, J., 1992: Využitie metód atómovej spektroskopie na stanovenie vedľajších a stopových prvkov v pôde. *Miner. Slov., 24, 305 – 311.*

Mullins, C. E., 1977: Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science – a Review. *J. Soil Sci., 28, 223 – 246.*

Petrovský, E., Kapička, A., Jordanova, N., Knab, M. a Hoffmann, V., 2000: Low-field magnetic susceptibility: A proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems. *Environ. geol., Springer Verlag, 39, 312 – 318.*

Rachwał, M., Kardel, K., Magiera, T. a Bens, O., 2017: Application of magnetic susceptibility in assessment of heavy metal contamination of Saxonian soil (Germany) caused by industrial dust deposition. *Geoderma, 295, 10 – 21.*

Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok (č. 531/1994-540). *In: Vestník Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky, roč. XXVI, čiast. 1, 3 – 10.*

Schmidt, A., Yarnold, R., Hill, M. a Ashmore, M., 2005: Magnetic susceptibility as proxy for heavy metal pollution: A site study. *J. Geochem. Explor., 85, 109 – 117.*

Venuti, A., Alfonsi, L. a Cavallo, A., 2016: Anthropogenic pollutants on top soils along a section of the Salaria state road, central Italy. *Ann. Geophys., 59, Article num. G0544.*

Veselský, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ., Khun, M. a Streško, V., 2003: Environmentálno-geochemický prieskum chránenej krajinnej oblasti Malé Karpaty a jej okolia. *Miner. Slov., 35, 131 – 136.*

Magnetic susceptibility and potentially toxic elements distribution in soils of the Záhorská nížina Lowland and of the Malé Karpaty Mts. foothill, Slovakia

The potentially toxic elements in soils have received increased attention in recent years. This also provided impulses for introduction of new methods for studying potentially toxic elements. The soil magnetometry is one of these methods. This non-conventional method was applied to the study of potentially toxic elements in the area of Záhorská nížina Lowland and the foothill of the Malé Karpaty Mts.

The Záhorská nížina Lowland (Slovak part of the Vienna basin) is characteristic with a particular tectonic evolution during Quaternary. As a consequence of young tectonics, several depressions were created here, being later filled with eolian sediments (sands), blown out from the Morava River terrases.

Three profiles and totally 51 points were studied and soil samples were analysed for ten potentially toxic elements (As, Cd, Co, Cu, Hg, Fe, Ni, Pb, Sb, Zn). The magnetic susceptibility was measured in three horizons – at the land surface and in the depths of 5 – 10 cm and 30 – 40 cm by Kappameter KT-5 (Geofyzika Brno, Czech Republic). The values of magnetic susceptibility decreased with the depth and the highest values were measured at the soil surface.

Measured susceptibility values were compared with the results of chemical analyses of soil samples. There was not found a distinctive (clear) relationship between the distribution of magnetic susceptibility values and the potentially toxic elements contents.

We got similar results when we compared the relative topsoil enhancement (RTE) of element concentrations and values of magnetic susceptibility. RTE is the ratio of element concentration in the topsoil (0 – 15 cm) to that in subsoil (30 – 45 cm), representing an index of the surface contamination (Colbourn, Thoruton, 1978, in Alloway, 1990).

Soil magnetometry is actually commonly used as a preliminary, rapid and economically favourable method for the assessment of increased concentrations of potentially toxic elements in soils not only in our country (e.g. Ďurža, 1999, 2003; Ďurža et al., 2013), but mainly abroad (e.g. Petrovský et al., 2000; Schmidt et al., 2005; Liu et al., 2016). One of the first published important results (Mullins, 1977) indicated that magnetic susceptibility is closely related to the organic matter content.

Presented study confirms that the use of soil magnetometry is limited in the case of the evaluation of potentially toxic elements distribution in soils with poor organic matter content, e.g. in sandy soils of studied area.

Doručené / Received: 26. 4. 2017
Prijaté na publikovanie / Accepted: 17. 5. 2017

Mineralia Slovaca, 49 (2017), 73 – 94
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne v Slovenskom krase

PETER BAJTOŠ[1], PETER MALÍK[2], RENÁTA REPKOVÁ[1] a BRANISLAV MÁŠA[3]

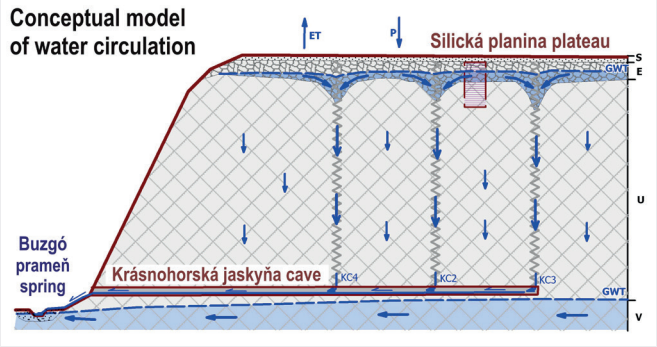
[1]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves
[2]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, odd. hydrogeológie a geotermálnej energie, Mlynská dolina 1, 817 04, Bratislava 11
[3]HES – COMGEO, spol. s r. o., Kostiviarska cesta 4, 974 01 Banská Bystrica

Geochemical modelling of karst water chemical composition formation in the Krásnohorská jaskyňa cave, Slovak Karst Mts. (Western Carpathians)

Abstract: Process of the karst water chemical composition evolution in the Krásnohorská jaskyňa cave was studied by geochemical modelling. Model inputs comprise archive and newly gathered data on quantity and chemical composition of karst groundwater, recharging atmospheric water, as well as CO_2 content in soil and cave atmosphere. Forward modelling technique was used for simulation of changes in the chemical composition of initial solution during the process of its infiltration in karst environment. With the results achieved, the main geochemical processes taking place in the studied karst aquifer could be described and quantified. Dominant role of epikarst in karst water chemistry formation, with $P(CO_2)$ as crucial influencing factor was noticeable among all other processes in the remaining zones of water circulation. In the compiled conceptual model for karst water in the Krásnohorská jaskyňa cave in addition to calcite dissolution, also gypsum dissolution markedly modifies macrochemistry of water.

Key words: geochemical modelling, epikarst, unsaturated zone, CO_2 partial pressure, Krásnohorská jaskyňa cave, Slovak Karst Mts.

Graphical abstract



Highlights

- Dominant role of epikarst in karst water chemistry formation, with $P(CO_2)$ as crucial influencing factor, was noticeable among all other processes in the remaining zones of water circulation
- In the compiled conceptual model for karst water in the Krásnohorská jaskyňa cave in addition to calcite dissolution, also gypsum dissolution markedly modifies macrochemistry of water

Úvod

Pri hodnotení zdrojov podzemnej vody vo vzťahu k ich dlhodobo úspešnému využívaniu a účinnej ochrane je dôležité čo najlepšie poznať procesy, ktoré sa odohrávajú vo zvodnenci od infiltrácie atmosférickej a povrchovej vody po jej výstup na povrch. Pri ich identifikácii a charakterizácii sa okrem tradičných interpretačných hydro(geo)chemických techník v čoraz väčšej miere uplatňujú výpočtové programy na modelovanie interakcií medzi vodou, horninou a atmosférou, ktoré pri výpočtoch uplatňujú zákony chemickej termodynamiky. Takéto modelové výpočty umožňujú simulovať vývoj chemického zloženia roztoku v prostredí s určitým zastúpením minerálov a zložením podzemnej atmosféry v definovaných teplotných a oxidačno-redukčných podmienkach. Porovnávaním výstupov simulácií s reálnym chemickým zložením hodnotených vôd sú identifikované najpravdepodobnejšie scenáre ich genézy, pričom prebiehajúce procesy sú kvantifikované prostredníctvom množstva reagujúcich fáz. Modelové geochemické výpočty sme aplikovali na simuláciu vývoja chemického zloženia podzemnej vody v krasovom prostredí infiltračnej oblasti Krásnohorskej jaskyne s cieľom prispieť k lepšiemu poznaniu fungovania obehu jej krasovej vody. Predmetom nášho štúdia je geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody na základe spracovania archívnych a nových údajov o kvantite a kvalite podzemnej vody a zrážok na danej lokalite a údajov o zložení jaskynnej atmosféry a pôdneho vzduchu. Na báze zostaveného koncepčného modelu sme metódou postupného

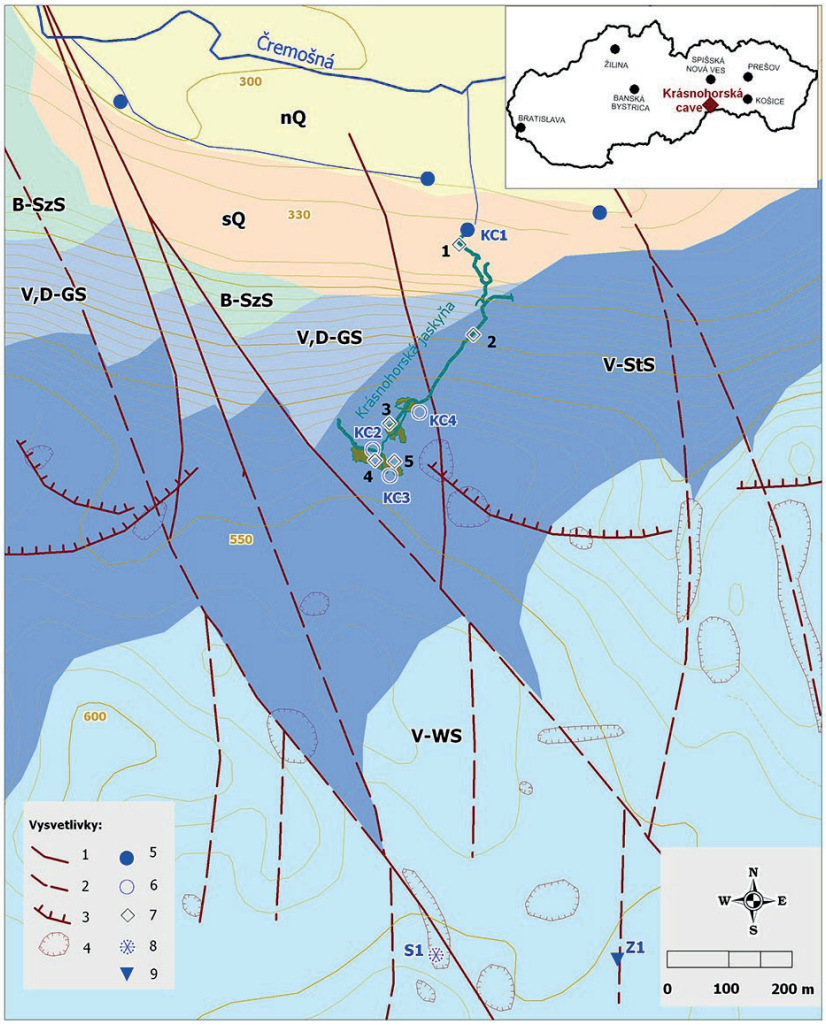
modelovania hľadali taký pomer reagujúcich minerálov a parciálny tlak CO_2 prostredia, prípadne aj pomer miešania geneticky rozdielnych vôd (vôd, ktorých chemické zloženie sa formovalo v geochemicky odlišnom prostredí), ktorý zodpovedá dokumentovanému chemickému zloženiu jednotlivých prítokov krasovej vody do jaskyne. Pri nájdených modeloch popisujúcich geochemické podmienky formovania chemického zloženia troch hlavných prítokov do jaskyne sme testovali mieru ich možného ovplyvnenia meniacim sa chemickým zložením zrážkovej vody vstupujúcej do krasovej štruktúry, kolísaním obsahu CO_2 a zmenou teploty v prostredí krasovej štruktúry. Na základe výsledkov tohto modelovania sme v študovanom zvodnenom krasovom systéme charakterizovali zónu, ktorá je určujúca pri formovaní chemického zloženia krasovej vody.

Výsledky geochemického modelovania tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne, ktoré obsahuje tento príspevok, sú súčasťou aktivít projektu KRASCAVE, zameraného na zabezpečenie trvalo udržateľného využívania vody tejto jaskyne na pitné účely a jej účinnú ochranu.

Stručná charakteristika lokality

Krásnohorská jaskyňa sa nachádza na severnom okraji Silickej planiny juhovýchodne od obce Krásnohorská Dlhá Lúka. Ide o vývervovú fluviokrasovú jaskyňu s aktívnym vodným tokom, ktorej zameraná dĺžka je v súčasnosti 1 550 m (Roda, 1964; Stankovič a Cílek – eds., 2005). Jej ústie je situované na úpätí svahu asi 5 m nad úrovňou miestnej erozívnej bázy (300 m n. m.), modelovanou tokom Čremošná. Úroveň planiny v priestore nad jaskyňou sa pohybuje v nadmorskej výške 550 – 600 m (obr. 1). Zrážkové a klimatické charakteristiky v blízkosti Krásnohorskej jaskyne sa dlhodobo pozorujú v Rožňave. V rokoch 1951 – 1980 bola na stanici Rožňava (311 m n. m.) nameraná priemerná ročná teplota vzduchu 8,3 °C, ročný úhrn zrážok 703 mm a priemerná ročná reálna evapotranspirácia 508 mm (SHMÚ, 1991). V tom istom období dosiahol priemerný ročný úhrn zrážok v Silici (520 m n. m.) 711 mm.

Krásnohorská jaskyňa je vyvinutá v horninovom prostredí triasových vápencov a dolomitov silicika, zastúpenom gutensteinským a steinalmským súvrstvím.



Obr. 1. Schéma morfologických a geologických pomerov okolia Krásnohorskej jaskyne. 1 – zistený zlom, 2 – predpokladaný zlom, 3 – rozsadlina, 4 – závrt, úval, 5 – prameň, 6 – prítok do jaskyne, 7 – miesto merania obsahu CO_2 v jaskynnom ovzduší, 8 – odber vzorky snehu, 9 – odber vzorky povrchovej vody. Indexy horninových typov vyjadrených farbou plochy: nQ – nivné sedimenty kvartéru, sQ – svahové sedimenty kvartéru, v-WS – vápence wettersteinského súvrstvia, V-StS – vápence steinalmského súvrstvia, V,D-GS – vápence a dolomity gutensteinského súvrstvia, B-SzS – slienité bridlice a vápence sinského súvrstvia [podľa geologických podkladov Kronomeho a Boorovej (2016) a Mella et al. (1997)].

Fig. 1. Geomorphology and geology of the surrounding area of the Krásnohorská jaskyňa cave. 1 – faults proven, 2 – faults assumed, 3 – cleft, 4 – karst hole, uvala, 5 – spring, 6 – karst water inflow into the cave, 7 – CO_2 measurement in the cave atmosphere, 8 – snow sampling site, 9 – surface water sampling site. Rock types are distinguished by background colours and indexes: nQ – Quaternary fluvial sediments, sQ – Quaternary deluvial sediments, V-WS – Wetterstein limestones (Middle Triassic), V-StS – Steinalm limestones (Middle Triassic), V,D-GS – Guttenstein limestones and dolomites (Middle Triassic), B-SzS – marlstones to limestones of the Szin Formation (Lower Triassic). Based on geological maps of Kronome and Boorová (2016) and Mello et al. (1997).

Gutensteinské súvrstvie tvoria zväčša vápence, ktoré sú spravidla hrubolavicovité, zriedkavejšie doskovité. Majú charakteristické žilky bieleho kalcitu. V najvyšších partiách súvrstvia sa vápence stávajú čoraz dolomitickejšími, až vytvárajú súvislý dolomitový horizont v prechodnej zóne so steinalmským súvrstvím, ktoré sa tiež začína dolomitickým horizontom (Kronome a Boorová, 2016). Steinalmské súvrstvie tvoria svetlé vápence – typická fácia karbonátovej platformy, ktoré sedimentovali v strednom až vrchnom anise. Sú masívne, veľmi vzácne hrubolavicovité, prevažne svetlé až bielosivé. V podloží gutensteinského súvrstvia sa nachádzajú sinské vrstvy. Na povrch vychádzajú západne aj východne od jaskyne, v tektonicky vyzdvihnutej pozícii oproti bloku karbonátových hornín, v ktorom sa nachádza jaskyňa. V západnej časti ich výskytu spodnejšiu časť súvrstvia tvoria sivé až zelenkasté slienité bridlice a vápnité slieňovce, nad ktorými sa nachádzajú červené jemnopiesčité bridlice premenlivej hrúbky, ktoré miestami chýbajú (Kronome a Boorová, 2016). Litologicky ide o sediment zložený z troch zložiek: pelitickej, karbonátovej a nepatrne aj psamitickej (Mello et al., 1997). Samotná jaskyňa je vyvinutá v dolomite gutensteinského súvrstvia v úseku od ústia na povrch po Sieň obrov a v steinalmských vápencoch v zadných častiach – Chodbe perál, Veľkej sieni a Zrkadlovej sieni (Stankovič a Cílek – eds., 2005).

Z hydrogeochemického hľadiska je okolie Krásnohorskej jaskyne prostredím, v ktorom sa pri tvorbe chemického zloženia podzemnej vody uplatňuje hlavne rozpúšťanie karbonátových hornín – vápenca a dolomitu (Haviarová et al., 2012). Krásnohorská jaskyňa drénuje masív vápencov s dobre vyvinutou krasovo-puklinovou priepustnosťou a vyvádza podzemnú vodu na povrch podzemným tokom dlhým vyše 400 m, po dosiahnutí povrchu označovaným prameň Buzgó. Výdatnosť tohto prameňa podľa dlhodobého pozorovania SHMÚ vykazuje vysokú variabilitu odtoku. Maximálna pozorovaná výdatnosť dosiahla 1 356 l . s^{-1}, minimálna 5,3 l . s^{-1}. Priemerná hodnota za hydrologické roky 1958 – 2009 dosiahla 56 l . s^{-1}. Analýza výtokových čiar tohto prameňa (Malík et al., 2014) ukázala, že jeho odtokový režim možno opísať tromi naloženými subrežimami. Dva subrežimy boli charakterizované exponenciálnou výtokovou funkciou (laminárny typ prúdenia) a jeden subrežim bolo možné opísať lineárnou výtokovou funkciou (turbulentný typ prúdenia). Prvý z laminárnych subrežimov bol definovaný počiatočnou výdatnosťou Q_{01} = 40 l . s^{-1} a druhý Q_{02} = 200 l . s^{-1}.

Podzemná voda objavujúca sa v jaskyni je zrážkovou vodou infiltrovanou na Silickej planine v širšom, dosiaľ presne nešpecifikovanom priestore nad jaskyňou. Stopovacími skúškami sa zistilo, že do infiltračnej oblasti Krásnohorskej jaskyne patria aj lokality Rakaťa (Roda, 1967) a Studňa Žedem (Roda et al., 1986b), vzdialené od nej asi 2 km jjz. smerom. Chemické zloženie zrážok v tejto oblasti sa dlhodobo sleduje prostredníctvom odberu vzoriek snehu na blízkych lokalitách Plešivec (tab. 1) a Zádielska dolina (tab. 2) s ročnou frekvenciou odberu. Zrážky majú zväčša kyslú až mierne kyslú reakciu a celkový obsah rozpustených látok okolo 30 mg . l^{-1}.

Obsah CO_2 v pôdach všeobecne ovplyvňuje hlavne vlhkosť a teplota pôdy, typ vegetačného pokryvu prostredníctvom koreňovej respirácie, hĺbka a charakter pôdneho profilu, najmä obsah organickej hmoty (Fang a Moncrieff, 1999). V ročnom cykle všeobecne vyšší obsah CO_2 sa viaže na vegetačné obdobie vplyvom intenzívnejšieho rozkladu organickej hmoty a koreňovej respirácie. V priestorovej variabilite obsah CO_2 stúpa s rastúcou hĺbkou pôdneho horizontu, so zvyšujúcim sa obsahom organickej hmoty a zvyšujúcou sa hustotou rastlinného krytu. Na Silickej planine možno očakávať oveľa vyššie hodnoty obsahu CO_2 v pôde vyvinutej na dne závrtov a úvalov v porovnaní so svahmi morfologických elevácií. Dominantným pôdnym typom je tu rendzina rubifikovaná, sprievodne rendzina modálna alebo rendzina litozemná (Stupák et al., 2001). Meraniami koncentrácie CO_2 v hĺbke 20 cm v pôde na dne Červeného závrtu nad Krásnohorskou jaskyňou v rokoch 1970 – 1971 sa zistil obsah 0,07 – 0,09 obj. % mimo vegetačného obdobia a obsah 1,6 – 4,4 obj. % vo vegetačnom období (Roda et al., 1986a). Teplota pôdy pri týchto meraniach kolísala v rozmedzí –1,5 – 1,6 °C mimo vegetačného obdobia a 7,4 – 15,7 °C vo vegetačnom období. Objemová aktivita radónu v pôde Silickej planiny podľa meraní 15 sondami pri chate Rakyta (asi 3 km jz. od Krásnohorskej jaskyne) dosahuje hodnoty z intervalu 15 – 47,3 Bq . dm^{-3} s priemerom 28,3 Bq . dm^{-3} (Stupák et al., 2001). Obdobné úrovne radónu boli namerané aj v Silici (priemer z 11 sond 30,8 Bq . dm^{-3}) a pri kóte Bukovec (6,3 km jz. od Krásnohorskej jaskyne, priemer z 15 sond 19,5 Bq . dm^{-3}) (Stupák et al., 2001).

Metódy

Geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne vychádza zo známych údajov o geologickej stavbe, mineralogickom zložení hornín a charaktere pôdneho krytu v jej okolí a z doterajších poznatkov o hydrogeologických pomeroch jaskyne a chemickom zložení miestnych atmosférických zrážok. Táto poznatková báza bola doplnená novými kvantitatívnymi meraniami prameňa Buzgó a troch hlavných prítokov do jaskyne (ich lokalizácia je uvedená na obr. 1) a ich vzorkovaním s mesačnou frekvenciu v období od marca do novembra 2015. Laboratórne chemické rozbory týchto vzoriek sa robili v nasledujúcom rozsahu parametrov: Na, K, Ca, Mg, NH_4, Ba, Mn, Fe, Al, Cl, NO_3, NO_2, SO_4, HCO_3, CO_3, SiO_2, Ni, Cu, Pb, Cd, Co, Cr, As, Sb, Se, ^{226}Ra a ^{222}Rn. Na Silickej planine v priestore nad jaskyňou boli na začiatku sledovaného obdobia odobrané vzorka

snehu a vzorka povrchovej vody akumulované v závrte, ktoré boli chemicky analyzované s rovnakým rozsahom stanovených parametrov ako voda z jaskyne, s výnimkou rádiologických ukazovateľov. V období od augusta 2015 sa pomocou automatickej záznamovej techniky meral obsah CO_2 v atmosfére jaskyne. Objemová aktivita radónu v jaskynnej atmosfére bola 3. 8. 2016 zmeraná na miestach merania obsahu CO_2 aj pri pravostrannom prítoku v Abonyiho dóme.

Kvantitatívne merania a odbery vzoriek vody Krásnohorskej jaskyne sa vykonávali na nasledujúcich objektoch: výtok z jaskyne na jej ústí (prameň Buzgó, objekt KC1), pravostranný prítok v Abonyiho dóme (KC4), ľavostranný prítok z Heliktitového dómu do Chodby perál (KC2) a odtok z Marikinho jazierka pod Sifónom potápačov (KC3). Kvantitatívne merania – merania okamžitého prietoku na danom objekte – sa robili pomocou hydrometrickej vrtule A.OTT C2. Miestne podmienky nedovoľujú hydrometrické meranie na objekte KC2, preto sme prietok na ňom vypočítali pomocou zmiešavacej rovnice s príslušnými hodnotami výdatnosti a koncentrácie síranov. Pri odbere vzoriek vody sme merali teplotu vody a jej mernú elektrickú vodivosť *EC* (prístroj WTW LF 340), hodnotu *pH* (WTW pH 330) a obsah rozpusteného kyslíka O_2 (prístroj WTW Oxi 320).

Vzorky vody sme odobrali do polyetylénových fliaš. Vzorky na stanovenie stopových prvkov sa pri odbere filtrovali cez papierové 1 μm filtre a následne v laboratóriu cez membránové 0,45 μm filtre a konzervovali sa koncentrovanou HNO_3 (0,5 ml/100 ml). Všetky vzorky sa analyzovali štandardnými laboratórnymi postupmi v geoanalytickom laboratóriu ŠGÚDŠ v RC Spišská Nová Ves. Pomocou prístroja Agilent 5100 OES-ICP sa stanovila koncentrácia Na, K, Ca, Mg, Ba, Mn, Fe, Al, SiO_2, Ni, Cu, Pb, Cd, Co a Cr. UV-VIS spektrofotometrom Hach Lange DR 6000 sa stanovila koncentrácia NH_4, NO_2 a PO_4. Prístrojom DX-120 IC sa zmerala koncentrácia Cl, F, NO_3 a SO_4 a prístrojom ICP-MS Agilent 7900 obsah As, Sb a Se. Obsah HCO_3^-, CO_3^{2-} a voľného CO_2 sa určil výpočtom z titračne stanovených ukazovateľov $ZNK_{8,3}$ a $KNK_{4,5}$. Titrácia sa robila v laboratóriu najneskôr do 24 hodín od odberu vzorky. Objemová aktivita ^{226}Ra a ^{222}Rn sa stanovovala scintilačnou metódou v Lucasových komorách.

Obsah CO_2 v jaskynnej atmosfére sa meral pomocou snímačov typu GMM222G0N0A3B2A2B s prevodníkom (výrobca VAISALA) inštalovaných s automatickým záznamníkom typu Dataloger AMS 111 II s príslušenstvom (výrobca MicroStep-MIS) v období od 5. 8. 2015 na piatich stanovištiach: na vstupe do jaskyne (objekt č. 1), vo Veľkom kaňone (č. 2, asi 400 m od vstupu do jaskyne), pri Stalagmite rožňavských jaskyniarov (č. 3), pri prítoku z Heliktitového dómu (č. 4) a pri Marikinom jazierku (č. 5). Situácia meracích miest je znázornená na obr. 1. Objemová aktivita radónu v jaskynnej atmosfére bola stanovená scintilačnou metódou v Lucasových komorách z jedného súboru vzoriek odobraných 3. 8. 2016.

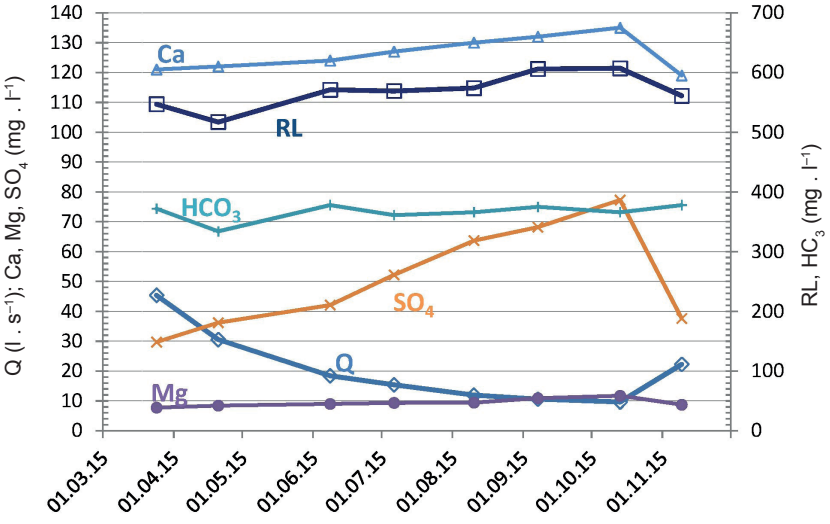
Pri modelovaní tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne sme použili počítačový program PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999) zostavený na širokú škálu geochemických výpočtov – simulácií chemických reakcií a transportu látok v nízkoteplotnom vodnom roztoku. Umožňuje vypočítať indexy nasýtenia vodného roztoku vybranými minerálmi a plynom, identifikovať špécie (formy výskytu chemických prvkov) prítomné vo vodnom roztoku a stanoviť látkovú bilanciu minerálov a plynov reagujúcich v hodnotenom prostredí. Prvé dva druhy výpočtov nazývané aj špeciačné výpočty sa riešili v programovom bloku SOLUTION. Z výsledkov chemických analýz vody sa v ňom na základe modelu iónovej asociácie počíta látkové množstvo špécií a hodnoty indexov nasýtenia (*SI*) vody minerálmi a plynom. Hodnoty *SI* indikujú stav nasýtenia roztoku minerálom: hodnoty *SI* blízke nule indikujú rovnovážny stav, záporné hodnoty nedosýtenie roztoku vo vzťahu k minerálu a kladné hodnoty jeho presýtenie. Postupným modelovaním (*forward modelling*) sme testovali pravdepodobný vývoj chemického zloženia iniciálneho roztoku (zrážkovej vody zo Silickej planiny) pri reakcii s minerálmi krasového masívu pri definovanom parciálnom tlaku CO_2 a teplote prostredia. Výsledky modelovania sú kalibrované na reálne zistené hodnoty koncentrácie chemických zložiek vo vode Krásnohorskej jaskyne.

Výsledky a diskusia

Kvantitatívne údaje sledovaných objektov predstavujúce okamžitý prietok vody v čase odberu vzorky sú uvedené v tab. 3. Ich grafické znázornenie je súčasťou obr. 2, 3 a 5. Základné štatistické parametre chemického zloženia vody týchto objektov sú uvedené v tab. 4, 5, 6 a 7. V tabuľke 11 sú uvedené výsledky chemického rozboru vzoriek snehu a povrchovej vody z odberných miest na Silickej planine. Výsledky merania obsahu CO_2 a teploty v ovzduší Krásnohorskej jaskyne obsahuje tab. 12.

Vzájomnú závislosť kvantitatívnych a vybraných kvalitatívnych parametrov krasovej vody sme posudzovali pomocou vypočítaných hodnôt Spearmanovho korelačného koeficientu (tab. 8, 9, 10). Z výsledkov chemických rozborov vody sme vypočítali indexy ich nasýtenia *SI* kalcitom, dolomitom, sadrovcom a plynným CO_2 a uvádzame ich v grafoch zostavených na základe údajov z objektov KC3 a KC2 na obr. 3 a 5. Závislosť indexu nasýtenia kalcitom od parciálneho tlaku CO_2 zodpovedajúceho chemickému zloženiu odobraných vzoriek krasovej vody $[P(CO_2)_{eq}]$ a pozíciu týchto vzoriek vo vzťahu k zónam obehu s rôznym dokumentovaným obsahom plynného CO_2 (povrch, pôda, jaskynný systém) znázorňuje obr. 6. Vyhodnotenie uvedených nových údajov pri zohľadnení hydrogeolo-

gických pomerov lokality umožnilo zostaviť koncepčný model tvorby chemického zloženia vody v systéme Krásnohorskej jaskyne (obr. 8). Geochemické modelovanie urobené na jeho báze viedlo k zostaveniu modelov hlavných prítokov do jaskyne: výtok z Marikinho jazierka (tab. 13, obr. 9), prítok v Abonyiho dóme (tab. 14) a prítok z Heliktitového dómu (obr. 10, 11 a 12). Tieto modely umožnili simulovať a hodnotiť, do akej miery je chemické zloženie vody prítokov do jaskyne ovplyvňované variabilitou chemického zloženia infiltrujúcej zrážkovej vody



Obr. 2. Časový priebeh výdatnosti (*Q*) a priebeh obsahu rozpustených látok (RL) a vybraných prvkov vo vode prameňa Buzgó (KC1).
Fig. 2. Discharge (*Q*), TDS content (RL) and concentrations of selected elements dissolved in the water of Buzgó spring (KC1).

(tab. 15), zmenami obsahu CO_2 (tab. 16, obr. 13) a zmenami teploty (obr. 14) v prostredí obehu krasovej vody.

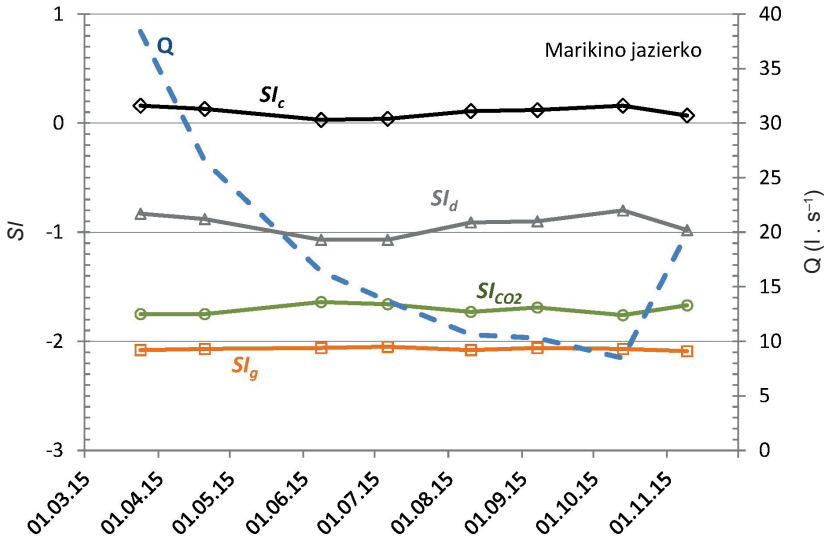
Chemické zloženie vody jaskyne a jeho časové zmeny

Krásnohorskou jaskyňou preteká podzemný tok, ktorý vyteká na povrch v podobe prameňa Buzgó (KC1). Tento podzemný tok vytvárajú tri stále výtery v jaskyni. Začína sa Marikiným jazierkom (KC3) na konci prístupnej časti jaskynného systému, ku ktorému po približne 40 m toku v Chodbe perál zľava pristupuje prítok z Heliktitového dómu, nazývaný aj „ľavostranný prítok pred Veľkou sieňou“ (Haviarová et al., 2012) (KC2). Po ďalších 100 m pribúda v Abonyiho dóme pravostranný prítok krasovým kanálom od Jazerného dómu (KC3).

Z hľadiska množstva podzemnej vody je najvýznamnejší výtok z Marikinho jazierka, ktorý predstavuje 85 – 90 % podiel prietoku prameňa Buzgó. Zostávajúce sledované výtery KC2 a KC4 majú výdatnosť približne o 1 rád nižšiu (tab. 3) a ďalšie drobné presakovania do jaskyne až o 3 rády. Stály a najvýdatnejší z nich je bočný prítok v Chodbe perál pri Sieni obrov, ktorý dosahuje výdatnosť maximálne niekoľko litrov za minútu (Stankovič a Cílek – eds., 2005). Drobné rozptýlené presakovanie má charakter skvapu a viaže sa najmä na stropy komínov a dómov.

V sledovanom období obsah látok rozpustených vo vode prameňa Buzgó kolísal v intervale 517 – 607 mg . l^{-1} a hodnota pH dosahovala 7,45 – 7,98. Pri postupnom poklese výdatnosti zo 45,4 l . s^{-1} v marci na 9,6 l . s^{-1} v októbri hodnota pH plynule stúpala zo 7,45 na 7,98 a obsah rozpustených látok narástol z 547 (cez pokles na 517 mg . l^{-1} v apríli) na 607 mg . l^{-1}. Nárast obsahu rozpustených látok bol pritom spôsobený hlavne nárastom obsahu síranov z 30 na 77,3 mg . l^{-1}. Nárasty obsahu Ca, Mg a HCO_3 boli len mierne (tab. 4, obr. 2).

Výtok z Marikinho jazierka má obdobné makrochemické zloženie ako prítok v Abonyiho dóme (tab. 5). V oboch prípadoch ide o Ca–HCO_3 typ chemického zloženia s nízkym obsahom Mg (priemer 6,5 mg . l^{-1} v prípade KC3

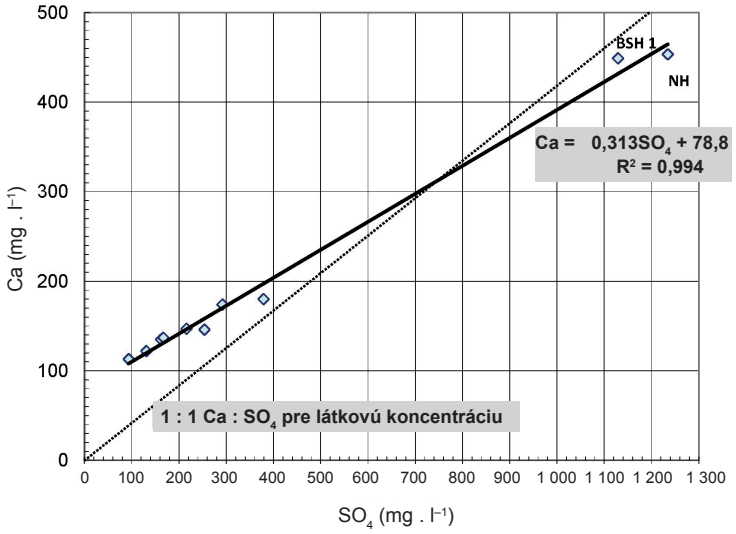


Obr. 3. Stav nasýtenia vody Marikinho jazierka (KC3) kalcitom (SI_c), dolomitom (SI_d), sadrovcom (SI_g) a CO_2 (SI_{CO2}) a jej prietok (*Q*) v pozorovanom období.
Fig. 3. Saturation state of water samples taken from the Marikino jazierko lake (KC3) with respect to calcite (SI_c), dolomite (SI_d), gypsum (SI_g) and gaseous CO_2 (SI_{CO2}), together with discharge (*Q*) in the monitored period.

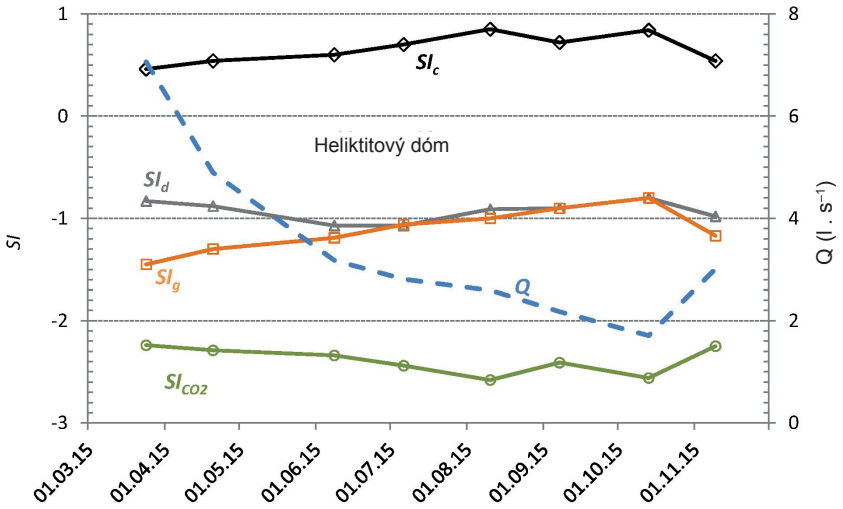
a 2,3 mg . l^{-1} v prípade KC4) aj SO_4 (priemer 20 mg . l^{-1} v prípade KC3 aj KC4). Koncentrácia chemických zložiek v týchto výveroch je v čase stála – priemerné odchýlky hlavných zložiek od aritmetického priemeru nie sú väčšie ako 5 % (resp. miera relatívnych priemerných odchýlok je menšia ako 0,05 – tab. 5 a 7), vyššia je len pri obsahu chloridov. Vo vode Marikinho jazierka vykazuje štatisticky významnú závislosť od výdatnosti výveru len obsah dusičnanov (kladná korelácia) a chloridov (záporná korelácia). Významnú vzájomnú závislosť má koncentrácia HCO_3 – SO_4 a Sr – Mg (tab. 8). Vo vode prítoku v Abonyiho dóme s rastúcou výdatnosťou výveru klesá obsah Mg. Obsah NO_3, podobne ako vo vode Marikinho jazierka, s rastúcou výdatnosťou stúpa (tab. 9). Vo vode prítoku v Abonyiho dóme je zdokumentovaná aj štatisticky významná kladná korelácia medzi Ca a SiO_2 a záporná korelácia dvojíc parametrov Mg – NO_3, K – SO_4 a pH – obsah voľného CO_2. Voda Marikinho jazierka je stabilne v rovnováhe s kalcitom (obr. 3) (priemer SI_c = 0,1), voda prítoku v Abonyiho dóme je vo vzťahu ku kalcitu mierne presýtená (priemer SI_c = 0,25). Miera nasýtenia kalcitom, dolomitom, sadrovcom a plynným CO_2 nevykazovala v sledovanom období významné zmeny vo vode Marikinho jazierka (obr. 3) ani v prítoku v Abonyiho dóme.

Voda prítoku z Heliktitového dómu (KC2) sa od výverov KC3 a KC4 odlišuje hlavne omnoho vyšším obsahom síranov (priemer 212 mg . l^{-1}) a Ca–HCO_3–SO_4 typom chemického zloženia (tab. 7). Obsah horčíka je vyšší len nepatrne (priemer 24 mg . l^{-1}). Obsah voľného CO_2 (v.CO_2) je výrazne nižší (9,9 mg . l^{-1} oproti zhruba 40 mg . l^{-1}). Voda z tohto výveru má v porovnaní s predchádzajúcimi dvomi vývermi v čase značne premenlivejšie chemické zloženie a vo veľkej miere ovplyvňuje premenlivosť chemického zloženia vody prameňa Buzgó. Štatisticky významná závislosť vo vzťahu k výdatnosti prítoku je tu zdokumentovaná v prípade obsahu všetkých významnejších chemických zložiek, s výnimkou obsahu HCO_3 (tab. 10). Okrem obsahu NO_3 a v.CO_2 ide vždy o zápornú koreláciu. Obsah týchto chemických zložiek významne koreluje aj vzájomne (tab. 10).

Počas sledovaného obdobia stúpol obsah síranov vo vode KC2 pri klesajúcej výdatnosti od marca do októbra z 94 mg . l^{-1} na 379 mg . l^{-1}, obsah vápnika zo 113 mg . l^{-1} na 180 mg . l^{-1} a obsah Mg z 21 mg . l^{-1} na 30 mg . l^{-1} pri stabilnom obsahu HCO_3 okolo 330 mg . l^{-1}. Nárast obsahu Ca tesne koreluje s obsahom síranového aniónu (obr. 4) a na ich regresnej priamke ležia aj projekčné body repre-



Obr. 4. Hmotnostná koncentrácia vápnika vo vzťahu k síranovému aniónu v prítoku z Heliktitového dómu (KC2) a v sulfátogénnej podzemnej vode sadrovcového ložiska v Novoveskej Hute (NH) a v Bohúňove (BSH1).
Fig. 4. Weight concentration of calcite versus sulphate anion in water samples taken from the KC2 inflow from the Heliktit chamber and in the groundwater of gypsum deposits of Novoveská Huta (NH) and Bohúňovo (BSH1).



Obr. 5. Stav nasýtenia vody prítoku z Heliktitového dómu kalcitom (SI_c), dolomitom (SI_d), sadrovcom (SI_g) a CO_2 (SI_{CO2}) a jej prietok (Q) v pozorovanom období.
Fig. 5. Saturation state of water samples taken from the KC2 inflow from the Heliktit chamber with respect to calcite (SI_c), dolomite (SI_d), gypsum (SI_g) and gaseous CO_2 (SI_{CO2}), together with the discharge (Q) in the monitored period.

zentujúce sulfátogénnu podzemnú vodu sadrovcových ložísk – čerpanú banskú vodu z Bane Mária v Novoveskej Hute (Bajtoš et al., 2011) a vrtu BSH-1 na ložisku Bohúňovo (Bajtoš et al., 1996). Táto závislosť naznačuje, že voda prítoku z Heliktitového dómu je zmesou karbonátogénnej a sulfátogénnej vody. Na základe vzdialenosti týchto projekčných bodov od bodu reprezentujúceho sulfátogénnu vodu ložiska v Novoveskej Hute na grafe možno odhadnúť, že podiel karbonátogénnej a sulfátogénnej vody tu kolíše medzi 0,94 : 0,06 pri vysokej výdatnosti a 0,76 : 0,24 pri nízkej výdatnosti. Predpoklad o pôvode SO_4 z rozpúšťania sadrovca podporuje aj zvýšený obsah stroncia (celestín môže tvoriť mikrokryštalické inklúzie v sadrovci; Goldscheider a Drew, 2007), ktorý tesne koreluje s obsahom síranov.

Voda prítoku z Heliktitového dómu vykazuje nárast nasýtenia kalcitom s poklesom prietoku – hodnota SI_C rástla v pozorovanom období z 0,45 v marci na 0,85 v auguste. Tento nárast je spôsobený rastom koncentrácie sulfátogénnej zložky v roztoku, dokumentovaný aj nárastom hodnoty indexu nasýtenia sadrovcom SI_g (obr. 5). Vo vzťahu k dolomitu je voda jaskyne nedosýtená, pričom hodnota SI_d sa pohybuje okolo –1. Úroveň nasýtenia plynným CO_2 s poklesom výdatnosti klesá z hodnoty –2,24 (24. 3. 2015) na –2,56 (13. 10. 2015).

Vo všetkých vzorkách vody z Krásnohorskej jaskyne sa zistil nízky obsah foriem rozpusteného dusíka a fosforu. Obsah NH_4 a NO_2 sa v prevahe prípadov pohybuje pod medzou stanovenia laboratórnej metódy (0,05 mg . l^{-1} pri NH_4 a 0,01 mg . l^{-1} pri NO_2), prípadne ju tesne prekračuje. Obsah dusičnanov nepresahuje 10 mg . l^{-1} a má nízku variabilitu (tab. 5, 6, 7). Obsah fosforečnanov neprekračoval medzu stanovenia 0,03 mg . l^{-1}. Železo je prítomné zväčša v koncentrácii nižšej ako medza stanovenia 7 µg . l^{-1} a maximálna zistená hodnota dosiahla 15 µg . l^{-1}. Obsah mangánu len zriedka presiahol medzu stanovenia 2 µ . l^{-1} (maximum 5 µg . l^{-1}). Zo sledovaných kovov (Al, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Ag, Se) presiahol medzu stanovenia len obsah zinku, a to vo vzorkách z prvých dvoch odberov z objektu KC2 (3 a 15 µg . l^{-1}), v prvom odbere z objektu KC3 (5 µg . l^{-1}) a prvých dvoch odberov z objektu KC4 (4 a 8 µg . l^{-1}). Priemerná hodnota obsahu Zn v snehu na lokalite Plešivec za sledované roky 1976 – 2010 je 24 µg . l^{-1} s maximom 150 µg . l^{-1}. V našej vzorke snehu (tab. 11) bol obsah Zn = 2 µg . l^{-1} a v povrchovej vode závrtu na Silickej planine nad Krásnohorskou jaskyňou 8 µg . l^{-1}.

Priemerný obsah celkového organického uhlíka (TOC) je zo sledovaných objektov najvyšší na výtoku z Marikinho jazierka, kde dosiahol hodnotu 0,9 mg . l^{-1}. Je teda relatívne nízky a v čase stabilný, s nízkou mierou relatívnych priemerných odchýlok (tab. 5, 6, 7). Relatívne nízka a v čase stabilná je aj objemová aktivita radónu – najvyššia je v prítoku v Abonyiho dóme s priemernou hodnotou 1,3 Bq . l^{-1} a mierou relatívnych priemerných odchýlok 0,29 (resp. 29 %).

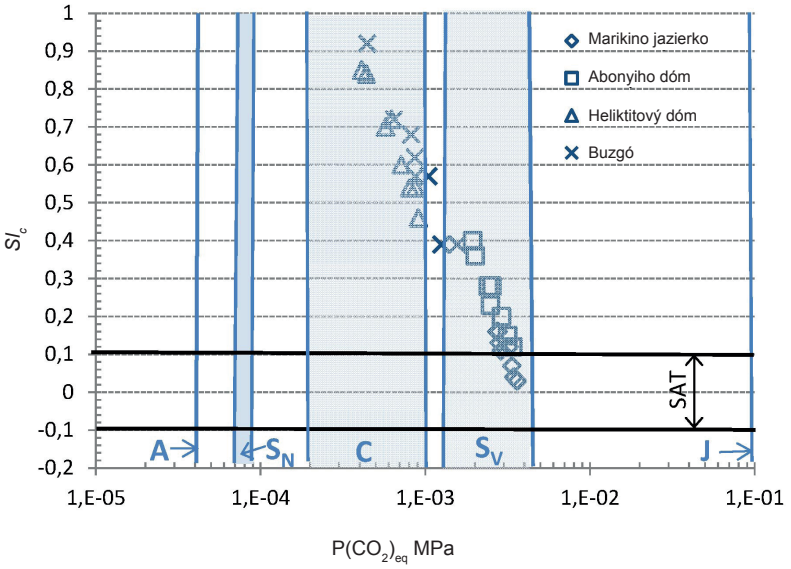
Obsah CO_2 a objemová aktivita ^{222}Rn v ovzduší jaskyne vo vzťahu ku krasovým vodám

V rámci projektu *KRASCAVE* sa od augusta 2015 monitoruje obsah CO_2 v atmosfére Krásnohorskej jaskyne. Doterajšie merania automatickými snímačmi lokalizovanými pri Marikinom jazierku a pri prítoku v Abonyiho dóme ukazujú, že obsah CO_2 kolíše v rozmedzí 0,2 – 1 % (tab. 12). Pri Marikinom jazierku počas augusta a septembra 2015 bol v intervale 0,2 – 0,4 %, v októbri a novembri z tejto úrovne občas stúpal do 0,6 %. Pri prítoku z Heliktitového dómu má v tomto období kolísanie obsahu CO_2 obdobný charakter s tým, že v októbri a novembri sa dosahujú maximá do 1 %. Meranie objemovej aktivity radónu 3. 8. 2016 na 6 miestach jaskyne ukázalo hodnoty z intervalu 3,1 – 5,0 Bq . l^{-1}. Najvyššia z nich (5,0 Bq . l^{-1}) sa zistila na Marikinom jazierku, druhá najvyššia (4,2 Bq . l^{-1}) pri prítoku z Heliktitového dómu. Zostávajúce hodnoty sú menšie ako 3,6 Bq . l^{-1}.

Hodnoty parciálneho tlaku CO_2 [$P(CO_2)_{eq}$] zodpovedajúce chemickému zloženiu odobraných vzoriek hlavných prítokov do Krásnohorskej jaskyne sú pomerne vysoké na výtoku z Marikinho jazierka (2,72 – 3,61 . 10^{-3} MPa s priemerom 3,10 . 10^{-3} MPa) a v prítoku v Abonyiho dóme (1,94 – 3,40 . 10^{-3} MPa s priemerom 2,60 . 10^{-3} MPa), pričom zodpovedajú zdokumentovaným podmienkam pôdnej atmosféry vo vegetačnom období (obr. 6). Výrazne nižšie sú v prítoku z Heliktitového dómu (4,11 – 9,07 . 10^{-4} MPa s priemerom 6,68 . 10^{-4} MPa), kde už zodpovedajú podmienkam ovzdušia Krásnohorskej jaskyne (obr. 6). Voda prameňa Buzgó hodnotami $P(CO_2)_{eq}$ v obdobiach s nízkym prietokom zodpovedá jaskynnej atmosfére, pri najvyšších zdokumentovaných hodnotách prietoku sa blíži k úrovni zistenej v pôdnej atmosfére vo vegetačnom období. Porovnanie s rovnovážnou koncentráciou vápnika a hodnotou pH vypočítanou (Hunkeler a Mudry in Goldscheider a Drew, 2007) pre podmienky otvoreného a uzavretého systému (obr. 7) ukazuje, že voda výtoku z Marikinho jazierka a prítoku v Abonyiho dóme sa formovala skôr v otvorenom systéme so stabilnou úrovňou $P(CO_2)$.

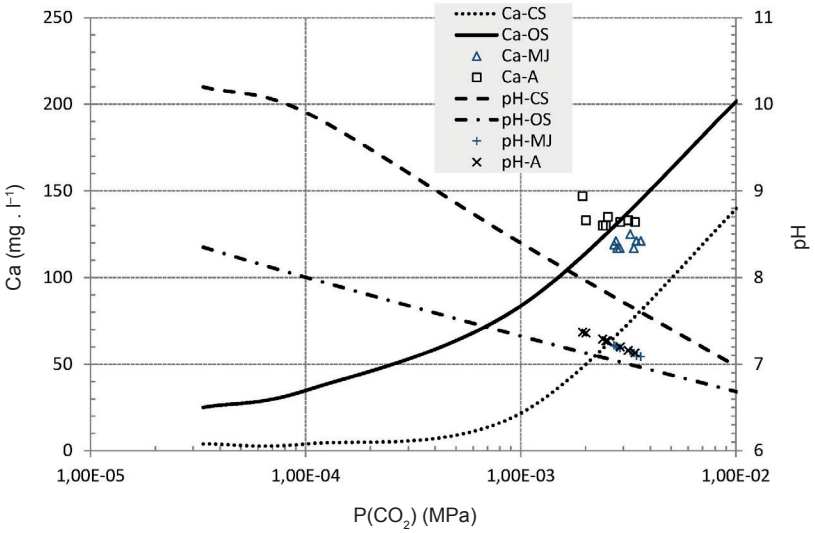
Koncepčný model tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne

Pri tvorbe koncepčného modelu tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne vychádzame z doterajších poznatkov o hydrogeológii a chemickom zložení vody Krásnohorskej jaskyne (Stankovič a Cílek – eds., 2005; Haviarová et al., 2012; Malík et al., 2014) a našich meraní (tab. 4 – 7). Pri zohľadňovaní faktorov ovplyvňujúcich chemické zloženie vody od infiltrácie po vtok do jaskynného systému uvažujeme podmienky infiltrácie atmosférických vôd (typ rastlinného krytu a charakter pôdneho horizontu, využívanie územia) a podmienky



Obr. 6. Stav nasýtenia vody Krásnohorskej jaskyne kalcitom vo vzťahu k $P(CO_2)_{eq}$. V grafe je vyznačená zóna nasýtenia vody kalcitom (SAT), parciálny tlak CO_2 zodpovedajúci atmosfére (A), ovzdušiu Krásnohorskej jaskyne (C), pôdnej atmosfére vo vegetačnom období (SV) a mimo neho (SN) a prítomnosti hlbinného CO_2 (J).

Fig. 6. Saturation state of waters in the Krásnohorská jaskyňa cave with respect to calcite (SI_C) versus $P(CO_2)_{eq}$. Explanations: $P(CO_2)_{eq}$ – CO_2 partial pressure with which the dissolved CO_2 would be at atmospheric equilibrium, SAT – zone of water saturation with respect to calcite, A – $P(CO_2)$ in the Earth atmosphere, C – $P(CO_2)$ in the Krásnohorská jaskyňa cave, S_N – $P(CO_2)$ in the soil atmosphere during the non-vegetation season, S_V – $P(CO_2)$ in soil atmosphere during the vegetation season, J – $P(CO_2)$ of juvenile CO_2.



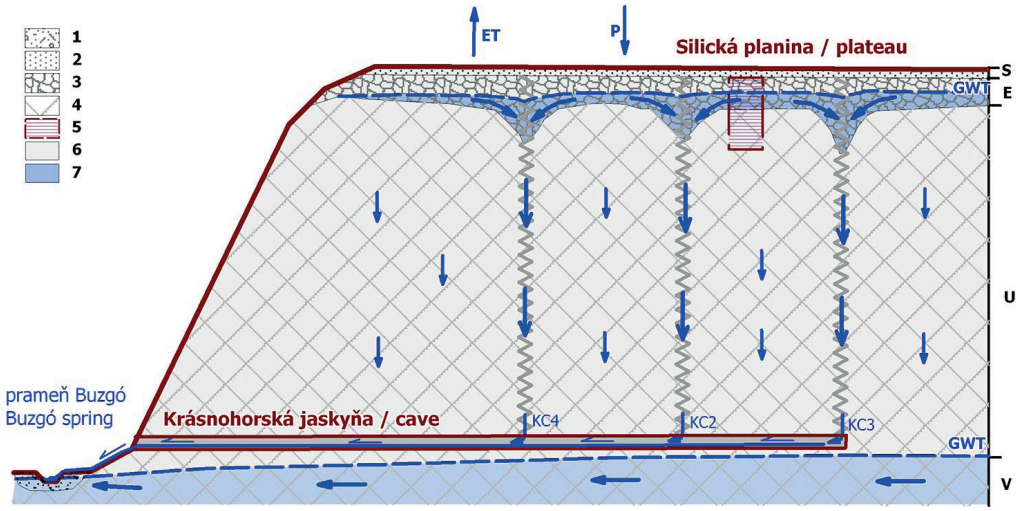
Obr. 7. Rovnovážna koncentrácia vápnika a pH vo vzťahu k $P(CO_2)$ pri rozpúšťaní kalcitu v otvorenom (OS) a uzavretom (CS) systéme (upravené podľa Hunkelera a Mudryho in Goldscheider a Drew, 2007) s vyznačením vzoriek výtoku z Marikinho jazierka (MJ) a prítoku v Abonyiho dóme (A).

Fig. 7. Equilibrium concentration of calcium and pH versus $P(CO_2)$ for calcite dissolution in open (OS) and closed (CS) system (modified after Hunkeler and Mudry in Goldscheider and Drew, 2007) together with water samples from the KC3 outlet of the Marikino jazierko lake (MJ) and KC4 inflow in the Abonyi chamber (A).

prúdenia vody v podzemí (akumulácia a distribúcia vody v epikrase, koncentrovaný a rozptýlený zostup vody zónou aerácie a prúdenie v nasýtenej zóne) a mineralogické zloženie odvodňovaného horninového prostredia.

Hydrogeologické pomery územia naznačujú, že infiltračnou oblasťou prítokov do jaskyne je časť Silickej planiny, ktorá prináleží do hydrogeologickej štruktúry Horného vrchu (v zmysle Hanzela in Mello et al., 1997). Načrtneme jej približné ohraničenie podľa súčasných poznatkov. Severnú hranicu tvorí severný okraj Silickej planiny. Západná hranica v smere S – J je asi 1,6 km z. od kóty Horný vrch (577). Južná hranica vedie južným okrajom planiny od lokality Rakaťa ku kóte Studňa (562), odtiaľ smerom k Holmanovmu vrchu (564 m n. m.) tvorí východnú hranicu. Túto infiltračnú oblasť buduje v prevahe vápenec (steinalmské a wettersteinské súvrstvie), menej dolomit (gutensteinské súvrstvie) a len na sz. okraji aj bridlice spodného triasu (sinské súvrstvie). Možno teda konštatovať, že podzemný tok jaskyne je autochtónny tok. Vzhľadom na to, že ide o oblasť Národného parku Slovenský kras s absenciou sídiel, prítomnosť látok antropogénneho pôvodu je tu veľmi obmedzená – neboli tu identifikované bodové zdroje znečistenia. Sezónny lokálny prínos N a P môže byť lokálne spôsobený pasením hovädzieho dobytka. Významný je prínos N a S, ale aj niektorých kovov atmosférickými zrážkami (tab. 1, 2, 11).

Hĺbku obehu podzemnej vody indikuje jej teplota. Teplota vody hlavných prítokov do jaskyne je stála: počas našich odberov vzoriek sa pohybovala na výtoku z Marikinho jazierka od 9,3 do 9,7 °C (priemer 9,4 °C), na prítoku z Heliktitového dómu od 9,1 do 9,4 °C (priemer 9,3 °C) a v prítoku v Abonyiho dóme od 9,1 do 9,5 °C (priemer 9,3 °C). Dlhodobú priemernú teplotu vzduchu na Silickej planine v oblasti nad jaskyňou možno odvo-



Obr. 8. Koncepčný model obehu vody v systéme Krásnohorskej jaskyne. 1 – fluviálne sedimenty, 2 – pôda, 3 – epikras, 4 – krasový masív triasových karbonátov, 5 – priemet bloku sinských vrstiev, 6 – nenasýtená zóna, 7 – nasýtená zóna. Zóny obehu vody: S – presakovanie pôdnym horizontom, E – akumulácia vody a usmerňovanie prúdenia v epikrase, U – rýchly tok vody krasovými kanálmi a difúzne prúdenie puklinami v nenasýtenej zóne krasového masívu, V – prúdenie vody nasýtenou zónou k drenážnej báze, GWT – hladina podzemnej vody, ET – evapotranspirácia, P – atmosférické zrážky.

Fig. 8. Conceptual model of water circulation in the Krásnohorská jaskyňa cave system. 1 – fluvial sediments, 2 – soil, 3 – epikarst, 4 – karstified rock mass of Triassic carbonates, 5 – block of Szin Formation located apart of the model cross section, 6 – unsaturated (vadose) zone, 7 – saturated (phreatic) zone. Water circulation zones: S – seepage through the soil, E – storage and distribution of flow in the epikarst, U – rapid flow in karst conduits and diffuse flow in fissures across the unsaturated zone, V – flow in the saturated zone to the drainage base level, GWT – groundwater table, ET – evapotranspiration, P – atmospheric precipitation.

diť z dlhodobých meraní na stanici v obci Silica, ktorá sa nachádza v nadmorskej výške 520 m. Za roky 2006 – 2015 predstavuje priemerná hodnota priemernej dennej teploty nameranej na tejto stanici 8,9 °C (SHMÚ). Gradient poklesu teploty vzduchu s rastúcou nadmorskou výškou určený z údajov z 11 klimatických staníc v okolí študovaného územia (podľa údajov SHMÚ, 1991) dosahuje 1 °C/100 m. Na planine nad Krásnohorskou jaskyňou v nadmorskej výške 550 – 600 m je preto odhadovaný interval priemernej teploty vzduchu 8,1 – 8,6 °C. Teplota prítokov do jaskyne je teda o 0,7 – 1,2 °C vyššia ako dlhodobá priemerná teplota vzduchu na Silickej planine. Za predpokladu, že geotermický gradient 30 – 40 °C/km uvádzaný z tejto oblasti (Franko et al., 1995) možno aplikovať na krasový masív Silickej planiny nad úrovňou miestnej erozívnej bázy, svedčí tento teplotný rozdiel o hĺbke obehu vody 18 – 40 m pod povrchom. Uvedené prítoky do jaskyne v tomto prípade neodvodňujú zvodnence nasýtenej zóny, ktorých voda by podľa uvedených údajov mala mať teplotu minimálne 15 °C, ale nenasýtenú zónu nad úrovňou jaskyne.

Známe hydrogeologické a geochemické údaje naznačujú, že tvorba chemického zloženia krasovej vody v systéme Krásnohorskej jaskyne pozostáva z týchto hlavných procesov, charakteristických pre rôzne zóny cirkulácie (obr. 8):

- *pôdny horizont* – obohacovanie zrážkovej vody o CO_2 a ^{222}Rn z pôdnej atmosféry (prevláda otvorený systém), zmeny foriem výskytu dusíka prinášaných zrážkami podľa oxidačno-redukčných podmienok a času zdržania, sorpcia kovov na ílových mineráloch, rozpúšťanie ílových minerálov, biodegradácia organického uhlíka a jeho sorpcia na ílové minerály, zvýšenie koncentrácie konzervatívnych látok (Cl, SO_4) vplyvom evaporácie;
- *epikras* – rozpúšťanie kalcitu do nasýtenia roztoku týmto minerálom ako zdroj Ca a HCO_3, menej rozpúšťanie dolomitu do rôzneho stupňa nasýtenia ako zdroj Ca, Mg a HCO_3, lokálne pozdĺž kontaktu karbonátového krasu so sinským súvrstvím (prítok z Heliktitového dómu) rozpúšťanie sadrovca (sprevádzané rozpúšťaním celestínu) ako zdroj síranov a menej významné rozpúšťanie ílových a silikátových minerálov (sľudy) a oxidácia pyritu, pokles obsahu ^{222}Rn rádioaktívnym rozpadom;
- *nenasýtená zóna* – v zónach koncentrovaného zostupu vody (krasové kanály, otvorené pukliny) postupné znižovanie obsahu voľného CO_2 v roztoku podľa obsahu CO_2 v podzemnej atmosfére a tvorba sintra, v zónach rozptýleného zostupu (pukliny) pokles obsahu O_2 v roztoku oxidáciou NH_4 a NO_2, v oboch zónach pokles obsahu ^{222}Rn rádioaktívnym rozpadom;
- *nasýtená zóna* – počas prúdenia k drenážnej báze územia ďalší pokles obsahu rozpusteného O_2 a vzostup teploty vody s vplyvom na rovnováhu vo vzťahu k minerálom prítomným v horninovom prostredí.

Postupné modelovanie tvorby chemického zloženia prítokov do Krásnohorskej jaskyne

Pri postupnom modelovaní tvorby chemického zloženia hlavných prítokov podzemnej vody vystupujúcich v Krásnohorskej jaskyni sme simulovali zmenu chemického zloženia zrážkovej vody vstupujúcej infiltráciou do horninového prostredia, nastávajúcu vplyvom reakcie s prítomnými ľahko rozpustnými minerálmi pri meniacej sa koncentrácii plynného CO_2 v prostredí. Simulačné výpočty sme robili pomocou programu PHREEQC s databázou phreeqc.dat. Na definovanie chemického zloženia zrážkovej vody sme využili výsledok vlastného laboratórneho rozboru snehu zo Silickej planiny nad jaskyňou (tab. 11). Pri simulácii sme v rôznych výpočtových variantoch definovaných určitým látkovým množstvom alebo aj vzájomným pomerom reagujúcich minerálov menili hodnotu parciálneho tlaku CO_2 [$P(CO_2)$] v prostredí tak, aby sme dosiahli čo najlepšiu zhodu s nameranými hodnotami koncentrácie hlavných zložiek makrochemického zloženia vody (Ca, Mg, HCO_3, SO_4) testovaných výverov. Pri simulácii sme zohľadňovali pokles obsahu voľného CO_2 vo vode pri výstupe podzemnej vody do otvorených priestorov jaskyne, spôsobený poklesom $P(CO_2)$ v prostredí výskytu vodného roztoku. Vzhľadom na málo významný vplyv na makrochemické zloženie jaskynnej vody sme pri modelovaní nezohľadňovali rozpúšťanie ílových minerálov ani transport chloridov a rozpustených foriem dusíka. Zmenu koncentrácie síranového aniónu sme simulovali výhradne dominantným rozpúšťaním sadrovca, hoci malý podiel SO_4 pochádza z rozpúšťania celestínu ($SrSO_4$) a pravdepodobne aj z oxidácie pyritu.

Pri simulácii chemického zloženia vody Marikinho jazierka sme v prvom kroku brali do úvahy zmenu zloženia zrážkovej vody (sneh; tab. 11) pri rozpúšťaní kalcitu do dosiahnutia rovnováhy, rozpúšťaní maximálne 0,268 mmol dolomitu a 0,21 mmol sadrovca pri rôznych úrovniach $P(CO_2)$ v horninovom prostredí pri teplote 7 °C. Maximálne hodnoty rozpusteného dolomitu a sadrovca sme odvodili z koncentrácie Mg, resp. SO_4, dokumentovanej laboratórnymi analýzami vzoriek vody Marikinho jazierka. V druhom kroku sme brali do úvahy pokles voľného CO_2 v roztoku vplyvom jeho uvoľňovania do jaskynnej atmosféry ekvilibráciou zloženia roztoku na stupeň nasýtenia plynným CO_2 dokumentovaný našim vzorkovaním. Pri simulácii sme teda postupne menili hodnotu $P(CO_2)$ v horninovom prostredí (prostredníctvom zadávanej hodnoty indexu nasýtenia plynným CO_2), aby sme dosiahli čo najlepšiu zhodu programom vypočítanej a vzorkovaním zdokumentovanej priemernej koncentrácie Ca, Mg, HCO_3 a SO_4 a hodnoty pH. Na základe týchto simulácií predpokladáme, že chemické zloženie vody Marikinho jazierka sa tvorí rozpúšťaním kalcitu a malého množstva dolomitu infiltrovanou zrážkovou vodu v podmienkach $P(CO_2) = 4{,}46 \cdot 10^{-3}$ MPa, zodpovedajúcich báze pôdneho horizontu a epikrasu. Tento proces možno opísať nasledujúcou schémou (pomer reagujúcich minerálov a plynu zodpovedá molárnej koncentrácii):

zrážková voda + 2,609 kalcit + 0,268 dolomit + 0,21 sadrovec + 4,548 CO_2 → voda Marikinho jazierka.

Po prechode vody z nasýtenej zóny pôdy, resp. epikrasu do otvorených puklín jaskynného systému s nižším obsahom plynného CO_2 sa z roztoku uvoľní 0,31 mmol CO_2 na 1 liter roztoku.

Vybrané výsledky simulácie sú uvedené v tab. 13 a na obr. 9. Ukazujú, že obsah voľného CO_2 pri presakovaní zrážkovej vody do pôdy, resp. epikrasu stúpa z 8,9 mg . l^{-1} na 65,9 mg . l^{-1}. Tento proces je sprevádzaný zmenou reakcie vody z mierne kyslej na neutrálnu a rapídnym nárastom hlavne koncentrácie hydrogenuhličitanového aniónu a vápnika (fáza A na obr. 9). Tieto zmeny zloženia roztoku sú dôsledkom rozpustenia 261 mg kalcitu, 27 mg dolomitu, 36 mg sadrovca a 200 mg plynného CO_2 na 1 l roztoku. Po prechode roztoku z epikrasu do otvorených puklín, resp. kanálov nenasýtenej zóny (fáza B na obr. 9) nastáva pokles obsahu voľného CO_2 na 52,3 mg . l^{-1} a mierna zmena reakcie vody, pričom koncentrácia hlavných iónov sa významne nemení. V tejto fáze sa uvoľní 14 mg plynného CO_2 z 1 l roztoku do ovzdušia. Uvedené výsledky svedčia o tom, že v tomto systéme nedochádza k zrážaniu významného množstva kalcitu (modelový index nasýtenia kalcitom SI = 0,10 je zhodný s priemerom hodnôt zo vzoriek). Uvedená modelová situácia zodpovedá priemernému zloženiu vody Marikinho jazierka v sledovanom období.

Pri simulácii chemického zloženia vody výveru v Abonyiho dóme sme postupovali obdobným spôsobom ako v predchádzajúcom prípade. V prvom kroku sme brali do úvahy zmenu zloženia zrážkovej vody (sneh; tab. 11) pri rozpúšťaní kalcitu do dosiahnutia rovnováhy, rozpúšťaní maximálne 0,095 8 mmol dolomitu a 0,21 mmol sadrovca pri rôznych úrovniach $P(CO_2)$ v horninovom prostredí a teplote 7 °C. Najlepšia zhoda vypočítaných a nameraných hodnôt priemernej koncentrácie Ca, Mg, HCO_3 a SO_4 (tab. 14) bola dosiahnutá pri hodnote $P(CO_2)$ v prostredí $5{,}00 \cdot 10^{-3}$ MPa. Proces tvorby chemického zloženia vody prítoku v Abonyiho dóme opisuje nasledujúca schéma:

zrážková voda + 3,025 kalcit + 0,096 dolomit + 0,21 sadrovec + 4,803 CO_2 → voda výveru v Abonyiho dóme.

Po prechode vody z nasýtenej zóny pôdy, resp. epikrasu do otvorených puklín jaskynného systému s nižším obsahom plynného CO_2 sa z roztoku uvoľní 0,742 mmol CO_2 na 1 liter roztoku. Z porovnania tejto schémy so schémou tvorby zloženia vody Marikinho jazierka vyplýva menší vplyv dolomitu a o niečo významnejšie uvoľňovanie CO_2 v prípade vody prítoku v Abonyiho dóme. Výsledky simulácie ďalej ukazujú, že obsah voľného CO_2 pri presakovaní

zrážkovej vody do pôdy, resp. epikrasu stúpa z 8,9 mg . l^{-1} na 73,9 mg . l^{-1}. Tento proces je sprevádzaný zmenou reakcie vody z mierne kyslej na neutrálnu a rapídnym nárastom hlavne koncentrácie hydrogenuhličitanového aniónu a vápnika. Tieto zmeny zloženia roztoku sú dôsledkom rozpustenia 303 mg kalcitu, 10 mg dolomitu, 36 mg sadrovca a 211 mg plynného CO_2 na 1 l roztoku. Pri prechode roztoku z epikrasu do otvorených puklín, resp. kanálov nastáva pokles obsahu voľného CO_2 na 41,6 mg . l^{-1} a mierny posun reakcie vody do slabo zásaditej oblasti, pričom koncentrácia hlavných iónov sa významne nemení. V tejto fáze sa uvoľní 34 mg plynného CO_2 z 1 l roztoku do ovzdušia.

Pri modelovaní zloženia vody prítoku z Heliktitového dómu sme vychádzali z predpokladu, že je výsledkom miešania dvoch geneticky rozdielnych roztokov – karbonátogénneho (jeho chemické zloženie sa dominantne tvorí rozpúšťaním karbonátových minerálov kalcitu a dolomitu) a sulfátogénneho (dominuje rozpúšťanie sadrovca). Pri kalibrácii modelu sme postupne menili vstupné hodnoty $P(CO_2)$ pre prostredie výskytu oboch uvažovaných roztokov tak, aby vypočítané hodnoty koncentrácie Ca, Mg, HCO_3 a SO_4 čo najlepšie zodpovedali reálnym. Výsledkom tohto snaženia je model, ktorý zohľadňuje: 1. tvorbu karbonátogénneho roztoku zo zrážkovej vody so zložením uvedeným v tab. 11 ekvilibráciou na $P(CO_2) = 2{,}71 . 10^{-3}$ MPa v prostredí dosiahnutím rovnovážneho stavu vo vzťahu ku kalcitu a rozpúšťaním maximálne 0,75 mmol dolomitu na liter roztoku; 2. tvorbu sulfátogénneho roztoku zo zrážkovej vody so zložením uvedeným v tab. 11 ekvilibráciou na $P(CO_2) = 6{,}75 . 10^{-3}$ MPa v prostredí dosiahnutím rovnovážneho stavu vo vzťahu k sadrovcu a kalcitu a rozpúšťaním maximálne 3 mmol dolomitu na liter roztoku; 3. miešanie týchto dvoch roztokov v pomere 0,95 : 0,05 až 0,75 : 0,25; 4. dosiahnutie rovnováhy vzniknutého roztoku s kalcitom; 5. ekvilibráciu roztoku na $P(CO_2) = 6{,}8 . 10^{-4}$ MPa podľa úrovne zdokumentovanej vo vzorkách prítoku z Heliktitového dómu. Grafy na obr. 10, 11 a 12 dokumentujú dobrú zhodu s modelom predpokladanej a reálnej koncentrácie hlavných prvkov chemického zloženia vody prítoku KC2. Hydrochemický režim tohto prítoku je teda možné interpretovať ako miešanie dvoch geneticky rozdielnych roztokov s nasledujúcimi schémami formovania:

zrážková voda + 1,353 kalcit + 0,75 dolomit + 3,55 CO_2 → karbonátogénny roztok

zrážková voda + 3,3 kalcit + 3,00 dolomit + 15,44 sadrovec + 4,759 CO_2 → sulfátogénny roztok.

Po zmiešaní karbonátogénneho a sulfátogénneho roztoku v pomeroch 0,95 : 0,05 až 0,75 : 0,25 precipituje 0,041 – 0,112 mmol kalcitu a po prechode do otvorených puklín jaskynného systému s nižším obsahom plynného CO_2 sa z roztoku uvoľní 0,825 – 1,175 mmol CO_2 na 1 l roztoku.

Modelovanie vplyvu zrážkovej vody, obsahu atmosférického CO_2 a teploty na chemické zloženie vody Krásnohorskej jaskyne

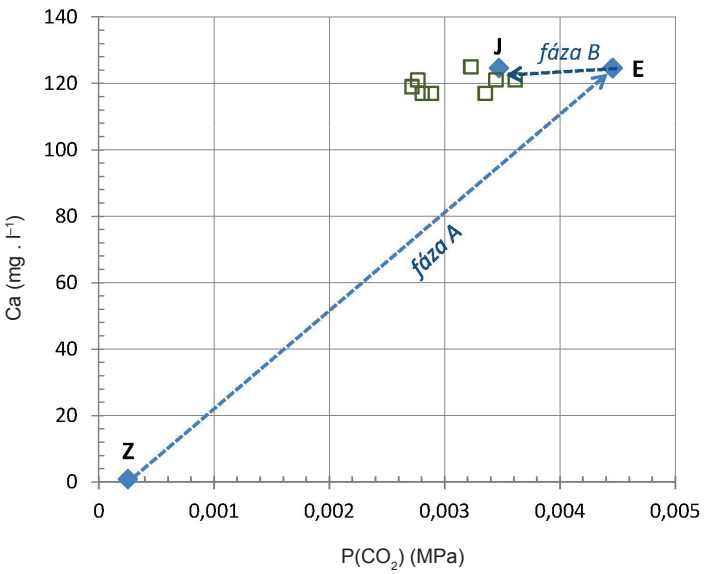
Zostavené modely tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne sme využili na testovanie významnosti vplyvu troch najvýznamnejších vstupných podmienok – chemického zloženia iniciálneho roztoku (zrážkovej vody), obsahu CO_2 v prostredí a teploty prostredia. V prípade kvantitatívne najvýznamnejšieho prítoku do jaskyne – výtoku z Marikinho jazierka – sme určili očakávané hodnoty obsahu Ca, Mg, HCO_3 a SO_4 a hodnoty pH pri rôznych vstupných podmienkach.

Pri testovaní vplyvu zloženia iniciálneho roztoku sme z výsledkov dlhodobého pozorovania chemického zloženia snehu na lokalite Plešivec (tab. 1) vybrali vzorky reprezentujúce dokumentovanú variabilitu ich hodnôt pH. Výsledky simulácie ukázali, že z rôznych iniciálnych roztokov s rozsahom hodnôt pH = 4,00 – 8,66 a obsahu Ca = 4 – 15 mg . l^{-1}, Mg 0,2 – 1,6 mg . l^{-1}, HCO_3 = 0,1 – 38 mg . l^{-1} a SO_4 = 2 – 13 mg . l^{-1} vzniká pri stabilnom $P(CO_2)$ a stálej teplote krasová voda s prakticky zhodným zložením (tab. 15).

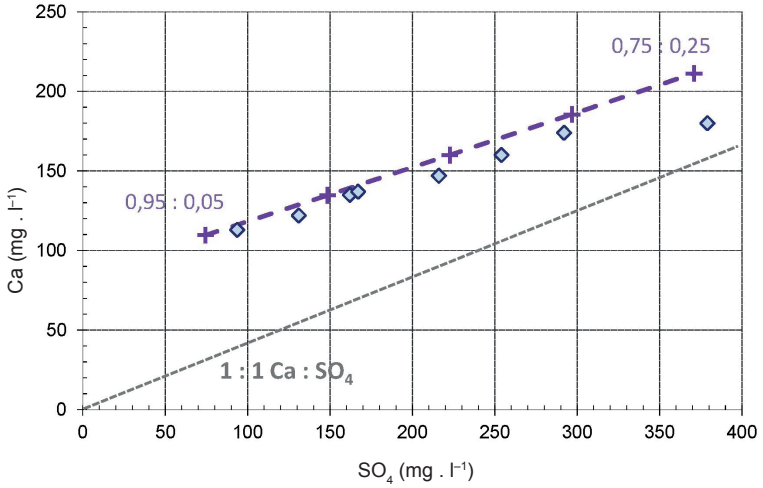
Naopak, pri meniacich sa podmienkach $P(CO_2)$ sa chemické zloženie krasovej vody rapídne mení aj v prípade nemenného iniciálneho roztoku a stabilnej teploty (tab. 16, obr. 13). Pri úrovni $P(CO_2) \sim 8 . 10^{-5}$ MPa zdokumentovanej Rodom (1986a) v pôdnom horizonte na Silickej planine mimo vegetačného obdobia sa pri teplote 7 °C tvorí roztok s modelovým obsahom Ca menej ako 31 mg . l^{-1} a HCO_3 menej ako 100 mg . l^{-1}. Pri intervale $P(CO_2) = 1{,}6 – 4{,}4 . 10^{-3}$ MPa však už modelová hodnota koncentrácie Ca dosahuje približne rozsah 80 – 122 mg . l^{-1} a HCO_3 250 – 380 mg . l^{-1}.

Meniaca sa teplota prostredia pri stálom $P(CO_2)$ a stabilnom iniciálnom roztoku významne ovplyvňuje chemické zloženie roztoku pri veľkých teplotných rozdieloch, keď koncentrácia Ca i HCO_3 s rastúcou teplotou klesá (obr. 14). V zóne horninového masívu mimo vplyvu teplotných zmien atmosféry je teplota hodnoteného systému stabilne v rozmedzí približne 5 – 10 °C. Pri uvedenom teplotnom intervale pri stabilnom $P(CO_2) = 4{,}46 . 10^{-3}$ MPa obsah Ca v modelovom roztoku klesá zo 125 na 122,5 mg . l^{-1} a HCO_3 z 384 na 376 mg . l^{-1}.

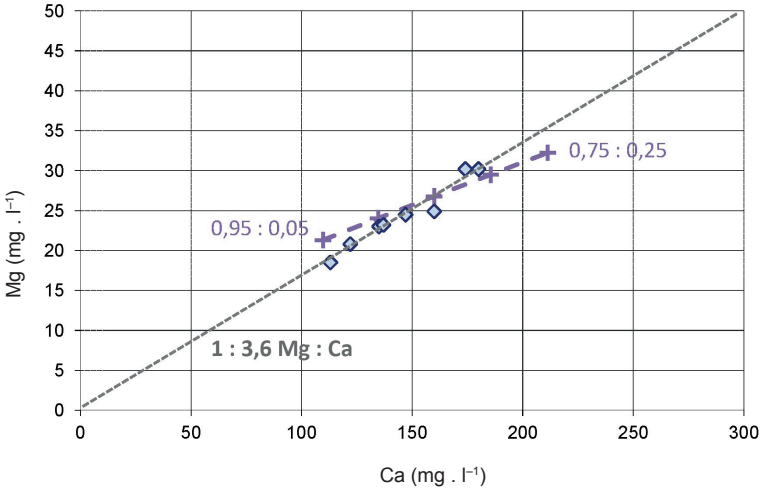
Uvedené simulácie dokumentujú dominantný vplyv obsahu CO_2 v prostredí na chemické zloženie krasovej vody. Keďže odobrané vzorky dokumentujú výrazne stabilný a relatívne vysoký iniciálny obsah CO_2 zodpovedajúci podmienkam pôdnej atmosféry vo vegetačnom období, možno predpokladať, že v spodnej časti pôdneho profilu aj v epikrase je stabilne vysoký obsah CO_2 zodpovedajúci $P(CO_2) \sim 5 . 10^{-3}$ MPa.



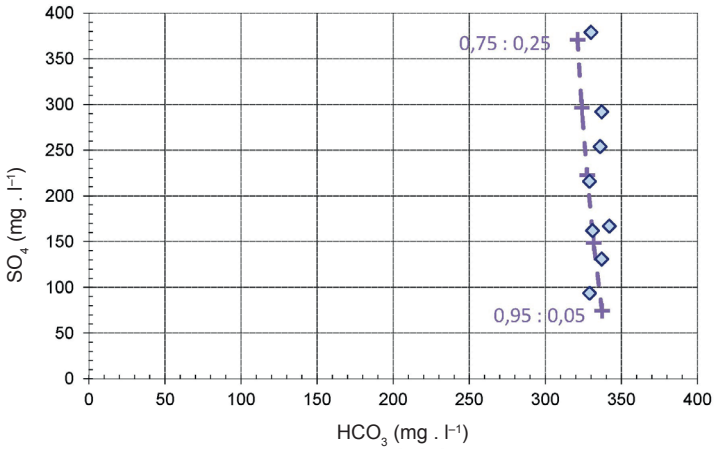
Obr. 9. Modelový trend zmien obsahu Ca a $P(CO_2)$ v obehovej ceste vody Marikinho jazierka (KC3).
Vysvetlivky: Z – zloženie zrážkovej vody Silickej planiny pred vstupom do pôdneho/horninového prostredia, E – zloženie vody v epikrase, J – zloženie vody prítoku do Krásnohorskej jaskyne (KC3). Fáza A reprezentuje proces nasycovania zrážkovej vody presakujúcej pôdou, resp. epikrasom rozpúšťaním kalcitu a ekvilibráciou na obsah CO_2 v tomto prostredí. Fáza B reprezentuje proces ekvilibrácie roztoku na obsah CO_2 v jaskynnom systéme. Štvorčeky znázorňujú namerané údaje vo vzorkách vody Marikinho jazierka (KC3). Ďalšie vysvetlenie v texte.
Fig. 9. Modelled Ca concentration and $P(CO_2)$ value changes during water flow towards the Marikino lake outlet (KC3).
Explanation: Z – atmospheric water, E – water in epikarst, J – water inflowing to the Krásnohorská jaskyňa cave at KC3. The A phase represents the process of recharging water saturation during its seepage through soil and epikarst by calcite dissolution an equilibration to the CO_2 content in this environment. The B phase represents equilibration process of the solution to the CO_2 content in the cave system. Squares represent water samples taken from Marikino jazierko lake outlet (KC3). For further explanation see the text.



Obr. 10. Koncentrácia vápnika a síranového aniónu vo vode prítoku z Heliktitového dómu (KC2) – porovnanie reálnych hodnôt s modelovou čiarou pri miešaní karbonátogénneho a sulfátogénneho roztoku v pomere od 0,75 : 0,25 do 0,95 : 0,05.
Fig. 10. Ca versus SO_4 concentration in the KC2 water inflow from the Heliktit chamber – comparison of measured values (diamonds) with model line representing changes of water solution formed by mixing of carbonatogenic and sulphatogenic water within the interval of mixing ratios from 0.95 : 0.05 to 0.75 : 0.25.

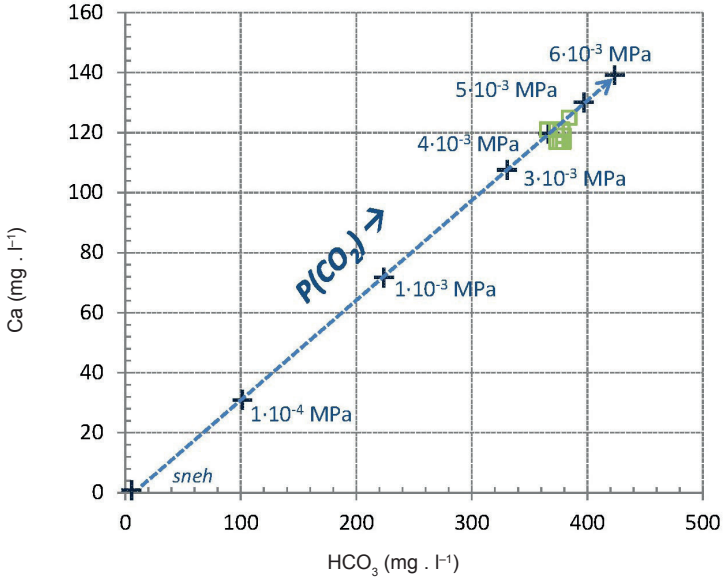


Obr. 11. Koncentrácia horčíka a vápnika vo vode ľavostranného prítoku z Heliktitového dómu (KC2) – porovnanie reálnych hodnôt s modelovou čiarou pri miešaní karbonátogénneho a sulfátogénneho roztoku v pomere od 0,75 : 0,25 do 0,95 : 0,05.
Fig. 11. Mg versus Ca concentration in the KC2 water inflow from the Heliktit chamber – comparison of measured values (diamonds) with model line representing changes of water solution formed by mixing of carbonatogenic and sulphatogenic water within interval of mixing ratios from 0.95 : 0.05 to 0.75 : 0.25.



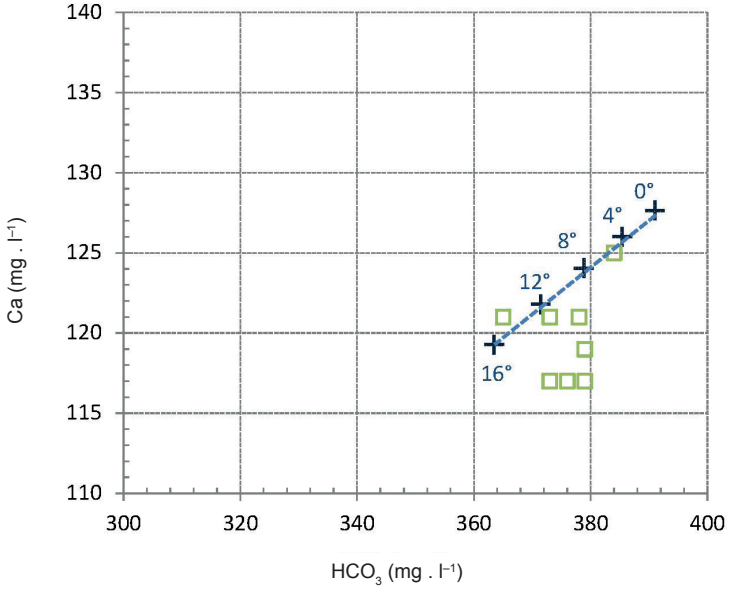
Obr. 12. Koncentrácia síranového a hydrogenuhličitanového aniónu vo vode ľavostranného prítoku od Heliktitového dómu (KC2) – porovnanie reálnych hodnôt s modelovou čiarou pri miešaní karbonátogénneho a sulfátogénneho roztoku v pomere od 0,75 : 0,25 do 0,95 : 0,05.

Fig. 12. SO_4 versus HCO_3 concentration in the KC2 water inflow from Heliktit chamber – comparison of measured values (diamonds) with model line representing changes of water solution formed by mixing of carbonatogenic and sulphatogenic water within interval of mixing ratios from 0.95 : 0.05 to 0.75 : 0.25.



Obr. 13. Obsah Ca a HCO_3 v modelovom roztoku formovanom v prostredí pôdy/epikrasu štruktúry výtoku z Marikinho jazierka (KC3) pri rôznych hodnotách $P(CO_2)$ a pri teplote 7 °C z iniciálneho roztoku – vzorky snehu S1.

Fig. 13. Ca and HCO_3 contents in model water solution formed from initial solution represented by S1 snow sample in soil/epikarst environment in the surroundings of the Marikino jazierko lake outlet (KC3) under variety of $P(CO_2)$ conditions and at stable temperature of 7 °C.



Obr. 14. Obsah Ca a HCO_3 v modelovom roztoku formovanom v prostredí pôdy/epikrasu štruktúry výtoku z Marikinho jazierka (KC3) pri hodnote $P(CO_2)$ = 4,46 . 10^{-3} MPa a pri rôznej teplote z iniciálneho roztoku – vzorky snehu S1.

Fig. 14. Ca and HCO_3 contents in model water solution formed from initial solution represented by S1 snow sample in soil/epikarst environment in the surroundings of the Marikino jazierko lake outlet (KC3) under $P(CO_2)$ = 4.46 . 10^{-3} MPa and in variety of temperature conditions.

Tab. 1
Základné štatistické parametre chemického zloženia snehu v rokoch 1976 – 2014 na lokalite Plešivec
(podľa údajov *ČMS Geologické faktory – Kvalita snehov*, ŠGÚDŠ Bratislava).
Statistical evaluation of snow chemical composition on the Plešivec monitoring site for the period 1976 – 2014
(based on data from the monitoring system "Geological factors – Snow quality", performed by ŠGÚDŠ Bratislava).

	RL	pH	Na	K	Mg	Ca	Sr	Fe	Mn	NH_4	Cl	NO_3	SO_4	HCO_3
Min	6,9	4,00	0,03	< 0,20	0,04	0,62	0,003	0,017	0,002	< 0,006	< 0,20	0,82	0,47	0,0
Med	14,8	4,95	0,17	0,12	0,27	1,57	0,019	0,105	0,019	0,630	0,98	2,90	4,08	1,7
Max	88,0	8,66	1,54	0,62	1,55	15,40	0,280	1,300	0,450	3,840	9,11	10,75	23,07	38,0
Var	5,5	0,9	9,2	6,8	5,7	9,4	14,6	12,2	24,2	6,1	9,3	3,4	5,5	22,7

Vysvetlivky: Min – minimum, Med – medián, Max – maximum, Var – variabilita (podiel variačného rozpätia a mediánu), RL – celkový obsah rozpustených látok. Všetky hodnoty okrem pH sú uvedené v mg . l^{-1}.
Explanations: Min – minimum, Med – median, Max – maximum, Var – variability (variation extent divided by median, Var = (Max-Min)/Med), RL – TDS content. All values are given in mg . l^{-1}, excepting pH value.

Tab. 2
Základné štatistické parametre chemického zloženia snehu v rokoch 1976 – 2014 na lokalite Zádielska dolina
(podľa údajov *ČMS Geologické faktory – Kvalita snehov*, ŠGÚDŠ Bratislava).
Statistical evaluation of snow chemical composition in the Zádielska dolina valley monitoring site for the period 1976 – 2014
(based on data from monitoring system "Geological factors – Snow quality", performed by ŠGÚDŠ Bratislava).

	RL	pH	Na	K	Mg	Ca	Sr	Fe	Mn	NH_4	Cl	NO_3	SO_4	HCO_3
Min	5,7	3,92	0,03	< 0,20	0,02	0,18	0,003	0,012	0,001	0,024	< 0,20	0,83	0,50	0,0
Med	17,4	5,90	0,16	0,16	0,23	2,30	0,020	0,150	0,015	0,740	1,00	3,03	4,20	4,3
Max	106,2	9,42	0,70	7,90	1,19	24,20	0,120	1,675	0,430	3,340	9,70	9,30	20,58	29,8
Var	5,8	0,9	4,2	49,7	5,1	10,4	5,9	11,1	28,6	4,5	9,6	2,8	4,8	6,9

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 1.
Note: explanations as in Tab. 1.

Tab. 3
Okamžitá výdatnosť prameňa Buzgó (KC1) a vývervov v Krásnohorskej jaskyni (KC2, KC3, KC4) v l . s^{-1}
meraná pri odbere vzoriek vody.
Discharges of the Buzgó spring (KC1) and inlets located inside the Krásnohorská jaskyňa cave (KC2, KC3, KC4) in l . s^{-1};
measured in the periods of water sampling.

Objekt/dátum	KC1	KC2	KC3	KC4
24. 3. 2015	45,39	7,06	38,40	4,14
20. 4. 2015	30,57	4,90	26,52	2,12
8. 6. 2015	18,43	3,18	16,40	0,88
6. 7. 2015	15,39	2,81	13,70	0,75
10. 8. 2015	11,92	2,59	10,61	0,70
7. 9. 2015	10,60	2,17	9,50	0,56
13. 10. 2015	9,61	1,71	8,46	0,47
9. 11. 2015	22,25	3,01	19,97	0,83
Q_A	20,52	3,43	17,94	1,31
Q_{Max}/Q_{Min}	4,72	4,14	4,54	8,77

Vysvetlivky: Q_A – priemerná výdatnosť, Q_{Max}/Q_{Min} – podiel maximálnej a minimálnej výdatnosti.
Explanations: Q_A – average discharge, Q_{Max}/Q_{Min} – ratio of maximum and minimum discharge.

Tab. 4
Základné štatistické parametre chemického zloženia vody prameňa Buzgó (KC1) za obdobie marec – november 2015 (n = 8).
Basic statistical parameters of the Buzgó spring (KC1) water chemical composition in the period March – November 2015 (n = 8).

	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	NO_3	SO_4	HCO_3	v.CO_2	SiO_2	^{222}Rn	TOC
A	7,70	569	1,04	0,52	126	9,4	0,56	2,54	6,75	50,9	366	13,9	4,90	0,65	0,80
Min	7,45	517	0,98	0,49	119	7,8	0,26	1,01	6,0	29,7	334	6,6	4,72	0,50	0,60
Max	7,98	607	1,14	0,58	135	11,7	0,94	4,32	8,0	77,3	378	23,1	5,26	0,90	1,10
MRV	0,02	0,04	0,05	0,04	0,04	0,10	0,34	0,42	0,08	0,28	0,03	0,28	0,03	0,19	0,16

Vysvetlivky: RL – celkový obsah rozpustených látok, v.CO_2 – voľný oxid uhličitý (vypočítaná hodnota), ^{222}Rn – objemová aktivita radónu 222, TOC – celkový obsah rozpusteného uhlíka, A – aritmetický priemer, Min – minimum, Max – maximum, MRV – miera relatívnej variability vyjadrená ako miera relatívnych priemerných odchýlok (ide o pomer priemernej odchýlky od aritmetického priemeru a aritmetického priemeru hodnôt súboru). Všetky hodnoty okrem pH (–) a ^{222}Rn (Bq . l^{-1}) sú uvedené v mg . l^{-1}.
Explanations: RL – TDS content, v.CO_2 – free carbon dioxide (calculated value), ^{222}Rn – specific activity of radon-222, TOC – total organic carbon content, A – arithmetic mean, Min – minimum, Max – maximum, MRV – measure of relative variability expressed as size of relative average deviations (MRV is calculated as ratio of mean deviation from arithmetic mean to arithmetic mean of statistic file). All values are given in mg . l^{-1}, excepting pH value (–) and ^{222}Rn (Bq . l^{-1}).

Tab. 5
Základné štatistické parametre chemického zloženia vody výtoku z Marikinho jazierka (KC3)
za obdobie marec – november 2015 (n = 8).
Basic statistical parameters of the Marikino jazierko lake outlet (KC3) water chemical composition
in the period March – November 2015 (n = 8).

	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	NO_3	SO_4	HCO_3	v.CO_2	SiO_2	^{222}Rn	TOC
A	7,16	538	0,97	0,49	120	6,5	0,110	1,98	7,12	19,7	376	45,8	4,64	0,4	0,9
Min	7,09	530	0,93	0,47	117	6,0	0,100	0,50	6,60	18,9	365	40,1	4,16	0,2	0,7
Max	7,22	554	1,00	0,52	125	6,8	0,116	3,26	8,14	20,3	384	53,4	4,94	0,6	1,0
MRV	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,50	0,05	0,02	0,01	0,10	0,04	0,25	0,13

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 4.
Note: explanations as in Tab. 4.

Tab. 6
Základné štatistické parametre chemického zloženia vody pravostranného prítoku v Abonyiho dóme (KC4)
za obdobie marec – november 2015 (n = 8).
Basic statistical parameters of water inlet in the Abonyi chamber (KC4) chemical composition
in the period March – November 2015 (n = 8).

	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	NO_3	SO_4	HCO_3	v.CO_2	SiO_2	Rn	TOC
A	7,26	561	0,97	0,42	134	2,3	0,060	1,90	7,88	20,4	389	38,5	4,78	1,3	0,7
Min	7,13	549	0,93	0,37	130	1,9	0,009	0,50	7,02	18,2	384	28,6	4,56	0,6	0,5
Max	7,37	574	1,04	0,47	147	3,0	0,081	3,15	9,47	21,2	398	50,2	5,06	1,7	1,1
MRV	0,01	0,01	0,03	0,05	0,03	0,12	0,22	0,41	0,09	0,03	0,01	0,16	0,02	0,29	0,18

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 4.
Note: explanations as in Tab. 4.

Tab. 7
Základné štatistické parametre chemického zloženia vody ľavostranného prítoku od Heliktitového dómu (KC2)
za obdobie marec – november 2015 (n = 8).
Basic statistical parameters of the KC2 water inlet (stream from the narrow corridor connecting the Heliktit chamber)
chemical composition in the period March – November 2015 (n = 8).

	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	NO_3	SO_4	HCO_3	v.CO_2	SiO_2	Rn	TOC
A	7,78	734	1,34	0,65	146	24,4	2,71	2,78	5,10	212	334	9,9	5,65	0,7	0,6
Min	7,63	569	1,10	0,60	113	18,5	1,25	1,28	3,74	94	329	6,1	5,14	0,3	0,3
Max	7,97	941	1,63	0,75	180	30,2	3,88	3,76	6,40	379	342	13,4	6,40	1,0	0,9
MRV	0,01	0,13	0,11	0,06	0,13	0,12	0,29	0,37	0,16	0,35	0,01	0,23	0,06	0,32	0,24

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 4.
Note: explanations as in Tab. 4.

Tab. 8
Matica hodnôt Spearmanovho korelačného koeficientu parametrov vody Marikinho jazierka (KC3).
Spearman correlation matrix results for water parameters of the Marikino jazierko lake outlet (KC3).

	pH	**Ca**	**Mg**	**HCO_3**	**SO_4**	**v.CO_2**	**Na**	**K**	**Sr**	**NO_3**	**Cl**	**SiO_2**	**Q**
pH	1,000	–0,250	–0,429	0,386	–0,530	**–1,000**	0,145	–0,205	–0,238	–0,119	–0,419	–0,214	–0,048
Ca	–0,250	1,000	0,401	0,127	0,101	0,250	0,481	–0,177	0,000	–0,501	0,403	0,601	–0,200
Mg	–0,429	0,401	1,000	0,494	–0,217	0,429	–0,458	–0,554	**0,714**	–0,238	0,275	0,286	–0,310
HCO_3	0,386	0,127	0,494	1,000	**–0,744**	–0,386	–0,049	–0,268	0,566	–0,277	0,127	0,181	–0,349
SO4	–0,530	0,101	–0,217	**–0,744**	1,000	0,530	0,146	0,104	–0,169	–0,229	0,539	–0,205	–0,265
v.CO_2	**–1,000**	0,250	0,429	–0,386	0,530	1,000	–0,145	0,205	0,238	0,119	0,419	0,214	0,048
Na	0,145	0,481	–0,458	–0,049	0,146	–0,145	1,000	0,488	–0,482	–0,120	0,273	0,494	0,108
K	–0,205	–0,177	–0,554	–0,268	0,104	0,205	0,488	1,000	–0,265	0,458	0,042	0,157	0,398
Sr	–0,238	0,000	**0,714**	0,566	–0,169	0,238	–0,482	–0,265	1,000	–0,190	0,467	0,048	–0,595
NO_3	–0,119	–0,501	–0,238	–0,277	–0,229	0,119	–0,120	0,458	–0,190	1,000	–0,611	0,286	**0,833**
Cl	–0,419	0,403	0,275	0,127	0,539	0,419	0,273	0,042	0,467	–0,611	1,000	0,060	**–0,755**
SiO_2	–0,214	0,601	0,286	0,181	–0,205	0,214	0,494	0,157	0,048	0,286	0,060	1,000	0,333
Q	–0,048	–0,200	–0,310	–0,349	–0,265	0,048	0,108	0,398	–0,595	**0,833**	**–0,755**	0,333	1,000

Poznámka: označené korelácie sú významné na hladine významnosti α = 0,05.
Note: correlations marked in bold are important to the α = 0.05 significance level.

Tab. 9
Matica hodnôt Spearmanovho korelačného koeficientu parametrov vody pravostranného prítoku v Abonyiho dóme (KC4).
Spearman correlation matrix results for water parameters of inflow in the Abonyi chamber (KC4).

	pH	**Ca**	**Mg**	**HCO_3**	**SO_4**	**v.CO_2**	**Na**	**K**	**Sr**	**NO_3**	**Cl**	**SiO_2**	**Q**
pH	1,000	0,311	0,132	0,145	–0,263	**–0,994**	0,421	0,458	0,072	–0,072	–0,443	0,156	–0,347
Ca	0,311	1,000	0,449	–0,374	0,061	–0,242	0,562	0,329	–0,037	–0,573	–0,073	**0,837**	–0,449
Mg	0,132	0,449	1,000	–0,096	–0,595	–0,119	0,024	0,611	0,252	**–0,922**	0,571	0,071	**–0,952**
HCO_3	0,145	–0,374	–0,096	1,000	–0,458	–0,120	–0,276	0,218	–0,558	0,200	0,000	–0,072	0,000
SO4	–0,263	0,061	–0,595	–0,458	1,000	0,238	0,327	**–0,743**	0,096	0,299	–0,333	0,238	0,667
v.CO_2	**–0,994**	–0,242	–0,119	–0,120	0,238	1,000	–0,400	–0,419	–0,132	0,060	0,429	–0,071	0,333
Na	0,421	0,562	0,024	–0,276	0,327	–0,400	1,000	0,305	0,281	–0,305	–0,352	0,339	0,048
K	0,458	0,329	0,611	0,218	**–0,743**	–0,419	0,305	1,000	–0,084	–0,524	0,323	0,012	–0,635
Sr	0,072	–0,037	0,252	–0,558	0,096	–0,132	0,281	–0,084	1,000	–0,283	–0,180	–0,443	–0,132
NO_3	–0,072	–0,573	**–0,922**	0,200	0,299	0,060	–0,305	–0,524	–0,283	1,000	–0,539	–0,204	**0,814**
Cl	–0,443	–0,073	0,571	0,000	–0,333	0,429	–0,352	0,323	–0,180	–0,539	1,000	–0,214	–0,476
SiO_2	0,156	**0,837**	0,071	–0,072	0,238	–0,071	0,339	0,012	–0,443	–0,204	–0,214	1,000	–0,119
Q	–0,347	–0,449	**–0,952**	0,000	0,667	0,333	0,048	–0,635	–0,132	**0,814**	–0,476	–0,119	1,000

Poznámka: označené korelácie sú významné na hladine významnosti α = 0,05.
Note: correlations marked in bold are important to the α = 0.05 significance level.

Tab. 10
Matica hodnôt Spearmanovho korelačného koeficientu parametrov vody ľavostranného prítoku z Heliktitového dómu (KC2).
Spearman correlation matrix results for water parameters of inflow from the Heliktit chamber (KC2).

	pH	Ca	Mg	HCO_3	SO_4	v.CO_2	Na	K	Sr	NO_3	Cl	SiO_2	Q
pH	1,000	**0,810**	**0,790**	–0,157	**0,810**	–1,000	0,810	0,838	0,810	–0,810	0,778	0,714	–0,833
Ca	**0,810**	1,000	**0,994**	0,084	**1,000**	**–0,810**	**1,000**	**0,994**	1,000	**–0,952**	**0,790**	0,952	–0,905
Mg	**0,790**	**0,994**	1,000	0,127	**0,994**	**–0,790**	**0,994**	**0,988**	**0,994**	**–0,946**	**0,831**	**0,970**	**–0,934**
HCO_3	–0,157	0,084	0,127	1,000	0,084	0,157	0,084	0,036	0,084	0,133	–0,018	0,084	–0,120
SO_4	**0,810**	**1,000**	**0,994**	0,084	1,000	**–0,810**	**1,000**	**0,994**	**1,000**	–0,952	0,790	0,952	–0,905
v.CO_2	**–1,000**	**–0,810**	**–0,790**	0,157	**–0,810**	1,000	**–0,810**	**–0,838**	**–0,810**	**0,810**	**–0,778**	**–0,714**	**0,833**
Na	0,810	**1,000**	**0,994**	0,084	**1,000**	**–0,810**	1,000	**0,994**	**1,000**	**–0,952**	**0,790**	**0,952**	**–0,905**
K	**0,838**	**0,994**	**0,988**	0,036	**0,994**	**–0,838**	**0,994**	1,000	**0,994**	**–0,970**	**0,813**	**0,946**	**–0,922**
Sr	**0,810**	**1,000**	**0,994**	0,084	**1,000**	**–0,810**	1,000	**0,994**	1,000	**–0,952**	**0,790**	**0,952**	**–0,905**
NO_3	**–0,810**	**–0,952**	**–0,946**	0,133	**–0,952**	**0,810**	**–0,952**	**–0,970**	**–0,952**	1,000	**–0,790**	**–0,905**	**0,905**
Cl	**0,778**	**0,790**	**0,831**	–0,018	**0,790**	**–0,778**	**0,790**	**0,813**	**0,790**	**–0,790**	1,000	**0,886**	**–0,922**
SiO_2	**0,714**	**0,952**	**0,970**	0,084	**0,952**	**–0,714**	**0,952**	**0,946**	**0,952**	**–0,905**	**0,886**	1,000	**–0,905**
Q	**–0,833**	**–0,905**	**–0,934**	–0,120	**–0,905**	**0,833**	**–0,905**	**–0,922**	**–0,905**	**0,905**	**–0,922**	**–0,905**	1,000

Poznámka: označené korelácie sú významné na hladine významnosti α = 0,05.
Note: correlations marked in bold are important to the α = 0.05 significance level.

Tab. 11
Chemické zloženie vzorky snehu (S1) a povrchovej vody (Z1) zo Silickej planiny nad Krásnohorskou jaskyňou z 8. 3. 2015.
Chemical composition of snow (S1) and surface water (Z1) sampled on 8 March 2015 at the Silická planina plataeu above the Krásnohorská jaskyňa cave.

Ozn.	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	NH_4	Fe	Mn	Cl	NO_2	NO_3	SO_4	HCO_3	TOC
S1	6,25	13	0,57	0,88	0,91	0,35	0,61	0,018	0,002	0,55	0,04	0,63	0,94	7,32	4,8
Z1	6,58	93	3,48	3,70	10,8	1,83	0,72	2,05	0,952	0,80	0,09	0,22	4,91	57,3	10,5

Vysvetlivky: všetky hodnoty okrem pH sú uvedené v mg . l^{-1}, lokalizácia vzorkovaných objektov je na obr. 1.
Explanations: all values, except for pH, are given in mg . l^{-1}, location of sampling sites is marked on Fig. 1.

Tab. 12
Obsah CO_2 (ppmv) a teplota v ovzduší (°C) Krásnohorskej jaskyne v pozorovanom období druhej časti roka 2015.
CO_2 concentration (ppmv) and air temperature (°C) in the Krásnohorská jaskyňa cave atmosphere during the monitored period in the second half of the 2015.

Objekt		VIII.	IX.	X.	XI.	XII.		VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
1	A(CO_2)	137	938	3 184	1 758	635	A(T)	9,65	9,72	9,33	9,00	8,78
	P_{10}(CO_2)	137	136	601,5	538	485	P_{10}(T)	9,10	9,40	8,97	8,85	8,73
	P_{90}(CO_2)	138	3 537	6 167	5 327	788	P_{90}(T)	9,90	9,90	9,80	9,30	8,84
2	A(CO_2)	3 546	3 745	4 904	4 406	937	A(T)	9,11	9,02	8,99	9,00	9,31
	P_{10}(CO_2)	3 340	3 306	1 703	927	794	P_{10}(T)	8,99	8,98	8,95	8,89	9,20
	P_{90}(CO_2)	3 809	4 403	7 455	7 153	1 121	P_{90}(T)	9,30	9,10	9,00	9,30	9,40
3	A(CO_2)	2 873	3 211	4 592	4 342	2 161	A(T)	8,95	8,94	8,93	8,92	8,92
	P_{10}(CO_2)	2 663	2 681	2 677	1 559	1 649	P_{10}(T)	8,93	8,93	8,91	8,90	8,90
	P_{90}(CO_2)	3 118	3 906	6 331	6 826	2 664	P_{90}(T)	8,97	8,96	8,95	8,94	8,94
4	A(CO_2)	2 569	3 171	6 393	5 723	3 412	A(T)	9,23	9,24	9,25	9,28	9,30
	P_{10}(CO_2)	2 938	2 370	3 711	2 771	2 938	P_{10}(T)	9,27	9,21	9,25	9,25	9,27
	P_{90}(CO_2)	3 850	4 416	9 520	7 887	3 850	P_{90}(T)	9,32	9,26	9,33	9,32	9,32
5	A(CO_2)	2 617	3 119	2 869	3 392	–	A(T)	9,18	9,19	9,21	9,20	–
	P_{10}(CO_2)	2 406	2 424	1 517	2 081	–	P_{10}(T)	9,16	9,17	9,18	9,21	–
	P_{90}(CO_2)	2 882	4 154	5 092	5 388	–	P_{90}(T)	9,19	9,21	9,21	9,21	–

Vysvetlivky: A – mesačný aritmetický priemer, P_{10}, P_{90} – mesačný 10. a 90. percentil, situácia meracích bodov je na obr. 1.
Explanations: A – monthly arithmetic mean values, P10, P90 – monthly 10th and 90th percentile values of CO_2 concentration, location of measured sites is marked in Fig. 1.

Tab. 13
Výsledky simulácie vzniku chemického zloženia vody Marikinho jazierka (KC3).
Results of water chemical composition genesis simulation for the Marikino jazierko lake outlet (KC3).

	pH	v.CO_2	P(CO_2)	HCO_3	SO_4	Ca	Mg
S1	6,50	8,9	2,54 . 10^{-4}	7,3	0,3	0,91	0,35
Epikras – model	**7,07**	**65,9**	**4,46 . 10^{-3}**	**381**	**20,5**	**125**	**6,9**
KC3 – model	**7,17**	**52,3**	**3,54 . 10^{-3}**	**380**	**20,5**	**125**	**6,9**
KC3	7,16	45,8	3,10 . 10^{-3}	376	19,7	120	6,5

Vysvetlivky: v.CO_2 – obsah voľného CO_2 v mg . l^{-1}, P(CO_2) – parciálny tlak CO_2 v MPa, obsah HCO_3, SO_4, Ca a Mg je uvedený v mg . l^{-1}, tučným písmom sú zvýraznené modelované hodnoty; ďalší komentár v texte.
Explanations: v.CO_2 – free CO_2 in mg . l^{-1}, P(CO_2) – CO_2 partial pressure in MPa, HCO_3, SO_4, Ca and Mg concentrations are given in mg . l^{-1}; for further explanation see the text.

Tab. 14
Výsledky simulácie chemického zloženia vody pravostranného prítoku v Abonyiho dóme (KC4).
Results of water chemical composition genesis simulation for KC4 inlet in the Abonyi chamber.

	pH	v.CO_2	pCO_2	HCO_3	SO_4	Ca	Mg
S1	6,50	8,9	2,54 . 10^{-4}	7,3	0,3	0,91	0,35
Epikras – model	**7,03**	**73,9**	**5,00 . 10^{-3}**	**389**	**20,5**	**134**	**2,7**
KC4 – model	**7,28**	**41,6**	**2,81 . 10^{-3}**	**389**	**20,5**	**134**	**2,7**
KC4	7,26	38,5	2,60 . 10^{-3}	389	14,7	133	2,3

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 12.
Note: explanations as in Tab. 4.

Tab. 15
Hodnoty pH a obsah Ca, Mg, HCO_3 a SO_4 v modelovom roztoku formovanom z rôznych iniciálnych roztokov pri P(CO_2) = 4,46 . 10^{-3} MPa a pri teplote 7 °C v prostredí pôdy/epikrasu štruktúry výtoku z Marikinho jazierka a v mieste výtoku z Marikinho jazierka (KC3).
pH values and Ca, Mg, HCO_3 and SO_4 concentrations in the modelled karst water generated from various initial (recharge) waters under conditions of P(CO_2) = 4.46 . 10^{-3} MPa and temperature of 7 °C in soil/epikarst in the Marikino jazierko lake surroundings and at the place of the Marikino jazierko lake outlet (KC3).

Vzorka snehu	Kód roztoku	pH –	Ca [mg . l^{-1}]	Mg [mg . l^{-1}]	HCO_3 [mg . l^{-1}]	SO_4 [mg . l^{-1}]
16. 2. 1978	Z	*4,00*	*3,60*	*0,59*	*0,10*	*13,3*
	E	7,07	128,3	7,10	378,2	33,5
	KC3	7,17	128,3	7,10	378,0	33,5
4. 2. 2014	Z	*5,00*	*0,80*	*0,16*	*0,20*	*1,9*
	E	7,06	125,8	6,67	379,4	22,0
	KC3	7,17	125,8	6,67	379,0	22,0
31. 1. 1980	Z	*6,10*	*6,30*	*0,37*	*6,85*	*8,25*
	E	7,07	128,3	6,88	377,0	28,4
	KC3	7,17	128,3	6,88	376,8	28,4
27. 1. 1994	Z	*6,90*	*4,93*	*0,53*	*14,65*	*1,8*
	E	7,07	125,4	7,04	380,0	21,9
	KC3	7,17	125,4	7,04	379,7	21,9
27. 1. 1981	Z	*8,66*	*15,4*	*1,55*	*38,04*	*12,0*
	E	7,07	127,8	8,06	378,9	32,2
	KC3	7,17	127,8	8,06	378,6	32,2

Vysvetlivky: Z – výsledky analýzy vzorky snehu – iniciálneho roztoku (vstupné hodnoty modelu), E – modelové hodnoty roztoku pre pôdne/epikrasové prostredie s obsahom voľného CO_2 = 65,9 mg . l^{-1} [resp. P(CO_2) = 1,50 . 10^{-3} MPa], KC3 – modelové hodnoty roztoku pre miesto odvodňovania do Krásnohorskej jaskyne (KC3) s obsahom voľného CO_2 = 52,3 mg . l^{-1} [resp. P(CO_2) = 1,19·10^{-3} MPa], ktorý zodpovedá nameraným údajom.
Explanations: Z – snow (initial recharging water) chemical composition – input model data, E – modelled chemical composition of karst water formed in soil/epikarst under P(CO_2) = 1.50 . 10^{-3} MPa, KC3 – modelled chemical composition of karst water E after reaching sampling site of KC3 with P(CO_2) = 1.19 . 10^{-3} MPa. For further explanation see the text.

Tab. 16
Hodnoty pH a obsah voľného CO_2 (v.CO_2), Ca, Mg, HCO_3 a SO_4 v modelovom roztoku formovanom z iniciálneho roztoku so stabilným zložením pri rôznych hodnotách $P(CO_2)$ a pri teplote 7 °C v prostredí pôdy/epikrasu štruktúry výtoku z Marikinho jazierka a v mieste výtoku z Marikinho jazierka (KC3).
The pH values and free CO_2 (v.CO_2), Ca, Mg, HCO_3 and SO_4 concentrations in the modelled karst water formed from initial (recharge) water represented by S1 sample under various $P(CO_2)$ conditions and stable temperature of 7 °C in soil/epikarst in the Marikino jazierko lake surroundings and at the place of the Marikino jazierko lake (KC3).

	Kód	pH –	v.CO_2 [mg . l^{-1}]	Ca [mg . l^{-1}]	Mg [mg . l^{-1}]	HCO_3 [mg . l^{-1}]	SO_4 [mg . l^{-1}]
S1		6,50		0,91	0,35	5,32	0,3
$P(CO_2) = 1 . 10^{-4}$ MPa	E	8,16	1,5	31,0	6,86	101,4	20,5
	KC3	6,62	52,4	31,0	6,86	103,2	20,5
$P(CO_2) = 1 . 10^{-3}$ MPa	E	7,50	14,8	71,7	6,86	223,9	20,5
	KC3	6,95	52,4	71,7	6,86	224,9	20,5
$P(CO_2) = 3 . 10^{-3}$ MPa	E	7,18	44,4	107,6	6,86	330,4	20,5
	KC3	7,11	52,4	107,6	6,86	330,6	20,5
$P(CO_2) = 6 . 10^{-3}$ MPa	E	6,99	88,7	139,2	6,86	423,6	20,5
	KC3	7,22	52,3	139,2	6,86	422,9	20,5

Vysvetlivky: S1 – výsledky analýzy vzorky snehu zo dňa 8. 3. 2015 – iniciálneho roztoku (vstupné hodnoty modelu), E – modelové hodnoty roztoku pre pôdne/epikrasové prostredie, KC3 – modelové hodnoty roztoku pre miesto odvodňovania do Krásnohorskej jaskyne s obsahom voľného CO_2 = 52,3 mg . l^{-1}, resp. $P(CO_2)$ = 1,19 . 10^{-3} MPa zodpovedajúcim nameraným údajom.
Explanations: S1 – snow chemical composition (Tab. 11) – input model data, E – modelled chemical composition of karst water formed in soil/epikarst under given $P(CO_2)$ value, KC3 – modelled chemical composition of karst water E after reaching sampling site KC3 with $P(CO_2)$ = 1.19 . 10^{-3} MPa. For further explanation see the text.

Závery

Geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne sme robili pomocou programu PHREEQC v. 3 (Parkhurst a Appello, 2013) na báze zostaveného koncepčného modelu a výsledkov laboratórnych analýz chemického zloženia vody. Výsledkom je nielen identifikácia, ale aj kvantifikácia chemických procesov prebiehajúcich vo vyčlenených zónach krasového zvodnenca, ktoré v hlavnej miere vplývajú na chemické zloženie prítokov do jaskyne a tým aj na výsledné chemické zloženie vody prameňa Buzgó. Vo výtoku z Marikinho jazierka (KC3) a prítoku v Abonyiho dóme (KC4), ktoré v sledovanom období marec – november 2015 spolu predstavovali 94 % podiel celkového množstva krasovej vody Krásnohorskej jaskyne (resp. výdatnosti prameňa Buzgó), výrazne dominuje rozpúšťanie kalcitu. Infiltračnou oblasťou týchto prítokov je teda priestor Silickej planiny budovaný steinalmským a wettersteinským vápencom. Naproti tomu, prítok z Heliktitového dómu (KC2) sa formuje ako zmes karbonátogénnej vody s dominantným podielom rozpustených látok z rozpúšťania kalcitu a sulfátogénnej vody, ktorej zloženie určuje hlavne rozpúšťanie sadrovca. Infiltračná oblasť tohto prítoku je preto pravdepodobne situovaná pozdĺž kontaktu steinalmských vápencov so sinským súvrstvím (v ktorom možno očakávať prítomnosť vrstiev evaporitov) prebiehajúcim v smere približne V – Z vo vzdialenosti asi 300 m sz. od KC2.

Na stálosť chemického zloženia vody jaskyne má podľa výsledkov geochemického modelovania v daných podmienkach významný vplyv obsah CO_2 v podzemnej atmosfére krasového masívu. Zanedbateľný vplyv má teplota prostredia a takmer žiadny vplyv nemá chemické zloženie iniciálneho roztoku – zrážkovej vody – vďaka vysokej pufračnej schopnosti karbonátových hornín. Úroveň a stabilita $P(CO_2)_{eq}$ zdokumentovaná vo vzorkách prítokov do jaskyne a modelovaním určená pre prostredie tvorby chemického zloženia tejto krasovej vody, ale aj ich teplota a koncentrácia ďalších chemických zložiek svedčia o tom, že odvodňovaným horninovým prostredím sú hlbšie časti pôdneho horizontu, a hlavne epikras v infiltračnej oblasti štruktúry na Silickej planine, ktorý tvorí visutú zvodeň v nenasýtenej zóne krasového masívu. Táto zvodeň sa nachádza pravdepodobne v hĺbke menej ako 40 m pod povrchom planiny, vysoko nad nasýtenou zónou. Čas prúdenia tejto vody po opustení epikrasu v otvorených kanáloch jaskynného systému je relatívne (vzhľadom na celkový čas zdržania vody v systéme) krátky.

Vo vzorkách vody z Krásnohorskej jaskyne, ktoré boli dosiaľ odobrané v rámci projektu *KRASCAVE*, ale ani vo vzorkách z predchádzajúceho obdobia (Haviarová et al., 2012) nebol identifikovaný vysoký podiel priameho koncentrovaného (rýchleho) zostupu zrážkovej vody kanálmi a puklinami nenasýtenej zóny, ktoré by sa mali prejaviť vo vode jaskyne hlavne znížením obsahu voľného CO_2 a rozpustených látok a zvýšením objemovej aktivity radónu ^{222}Rn a obsahu TOC. Svedčí to o pomernej zriedkavosti tohto javu a jeho krátkom trvaní. Predpokladáme, že jeho prítomnosť indikovaná vizuálnymi pozorovaniami speleológov (prítomnosť zákalu pri vysokom prietoku) bude

zaznamenaná prebiehajúcim kontinuálnym monitoringom s využitím automatickej záznamovej techniky.

Poďakovanie

Výsledky tejto štúdie sa mohli získať vďaka projektu *LIFE+* koordinovaného Európskou komisiou pod číslom LIFE11 ENV/SK/001023 s názvom *Zavedenie trvalo udržateľného využívania podzemnej vody v podzemnom krasovom systéme Krásnohorskej jaskyne* (akronym: *KRASCAVE*). Cieľom tohto projektu bolo znížiť riziko kontaminácie zdrojov pitnej vody v oblasti krasového podzemného ekosystému Krásnohorskej jaskyne prostredníctvom realizácie inovačných aktivít a tým zároveň prispieť k splneniu požiadaviek rámcovej smernice o vode (2000/60/ES) na miestnej úrovni. Výstupy projektu by mali slúžiť aj na zníženie rizika environmentálneho znehodnotenia krehkého ekosystému, závislého od množstva a kvality podzemnej vody. Projektovými partnermi projektu *KRASCAVE* sú Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava (ŠGÚDŠ) ako koordinujúci príjemca a občianske združenie Envi Slovakia Bratislava ako pridružený príjemca. Na spolufinancovaní projektu sa okrem Európskej komisie podieľa aj Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky.

Literatúra / References

Bajtoš, P., Cicmanová, S., Dojčáková, V., Ďurove, J., Karoli, S., Lajčák, Š., Mašlár, E. a Pramuka, S., 1996: Bohúňovo – prieskum ložiska sadrovca. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 77 s.*

Bajtoš, P., Cicmanová, S., Baláž, P., Stupák, J., Pramuka, S., Michalko, J. a Šesták, P., 2011: Banské vody Slovenska vo vzťahu k horninovému prostrediu a ložiskám nerastných surovín. Záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 258 s.*

Fang, C. a Moncrieff, J. B., 1999: The dependence of soil CO_2 efflux on temperature. *Soil Biol. Biochem., 33, 2, 155 – 165.*
Franko, O., Remšík, A. a Fendek, M. (eds.), 1995: Atlas geotermálnej energie Slovenska. *Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra.*

Goldscheider, N. a Drew, D., 2007: Methods in Karst Hydrogeology. *London, Taylor Francis, 264 s., ISBN 978-0-415--42873-6.*

Haviarová, D., Seman, M., Stankovič, J., Fľaková, R. a Ženišová, Z., 2012: Chemické zloženie a mikrobiologický profil krasových vôd Krásnohorskej jaskyne (Silická planina, Slovenský kras). Chemical composition and microbiological profile of karst water in the Krasnohorska Cave (Silicka plateau, Slovak karst). *Acta Geol. Slov., 4, 1, 31 – 52.*

SHMÚ, 1991: Zborník prác SHMÚ v Bratislave, zv. 33/I. Klimatické pomery Slovenska. Vybrané charakteristiky. *Bratislava, Alfa, 208 s.*

Kronome, B. a Boorová, D., 2016: Geologická stavba Silickej planiny pri Krásnohorskej Dlhej Lúke. *Geol. Práce, Spr., 129, 55 – 78.*

Malík, P., Gregor, M., Černák, R., Bottlik, F., Šutarová, B. a Otruba, M., 2014: Stupeň skrasovatenia horninového prostredia severného okraja Silickej planiny na základe analýzy výtokových čiar. *Podzemná voda, 20, 2, 128 – 141.*

Mello, J., Elečko, M., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vass, D., Vozárová, A., Gaál, Ľ., Hanzel, V., Hók, J., Kováč, P., Slavkay, M. a Steiner, A., 1996: Geologická mapa Slovenského krasu 1 : 50 000. *Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra.*

Mello, J., Elečko, M., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vass, D., Vozárová, A., Gaál, Ľ., Hanzel, V., Hók, J., Kováč, P., Slavkay, M. a Steiner, A., 1997: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského krasu 1 : 50 000. *Bratislava, GS SR, Vyd. D. Štúra, 255 s.*

Parkhurst, D. L. a Appelo, C. A. J., 2013 : Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. *U. S. Geological Survey Techniques and Methods, 6, A 43, 497.*

Roda, Š., 1964: Jaskyňa Buzgó. *Krásy Slovenska, 29, 8, 181 – 182.*

Roda, Š., 1967: Výskum občasného toku „studňa Rákoťa“ na Silickej planine farbením fluorosceínom. *Zbor. Východoslov. Múz. (Košice), Sér. A, VIII A 69 – 71.*

Roda, Š., Rajman, L., Erdös, M. a Szabová, T., 1986a: Vznik a vývoj sintrových foriem v piatich jaskyniach Slovenského krasu. *Manuskript. Liptovský Mikuláš, archív SSJ, 230 s.*

Roda, Š., Roda, Š., ml. a Ščuka, J., 1986b: Aplikácia fraktálnej analýzy na interpretáciu stopovacích skúšok. *Slov. Kras, 24, 61 – 75.*

Stankovič, J., Cílek, V. (eds.), Bruthans, J., Gaál, Ľ., Kovács, Á., Rozložník, M., Schmelzová, R., Zeman, O., Kováč, Ľ., Mock, A., Ľuptáčik, P., Hudec, I., Nováková, A., Košel, V. a Fenďa, P., 2005: Krásnohorská jaskyňa Buzgó. *Rožňava, Speleoklub Minotaurus, Regionálna rozvojová agentúra Rožňava, 150 s.*

Stupák, Š., Čurlík, J., Pramuka, S., Bajtoš, P., Bezák, J. a Lučivjanský, L., 2001: Povodie Slanej – súbor máp geofaktorov životného prostredia v okrese Rožňava, orientačný geologický prieskum ŽP. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra (e. č. 84323), 93 s.*

Geochemical modelling of karst water chemical composition formation in the Krásnohorská jaskyňa cave, Slovak Karst Mts. (Western Carpathians)

Located in the vicinity of Krásnohorská Dlhá Lúka municipality (Slovak Karst Mts., Eastern Slovakia), the Krásnohorská jaskyňa cave represents an interesting fluvial karst system with permanent underground stream and regionally unprecedented formation of speleothems. To reduce the risk of contamination of the groundwater and ecosystem of the cave, the KRASCAVE project supported by the EU financial instrument LIFE+ and the contribution of Ministry of Environment of the Slovak Republic was implemented here since 2011 (www.geology.sk/krascave). Within the project activities, formation of this karst water chemical composition was studied, using geochemical modelling. Conceptual model for this karst water system (Fig. 8) was based on the knowledge of specific site hydrogeological settings (Fig. 1), supplemented by the results of hydrochemical monitoring of karstic groundwater of the main outlet at the cave entrance, together with three smaller water inlets inside the cave and cave atmosphere CO_2 monitoring. The main karst water outlet, draining the whole underground hydrological system – the Buzgó spring – was a sampling site KC1 (results of the spring water chemical composition monitoring are in Tab. 4), the other three concentrated inflows inside the cave were marked as KC2, KC3 and KC4 (Tabs. 5–7). Results of the cave atmosphere CO_2 concentrations and temperature are in Tab. 12. Following the comparison of expected and measured values of Ca concentration in karst water and its $P(CO_2)$ values (Fig. 7) it was supposed that the modelled system is open.

Forward modelling technique using PHREEQC2 computer code (Parkhurst and Appelo, 2013) was utilized for simulation of water chemical composition in three main karst water inlets inside the cave (see Fig. 1 for their location). These "underground springs" represent the main water sources of the whole underground hydrological system, and the aggregated discharge of these KC2, KC3 and KC4 inlets is approximately equal to the discharge recorded on water effluent from the cave (KC1; Buzgó spring). According to eight discharge records at different water stages (Tab. 3), relative proportion of their discharges is 0.79 : 0.16 : 0.05 in KC2, KC3 and KC4 inlets. Chemical composition of snow sample (Tab. 11) was used as input data for water chemistry modelling. In simulation process it was assumed that equilibrium state of initial solution with respect to calcite is reached and some amounts of dolomite and gypsum dissolved under certain $P(CO_2)$ conditions. Upper limit for dissolved amount of dolomite and gypsum was deduced from water samples chemical composition. During the model calibration, $P(CO_2)$ conditions of environment were adjusted after good match of modelled and real parameters was reached for Ca, Mg, HCO_3 and SO_4 concentrations and also $P(CO_2)_{eq}$ value. The last mentioned parameter represent CO_2 partial pressure with which dissolved CO_2 would be at atmospheric equilibrium. Results of geochemical modelling suggest that water chemical composition at the Marikino jazierko lake outlet (KC3 site) is formed mainly by dissolution of calcite in infiltrated atmospheric water (initial solution), under average $P(CO_2)$ conditions of $4.46 \cdot 10^{-3}$ MPa (Tab. 13). Only a small amount of dolomite and gypsum is dissolved, according to the following schematic equation:

initial solution + 2.609 calcite + 0.268 dolomite + 0.21 gypsum + 4.548 CO_2 → KC3 water

After transition of the solution from the soil/epikarst environment into open fractures/canals of the cave system, amount of about 0.31 mmol of CO_2 is released from each litre of solution.

Similar equation can characterize the formation of KC4 inlet water chemistry (Tab. 14) in Abonyi chamber of the Krásnohorská jaskyňa cave:

initial solution + 3.025 calcite + 0.096 dolomite + 0.21 gypsum + 4.803 CO_2 → KC4 water

whereby, after transition of solution into open fractures/canals of the cave system, about 0.74 mmol of CO_2 is released from each 1 L of solution. Taking into account that calcite dissolution is clearly dominant during formation of KC3 and KC4 waters, we can deduce that their recharge takes place on these parts of the Silická planina plateau that are formed by Middle Triassic Steinalm and Wetterstein limestones (Fig. 1).

Compared to the previous two cases, hydrochemistry of the KC2 inflow (stream from the narrow corridor connecting the Heliktite chamber) is more complex (Fig. 4). It can be interpreted as mixing of two genetically different solutions, which are formed after following schematic equations:

initial solution + 1.353 calcite + 0.75 dolomite + 3.55 CO_2 → carbonatogenic solution

initial solution + 3.3 calcite + 3.00 dolomite + 15.44 gypsum + 4.759 CO_2 → sulphatogenic solution

Here, after mixing of carbonatogenic and sulphatogenic solution in their relative ratios between 0.95 : 0.05

and 0.75 : 0.25 and after its transition from epikarst into open cave system, amount of 0.041 – 0.112 mmol calcite precipitates and amount of 0.825 – 1.175 mmol of CO_2 is released from each 1 L of solution. Lower Triassic slates, marls and marly limestones of the Szin Formation are supposed to be the only source of geogenic gypsum in the surrounding area. Recharge area of KC2 water is therefore probably situated alongside geological boundary between Szin Formation and Steinalm limestones, passing in E–W general direction in a distance of ca 300 m northwest from the KC2 site (Fig. 1).

Identified type of water chemical composition in the Krásnohorská jaskyňa underground hydrological system and its temporal stability in given conditions is mainly controlled by the CO_2 content in the underground atmosphere (Tab. 16, Fig. 13). It is only negligibly influenced by air temperature changes (Fig. 14). Due to high buffering capacity of carbonate rocks, chemical composition of recharging atmospheric water (initial solution) (Tab. 15) has almost no impact on it. Chemical composition of karst groundwater at the discussed inlets and outlets KC1 – KC4 is formed in the environment of deeper soil profile and epikarst, where water is present as perched groundwater body in the unsaturated zone of karst aquifer (Fig. 8). Measured $P(CO_2)$eq values, modelled and measured $P(CO_2)$ values in soil/epikarst or cave atmosphere, water temperature records, as well as repeatedly documented water chemical composition fully support the previously mentioned opinion.

Presence of significant portion of atmospheric water, rapidly infiltrated from the surface through karst openings was not identified in the chemical composition of water samples taken from the Krásnohorská jaskyňa cave underground hydrological system, collected here in the frame of the KRASCAVE project, or even previously in the study of Haviarová et al. (2012). This indicates that such events – if they occur in this area at all – are relatively rare and appear only in a very short time intervals. Possible occurrence of atmospheric/surface water outbreaks to the underground hydrological system of the Krásnohorská jaskyňa cave should then be recorded by a network of automatic monitoring stations built in the frame of the KRASCAVE project, which are running measurement and providing data since 2015.

Doručené / Received: 15. 5. 2017
Prijaté na publikovanie / Accepted: 17. 5. 2017

Mineralia Slovaca, 49 (2017), 95 – 112
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Increasing of drinking water quality by adding carbonate rocks to low mineralized groundwater: Case study from the Krupina district, Slovakia

ĽUBOMÍR TUČEK, STANISLAV RAPANT, KATARÍNA ČECHOVSKÁ and ZOLTÁN NÉMETH

State Geological Institute of Dionýz Štúr, Mlynská dolina 1, SK-817 04 Bratislava, Slovakia

Abstract: The research has revealed that the increased mortality on cardiovascular and oncological diseases in the Krupina district, belonging among the most serious in Slovakia, is caused mainly by the low calcium and magnesium contents in the groundwater, being used for drinking by inhabitants of the Krupina district.

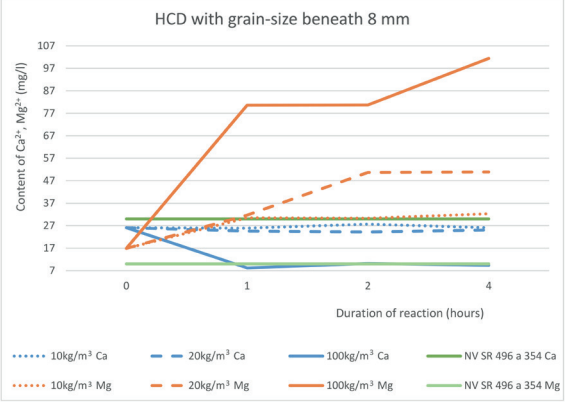
The paper provides the research results of artificial mineralization tests for one model (distilled) water and two waters from the representative home wells from the Krupina district at standard parcial air pressure (CO_2 ~ 0.03 vol.%.), as well as at increased CO_2 concentration in the water in laboratory static and dynamic conditions, applying carbonatic rocks (dolomite, magnesite, limestone), as well as the half-calcined dolomite (HCD) in amounts of 10, 20 and 100 kg/m^3 of the water and duration of mineralization process 1, 2, resp. 4 hours.

The laboratory tests of the mineralization of the water have manifested that there is possible significantly increase the content of Ca and Mg in the water to values reaching, or even overreaching, the requested values for drinking water. The highest enrichment was obtained using HCD and it related to magnesium increase. However, the HCD application caused the decrease of the Ca content. Therefore, the limestone or dolomite must be also used in the mixture, so for water mineralization in the home wells we recommend using a mixture of limestone and HCD, where the HCD content in the mixture should be about 30 %. No significant differences were found from the point of view of the grain-size of the carbonate rock used. The Ca and Mg contents increase with longer duration of mineralization process. The recommended amount of added rock is from 20 to 100 kg.m^{-3} of the water.

The controlled addition of carbon dioxide to waters with deeply deficient calcium and magnesium contents when using dolomite (or half-calcined dolomite) at the amount of 20 kg/m^3 causes a significant increase in the hardness and Ca and Mg concentrations in a relatively short time (up to 5 minutes) in mineralized water up to / above the recommended values according to the valid legislation.

Key words: Water mineralization, dolomite, half-calcined dolomite (HCD), magnesite, limestone, water hardness, calcium (Ca), magnesium (Mg)

Graphical abstract



Highlights

- One of reasons of increased mortality on cardiovascular and oncological diseases in regional scale can be the low Ca and Mg contents in the drinking water
- The simple way how to increase the low Ca and Mg contents in drinking water is to add a mixture of limestone (70 %) and half-calcined dolomite (30 %) into the home wells. The process of Ca and Mg deliberation can be even more accellerated by addition of CO_2 into the water.

Introduction

The research on the projects GEOHEALTH (www.geology.sk/geohealth) and LIFE FOR KRUPINA (www.geology.sk/lifeforkrupina) has revealed that the health state of the population in the Krupina district belongs among the worst in Slovakia. It is caused mainly by increased mortality on cardiovascular and oncological diseases mainly due to the low calcium and magnesium contents in the groundwater, being used by inhabitants of the Krupina district (Rapant et al., 2015, 2017). The contents of these two important elements are mostly within the range of Slovak norms - Regulations of the Government of Slovak Republic Nos. 8/2016 Coll., 496/2010 Coll. and 354/2006 Coll. for the drinking water, but often their contents are lower than recommended values. The main objective of the laboratory research was to propose optimal composition of the additive carbonate rocks, their optimum grain-size and the

necessary quantities, which would be the most suitable for increasing the Ca and Mg contents in the low mineralized water in the individual home wells in the Krupina district.

Laboratory experimental work

Current general knowledge and basic concepts

Calcium (Ca) belongs among the principal macroelements forming the chemical composition of natural waters. It primarily enters into the groundwater by the dissolution of limestone, dolomite, gypsum, feldspar, less often by magnesite, amphibolite, pyroxene, a.o. In the groundwater there prevails a simple form of cation - Ca^{2+}. Depending on the total chemical composition of the water, various ionic associates may be formed, e.g. $[CaCO_3(aq)]^0$, $[CaHCO_3]^+$, $[CaOH]^+$, etc. (cf. Rapant et al., 1996).

The natural source of magnesium (Mg) in the groundwater is represented mainly by the interaction products between water and rocks - dolomite, magnesite, amphibolite, resp. minerals - olivine, pyroxenes, etc. The Mg concentration in the water depends also on weathering conditions. In the groundwater the magnesium occurs prevailingly as cation - Mg^{2+}. Less often it forms complex compounds $[MgSO_4(aq)]^0$, $[MgCO_3(aq)]^0$, $[MgHCO_3]^+$ and $[MgOH]^+$. In relation on pH values Mg can precipitate from the moderately acid water as $MgCO_3.3H_2O$, in neutral water as $3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$ and at pH values higher than 9 as $Mg(OH)_2$. At the presence of phosphates in water, magnesium produces a weakly soluble compound $Mg_3(PO_4)_2$ (cf. Rapant et al., 1996).

The term water hardness means the sum of Ca+Mg contents in mmol/l. We distinguish the temporary hardness (formed by calcium and magnesium carbonates and bicarbonates) and the constant (permanent) hardness formed by Ca and Mg salts, e.g. sulphates, chlorides, nitrates, etc. Of the poorly soluble calcium and magnesium compounds, the carbonates of these elements, $CaMg(CO_3)_2$, $CaSO_4$, fluorides and phosphates are of utmost importance in hydrogeochemistry and technology. When heating the water, Ca (Mg) carbonates can be precipitated, forming a sludge to a solid crust, so-called incrustat ("waterstone") in the boilers. Magnesium is less damaging in this particular case because $MgCO_3$ is more soluble than $CaCO_3$ (Rapant et al., 1996). According to hardness, we divide the water into five groups (Tab. 1).

According to Regulation of the Government of Slovak Republic (RGoSR) No. 8/2016 Coll., establishing the requirements for the water for human consumption, and this water quality check as amended by the RGoSR No. 496/2010 Coll. in part B of Supplement 1 to RGoSR No. 354/2006 Coll. (Drinking water quality indicators and their limits), the part e) states the substances, which presence in drinking water is desirable and the recommended

Tab. 1
Water hardness scale.

Water designation	Degree of hardness (mmol.l^{-1})	Degree of hardness (°dH)
Very soft	< 0.69	< 3.89
Soft	0.7 – 1.25	3.9 – 7.0
Medium hard	1.26 – 2.5	7.01 – 14.0
Hard	2.51 – 3.75	14.01 – 21.0
Very hard	>3.76	> 21.01
Recalculation of the water hardness: 1 mmol/l = 5.6 °dH or 1 °dH = 0,1783 mmol/l		

value (RV) for the calcium and magnesium content (water hardness) should be within the range 1.1 to 5.0 mmol/l, RV of Ca^{2+} content has to be over 30 mg/l and RV of Mg^{2+} content in the range 10-30 mg/l. According to the above regulations, the limit value (LV) for the Mg^{2+} content is a value 125 mg/l (Mg content above this level causes the bitter taste of water) and for pH the LV is from 6.5 to 9.5. Optimum Ca and Mg concentration in drinking water is not easy to determine, because medical requirements do not have to overlap with technical requirements (increased hardness - increased water precipitates formation).

The hydrogen carbonates are a common part of the chemical composition of the groundwater. Their content in natural waters is predominantly below 500 mg/l. In the case of groundwater saturation with carbon dioxide (CO_2), the HCO_3^- concentration may exceed the value 1000 mg/l. The main natural source of hydrogen carbonates in the groundwater is mainly the dissolution of limestone and dolomite, being accelerated by the saturation with CO_2 from different sources. Besides the simple HCO_3^- ions, the hydrogen carbonates are present at stronger mineralized waters, as well as ion accociates, mainly $[CaHCO_3]^+$, $[MgHCO_3]^+$, $[MnHCO_3]^+$, a.o. At heating they change to water vapour, CO_2 and carbonates (eq. 1). The carbonates of Ca and Mg form so called carbonatic incrust ("waterstone"; Rapant et al., 1996).

$$Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2 \quad (1)$$

Regarding the limited dissolution of $CaCO_3$ (resp. $CaSO_4$), the Ca concentration does not overreach the value 1000 mg/l in mineralized waters, while the high Ca concentration is bound on presence of sufficient amount of dissolved CO_2. The magnesium in the natural waters is usually less abundant than calcium, though the weight ratio of Ca : Mg there varies as a rule within a range of 4 : 1 to 2 : 1. The magnesium content in the water above 250 mg/l is usually manifested by the bitter taste and the waters

with the high Mg concentration have laxative effects. Such groundwaters are not present in the territory of Slovak Republic (Rapant et al., 1996).

The Ca and Mg carbonates are solid, in the water (without the content of CO_2) insoluble, resp. very weakly soluble substances. The calcium carbonate $CaCO_3$ is present in the nature as limestone, calcite and aragonite. The magnesium carbonate $MgCO_3$ is known as dissoluble and anhydrous mineral magnesite. The carbonates of these elements react with CO_2 water solution, originating soluble hydrogen carbonates of $Ca(HCO_3)_2$, resp. $Mg(HCO_3)_2$ can exist only in the water solution in the presence of excess CO_2 (Gažo et al., 1981).

Because the CO_3^{2-} anion represents the strong alkaline substance, the carbonates in the water solution undergo strong hydrolysis according the equation (2), so they manifest alkaline reaction:

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^- \quad (2)$$

The hydrogen carbonates react weakly alkaline, because the HCO_3^- anion behaves weak alkaline (3):

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^- \quad (3)$$

Warming of the hydrogen carbonate solution causes the deliberation of CO_2, originating by the decomposition of the acid carbonate, which disballances the equilibrium of the reaction (3) a new share of hydrogen carbonate ions and originating hydroxide ions enter immediately into reaction (4), so the hydrogen carbonate gradually changes to carbonate – it is the opposite to reaction 2:

$$OH^- + HCO_3^- \leftrightarrow H_2O + CO_3^{2-} \quad (4)$$

The above stated reactions (2), (3) and (4) closely relate with the most important protolythic system in natural and supply waters: CO_2; - HCO_3^-; - CO_3^{2-} (Gažo et al., 1981). Tab. 2 presents the dissolution values, resp. the multiple of dissolution of some minerals (compounds) according to Andrlík et al. (1967).

There is frequently suggested that weakly mineralized or demineralized waters should be mineralized by means of flow collumn, being filled by dolomite or limestone. The water flowing throung the carbonate fill has to dissolve this fill and enrich by Ca and Mg in the case of dolomite, eventually by Ca in the case of limestone. The deliberation of Ca and Mg from dolomite and Mg from dolomite (event. from limestone and magnesite) into the water is influenced by numerous factors as the flow velocity of the water, resp. the ratio of solid phase : liquid phase (water), grain-size of the carbonate material, resp. its specific surface, concentration of dissolved CO_2, duration of the contact of solid phase (dolomite, limestone, magnesite) with the water, etc. (Janda et al., 2010).

The carbonate ions delibered into the solution by the dissolution of dolomite or calcite react with the water (hydrolysis according to equation 2), producing the hydrogen carbonates or at least carbonic acid (eq. 3), which by this way deplete the system by part of carbonates. Higher concentrations of Ca and Mg ions will be present in the water at the contact with the air CO_2 (concentration of CO_2 in the air is in average around 0.03 vol.%), because its dotation into water will increase the dissolution of dolomite or calcite (Janda et al., 2010).

Tab. 2
Dissolution values of some minerals (compounds) at various temperatures

Dissolution of anhydrous compound in g/100 g of solution at various temperatures			
Compound	t = 20 ˚C	t = 50 ˚C	t = 100 ˚C
$CaCO_3$	0.0014	0.0015	0.0017
$CaSO_4$	0.204	0.210	0.065
$CaSO_4.2H_2O$	0.250	0.240	0.200
Dissolution of compound in g/100 ml of the water			
$MgSO_4.7H_2O$ 117 240			490
$MgCl_2.6H_2O$	305	425 (60˚C)	910
K_s – dissolution coefficient			
$CaCO_3$	$0.87 . 10^{-8}$ mol/l (25 ˚C)		
$CaSO_4$	$6.40 . 10^{-5}$ mol/l (18 ˚C)		
$MgCO_3$	$2.60 . 10^{-5}$ mol/l (12 ˚C)		

The research results have demonstrated that also in the most favourable case, i.e. at temperature of 10 ˚C, access of air and the use of the highest value of the multiple of dolomite dissolution K_s = 10exp(-17.09) by the calculation in the program PHREEQC, the equilibrium concentraton of the Ca 16.8 mg/l and Mg 10.2 mg/l will be achieved, while the dissolution of CO_2 in the water at common partial pressure in the air is 0.7 mg/l at 10 ˚C and 0.44 mg/l at 25 ˚C (Janda et al., 2010).

In the case of weakly mineralized water and low concentration of "free" CO_2, the reaction speed is low and therefore the technology of water mineralization will become more efficient when using the guided dosing of CO_2 or e.g. by the control of dosing of diluted solution of the hydrochloric acid (HCl) into the column with carbonate fill or it is alternatively possible the direct dosing the dissoluted compound of Ca and Mg as solution into the water with careful observation of pH of treated water. Table 3 states the dissolution categories of some calcareous, resp. magnesia compounds (Andrlík et al., 1967).

Tab. 3
Dissolution categories of some Ca and Mg compounds

Name of compound	Chemical formula	Dissolution
Magnesium hydroxide	$Mg(OH)_2$	Non-soluble in the water, soluble in H^+
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	Weakly soluble in the water
Calcium chloride anhydrous	$CaCl_2$	Soluble in the water
Calcium chloride hexahydrate	$CaCl_2.6H_2O$	Soluble in the water
Magnesium chloride anhydrous	$MgCl_2$	Soluble in the water
Magnesium chloride hexahydrate	$MgCl_2.6H_2O$	Soluble in the water
Calcium sulfate anhydrous	$CaSO_4$	Weakly soluble in the water
Calcium sulfate dihydrate	$CaSO_4.2H_2O$	Weakly soluble in the water
Magnesium sulfate anhydrous	$MgSO_4$	Soluble in the water
Magnesium sulfate heptahydrate	$MgSO_4.7H_2O$	Soluble in the water

The water mineralization can be increased also by some products of thermic decomposition of Ca, resp. Mg carbonates (cf. Luptáková et al., 2013a, b, 2016; Vrabeľ et al., 2016), e.g. half-calcined dolomite - HCD ($MgO.CaCO_3$), caustic lime (CaO), hydrate of lime $Ca(OH)_2$ and magnesite clinker (MgO). In this case there is necessary to register the pH of mineralized water (for the pH of the water the limit value (LV) is from 6.5 to 9.5).

The division of carbonate rocks (according to recommended Slovak Technical Norm STN EN 72 1210) with the limestone and dolomite contents in various shares of calcite - $CaCO_3$ and dolomite - $CaMg(CO_3)_2$ is as follows (Tab. 4):

The half-calcined dolomite (HCD), we used in our laboratory experiments, is produced from dolomite raw material in the Malé Kršteňany factory by the heat treatment at ca 720-950 ºC in fractions 2-4, 4-8 and 8-11 mm. Besides the treatment of drinking water, the HCD can be used also for the composite sorbents for the capture of pollutants and heavy metals from polluted waters.

Laboratory experimental part - mineralization of model (distilled) water

For the mineralization of *model (distilled) water* under the static (non-flowing) conditions, the carbonate rocks from localities Trebejov (dolomite), Košice-Bankov (magnesite) and Jaklovce (limestone) were used, all having the grain-size beneath 8 mm. Tab. 5 states the basic chemical and mineral composition of these samples and Tab. 6 their grain-size.

Tab. 4
Division of carbonatic rocks (Slovak Technical Norm STN EN 72 1210)

Name	Mineral content in %		Mineral composition in %	
	Calcite	Dolomite	$CaCO_3$	$MgCO_3$
Limestone	100 – 90	0 – 10	100 – 95.4	0 – 4.6
Dolomitic limestone	90 – 50	10 – 50	95.4 – 77.1	4.6 – 22.9
Calcareous dolomite	50 – 10	50 – 90	77.1 – 58.8	22.9 – 41.2
Dolomite	10 – 0	90 – 100	58.8 – 54.3	41.2 – 45.7

Tab. 5
Chemical and mineral composition of carbonate samples

Locality	Rock	Content of compounds (wt.%)			Content of minerals (wt.%)
		CaO	MgO	CO_2	
Trebejov	**Dolomite**	31.0	21.8	46,0	**98.6 % dolomite**
Stoichiometric dolomite		30.41	21.86	47.73	100 % dolomite (54.3 % $CaCO_3$ + 45.7 % $MgCO_3$)
Košice	**Magnesite**	2.8	43.5	49.7	**86.8 % magnesite + 9.2 % dolomite**
Stoichiometric magnesite		0	47.81	52.19	100 % magnesite
Jaklovce	**Limestone**	54.0	1.4	43.9	**93.0 % calcite + 5.6 % dolomite**
Stoichiometric limestone		56.03	0	43.97	100 % limestone

Table 5 manifests that the samples of carbonate rocks contain dominant share of dolomite - 98.6 % (Trebejov); magnesite - 86.8 % (Košice; besides 9.2 % of dolomite) and 93 % of calcite (Jaklovce; besides 5.6 % of dolomite). Table 6 shows that the rock grit with grain-size beneath 8 mm, used for mineralization of *model* (distilled) *water* contain only small amounts of the dust share (beneath 0.1 mm), being represented in the range from 5.25 to 8.12 %.

Tab. 6
Wet granulometric analysis of dolomite, magnesite and limestone samples

Grain-size class (mm)	Weight yield ot the class (%)	Remaining over sieve (%)	Passing through the sieve (%)
Dolomite beneath 8 mm			
4 – 8	49.20	49.20	-
2 – 4	23.62	72.82	50.80
1 – 2	12.61	85.43	27.18
0.1 – 1	9.32	94.75	14.57
< **0.1**	5.25	-	**5.25**
Together	100.00	-	-
Magnesite beneath 8 mm			
4 – 8	25.58	25.58	-
2 – 4	30.83	56.41	74.42
1 – 2	13.39	69.80	43.59
0.1 – 1	22.08	91.88	30.20
< **0.1**	8.12	-	**8.12**
Together	100.00	-	-
Limestone beneath 8 mm			
4 – 8	49.95	49.95	-
2 – 4	19.42	69.37	50.05
1 – 2	11.51	80.88	30.63
0.1 – 1	12.19	93.07	19.12
< **0.1**	6.93	-	**6.93**
Together	100.00	-	-

Experimental laboratory tests of mineralization of the *model* (distilled) *water* with the studied rock samples in static (non-flow) conditions were done in the stirrer reactor at various duration of reaction under atmospheric CO_2 (ca 0.03 vol.%) and shaking of the suspense, at free permeation of the suspense by CO_2 (8 litres of CO_2/1 minute) and stirring of suspense at input CO_2 pressure 0.3 MPa. The quantity of the solid phase to liquid phase was 10 grams of the sample per 500 ml of distilled water (20 kg/m^3 of the water). The water hardness (mmol/l) of entering distilled water, water after mineralization, as well as the Ca and Mg contents (mg/l) in all water samples after filtering of the solid phase were determined by the chelatometric method (Holzbecher, 1974). The results of the mineralization tests of *model* (distilled) *water* are stated in Table 7.

Table 7 demonstrates that the hardness of *model* (distilled) *water* is very low (very soft water) with the contents of Ca, resp. Mg only 2.21 mg/l, resp. 1.34 mg/l. After one hour lasting shaking of this water with the dolomite, magnesite, resp. limestone sample at atmospheric CO_2 the qualitative indicators of mineralized water have increased only slightly, and the reached values of water hardness were in the range of 0.315 to 0.405 mmol/l (very soft water) with the Ca content in the range of 6.62 to 10.22 mg/l, resp. Mg in the range of 1.94 to 5.84 mg/l. The recommended values according to valid legislative norms were not reached.

The most favourable results were reached after 5 minutes mineralization of the distilled water by dolomite at input CO_2 pressure 0.3 MPa and shaking of suspension, obtaining the water hardness of 3.51 mmol/l (hard water) with the contents of Ca 35.3 mg/l and Mg 63.9 mg/l. Tab. 7 shows that even after 5th minute of mineralization of distilled water by the magnesite sample at input CO_2 pressure 0.3 MPa, the Mg content was significantly increased (above the limit value 125 mg/l according to the RGoSR). The Ca content was increased only moderately (to 12.8 mg/l) from the present dolomite component of this sample. After mineralization of distilled water lasting 5 minutes by the limestone sample at the starting CO_2 pressure 0.3 MPa, the Ca content significantly increased (101 mg/l), similarly as the Mg content (68.4 mg/l) from the present dolomite component of this sample (5.6 %).

The results in Table 7 demonstrate that even the very soft water (distilled - demineralized water) can be effectively mineralized in relatively short time (up to 5 minutes), i.e. to reach the recommented values of Ca and Mg using the dolomite in the amount of 20 kg/m^3 of the water with simultaneous controlled CO_2 dosing (increase of CO_2 concentration in the adopted water).

Laboratory experimental part – mineralization of the water from the wells

For laboratory tests of mineralization of waters from two wells from the Krupina district in static (non-flow) and dynamic (flow) conditions there were used carbonatic rocks from the Trebejov locality (dolomite with the grain-size beneath 4 mm - D) and half-calcined dolomite (HCD) from the locality Malé Kršteňany, having the grain-size beneath 8 mm, resp. their mixture in three total amounts 10, 20 and 100 kg/m^3 water (non-flow conditions). For the mineralization tests of the well water with the carbonate crushed samples was taken water designated as *sample 6* **(Kňazová dolina - KD)** and *sample 11* **(Hontianske Nemce - HN)**. Table 8 presents the selected qualitative parameters of these samples.

Tab. 7
Static tests of mineralization of the model (distilled) water at 20-22 ˚C and the carbonate amount of 20 kg/m^3 of the water.

Water type and duration of mineralization reaction		Water hardness (mmol/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)
RGoSR Nos. 8/2016, 496/2010, 354/2006		**1.1–5.0 (OH)**	**> 30 (OH)**	**10 - 30 (OH)**
Distilled water (pH = 7.62 at 20.4 ºC)		0.110	2.21	1.34
Dolomite (10 g + 500 ml distil. water)				
CO_2 atmospheric (0.03 vol.%)	1 hour	0.405	6.62	5.84
CO_2 bubbling (8 l/minute)	5 min.	**3.36**	25.7	66.1
CO_2 at pressure (0.3 MPa)	5 min.	**3.51**	**35.3**	63.9
CO_2 at pressure (0.3 MPa)	1 hour	*5.55*	**70.5**	92.1
Magnesite (10 g + 500 ml distil. water)				
CO_2 atmospheric (0.03 vol.%)	1 hour	0.315	8.82	2.32
CO_2 bubbling (8 l/minute)	5 min.	2.65	8.2	59.4
CO_2 at pressure (0.3 MPa)	5 min.	*5.63*	12.8	*129.1*
CO_2 at pressure (0.3 MPa)	1 hour	*5.86*	13.8	*134.1*
Limestone (10 g + 500 ml distil. water)				
CO_2 atmospheric (0.03 vol.%)	1 hour	0.335	10.22	1.94
CO_2 bubbling (8 l/minute)	5 min.	*5.18*	**111.4**	58.4
CO_2 at pressure (0.3 MPa)	5 min.	*5.355*	**101.0**	68.4
CO_2 at pressure (0.3 MPa)	1 hour	*9.0*	**237.0**	74.9

Note: **Green numbers** – fulfill recommended values (RVs), *red numbers* – do not comply with the recommended values. Designation is valid also for following tables.

Tab. 8
Measured and determined values of selected water quality indicators

Sample No.	**Locality**	Hardness category	**pH** at 21˚C	**Ca** (mg/l)	**Mg** (mg/l)	**Ca+Mg** (mmol/l)
6	KD	Soft water	6.99	**33.7**	*9.4*	1.225
11	HN	Medium hard water	6.32	*26.1*	**16.9**	1.345
RGoSR Nos. 8/2016, 496/2010, 354/2006			**6.5-9.5** (LV)	>**30** -RV	**10-30** (RV)	**1.1-5.0** (RV)
For comparison: Drinking water of the conduit in the ŠGÚDŠ Košice			7.42-21.5ºC	48.1	19.5	2.0
For comparison: Well water - Košice surrounging (Sokoľ)			-	87.0	44.5	4.0

Note: RV - recommended value; LV - limit value.

Table 8 shows that water of the *sample 6* is soft with the Mg content beneath recommended value (RV), similarly as the water of the *sample 11* (medium hard water) has the Ca content beneath RV. For comparison with common drinking water we state also values of qualitative indicators for the town of Košice and its surrounding - Sokoľ village.

Table 9 shows the chemical and mineral composition of dolomite and half-calcined dolomite (HCD) and Table 10 the grain-size characteristics of dolomite with the grain-size beneath 4 mm, resp. HCD with grain-size beneath 8 mm. The weight yields of individual classes, total remains on sieves, resp. undersize products are related to dry state of the samples.

Table 9 shows that the dolomite grit with grain-size beneath 4 mm (D) contains 96.7 % of dolomite and small amounts of Si, Al and Fe oxides. The HCD grit with the grain-size beneath 8 mm contains 97.2 % $MgO.CaCO_3$ and minor amounts of Si and Al oxides.

Table 10 presents that dolomite fraction beneath 4 mm contains a small amount (less than 11 %) of dust fraction of the grain-size class beneath 0.1 mm and the fraction beneath 0.1 mm is represented in the HCD grit with grain-size beneath 8 mm only by negligible 0.29 %.

Tab. 9
Chemical and mineral composition of dolomite (D) and half-calcined dolomite (HCD)

Chemical compound	Chemical composition of the sample (wt.%)	
	Dolomite (D) beneath 4 mm	**Half-calcined dolomite (HCD) beneath 8 mm**
SiO_2	1.56	0.43
TiO_2	0.04	< 0.01
Al_2O_3	0.80	0.19
$Fe_2O_{3\ total}$	0.35	0.05
CaO	**29.5**	**37.9**
MgO	**21.4**	**26.6**
MnO	0.03	< 0.01
Na_2O	< 0.2	< 0.2
K_2O	0.17	< 0.05
P_2O_5	0.02	0.04
SO_3	< 0.01	0.02
CO_2	45.5	32.7
LOI	46.0	34.7
um	99.87	99.91
Mineral compound (wt.%)	**96.7**	**97.2**
Potential toxic elements	(mg/kg)	(mg/kg)
Pb	< 5	< 5
Hg	0.01	< 0.01
Cd	< 0.5	< 0.5
Ni	5	< 4
As	1.2	0.3
Sb	0.4	< 0.1
Cr	26	17

Table 9 states the contents of potential toxic elements (mg/kg) in grit of dolomite and half-calcined dolomite and Table 11 states the highest limint values (HLV) of these elements (μg/l) according to appropriate Regulations of the Government of Slovak Republic. Table 11 shows that the contents of these elements in leachates from these samples are distinctly lower than HLV stated in regulations.

Static (non-flow) mineralization tests of the water of sample 6 in laboratory conditions

The static mineralization tests of water *samples 6* (resp. *11*) (closed no-flow system) were realized in 1 liter vessels with the shaking of the water sample and dolomite with the grain-size beneath 4 mm (D), half-calcined dolomite with grain-size beneath 8 mm (HCD), resp. D : HCD = 1 : 1 in quantities 10, 20 and 100 kg/m^3 of the water with duration of mineralization process 1, 2 and 4 hours at laboratory temperature (ca 20-22 ˚C). After each mineralization test, the pH of the water was measured (pH meter ProfiLine pH 3310 WTW GmbH), and the values of selected qualitative indicators of water samples were found by chelatometric titration method. Tables 12, 13 and 14 state the results of static tests of water mineralization in 6 laboratory conditions.

Tab. 10
Wet granulometric analysis of Trebejov dolomite and half-calcined dolomite from Malé Kršteňany

Grain-size class (mm)	Weight yield of the class (%)	Total remnant (%)	Total undersize product (%)
Dolomite beneath 4 mm (D)			
2 – 4	45.82	45.82	-
1 – 2	22.17	67.99	54.18
0.5 – 1	11.99	79.98	32.01
0.1 – 0.5	9.06	89.04	20.02
< **0.1**	10.96	-	**10.96**
Together	100.00	-	-
Half-calcined dolomite beneath 8 mm (HCD)			
4 – 8	80.84	80.74	-
2 – 4	13.71	94.55	19.16
1 – 2	3.46	98.01	5.45
0.5 – 1	0.98	98.99	1.99
0.1 – 0.5	0.72	99.71	1.01
< **0.1**	0.29	-	**0.29**
Together	100.00	-	-

Table 12 shows that increased Ca contents, resp. recommended Mg contents in investigated *water 6* after static mineralization in laboratory conditions were reached in comparison to the input sample with all amounts of dolomite having the grain-size beneath 4 mm at all durations of the mineralization process (Ca contents were from 36.3 to 46.1 mg/l, Mg contents from 11.3 to 14.8 mg/l), except for the dolomite application in quantity 10 kg/m^3 for one hour (Mg content is beneath RV) - Fig. 1.

Using the dolomite and HCD in the ratio of 1 : 1 in quantities of 10, 20 and 100 kg/m^3 of water the Mg contents were significantly increased, i.e. 2.6 to 8 times (from 24.5 to 75.4 mg/l) generally during all the static mineralization durations, though at the expense of Ca contents, which were below RV in the range of 8.0-26.5 mg/l, besides the application of this mixture in an amount of 10 kg/m^3 in duration of 1 hour, where the Ca 30 mg/l content was on the RV boundary only. When applied D + HCD in

Tab. 11
Chemical composition of leachates from dolomite (D) and half-calcined dolomite (HCD)

Chemical compound	Content of potentially toxic elements		RGoSR Nos. 8/2016, 496/2010 and 354/2006, App. 1, part B, a)
	in leachate from D	in leachate from HCD	
Pb (µg/l)	< 5	< 5	**10** (HLV)
Hg (µg/l)	< 0.1	< 0.1	**1** (HLV)
Cd (µg/l)	< 0.3	< 0.3	**5** (HLV)
Ni (µg/l)	< 2	< 2	**20** (HLV)
As (µg/l)	< 1	< 1	**10** (HLV)
Sb (µg/l)	< 1	< 1	**5** (HLV)
Cr (µg/l)	< 2	< 2	**50** (HLV)

Note: HLV - the highest limit value

a ratio of 1 : 1 and quantity 100 kg/m^3, the upper LV of the water pH was exceeded at all durations of mineralization (pH > 9.5) - Fig. 2.

When used the half-calcined dolomite with grain-size beneath 8 mm in amounts of 10, 20 and 100 kg/m^3 of the water, the Mg contents were significantly increased, i.e. 3.6-10.9 times (from 34 to 102.5 mg/l), generally at all durations of static mineralization, though at the expense of Ca contents that were below RV in the range of 8.2-29.9 mg/l, besides the application of the HCD in amount of 20 kg/m^3 at 2 hours duration, where the Ca content was 30.1 mg/l - Fig. 3.

The water *sample 6* with hardness 1.225 mmol/l (soft water) was mineralized using all amounts of dolomite during 1, 2 and 4 hours by the way that the water hardness has increased with increasing amount of dolomite and the

Tab. 12
Static tests of the mineralization of water - *sample 6* - at 20-22˚C

Sample type	Quantity (kg/m^3)	Duration (hod.)	pH	Ca and Mg (mmol/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)
RGoSR Nos. 8/2016, 496/2010 and 354/2006	-	-	**6.5-9.5 (LV)**	**1.1–5.0 (RV)**	**> 30 (RV)**	**10 – 30 (RV)**
Water of the *sample 6*	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.99**	**1.225**	**33.7**	**9.4**
Dolomite beneath 4 mm	10	1	7.40	1.285	**36.3**	9.2
	10	2	7.54	1.400	**36.7**	**11.8**
	10	4	7.65	1.460	**37.9**	**12.5**
	20	1	7.72	1.490	**38.5**	**12.9**
	20	2	7.69	1.500	**38.1**	**13.4**
	20	4	7.77	1.550	**40.7**	13.0
	100	1	7.87	1.615	**46.1**	**11.3**
	100	2	7.95	1.675	**43.7**	**14.2**
	100	4	7.90	1.725	**44.7**	**14.8**
Water of the *sample 6*	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.99**	**1.225**	**33.7**	**9.4**
Dolomite + half-calcined dolomite (1 : 1)	10	1	8.47	1.755	**30.0**	**24.5**
	10	2	8.46	1.700	26.5	**25.3**
	10	4	9.07	1.750	25.1	**27.4**
	20	1	8.48	2.185	23.7	38.8
	20	2	8.41	2.240	22.7	40.7
	20	4	8.58	2.595	11.4	56.2
	100	1	*9.52*	2.670	13.6	56.7
	100	2	*9.83*	3.200	11.2	71.0
	100	4	*10.16*	3.300	8.0	75.4
Water of the *sample 6*	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.99**	**1.225**	**33.7**	**9.4**
Half-calcined dolomite beneath 8 mm	10	1	8.54	2.120	25.9	35.9
	10	2	8.46	2.145	29.9	34.0
	10	4	8.47	2.165	10.0	46.6
	20	1	8.44	2.140	25.1	36.8
	20	2	8.40	2.180	**30.1**	34.8
	20	4	8.70	2.425	8.2	54.0
	100	1	8.95	4.215	15.4	93.1
	100	2	9.06	4.245	12.4	95.7
	100	4	9.17	4.505	11.6	102.5

Tab. 13
The static mineralization tests of water sample 6 at 20-22˚C (differences)

Sample type	Quantity (kg/m³)	Duration (hour)	pH	Ca and Mg (mmol/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)
Water *sample No. 6*	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.99**	**1.225**	**33.7**	**9.4**
Dolomite with grain-size beneath 4 mm	10	1	+ 0.41	+ 0.060	+ 2.6	- 0.2
	10	2	+ 0.55	+ 0.175	+ 3.0	+ 2.4
	10	4	+ 0.66	+ 0.235	+ 4.2	+ 3.1
	20	1	+ 0.73	+ 0.265	+ 4.8	+ 3.5
	20	2	+ 0.70	+ 0.275	+ 4.4	+ 4.0
	20	4	+ 0.78	+ 0.325	+ 7.0	+ 3.6
	100	1	+ 0.88	+ 0.390	+ 12.4	+ 1.9
	100	2	+ 0.96	+ 0.450	+ 10.0	+ 4.8
	100	4	+ 0.91	+ 0.500	+ 11.0	+ 5.4
Water sample 6	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.99**	**1.225**	**33.7**	**9.4**
Dolomite + half-calcined dolomite (1 : 1)	10	1	+ 1.48	+ 0.530	- 3.7	+ 15.1
	10	2	+ 1.47	+ 0.475	- 7.2	+ 15.9
	10	4	+ 2.08	+ 0.525	- 8.6	+ 18.0
	20	1	+ 1.49	+ 0.960	- 10.0	+ 29.4
	20	2	+ 1.42	+ 1.015	- 11.0	+ 31.3
	20	4	+ 1.59	+ 1.370	- 22.3	+ 46.8
	100	1	+ 2.53	+ 1.445	- 20.1	+ 47.3
	100	2	+ 2.84	+ 1.975	- 22.5	+ 61.6
	100	4	+ 3.17	+ 2.075	- 25.7	+ 66.0
Water sample 6	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.99**	**1.225**	**33.7**	**9.4**
Half-calcined dolomite with the grain-size beneath 8 mm	10	1	+ 1.55	+ 0.895	- 7.8	+ 26.5
	10	2	+ 1.47	+ 0.920	- 3.8	+ 24.6
	10	4	+ 1.48	+ 0.940	- 23.7	+ 37.2
	20	1	+ 1.45	+ 0.915	- 8.6	+ 27.4
	20	2	+ 1.41	+ 0.955	- 3.6	+ 25.4
	20	4	+ 1.71	+ 1.200	- 25.5	+ 44.6
	100	1	+ 1.96	+ 2.990	- 18.3	+ 83.7
	100	2	+ 2.07	+ 3.020	- 21.3	+ 86.3
	100	4	+ 2.18	+ 3.280	- 22.1	+ 93.1

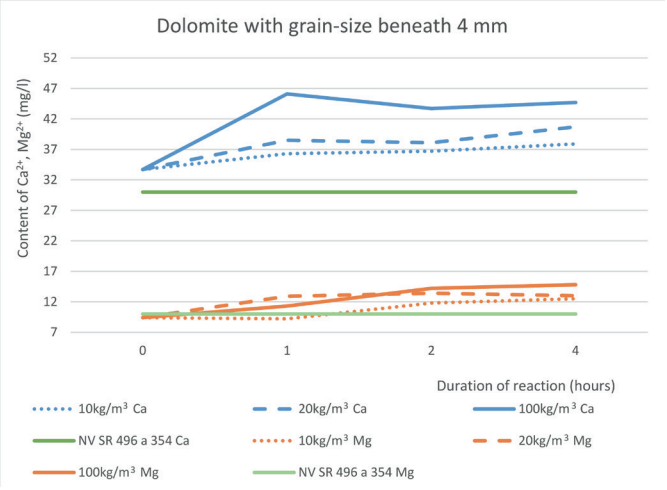


Fig. 1. The dependence of the release of Ca and Mg into the water of the *sample 6* from dolomite on its quantitity and duration of the contact

duration of mineralization from 1.285 to 1.725 mmol/l (medium hard water).

After application of dolomite and HCD mixture in quantities of 10 kg/m³ (at duration of 1, 2 and 4 hours) and 20 kg/m³ (at duration of 1 and 2 hours), the water hardness was in the range of 1.700 to 2.240 mmol/l (medium hard water), at the amount of 20 kg/m³ (4 hours) and 100 kg/m³ (1, 2 and 4 hours), the water hardness varied from 2.595 to 3.300 mmol/l (hard water).

In the case of application of HCD in amounts of 10 and 20 kg/m³ of the water at all durations of mineralization, the water hardness was in the range of 2.120 to 2.425 mmol/l (medium hard water), at 100 kg/m³ of the water and all durations of the mineralization, the water hardness was 4.215-4.505 mmol/l (very hard water).

Tab. 13 shows that Ca and Mg contents - at the use of dolomite with the grain-size beneath 4 mm and quantities 10, 20 and 100 kg/m³ of the water - have increased in comparison with the values in the input *water 6* in the order: Ca increased in the range of 2.6 to 4.2 mg/l and Mg increased in the range of 0 to 3.1 mg/l at amount of 10 kg/m³; Ca increased from 4.4 to 7.0 mg/l and Mg increased from 3.5 to 4.0 mg/l at the amount of 20 kg/m³ and Ca increased from 10.0 to 12.4 mg/l, as well as Mg increased from 1.9 to 5.4 mg/l at the amount of 100 kg/m³ generally during all durations of static mineralization - Fig. 4.

Contents of Ca and Mg at application of dolomite and HCD in the ratio of 1 : 1 in the quantities of 10, 20 and 100 kg/m³ of the water were in comparison with the values in the input *water 6* in the order: Ca contents decreased at all doses from 3.7 to 25.7 mg/l, where the Mg contents increased significantly with an increasing amount, namely: Mg from 15.1 to 18.0 mg/l at the amount of 10 kg/m³; Mg from 29.4 to 46.8 mg/l at the amount of 20 kg/m³ and Mg from 47.3 to 66.0 mg/l at the amount of 100 kg/m³ generally during all static mineralization durations - Fig. 5.

The Ca and Mg contents at application of half-calcined dolomite with the grain-size beneath 8 mm in quantities 10, 20 and 100 kg/m³ of the water were in comparison with the values on input water of *sample 6* in the order: Ca contents decreased at all doses of HCD in the range of 3.6-25.5 mg/l, while the magnesium contents radically increased with increasing amount of HCD: Mg was in the range of 24.6-37.2 mg/l at the amount of 10 kg/m³; Mg from 25.4 to 44.6 mg/l at the amount of 20 kg/m³ and Mg from 83.7 to 93.1 mg/l at the amount of 100 kg/m³ generally during all static mineralization periods - Fig. 6.

Table 14 reviews the differences in the values of selected qualitative indicators of water samples after 4 hour static water mineralization in comparison with values of the input (pre-mineralization) water of the *sample 6*.

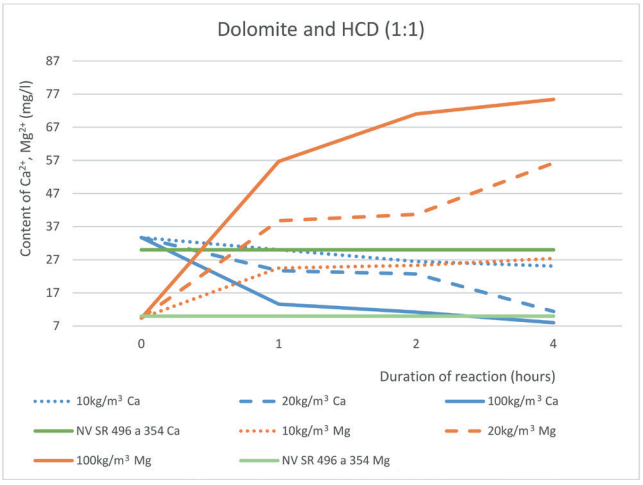


Fig. 2. Dependence of the release of Ca and Mg into water of *sample 6* from a mixture of dolomite and HCD on its quantity and contact time

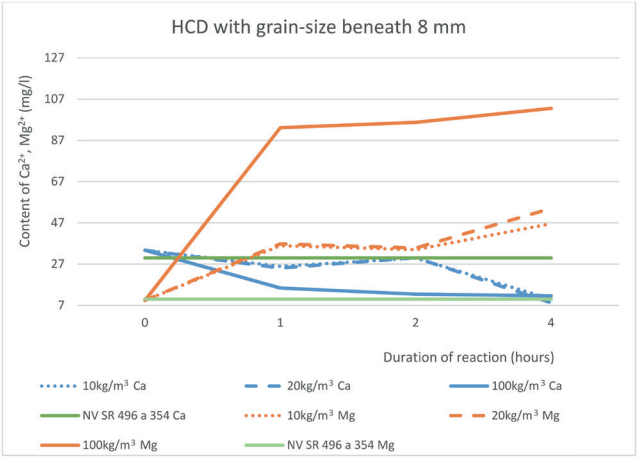


Fig. 3. Dependence of Ca and Mg release from HCD into the water of *sample 6* from its quantity and contact time.

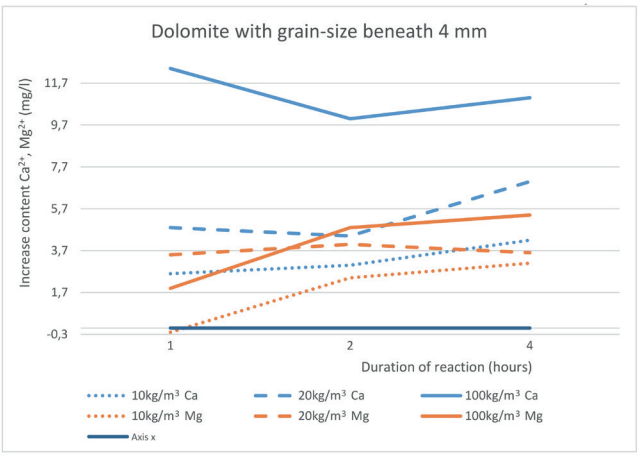


Fig. 4. The dependence of Ca and Mg increase in *water 6* from dolomite on its quantity and contact time.

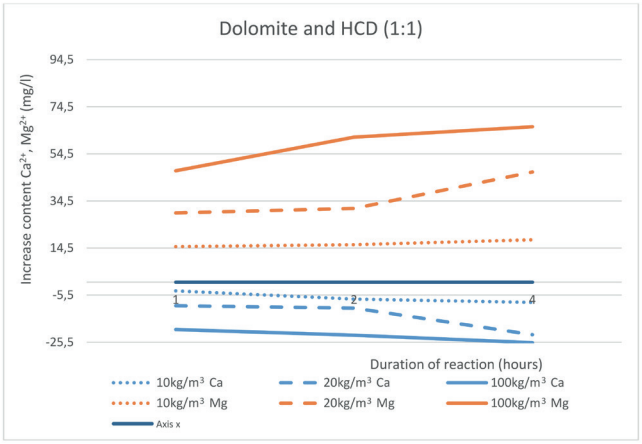


Fig. 5. The dependence of the increase of Ca and Mg in the water of *sample 6* on the quantity of the mixture of dolomite and HCD and on the contact time.

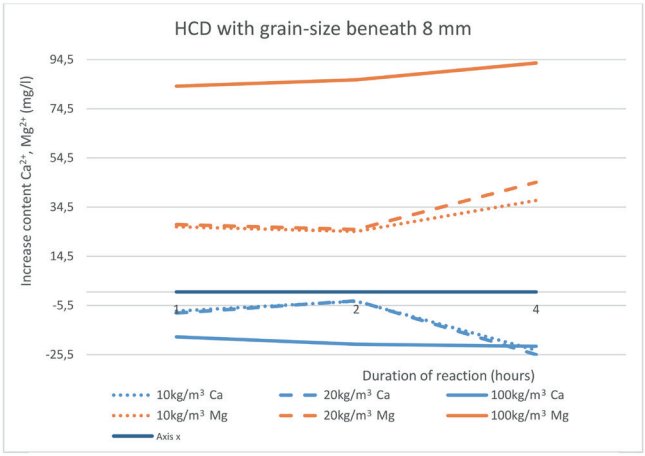


Fig. 6. Dependence of the increase of Ca and Mg in the water of *sample 6* on the quantity of the HCD and on the contact time.

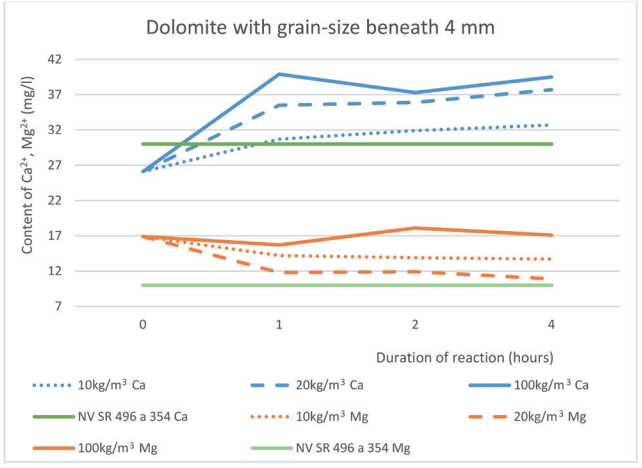


Fig. 7. Dependence of the release of Ca and Mg from the dolomite into *water 11* on its quantity and contact time

Table 14 shows that using the dolomite with the grain-size beneath 4 mm with its increasing quantity of 10, 20 and 100 kg/m^3 after 4 hours lasting static mineralization of the *water 6,* the Ca and Mg contents increase, similarly at the water hardness in relation to the input *water 6* in the order for Ca: +4.2; +7.0 and +11.0 mg/l; for Mg: +3.1; +3.6 and +5.4 mg/l and for the water hardness: +0.235; +0.325 and +0.500 mmol/l.

When using a mixture of dolomite and HCD in the ratio of 1 : 1, with increasing quantity of 10, 20 and 100 kg/m^3 after 4 hours of static mineralization of the *water 6* the content of Ca decreases in the following order: -8.6; -22.3 and -25.7 mg/l and significantly there increases the Mg content and water hardness in relation to input *water 6* in following order for Mg: +18.0; +46.8 and +66.0 mg/l and for water hardness: +0.525; +1.370 and +2.075 mmol/l.

When applying the HCD with the grain-size beneath 8 mm, its increasing amount of 10, 20 and 100 kg/m^3 after 4 hour static *water 6* mineralization, the Ca content depletes in the order: -23.7; -25.5 and -22.1 mg/l, whereas the Mg content and water hardness distinctly increase in relation to input *water 6* in following order for Mg: +37.2; +44.6 and +93.1 mg/l, and for the water hardness: +0.94; +1.20 and +3.28 mmol/l.

Dynamic (flow) tests of water 6 mineralization in laboratory conditions

Table 15 states the results of dynamic mineralization of *water 6* in the flow regime in the glass column wide 4 cm in diameter and 13 cm high, having placed 150 g of appropriate type of carbonatic sample. This infill was penetrated in average with 1000 ml of the water during ca 2.5 hour during one test, which corresponds whith the amount ~ 150 kg/m^3 of the water.

Table 15 documents that at water flow of ca 7 ml/min., the application of dolomite has increased the hardness of mineralized water to 1.48 mmol/l (medium hard water) with increased contents of Ca (35.7 mg/l) and Mg (14.3 mg/l) with comparison to the input water. By increasing of the portion of HCD in the mixture with dolomite the water hardness usually increases, so in the ratio of dolomite and HCD of 1:2 the water is very hard (4.020 mmol/l), while the Ca content lowered to 20.6 mg/l and Mg content has substantially increased to a value of 85.2 mg/l in comparison with the values in the input water.

Using the HCD as well as the dolomite in the mixture with HCD, the Ca content lowered in comparison to the value in the input *water 6* to values within the range of 18.4-25.1 mg/l. On the other hand the Mg contents increased significantly after flow mineralization to the values within the range of 45.6 to 85.2 mg/l.

Tab. 14
Differences in the values of selected qualitative water sample indicators after 4 hours static mineralization of the water *sample 6* in comparison with values of the input water

Type of sample / sample quantity		pH	Hardness	Ca	Mg	Ca + Mg
(CO_2 0.03 vol.%)	kg/m³	-	(mmol/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Input water sample 6	-	6.99	1.225	33.7	9.4	43.1
Dolomite	10	+0.66	+0.235	**+4.2**	**+3.1**	+7.3
Dolomite + HCD – 1 : 1	10	+2.08	+0.525	-8.6	**+18.0**	+9.4
HCD	10	+1.48	+0.940	-23.7	+37.2	+13.5
Input water sample 6	-	**6.99**	**1.225**	**33.7**	**9.4**	**43.1**
Dolomite	20	+0.78	+0.325	**+7.0**	**+3.6**	+10.6
Dolomite + HCD – 1 : 1	20	+1.59	+1.370	-22.3	+46.8	+24.5
HCD	20	+1.71	+1.200	-25.5	+44.6	+19.1
Input water sample 6	-	**6.99**	**1.225**	**33.7**	**9.4**	**43.1**
Dolomite	100	+0.91	+0.500	**+11.0**	**+5.4**	+16.4
Dolomite + HCD – 1 : 1	100	+3.17	+2.075	-25.7	+66.0	+40.3
HCD	100	+2.18	+3.280	-22.1	+93.1	+71.0

Tab. 15
Dynamic (flow) tests of the *water 6* mineralization at 20-22˚C in the column.

Sample type	pH	Ca and Mg (mmol/l)	Type of water	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)
Water *sample 6*	**6.99**	**1.225**	**Soft**	**33.7**	9.4
CO_2 0.03 vol.%	**The column flow test with water *sample No. 6***				
6.667 ml/min; D; 150 g	8.42	1.480	Medium hard	**35.7**	**14.3**
6.850 ml/min; D : HCD = 2 : 1; 150 g	8.75	2.425	Medium hard	19.4	47.2
7.042 ml/min; D : HCD = 1 : 1; 150 g	8.86	2.500	Medium hard	25.1	45.6
6.579 ml/min; D : HCD = 1 : 2; 150 g	9.15	4.020	Very hard	20.6	85.2
7.042 ml/min; HCD; 150 g	9.20	3.270	Hard	18.4	68.3

Note: D – dolomite with grain-size beneath 4 mm; HCD – half-calcined dolomite beneath 8 mm

Static (non-flow) tests of water sample 11 mineralization in laboratory conditions

Static tests of the *water 11* mineralization in closed non-flow system were realized at the same laboratory conditions, as earlier with the *water 6.* Their results are presented in tables 16, 17 and 18.

Table 16 manifests that the increased Ca contents (above RV), resp. recommended values of investigated *water 11* after static mineralization in laboratory conditions were reached in comparison with the input sample with all amounts of dolomite with the grain-size beneath 4 mm for all durations of mineralization (contents of Ca 30.7-39.9 mg/l and contents of Mg 10.9-18.1 mg/l), while the Ca contents gradually increased with increasing amount of dolomite.

Using dolomite and HCD in the ratio 1 : 1 in amounts 10, 20 and 100 kg/m³ of the water, the Mg contents significantly increased, i.e. 1.4-4.6 times (from 23.7 to 78.5 mg/l), generally at all durations of static mineralization, but at the expense of Ca contents, which varied beneath RV in the range of 8.8-27.7 mg/l. At application of D + HCD in the ratio of 1 : 1 and amount of 20 kg/m³ at the 4 hours duration of mineralization, resp. in amount of 100 kg/m³, there was at all durations of static mineralization exceeded the upper pH limit (pH nad 9.5) - Fig. 8.

At application of half-calcined dolomite with the grain-size beneath 8 mm in amounts of 10, 20 and 100 kg/m³ of the water, the Mg contents were signicantly increased, i.e. 1.79 to 6 times (from 30.3 to 101.4 mg/l) generally at all durations of static mineralization, though at the expence of Ca contents, ranging beneath RV from 8.2 to 27.7 mg/l. At application of HCD during 2 and 4 hours and the HCD in amounts 20 and 100 kg/m³, the upper LV of water pH of the water was overreached (pH above 9.5) - Fig. 9.

Tab. 16
Static mineralization tests of the water 11 at 20-22˚C

Sample type	Quantity (kg/m³)	Duration (hod.)	pH	Ca and Mg (mmol/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)
RGoSR Nos. 8/2016, 496/2010 and 354/2006	-	-	6.5-9.5 (MH)	1.1–5.0 (OH)	> 30 (OH)	10 – 30 (OH)
Water *sample 11*	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.32**	**1.345**	**26.1**	**16.9**
Dolomite with the grain-size beneath 4 mm	10	1	7.71	1.350	**30.7**	**14.2**
	10	2	7.40	1.365	**31.9**	**13.9**
	10	4	7.51	1.380	**32.7**	**13.7**
	20	1	7.83	1.370	**35.5**	**11.8**
	20	2	7.81	1.385	35.9	11.9
	20	4	7.63	1.390	**37.7**	**10.9**
	100	1	8.10	1.640	**39.9**	**15.7**
	100	2	8.00	1.675	**37.3**	**18.1**
	100	4	7.98	1.688	**39.5**	**17.1**
Water *sample 11*	**CO_2 0.03 vol.%**		6.32	1.345	26.1	16.9
Dolomite + half-calcined dolomite (1 : 1)	10	1	8.71	1.745	24.3	**27.7**
	10	2	8.47	1.800	25.9	**28.1**
	10	4	9.49	2.065	22.9	36.4
	20	1	8.94	1.660	27.5	**23.7**
	20	2	9.27	1.820	27.7	**27.5**
	20	4	*9.64*	2.250	25.1	39.5
	100	1	*9.54*	2.575	23.5	48.4
	100	2	*9.64*	3.365	10.0	75.7
	100	4	*9.81*	3.450	8.8	78.5
Water *sample 11*	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.32**	**1.345**	**26.1**	**16.9**
Half-calcined dolomite with the grain-size beneath 8 mm	10	1	9.34	1.900	25.9	30.5
	10	2	8.92	1.935	27.7	30.3
	10	4	9.00	1.980	26.1	32.3
	20	1	9.42	1.920	24.6	31.7
	20	2	*10.00*	2.690	24.2	50.7
	20	4	*10.10*	2.720	25.1	50.9
	100	1	9.02	3.520	8.2	80.6
	100	2	*9.90*	3.575	10.2	80.7
	100	4	*10.45*	4.405	9.4	101.4

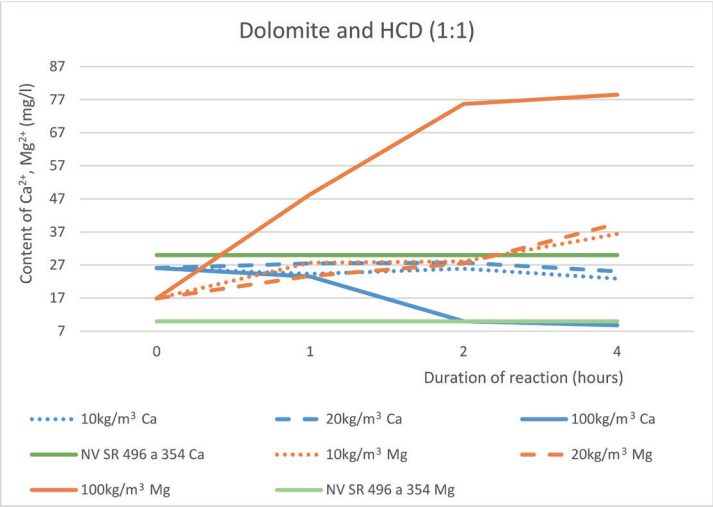


Fig. 8. Dependence of the release of Ca and Mg into *water 11* from a mixture of dolomite and HCD on its amount and contact time.

The water *sample 11* with the hardness 1.345 mmol/l (value in the closeness of the lower boundary of medium hard water) was mineralized using all amounts of dolomite during 1, 2 and 4 hours by the way that the water hardness increased with increasing amount of dolomite and duration of mineralization process from 1.350 to 1.688 mmol/l (medium hard water).

At application of the mixture of dolomite and HCD in amounts of 10 and 20 kg/m^3 (duration 1, 2 and 4 hours), the water hardness was in the range of 1.660-2.250 mmol/l (medium hard water), at the amount of 100 kg/m^3 (1, 2 and 4 hours), the water hardness was from 2.575 do 3.450 mmol/l (hard water).

When applying the HCD in amounts of 10 kg/m^3 (duration of mineralization process 1,

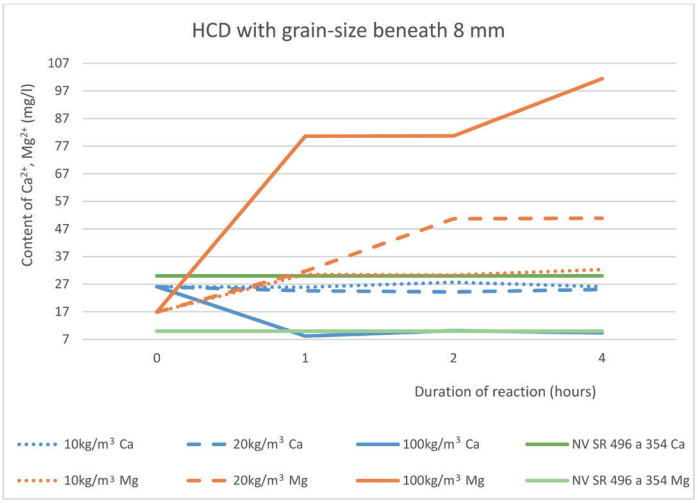


Fig. 9. The dependence of the release of Ca and Mg from HCD into the *water 11* on its amount and contact time

Tab. 17
Static tests of mineralization of the water with designation 11 at 20-22˚C **(differences)**

Sample type	Quantity (kg/m^3)	Duration (hour)	pH	Ca and Mg (mmol/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)
Water *sample 11*	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.32**	**1.345**	**26.1**	**16.9**
Dolomite with grain-size beneath 4 mm	10	1	+ 1.39	+ 0.005	+ 4.6	- 2.7
	10	2	+ 1.08	+ 0.020	+ 5.8	- 3.0
	10	4	+ 1.19	+ 0.035	+ 6.6	- 3.2
	20	1	+ 1.51	+ 0.025	+ 9.4	- 5.1
	20	2	+ 1.49	+ 0.040	+ 9.8	- 5.0
	20	4	+ 1.31	+ 0.045	+ 11.6	- 6.0
	100	1	+ 1.78	+ 0.295	+ 13.8	- 1.2
	100	2	+ 1.68	+ 0.330	+ 11.2	+ 1.2
	100	4	+ 1.66	+ 0.343	+ 13.4	+ 0.2
Water *sample 11*	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.32**	**1.345**	**26.1**	**16.9**
Dolomite + half-calcined dolomite (1 : 1)	10	1	+ 2.39	+ 0.400	- 1.8	+ 10.8
	10	2	+ 2.15	+ 0.455	- 0.2	+ 11.2
	10	4	+ 3.17	+ 0.720	- 3.2	+ 19.5
	20	1	+ 2.62	+ 0.315	+ 1.4	+ 6.8
	20	2	+ 2.95	+ 0.475	+ 1.6	+ 10.6
	20	4	+ 3.32	+ 0.905	- 1.0	+ 22.6
	100	1	+ 3.22	+ 1.230	- 2.6	+ 31.5
	100	2	+ 3.32	+ 2.020	- 16.1	+ 58.8
	100	4	+ 3.49	+ 2.105	- 17.3	+ 61.6
Water *sample 11*	**CO_2 0.03 vol.%**		**6.32**	**1.345**	**26.1**	**16.9**
Half-calcined dolomite with the grain-size beneath 8 mm	10	1	+ 3.02	+ 0.555	- 0.2	+ 13.6
	10	2	+ 2.60	+ 0.590	+ 1.6	+ 13.4
	10	4	+ 2.68	+ 0.635	0.0	+ 15.4
	20	1	+ 3.10	+ 0.575	- 1.5	+ 14.8
	20	2	+ 3.68	+ 1.345	- 1.9	+ 33.8
	20	4	+ 3.78	+ 1.375	- 1.0	+ 34.0
	100	1	+ 2.70	+ 2.175	- 17.9	+ 63.7
	100	2	+ 3.58	+ 2.230	- 15.9	+ 63.8
	100	4	+ 4.13	+ 3.060	- 16.7	+ 84.5

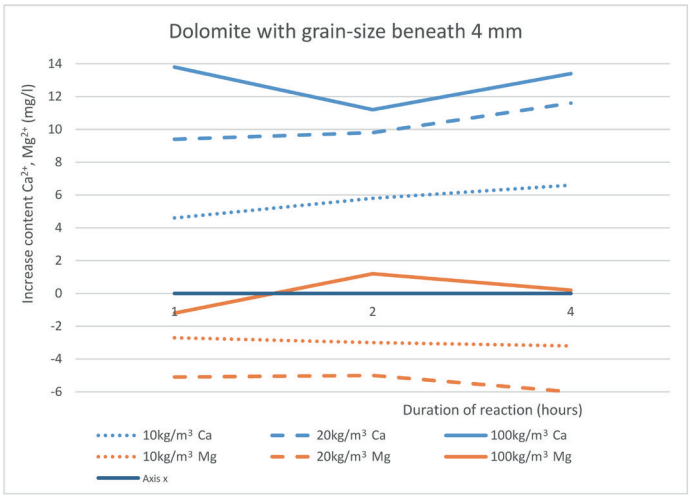


Fig. 10. The dependence of the increase of Ca and Mg from dolomite in the *water 11* on its amount and contact time.

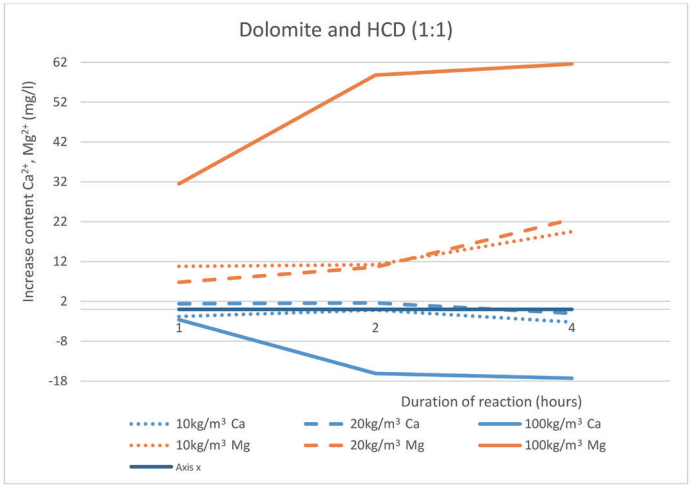


Fig. 11. The dependence of the increase of Ca and Mg from the mixture of dolomite and HCD in the *water 11* on its amount and contact time.

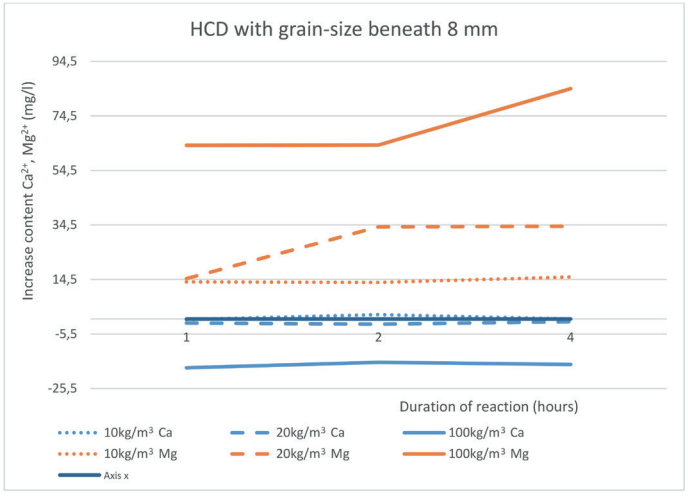


Fig. 12. Dependence of Ca and Mg increase in the *water sample 11* from HCD, its amounts and duration of the mineralization process.

2 and 4 hours) and 20 kg/m^3 of the water during 1 hour mineralization, the water hardness was within the range 1.90 to 1.98 mmol/l (medium hard water). At amounts of 20 kg/m^3 (2 and 4 hours) and 100 kg/m^3 of the water at 1 and 2 hours lasting mineralization, the water hardness was from 2.690 to 3.575 mmol/l (hard water). When applying HCD in quantity of 100 kg/m^3 of the water and duration of static mineralization 4 hours the water hardness was 4.405 mmol/l (very hard water).

Table 17 presents that Ca and Mg contents - at the use of dolomite with the grain-size beneath 4 mm in amounts of 10, 20 and 100 kg/m^3 of the water - were at comparison with the input *water 11* in the order: increase of Ca within the range of 4.6-6.6 mg/l and decrease of Mg within the range of 2.7-3.2 mg/l at amount of 10 kg/m^3; increase of Ca from 9.4 to 11.6 mg/l and decrease of Mg from 5 to 6 mg/l at amount of 20 kg/m^3, as well as increase of Ca from 11.2 to 13.8 mg/l and decrease of Mg by 1.2 mg/l (100 kg/m^3, duration 1 hour), resp. increase of Mg from 0.2 to 1.2 mg/l in amount of 100 kg/m^3 at duration of mineralization 2 and 4 hours - Fig. 10.

Contents of Ca and Mg at application of dolomite and HCD in a ratio of 1 : 1 in amounts of 10, 20 and 100 kg/m^3 of the water were in comparison with the values in input *water 11* in following order: Ca contents decreased at all dosings from 0.2 to 17.3 mg/l (except for the amount of mixture 20 kg/m^3 and durations of 1 and 2 hours), while the Mg contents increased significantly with increasing amount of the mixture, namely: Mg from 10.8 to 19.5 mg/l at 10 kg/m^3; Mg from 6.8 to 22.6 mg/l at 20 kg/m^3 and Mg from 31.5 to 61.6 mg/l at 100 kg/m^3 generally at all durations of static mineralization, but prevailingly at duration of mineralization 2 and 4 hours - Fig. 11.

The Ca a Mg contents at application of the half-calcined dolomite with grain-size beneath 8 mm in amounts 10, 20 and 100 kg/m^3 of the water were in comparison with values in the input *water 11* in the order: Ca contents decreased at all amounts of HCD within the range of 0.2 to 17.9 mg/l (at amount of 10 kg/m^3 they were from 0 to +1.6 mg/l at duration 2 and 4 hours), while the Mg contents radically increased with an increasing amount of HCD, namely: Mg in the range from 13.4 to 15.4 mg/l at 10 kg/m^3; Mg from 14.8 to 34.0 mg/l at 20 kg/m^3 and Mg from 63.7 to 84.5 mg/l at 100 kg/m^3 generally at all durations of static mineralization - Fig. 12.

Table 18 reviews the differences in values of selected qualitative parameters of water samples

after 4 hours static mineralization in comparison to values in input water 11.

Table 18 documents that at application of dolomite with the grain-size beneath 4 mm with its increasing amount of 10, 20 and 100 kg/m^3 after 4 hours of static mineralization of the *water 11* the Ca content and water hardness increased in comparison to input *water 11* in the order for Ca: +6.6; +11.6 and +13.4 mg/l and for the water hardness: +0.035; +0.045 and +0.343 mmol/l, while the Mg contents have decreased, resp. slightly increased in the order: -3.2; -6.0 and +0.2 mg/l.

Using the mixture of dolomite and HCD in a ratio of 1 : 1 with its increasing amount of 10, 20 and 100 kg/m^3 after 4 hours static mineralization of the *water 11*, the Ca contens decreased in the order: -3.2; -1.0 and -17.3 mg/l. Simultaneously there significantly increased the Mg content and water hardness in comparison with the input *water 11* in the order for Mg: +19.5; +22.6 and +61.6 mg/l and water hardness: +0.720; +0.905 and +2.105 mmol/l.

Application of HCD with the grain-size 8 mm and its increasing amount 10, 20 and 100 kg/m^3 after 4 hour lasting static mineralization of the *water 11* decreases the Ca content in the order: 0.0; -1.0 and -16.7 mg/l and distinctly increases the Mg content and the water hardness in comparison to input water sample 11 in the order for Mg: +15.4; +34.0 and +84.5 mg/l and for the water hardness: +0.635; +1.375 and +3.060 mmol/l.

Dynamic (flow) tests of mineralization of the water sample 11 in laboratory conditions

Table 19 presents the results of the dynamic mineralization tests of the *water 11* in the flow regime in laboratory conditions (the same as in the case of the water *sample 6*).

Tab. 18
The differences in the values of selected qualitative parameters of the water samples after 4 hours of lasting static mineralization of the water 11, compared to the input water values

Type of sample / sample quantity		pH	Hardness	Ca	Mg	Ca + Mg
(CO_2 0.03 % obj.)	kg/m^3	-	(mmol/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Input water sample No. 11	**-**	**6.32**	**1.345**	**26.1**	**16.9**	**43.0**
Dolomite	10	+1.19	+0.035	**+6.6**	**-3.2**	+3.4
Dolomite + HCD – 1 : 1	10	+3.17	+0.720	-3.2	+19.5	+16.3
HCD	10	+2.68	+0.635	0.0	+15.4	+15.4
Input water sample 11	**-**	**6.32**	**1.345**	**26.1**	**16.9**	**43.0**
Dolomite	20	+1.31	+0.045	**+11.6**	**-6.0**	+5.6
Dolomite + HCD – 1 : 1	20	+3.32	+0.905	-1.0	+22.6	+21.6
HCD	20	+3.78	+1.375	-1.0	+34.0	+33.0
Input water sample 11	**-**	**6.32**	**1.345**	**26.1**	**16.9**	**43.0**
Dolomite	100	+1.66	+0.343	**+13.4**	**+0.2**	+13.6
Dolomite + HCD – 1 : 1	100	+3.49	+2.105	-17.3	+61.6	+44.3
HCD	100	+4.13	+3.060	-16.7	+84.5	+67.8

Tab. 19
Dynamic (flow) tests of mineralization of the water 11 at 20-22˚C in column

Sample type	pH	Ca and Mg (mmol/l)	Type of water	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)
Water sample No. 11	**6.32**	**1.345**	Medium hard	**26.1**	**16.9**
CO_2 0,03 % obj.	**Flow column tests with the *water 11***				
6.944 ml/min; D; 150 g	7.94	1.375	Medium hard	27.3	**16.9**
6.667 ml/min; D : HCD = 2 : 1; 150 g	8.62	2.270	Medium hard	21.6	42.1
6.849 ml/min; D : HCD = 1 : 1; 150 g	8.75	2.505	Hard	20.2	48.6
7.143 ml/min; D : HCD = 1 : 2; 150 g	8.80	2.955	Hard	18.8	60.4
6.757 ml/min; HCD; 150 g	9.09	3.575	Hard	17.8	76.1

Note: D – dolomite with the grain-size beneath 4 mm; HCD – half-calcined dolomite with the grain-size beneath 8 mm

Table 19 demonstrates that at the water flow of ca 7 ml/min. with application of dolomite, the water hardness increased to 1.375 mmol/l (medium hard water) with slightly increased Ca content (27.3 mg/l) and former value of Mg (16.9 mg/l) in comparison to input *water 11*. The increasing to the HCD share in the mixture with dolomite, there as a rule increases the water hardness, so at the dolomite to HCD ratio 2 : 1 the water is medium hard (2.270 mmol/l), at other ratios and at pure HCD the water is hard (the water hardness increases from 2.505 to 3.575 mmol/l). The contents of Ca with increasing share of HCD in the mixture lower to values from 21.6 to 17.8 mg/l, while the Mg contents significally increase from 42.1 to 76.1 mg/l in relation to input *water 11*.

Obtained results of static and dynamic mineralization of the water samples with designation *6* and *11* in laboratory conditions demonstrate that kinematics of the water mineralization process depends of the water flow, resp. its duration, on water temperature, input contents of Ca and Mg in the water, grain-size and the amount of added dolomite and HCD mixture in kg/m^3 of the water and their mutual relationship.

Conclusion

The laboratory tests of mineralization of the water in static and dynamic conditions at atmospheric pressure of CO_2 with various carbonatic rocks (dolomite, limestone, magnesite), as well as HCD, have manifested that there is possible significant increase of the content of Ca and Mg in the water to values fulfilling or even overreaching the values stated by the Regulation of the Government of Slovak Republic No. 354/2010 Coll. as amended by the Regulation of the Government of the SR No. 496/2010 Coll. for drinking water. The highest enrichment was obtained using HCD and it related to magnesium increase. However, the HCD application caused the decrease of the Ca content. Therefore, the limestone or dolomite must be also used. For water mineralization in home wells we recommend using a mixture of limestone and HCD, while the HCD content in the mixture should be about 30 %. No significant differences were found from the point of view of the grain-size of the carbonate rock used. The Ca and Mg contents increase with longer duration of mineralization process. The recommended amount of added rock is from 20 to 100 kg.m^{-3} of the water.

The controlled addition of carbon dioxide to waters with deeply deficient calcium and magnesium contents when using dolomite (or half-calcined dolomite) at the amount of 20 kg/m^3 causes a significant increase in the hardness and Ca and Mg concentrations in a relatively short time (up to 5 minutes) in mineralized water up to / above the recommended values according to the valid legislation.

References

Andrlík, K., Uher, O., Wegiel, J. & Dvorák, K., 1967: Chemické tabuľky. *Bratislava, SNTL, 62 – 67. (In Slovak.)*

Gažo, J., Kohout, J., Serátor, M., Šramko, T. & Zikmund, M., 1981: Všeobecná a anorganická chémia. *Bratislava, ALFA, 1 – 804.* (In Czech.)

Holzbecher, Z., 1974: Analytická chemie. *Praha, SNTL, 103 – 107, 313 – 314. (In Slovak.)*

Janda, V., Šváb, M. & Šráček, O., 2010: Rovnovážna koncentrácia vápnika a horčíka vo vode pri kontakte s kalcitom alebo dolomitom. *In: Zborník z konferencie Pitná voda. České Budějovice, W&ET Team, 77 – 82. (In Slovak.)*

Luptáková, A., Derco, J. & Munka, K., 2013a: Zvyšovanie kvality pitných vôd s využitím procesu rekarbonatizácie. *In: VODA 2013: 10. bienální konference. Sborník přednášek a posterových sdělení. Poděbrady, Česká republika, 433 – 436. (In Slovak.)*

Luptáková, A., Derco, J., Munka, K. & Melicher, M., 2013b: Remineralization of drinking water using half-calcined dolomite. *40th International Conference of SSCHE, 27 – 31 May 2013, Tatranské Matliare, Slovakia.*

Rapant, S., Vrana, K. & Bodiš, D., 1996: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť I – Podzemné vody. *Bratislava, GS SR, 1 – 127. (In Slovak.)*

Rapant, S., Fajčíková, K., Cvečková, V., Ďurža, A., Stehlíková, B., Sedláková, D. & Ženišová, Z., 2015: Chemical composition of groundwater and relative mortality for cardiovascular diseases in the Slovak Republic. *Environ. Geochem. Health., 37, 745 – 756.*

Rapant, S., Cvečková, V., Fajčíková, K., Dietzová, Z. & Stehlíková, B., 2017: Chemical composition of groundwater/ drinking water and oncological disease mortality in Slovak Republic. *Environ. Geochem. Health, 39, 191 – 208.*

Vrabeľ, M., Luptáková, A. & Derco, J., 2016: Využitie fluidizačného reaktora na obohatenie pitnej vody vápnikom a horčíkom. *In: GEOHEALTH – zborník vedeckých príspevkov zo seminára, 27. apríl 2016. Bratislava, ŠGÚDŠ, 48 – 55. (In Slovak.)*

Regulation of the Government of Slovak Republic No. 8/2016 Coll., which amends the RGoSR No. 354/2006 Coll., establishing the requirements for the water for human consumption and this water quality check as amended by the RGoSR No. 496/2010 Coll.

Acknowledgement

The research was done in the frame of the project Life for Krupina (LIFE12 ENV/SK/000094), being supported by the EU's financial instrument for the environment: the Life+ program and the Ministry of Environment of Slovak Republic. The authors of the paper express their thanks to Mrs M. Marčeková for the high quality laboratory determinations of Ca and Mg contents in the waters under investigation by the chelatometric method.

Zvýšenie kvality pitnej vody pridaním karbonátových hornín do nízko mineralizovanej podzemnej vody: návrh riešenia pre okres Krupina

V rámci riešenia projektov GEOHEALTH (www.geology.sk/geohealth) a LIFE FOR KRUPINA (www.geology.sk/lifeforkrupina) sa zistilo, že zdravotný stav obyvateľov Slovenskej republiky okresu Krupina je jeden z najnepriaznivejších v rámci celej Slovenskej republiky. Prejavuje sa to hlavne zvýšenou úmrtnosťou na kardiovaskulárne a onkologické ochorenia. Zvýšenú úmrtnosť spôsobuje hlavne nízko mineralizovaná podzemná voda s nízkym obsahom vápnika a horčíka, používaná na zásobovanie obyvateľov okresu Krupina pitnou vodou (Rapant et al., 2015, 2017). Obsah týchto dvoch dôležitých prvkov sa väčšinou pohybuje na úrovni odporúčanej hodnoty v NV č. 8/2016, NV č. 496/2010 a NV č. 354/2006 pre pitnú vodu, ale často je aj nižší ako odporúčané hodnoty. Hlavným cieľom realizovaného laboratórneho výskumu bolo navrhnúť optimálnu skladbu karbonatických hornín, ktoré by boli čo najvhodnejšie, ich optimálnu zrnitosť, potrebné množstvo a trvanie mineralizačného procesu s cieľom zvýšiť obsah Ca a Mg ich pridávaním do nízko mineralizovanej vody v individuálnych domových studniach v okrese Krupina.

V príspevku sú uvedené výsledky mineralizácie jednej *vzorky modelovej vody* a dvoch vzoriek reálnych vôd zo studní (*vzorky 6* a *11*) z okresu Krupina pri bežnom parciálnom tlaku vzduchu (CO_2 ~ 0,03 obj. %) a pri zvýšenej koncentrácii CO_2 vo vode v laboratórnych statických (neprietokových) a dynamických (prietokových) podmienkach s použitím karbonatických hornín (dolomit, magnezit, vápenec) a polovypáleného dolomitu (PVD) v množstve 10, 20 a 100 kg na 1 m^3 vody pri trvaní procesu mineralizácie 1, 2 a 4 hodiny. Metodika mineralizácie vody bola v prvom štádiu overená na modelovej (destilovanej) vode aplikáciou **dolomitu**, **magnezitu** a **vápenca** pridávaných samostatne. Následne v druhom štádiu výskumu boli aplikované dolomit a PVD na dvoch reálnych vzorkách vody zo studní v okrese Krupina, a to samostatne aj v rôznych kombináciách, v statických (neprietokových) aj dynamických (prietokových) podmienkach.

Po mineralizácii *modelovej vody* (veľmi mäkká – destilovaná – voda s obsahom Ca 2,21 mg . l^{-1} a Mg 1,34 mg . l^{-1}) v trvaní jednej hodiny **dolomitom**, **magnezitom** a **vápencom** samostatne v množstve 20 kg na 1 m^3 vody pri pôsobení atmosférického CO_2 sa dosiahlo len malé zvýšenie kvalitatívnych ukazovateľov mineralizovanej vody. Dosiahnuté hodnoty tvrdosti vody boli v rozmedzí 0,315 až 0,405 mmol . l^{-1} (veľmi mäkká voda) s obsahom Ca v rozmedzí 6,62 až 10,22 mg . l^{-1}, resp. Mg s obsahom v rozmedzí 1,94 až 5,84 mg . l^{-1}. Tým sa však nedosiahli odporúčané hodnoty (OH) podľa platných legislatívnych predpisov (nariadenia vlády č. 8/2016 Z. z., 496/2010 Z. z. a 354/2006 Z. z.). Veľmi mäkkú vodu – *modelovú vodu* – bolo možné efektívne mineralizovať v pomerne krátkom čase (do 5 minút) použitím dolomitu v množstve 20 kg na 1 m^3 vody so súčasným riadeným dávkovaním CO_2 (zvýšenie koncentrácie CO_2 v upravovanej vode). Pri tom sa dosiahla tvrdosť vody 3,51 mmol . l^{-1} (tvrdá voda) s obsahom Ca 35,3 mg . l^{-1} a Mg 63,9 mg . l^{-1}.

Najpriaznivejšie výsledky po statickej mineralizácii reálnej vody vo vzťahu k vstupnej vzorke – *vzorka vody č. 6* zo studne na lokalite Kňazova dolina – s obsahom Mg nižším ako OH v laboratórnych podmienkach (CO_2 ~ 0,03 obj. %) boli dosiahnuté použitím dolomitu so zrnitosťou menšou ako 4 mm (10, 20 a 100 kg na 1 m^3 vody) pri trvaní mineralizácie 1, 2 a 4 hodiny, pričom obsah Ca bol od 36,3 do 46,1 mg . l^{-1} a Mg od 11,3 do 14,8 mg . l^{-1}. Výnimkou bola aplikácia dolomitu v množstve 10 kg na 1 m^3 vody v trvaní jednej hodiny (obsah Mg vo vode bol nižší ako OH). Pri dynamických podmienkach mineralizácie *vzorky vody č. 6* aplikáciou dolomitu sa zvýšila tvrdosť mineralizovanej vody na 1,48 mmol . l^{-1} (stredne tvrdá voda) so zvýšeným obsahom Ca 35,7 mg . l^{-1} a Mg 14,3 mg . l^{-1} oproti hodnotám vo vstupnej *vzorke vody č. 6*.

Zvýšený obsah vápnika (vyšší ako OH), resp. odporúčaný obsah Mg v skúmanej vode oproti vstupnej vzorke – *vzorka vody č. 11* zo studne na lokalite Hontianske Nemce – s obsahom Ca nižším ako OH bol po statickej mineralizácii v laboratórnych podmienkach (CO_2 ~ 0,03 obj. %) dosiahnutý pri všetkých množstvách dolomitu so zrnitosťou menšou ako 4 mm a pri všetkých časoch trvania mineralizácie. Obsah Ca bol od 30,7 do 39,9 mg . l^{-1} a obsah Mg od 10,9 do 18,1 mg . l^{-1}, pričom obsah Ca s rastúcim množstvom dolomitu sa postupne zvyšoval. Pri dynamických podmienkach mineralizácie *vzorky vody č. 11* aplikáciou dolomitu sa vo vzťahu k vstupnej vzorke zvýšila tvrdosť mineralizovanej vody na 1,375 mmol . l^{-1} (stredne tvrdá voda) s nepatrne zvýšeným obsahom Ca na 27,3 mg . l^{-1} a pôvodnou hodnotou Mg 16,9 mg . l^{-1}.

Po zhrnutí výsledkov laboratórnych skúšok mineralizácie skúmaných vzoriek vody pri atmosférickom tlaku vzduchu (0,03 obj. % CO_2) sa ukazuje, že pokiaľ bude obsah Ca vo vode okolo 20 až 30 mg . l^{-1} a Mg 5 až 10 mg . l^{-1}, potom na dosiahnutie odporúčaných hodnôt (Ca viac ako 30 mg . l^{-1} a Mg od 10 do 30 mg . l^{-1} v zmysle NV č. 8/2016 Z. z., 496/2010 Z. z. a 354/2006 Z. z.) po jej mineralizácii zmesou dolomitu a PVD je potrebné zastúpenie PVD v tejto zmesi minimálne 25 až 30 % pri celkovom množstve v rozmedzí od 20 do 100 kg na 1 m^3 vody. Závisí to predovšetkým od jej prietoku (trvania mineralizácie) a teploty. Čím bude teplota vody vyššia a prietok vody nižší (trvanie mineralizácie dlhšie), tým budú výsledky jej mineralizácie priaznivejšie.

Riadená dotácia oxidu uhličitého do vody s hlboko podlimitným obsahom vápnika a horčíka pri použití dolomitu (prípadne PVD) v množstve 20 kg na 1 m^3 vody spôsobí v pomerne krátkom čase (do 5 minút) podstatné zvýšenie jej tvrdosti a koncentrácie Ca a Mg v takto mineralizovanej vode až na odporúčané alebo vyššie hodnoty podľa platných predpisov a noriem.

Doručené / Received: 23. 2. 2017
Prijaté na publikovanie / Accepted: 17. 5. 2017

Inštrukcie autorom

Etika publikovania, záväzná pri publikovaní v časopise Mineralia Slovaca: *www.geology.sk/new/mineralia_etika_publikovania*

1. Geovedný časopis Mineralia Slovaca publikuje scientometricky hodnotné recenzované pôvodné vedecké články s vysokým citačným potenciálom. V úvode príspevku musí autor jasne deklarovať, čím konkrétnym je jeho príspevok prínosný pre rozvoj geovied. Rešeršné štúdie sa publikujú len ojedinele.

2. Články na publikovanie (manuskripty) sa do redakcie zasielajú poštou (dva vytlačené exempláre a CD so všetkými súbormi v editovateľnej podobe) alebo e-mailom (editovateľné súbory a kompletná verzia vo formáte PDF).

3. Súčasne s článkom je potrebné redakcii poslať autorské vyhlásenie o originalite textu a obrázkov. Kópie obrázkov z iných publikácií musia byť legalizované získaním práva na publikovanie. Vyhlásenie musí obsahovať meno autora (autorov), akademický titul a trvalé bydlisko.

4. Rozsah manuskriptu na publikovanie je najviac 25 rukopisných strán (MS Word, Times New Roman, veľkosť písmen 12 bodov, riadkovanie 1,5) vrátane literatúry, obrázkov a vysvetliviek. V prípade veľkého odborného prínosu sú v ojedinelých prípadoch povolené aj dlhšie články.

5. Články sú publikované v angličtine alebo v slovenčine. Články v slovenčine musia obsahovať anglický preklad názvu, abstraktu, kľúčových slov, resumé a popisov k obrázkom a tabuľkám. Články písané v angličtine musia obsahovať slovenské resumé.

Text

1. Abstrakt stručne sumarizuje článok. Môže mať najviac 200 slov a nemá obsahovať citácie. Počet kľúčových slov je maximálne 6. Text má mať úvod, charakteristiku (stav) skúmaného problému, použitú metodiku, nové zistenia, ich interpretáciu, diskusiu, záver a zoznam literatúry. Východiskové údaje musia byť zreteľne odlíšené od interpretácií. V texte musia byť odvolávky na všetky použité obrázky a tabuľky.

2. Hierarchiu nadpisov v texte je potrebné vyznačiť ceruzkou na ľavom okraji strany manuskriptu: 1 – najvyššia, 2 – nižšia, 3 – najnižšia.

3. V texte sa uprednostňuje citácia v zátvorke, napr. (Dubčák, 1987; Hrubý et al., 1988), pred formou ... podľa Dubčáka (1987).

4. Pozícia obrázkov a tabuliek v texte sa označí. Nie je vhodné, aby text v editore MS Word obsahoval vložené obrázky, ale náhľadová verzia v pdf ich má obsahovať.

5. Grécke písmená treba identifikovať na ľavom okraji slovom (napr. sigma). Potrebné je odlišovať pomlčku od spojovníka. Symboly, matematické značky, názvy skamenelín a pod., ktoré sa majú vysádzať kurzívou, autor v rukopise podčiarkne vlnovkou.

Obrázky a tabuľky

1. Ilustrácie a tabuľky vysokej kvality bývajú publikované buď **na šírku stĺpca (81 mm), alebo strany (170 mm).** Optimálna veľkosť písma a čísiel v publikovaných obrázkoch je 2 mm. Články v slovenčine musia mať popisy v obrázkoch a tabuľkách v slovenčine, záhlavie tabuliek a texty pod obrázkami a tabuľkami sú v slovenčine a angličtine. Články v angličtine majú všetky texty v angličtine. **Maximálny rozmer ilustrácie a tabuľky vytlačený v časopise je 170 x 230 mm.** Väčšie (skladané) ilustrácie sú publikované len v ojedinelých prípadoch.

2. Pri počítačovej tvorbe obrázkov odporúčame používať programy s vektorovým zobrazením (Corel Draw, Adobe Illustrator a pod.). Čiary tzv. vlasovej hrúbky, softvérová alebo rastrová výplň plôch (napr. v Corel Draw) nie sú prípustné. Výplne v obrázkoch musia pozostávať zo samostatne vysádzaných objektov.

3. Ilustrácie vrátane fotografií musia obsahovať **grafickú mierku** v centimetrovej či metrovej škále, prípadne sa rozmer zobrazených objektov vyjadrí v popise obrázka. Mapy a profily musia mať aj **azimutálnu orientáciu** a jednotné vysvetlivky, ktoré sa uvedú pri prvom obrázku. Zoskupené obrázky, napr. fotografie a diagramy, sa uvádzajú ako jeden obrázok s jednotlivými časťami označenými písmenami (a, b, c atď.).

4. Pri zasielaní fotografií vo forme počítačových súborov (formáty JPG alebo TIF) sa požaduje rozlíšenie minimálne 600 DPI. Publikovanie farebných ilustrácií môže byť spoplatnené.

Literatúra

1. Minimálne 50 % citácií musí reprezentovať publikácie od roku 2000. V zozname literatúry sa v abecednom poradí uvádza len literatúra citovaná v danom článku.

2. Spôsob uvádzania literatúry v zozname literatúry

Knižná publikácia: Gazda, L. & Čech, M., 1988: Paleozoikum medzevského príkrovu. *Bratislava, Alfa, 155 s.*

Časopis: Vrba, P., 1989: Strižné zóny v metapelitoch. *Miner. Slov., 21, 135 – 142.*

Zborník: Návesný, D., 1987: Vysokodraselné ryolity. *In: Romanov, V. (ed.): Stratiformné ložiská gemerika. Špec. publ. Košice, Slov. geol. spol., 203 – 215.*

Manuskript: Radvanský, F., Slivka, B., Viktor, J. & Srnka, T., 1985: Žilné ložiská jedľoveckého príkrovu gemerika. Záverečná správa z úlohy SGR--geofyzika. *Manuskript. Spišská Nová Ves, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 28 s.*

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.

Instructions to authors

Publication ethics, being obligatory for publishing in the journal Mineralia Slovaca: *www.geology.sk/new/mineralia_publikation_ethics*

1. Geoscientific journal Mineralia Slovaca publishes scientometrically valuable original peer-reviewed scientific articles with a high citation potential. In the introduction of each article the author(s) must clearly declare, which innovative data the paper brings for the development of geosciences. The retrieval studies are published only exceptionally.

2. The articles for publishing (manuscripts) must be sent to Editorial Office by post (two printed copies and CD with editable files), or by e-mail (editable files plus complete preview version in PDF format).

3. Simultaneously with the article the Editorial Office must receive the author´s proclamation that no part of the manuscript was already published and figures and tables are original as well. Copied illustrations from other publications must contain a copyright.

4. The extent of the manuscript for publishing is limited to 25 manuscript pages (MS Word, 12 points Times New Roman, line spacing 1.5) including figures, tables, explanations and references. In the case of contribution with a high scientific value, the longer manuscripts for publishing are exceptionally permitted.

5. Articles can be published in Slovak or English languages. The title, abstract, key words, shortened text (resumé), as well as description to figures and tables in Slovak articles are published also in English. Articles published in English contain Slovak resumé.

Text

1. Abstract briefly summarizing the article is limited to 200 words, no references are allowed. The maximum number of key words is 6. Text of the article has to contain the introduction, characterization (state) of investigated problem, applied methodology, obtained new data, discussion, conclusion and references. The obtained data must be distinctly separated from interpretations. All applied figures and tables must be referred in the text.

2. The hierarchy of headings in the manuscript must be indicated by a pencil note: 1 – highest level, 2 – lower, 3 – lowermost level.

3. The references in the text prefer parentheses, e.g. (Dubčák, 1987; Hrubý et al., 1988). The form "according to Dubčák (1987)" should be used only exceptionally.

4. Position of figures and tables must be indicated in the manuscript. Editable text of manuscript sent to editorial office must be without figures and tables, though the preview PDF has to contain them in a correct position.

5. Greek letter in the text must be identified at the left margin of the text (e.g. sigma). The text should strictly distinguish the dash from hyphen. Symbols, mathematic signs, names of fossils, etc., which should be printed in italics, must be underlined by the wavy line in the manuscript.

Figures and tables

1. The high quality figures and tables can be published either in **maximum width of column (81 mm) or page (170 mm).** The optimum size of letters and numbers in the camera-ready figure is 2 mm. Articles published in Slovak contain the Slovak descriptions in figures and tables, the tables headings and descriptions beneath figures and tables are in Slovak and English. English articles contain all texts in English. **Maximum dimension of figures and tables in the journal is 170 x 230 mm. Larger (fanfolded)** illustrations are published only exceptionally.

2. For figures drawing the editorial office recommends the vector graphics editors (Corel Draw, Adobe Illustrator, etc.). The very thin lines (hair lines), the pre-defined software or raster fillings of polygons (e.g. in Corel Draw) are not allowed. The filling must consist from separately set objects.

3. Each illustration including photographs must contain graphic (metric) scale, eventually the dimensions of visualized objects have to be stated in the describing text to figure. Maps and profiles must contain also the azimuth orientation, their detail explanations are stated at the first figure. Grouped figures, e.g. photographs and diagrams, are compiled as one figure with separate parts designated by letters (a, b, c, etc.).

4. The photographs sent as JPG of TIF files are required for having minimum 600 DPI resolution. Publishing of colour illustrations can be charged by a fee.

References

1. Minimum 50 % of referred works must represent contemporary publications after 2000. The references in alphanumeric order encompass only literature cited in the article.

2. Examples of referring:

Book: Gazda, L. & Čech, M., 1988: Paleozoic of the Medzev nappe. *Bratislava, Alfa, 155 p.*

Journal: Vrba, P., 1989: Shear zones in the metapelite complexes. *Miner. Slov., 21, 135–142.*

Anniversary volume: Návesný, D., 1987: High-potassium rhyolites. *In: Romanov, V. (ed.): Stratiform deposits of Gemericum. Spec. publ. Košice, Slov. geol. soc., 203–215.*

Manuscript: Radvanský, F., Slivka, B., Viktor, J. & Srnka, T., 1985: Vein deposits of the Jedľovec nappe of Gemericum. Final report from the project SGR-geophysics. *Manuscript. Spišská Nová Ves, Archive Št. Geol. Úst. D. Štúra, 28 p.*

3. The article with more than two authors is referred by the name of the first author with the amendment et al., but the list of references contains names of all authors.

Ďalšie informácie/Further information: mineralia.slovaca@geology.sk; zoltan.nemeth@geology.sk

OBSAH – CONTENT

PÔVODNÉ ČLÁNKY – ORIGINAL PAPERS

Radvanec, M., Németh, Z., Kráľ, J. & Pramuka, S.
Variscan dismembered metaophiolite suite fragments of Paleo-Tethys in Gemeric unit, Western Carpathians
Fragmenty variskej metaofiolitovej suity Paleotetýdy v gemeriku

Kováčik, M., Holický, I. & Madarás, J.
Výskyt a genéza fosfatických konkrécií v spodnotriasových kremencoch Malých Karpát
The occurrence and genesis of the phosphatic nodules in the Lower Triassic quartzites of the Malé Karpaty Mts. (Central Western Carpathians)

Ďurža, O. & Milička, J.
Magnetická susceptibilita a distribúcia potenciálne toxických prvkov v pôdach Záhorskej nížiny a na úpätí Malých Karpát
Magnetic susceptibility and potentially toxic elements distribution in soils of the Záhorská nížina Lowland and of the Malé Karpaty Mts. foothill, Slovakia

Bajtoš, P., Malík, P., Repková, R. & Máša, B.
Geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne v Slovenskom krase
Geochemical modelling of karst water chemical composition formation in the Krásnohorská jaskyňa cave, Slovak Karst Mts. (Western Carpathians)

Tuček, Ľ., Rapant, S., Čechovská, K. & Németh, Z.
Increasing of drinking water quality by adding carbonate rocks to low mineralized groundwater: Case study from the Krupina district, Slovakia
Zvýšenie kvality pitnej vody pridaním karbonátových hornín do nízko mineralizovanej podzemnej vody: návrh riešenia pre okres Krupina