

Výskyt pyrofytilu v hydrotermálne premenených neovulkanitoch Javoria (Stredné Slovensko)

(6 obr. a 1 tab. v texte)

ANTON MIHÁLIK* — VLASTIMIL KONEČNÝ** — JÁN VALACH***

Pyrophyllite des roches néovolcaniques métamorphisées à l'état hydrothermal prélevées dans la montagne Javorine.

L'auteur présente l'édification géologique de la montagne néovolcanique Javorie et l'identification minéralogique de la pyrophyllite.

Neovulkanické pohorie Javorie má komplikovanú geologickú stavbu. Jeho okrajové časti (periférna zóna) sú tvorené hlavne vulkanoklastickými horninami s prevahou transportovaného materiálu (vulkanomiktné konglomeráty, piesčité tufy a tufity, lahárové brekcie a i.) a na juh plynule prechodia do rozsiahleho plató Krupinskej vrchoviny. Smerom k centrálnej časti vulkanického komplexu (prechodná zóna) sa v jeho stavbe začínajú výraznejšie uplatňovať aj lávové efúzie, takže sa striedajú s vulkanoklastickými horninami rozličných typov.

Centrálna zóna s priebehom SV—JZ predstavuje v dnešnom reliéfe časť kotlovitej depresie v oblasti Kalinka — Stožok — Rohy a budujú ju prevažne efúzíva s podradným zastúpením vulkanoklastík. Tie preráža pestro diferencovaný rad malých intrúzií a do rozličných stupňov ich hydrotermálne premieňa.

Vývoj a stavba vulkanického aparátu sa skúma. Najobjektívnejšiu predstavu o sukcesii vulkanických produktov poskytujú doterajšie vrty doplnené štúdiom povrchových odkryvov. Podľa výsledkov štruktúrneho vrtu GK—7 pri obci Stará Huta, lokalizovaného v prechodnej zóne, je takáto sukcesia neovulkanitov (V. Konečný, A. Miháliková 1972):

a) Komplex lávových efúzií a vulkanoklastík pyroxenického andezitu s lávoklastickou brekciou amfibolicko-pyroxenického andezitu vo vrchnej časti.

b) Komplex lávových prúdov bazaltoidného andezitu z hyaloklastitových brekcií (vývoj v subakválnom prostredí).

c) Mocný komplex, v ktorom sa striedajú lávové prúdy a vulkanoklastiká pyroxenického a amfibolicko-pyroxenického andezitu.

d) Poloha vulkanomiktných vulkanoklastík (s úlomkami pyroxenického, amfibolicko-biotitického a pyroxenického andezitu s biotitom).

e) Komplex lávových prúdov, lávoklastických brekcií a pyroklastík pyroxenického andezitu.

f) Komplex vulkanomiktných vulkanoklastík (pyroxenický andezit, biotiticko-pyroxenicko-amfibolický andezit, vo vrchnej časti tufy pyroxén-biotitického andezitu).

g) Komplex lávových prúdov a hyaloklastitových brekcií bazaltoidného andezitu (vývoj v subakválnom prostredí).

* Ing. Anton Mihálik, CSc., Vysoká škola lesnícka a drevárska, 960 01 Zvolen.

** RNDr. Vlastimil Konečný, CSc., Geologický ústav D. Štúra, 809 40 Bratislava.

*** RNDr. Ján Valach, Geologický prieskum, geologická oblasť, 974 00 Banská Bystrica — Kyncelová.

h) Komplex lávových prúdov a vulkanoklastík amfibolicko-pyroxenického andezitu v nadloží hyaloklastitového komplexu a extrúzie amfibolicko-pyroxenického andezitu (v centrálnej zóne).

V niektorých miestach vo vrchných etážach vulkanitov (napr. pri Zaježovej) sa nachodia vitrofyrické biotitické andezity. Na styku prechodnej a centrálnej zóny, ale najmä v centrálnej zóne sú početné typy žilných a dajkovitých telies, ako napr. augitické hruboporfyrické andezity, amfibolicko-biotitické dacito-andezity až amfibolicko-biotitické dacity s hypersténom, augitické andezity s resorbovanými amfibolmi, podradne i ryodacitové žily. Časová pozícia intruzívneho komplexu, ktorý je sčasti obnažený, zvlášť pri obci Kalinka, ale dosiahli ho i vrty GK—7 (amfibolický dioritový porfýr), nie je doriešená. Intruzívne telesá pestrého petrografického zloženia (od gabrodioritových porfýritov, cez dioritové porfýry až k acidným typom granitového chemizmu) pri obci Kalinka prerážajú propylitizovaný komplex pyroxenického andezitu a jeho pyroklastík ($\pm$ amfibol), resp. amfibolicko-pyroxenického andezitu. V porovnaní s vrtom GK—7 ide o vulkanity najspodnejšej etáže Javoria. Intrúzia diorit-porfýru vo vrte GK—7 preniká medzi bázou vulkanického komplexu a predterciárnym podloží. Prerážajú ju dajky amfibolického andezitu, čo časove túto intrúziu zaraďuje za vznik nižších komplexov neovulkanitov Javoria, ale pred intruzívnu aktivitu amfibolického andezitu. Pokiaľ ide o intruzívne telesá, na základe výskumu v oblasti Kalinky sa za najstaršie považujú amfibolicko-pyroxenické a pyroxenické dioritové porfýry a porfýry, do ktorých lokálne prenikali bázickejšie telesá gabrodioritových porfýritov. Najmladšie sú granitoidné malé intrúzie, ktoré sa miestami (Banisko) nachodia aj v dioritových porfýroch. S granitoidnými intrúziami súviseli zrejme aj prejavy alkalickéj metasomatózy, konštatované napr. vo vrte VH—V—6 (J. Valach 1966).

S dozvkami vzniku malých intrúzií treba spájať i maximum hydrotermálnych premen, ktorých produktom sú polyzonálne profily propylitizovaných a silicifikovaných neovulkanitov: od chlorito-karbonátovej, resp. epidoto-chloritovej fácie cez fáciu seriticko-kremennú, fáciu argilitizovaných hydrokvarcitov rozličných typov až po fáciu mnohohydrokvarcitov.

Náleziská hydrotermálne premenených neovulkanitov sú blízko pri náleziskách malých intrúzií a viažu sa na výraznú tektonickú zónu sv.—v. smeru v úseku Kalinka — Stožok — Rohy, ktorá konvenuje s možnou polohou pohorelskej tektonickej línie v tejto oblasti, pričom v najexponovanejšom úseku pri Kalinke ju križujú priečne poruchové systémy (L. Zbořil—V. Konečný—M. Filo 1971).

Hydrotermálne premenené neovulkanity okrem toho, že sú spravidla významným indikátorom výskytu rudných koncentrácií i samy môžu byť významnou surovinou, a to najmä pokiaľ ide o hydrokvarcity.

I v opisovanom území je pozoruhodnejší výskyt alunitov, a to v argilitizovaných hydrokvarcitoch pri Stožku (J. Valach 1973). Niektoré náleziská argilitizovaných

hydrokvarcitov sa využívajú na fažbu stavebného piesku. V roku 1973 boli pri obci Kalinka vrtom KON—1 (obr. 1) navŕtané hydrokvarcity, ktoré tvorí zmes pyrofylitu, kaolinitu a kremeňa. V tomto príspevku podávame odrobnejšiu charakteristiku tohto výskytu.

Profil vrtu KON—1

0—1 m	hlina s úlomkami hydrokvarcitov a propylitizovaných andezitov
1—11,80 m	argilitizovaný hydrokvarcit belavošedej farby tvorený zmesou pyrofylitu, kaolinitu a kremeňa



Obr. 1. Orientačná mapa okolia so situáciou vrtu KON—1

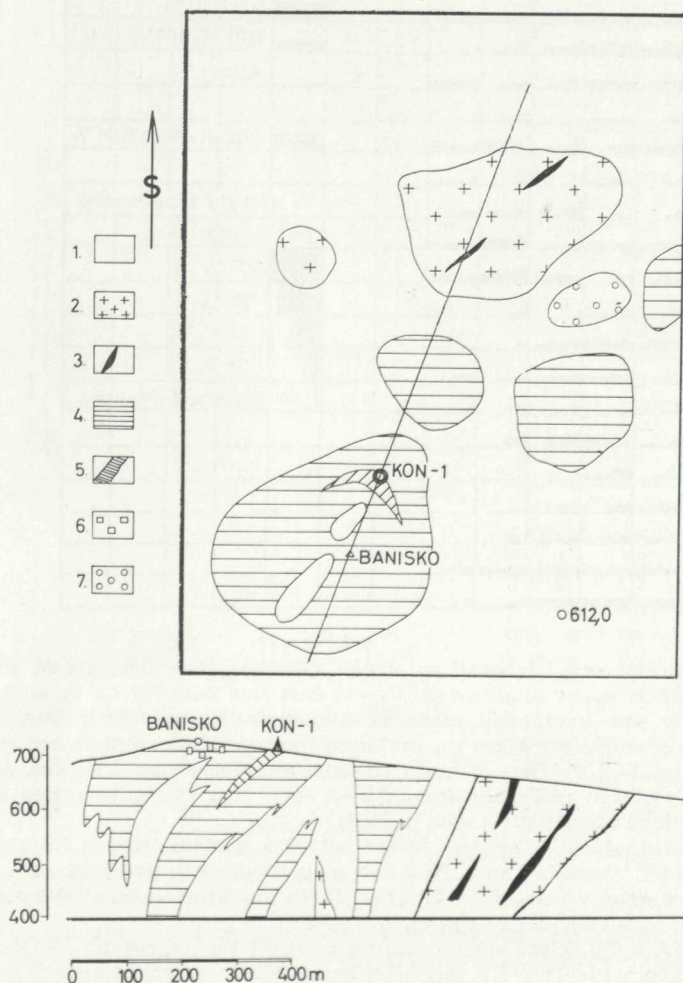
11,80—22,50 m argilitizované hydrokvarcitty, miestami s obsahom limonitu, s hniedzami a polohami pyrofylitu a kaolinitu

22,50—60,00 m silicifikované vulkanity s polohami monohydrokvarcítov

Ako vidieť, výskyt je lokalizovaný v pásme silicifikovaných vulkanitov spodnejších vulkanických etáží a hydrokvarcítov. Tie sú v blízkosti malých intrúzií a zrejme s nimi geneticky súvisia (obr. 2). Prehľad o chemizme hydrotermálne premenených vulkanitov je v tab. 1.

Pyrofylit vznikol v menej kyslých podmienkach s kaolinitom, sericitom, niekedy i s alunitom (vtedy sa nevylučuje aj event. prínos draslíka) približne podľa rovnice (M. A. Kaš kaj 1971).

$5 \text{ Kal Si}_3\text{O}_8 + 4 \text{ H}_2\text{SO}_4 \leftarrow \text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + \text{Al}[\text{Si}_4]\text{O}_{10} [\text{OH}]_2 + 11 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ K}_2\text{SO}_4$
Proces môže prebiehať i pri účinku iných sulfátov ako H_2SO_4 . Podrobnejšie sa mineralogicky skúmala vzorka z vrtu KON-1 z hĺbky 7 m.



Obr. 2. Geologická mapa a prehľadný rez okolia výskytu pyrofylitu

Tab. 1.

	1	2	3	4	5	6	7							
Cr														
Co														
Ni														
V														
Ti														
As														
Cd														
Ga														
Ba														
Pb														
Zn														
Cu														
Ag														
Bi														
Sn														
Mo														
In														
Sc														
B														
Cs														
Sr														
Be														
Y														
Yb														
Zr														
Li														

Obsahy prvkov:

>1 %

1-0,1 %

0,1-0,01 %

0,01-0,001 %

stopy

obsah okolo 0,01 %

% výskytu z celkového
počtu vzoriek

100 %

75 %

50 %

25 %

ojedinelé výskyt

Vzorkový materiál sme odoberali zo stredy vrtného jadra. Jednu časť sme zachovávali a bez ďalších úprav analyzovali. Druhú časť sme podržili na veľkosť 2–8 mm a jemné frakcie sme uvoľňovali pomocou ultrazvuku (generátor VUMA 250, frekvencia 20 kHz, intenzita 3,5 W/cm²) a pridaním hexametáfosforečnanu sodného (20 ml 0,5 M roztoku na 50 g vzorky). Z takto získanej suspenzie sme pomocou prietokovej ultraodstredivky získali zrnitostné frakcie 5–2, < 2. 2–1 < 1 mikrometra (mikrónu).

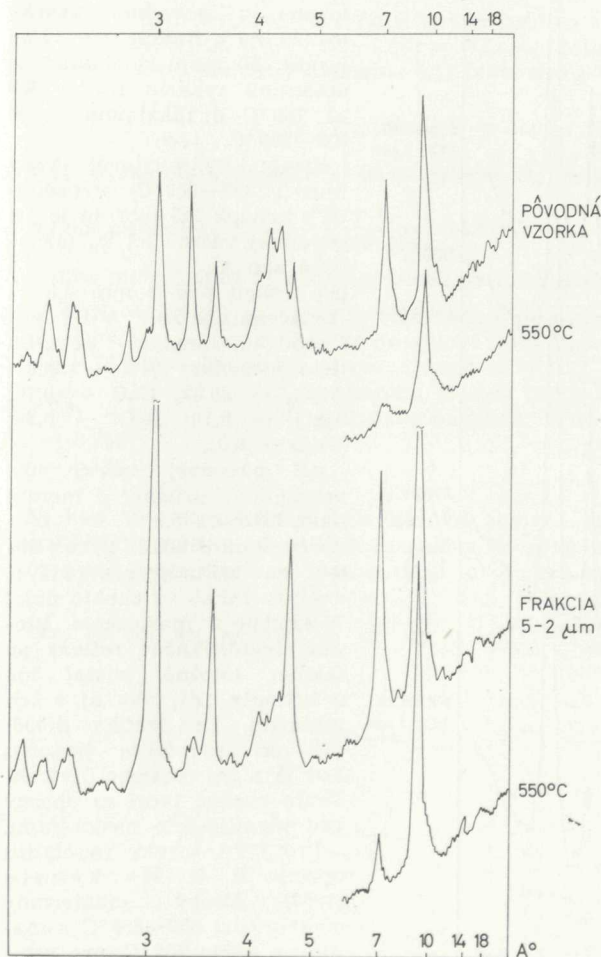
Na mineralogickú identifikáciu sme použili:

1. Röntgenovú analýzu — prístroj Mikrometa 2 s goniometrom a integrátorom za týchto podmienok: žiarenie CuK α , Ni-filter, napätie 35 kV, prúd 16 mA. Základný záznam bol zhotovený v rozpätí 3–40° pre 2 θ . Na identifikáciu kaolinitu sme v troch prípadoch analyzovali aj vzorku vyžihanú na 550 °C.

2. Krivky DTA a TG, ktoré sme získali na prístroji Derivatograph MOM s automatickým záznamom a Pt–Pt + Rh termočlánkami. Ako vnútorný štandard sme použili Al₂O₃, gradient stúpania teploty bol 10 °C/min.

3. Chemický rozbor podľa bežných laboratórnych postupov pre silikátový materiál.

4. Stanovenie hodnoty pH potenciometricky, pomocou sklenej elektródy a porovnávej kalomelovej elektródy. Váhový pomer vzorka : voda bol 1 : 2,5.



Podľa röntgenovej analýzy (obr. 3 a 4) majú dominantné postavenie v pôvodnej vzorke, ako aj v jednotlivých frakciách reflexov 9,0 Å, 4,59 Å a 3,03 Å, ktoré podľa tabuliek patria pyrophyllitu, ktorého teoretický kryštalochemický vzorec je $\text{Si}_3\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{O}_{20}$.

Na prítomnosť kaolinitu poukazujú reflexy 7,12 a 3,55 Å, ktoré sa vo vyžíňaných variantoch takmer strácajú. Reflex 14,2 a aj zvyšková intenzita reflexu 7,12 Å vo vyžíňanom variante frakcie 2–5 mikrónov indikujú prítomnosť malého množstva chloritu. Kremeň s reflexmi 4,25 a 3,33 Å je prítomný v pôvodnej vzorke (asi 20 %) a vo frakcii 2–5 mikrónov (asi 5 %). Vo frakciách < 2–2–1 a < 1 mikrometra sme prítomnosť voľného kremeňa metódou röntgenovej difrakcie nezistili.

Aj keď prevaha pyrophyllitu bola vo všetkých analyzovaných vzorkách evidentná, jeho pomer k prítomnému kaolinitu sa menil. Túto zmenu váhových pomerov možno pozorovať na zmene pomeru intenzity pyrophyllitového reflexu d(001) — 4,5 Å a kaolinitového reflexu d(002) — 7,12 Å meranej od pozadia po vrchol v mm.

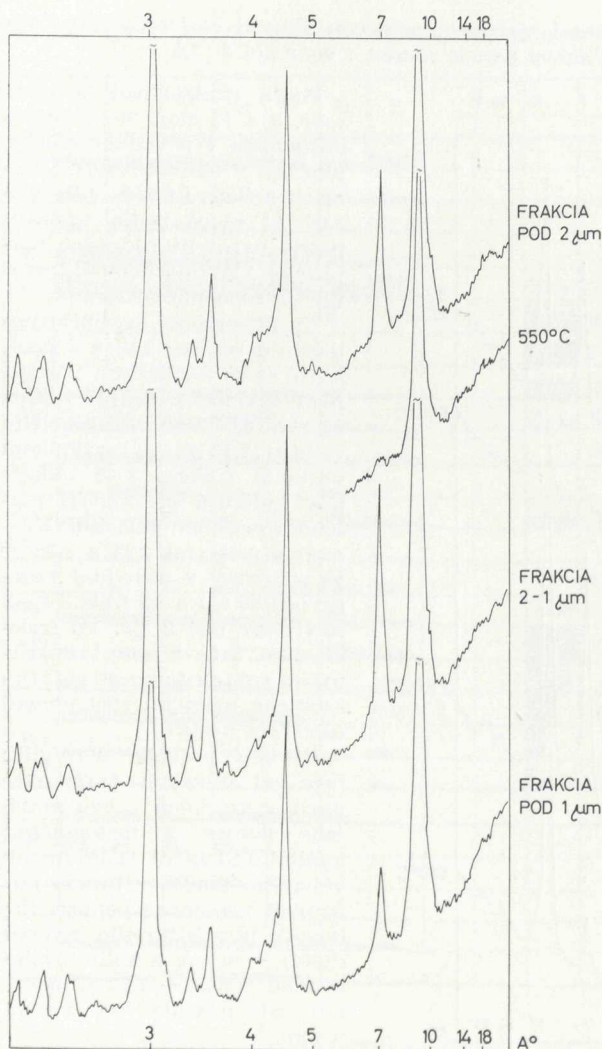
Obr. 3. Výsledky röntgenovej analýzy (2 mm)

Vzorka	pôvodná	fr. 2–5	fr. < 2	fr. 2–1	Fr. < 1
Ip	34	85	115	131	105
Ik	55	90	60	90	33
Ip/Ik	0,6	0,9	1,9	1,5	3,2

Ip — výška pyrophyllitového reflexu (4,59 Å)

Ik — výška kaolinitového reflexu (7,12 Å)

Reflexy 9,0 Å, resp. 3,04 Å pyrophyllitu sme pre ich vysokú intenzitu nemohli použiť. Aj keď si uvedomujeme úskalia pri kvantifikácii ílových minerálov, hodnoty pomerov intenzity umožňujú robiť závery o vzájomných reláciách týchto minerálov. Najväčšiu prevahu pyrophyllitu nad kaolinitom možno konštatovať vo frakcii



Obr. 4. Výsledky röntgenovej analýzy (2 mm)

efekt medzi 870–1050 °C. Podľa priebehu kriviek DTA (obr. 5) možno predpokladať prítomnosť pyrophyllitu, aj keď prímes kaolinitu trochu posunula maximum endotermného efektu smerom k nižším teplotám.

Množstvo hydroxylovej vody vypočítané z kriviek TG sme chceli použiť pri frakcii pod 2 mm na kvantifikáciu. D. D. Evans et al. (1965) uvádzajú pri pyrophyllite množstvo hydroxylovej vody 5,20 %, pri kaolinite 16,2 % (úbytok na váhe medzi 350–900 °C).

Na základe röntgenovej analýzy možno pokladať frakciu pod 2 μm za dvojzložkovú: obsahuje pyrophyllit a kaolinit. Získaná hodnota hydroxylovej vody (6,8 %) a citované údaje umožňujú zostaviť vzorec na výpočet množstva kaolinitu na základe tejto úvahy: 100 % pyrophyllitu obsahuje 5,2 % hydroxylovej vody

pod 1 mikrometer, najmenšiu v pôvodnej vzorke.

Krivky DTA (obr. 5) vyhotovené z pôvodnej vzorky (označ. A) a frakcie pod 2 mm (označ. B) majú rozsiahlu endotermnú reakciu medzi 550 až 750 °C s maximom okolo 630–650 °C.

Strata hydroxylovej vody (medzi 350–900 °C) vypočítaná z kriviek TG (obr. 6) je pri pôvodnej vzorke 8,1 % (označená ako A), pri frakcii pod 2 mm 6,8 % (označená ako B).

Chemická analýza poskytla tieto výsledky: SiO — 54,82; Al₂O₃ — 30,33; CaO — 0,70; MgO — 0,10; K₂O — 0,52; Na₂O — 0,31.

pH pôvodnej vzorky ako aritmetický priemer 3 meraní dáva hodnotu 5,3.

Pri identifikácii pyrophyllitu len na základe röntgenovej analýzy ľahko by mohlo dôjsť k zámene s mastencom, ktorého identifikačné reflexy sú takmer totožné, pokiaľ ide o hodnoty „d“, ako aj o ich intenzitu. Len reflex d(006) má pri pyrophyllite hodnotu 3,04 Å a pri mastenci 3,12 Å. Tento rozdiel tvorí aj oporný bod identifikácie medzi nimi.

Pre DTA krivku pyrophyllitu opisuje R. C. Mackenzie (1957) široký endotermný efekt medzi 650–850 °C s maximom okolo 750 °C, pre krivku mastenca endotermný

1 ‰	0,052 ‰
100 ‰ kaolinitu	16,2 ‰
1 ‰	0,162 ‰

Prírastok hydroxylovej vody na 1 ‰ kaolinitu sa zníži o množstvo vody prislúchajúce 1 ‰ pyrofylitu, teda $0,162 - 0,052 = 0,11$ ‰. Potom celkový prírastok hydroxylovej vody nad 5,2 podelený hodnotou 0,11 bude množstvo kaolinitu v ‰.

$$\text{‰ K} = \frac{H - 5,2}{0,11} \text{ a pre pyrofylit } \text{‰ P} = 100 - \left(\frac{H - 5,2}{0,11} \right)$$

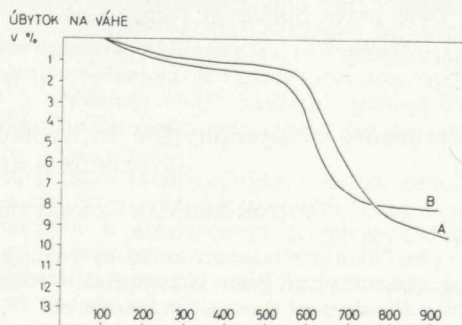
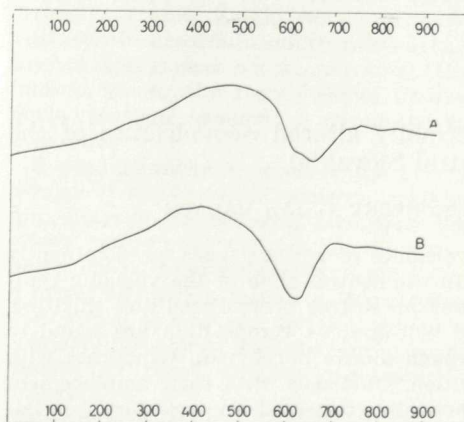
kde H je hodnota hydroxylovej vody zistenej vo vzorke.

$$\text{V našom prípade } \text{‰ K} = \frac{6,8 - 5,2}{0,11} = 14,5 \text{ ‰.}$$

Prípad možno riešiť aj sústavou dvoch rovníc s dvoma neznámymi:

$$\begin{aligned} aX_p + bX_k &= QH_2O & a &= \text{hydroxylová voda pyrofylitu (5,2)} \\ X_p + X_k &= 1 & b &= \text{hydroxylová voda kaolinitu (16,2)} \\ 5,2X_k + 16,2X_p &= 6,8 & X_k &= \text{par. zlomok kaolinitu} \\ & & X_p &= \text{parciál. zlomok pyrofylitu} \\ X_p &= 1 - X_k & Q &= \text{zistené množstvo hydroxylovej vody} \\ X_p &= 0,855 \\ X_k &= 0,145 \end{aligned}$$

Aj keď túto kvantifikáciu röntgenová analýza potvrdzuje, uvedomujeme si, že kvantifikácia má len orientačný charakter. V pôvodnej vzorke sme pre viackomponentný charakter vzorky, a teda aj ďalší zdroj chýb, výpočet neurobili.



Obr. 6. Krivky TG

Obr. 5. Krivky DTA

A. W. Deer, R. A. Howie, J. Zussman (1962) za diagnostický príznak pyrofylitu pokladajú aj hodnotu pH, ktorá sa podľa nich pohybuje okolo 6, zatiaľ čo pri mastenci okolo 9. Aj na základe tohto kritéria hodnota pH 5,3, ktorú sme zistili, poukazuje na prítomnosť pyrofylitu.

Z chemického hľadiska obsahuje pyrofylit menej ako 0,5 ‰ MgO, mastenec okolo 30 ‰. Podľa chemického rozboru obsahuje pôvodná vzorka 0,1 ‰ MgO, čo je ďalší dôkaz o prítomnosti pyrofylitu.

Aj keď prítomnosť pyrofylitu a jeho prevahu vo vzorkách potvrdili viaceré metódy, výpočet jeho kryštalochemického vzorca pre prítomnosť malého množstva kaolinitu urobiť nemožno. Niektoré technologické rozboru vzorky dokázali vysokú žiaruvzdor-

nosť materiálu. Tehličky s bielošedou výpalovou farbou neslinú ani pri teplote 1500 °C.

Opísaný výskyt môže mať aj veľký praktický význam, pretože pyrofylit sa dá využiť najmä ako plnidlo v papierenskom, gumárskom, elektrotechnickom a keramickom priemysle a v rade ďalších odvetví. Uvedené poznatky ďalej rozširujú škálu známych hydrotermálne premenených neovulkanitov z centrálnych častí pohoria Javorie, čo znovu dokazuje veľkú perspektívnosť tejto oblasti.

LITERATÚRA

- Brown, G. et al. 1961: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London.
- Deer, A. W. — Howie, R. A. — Zussman, J., 1962: Rock-forming Minerals. London.
- Evans, D. D., et al. 1965: Methods of Soil analysis. Madison, Wisconsin.
- Kaškaj, M. A., 1970: O klasifikácii i genezise alutínových mestoroždenij. Problemy metasomatizma. Moskva, s. 89—98.
- Konečný, V. — Miháliková, A. 1972: Vyhodnotenie vrtu GK—7. Manuskript — archív GÚDŠ, Bratislava.
- Mackenzie, R. C. et al. 1957: The Differential Thermal Investigation of Clays. London.
- Valach, J. 1966: Niektoré nové poznatky o geologicko-petrografických pomeroch oblasti Viglašská Huta — Kalinka. Geol. práce, Správy 38, s. 5—30.
- Valach, J. 1973: Prognózne možnosti výskytu alunitov v stredoslovenských neovulkanitoch. Geol. průzkum X, č. 6 (Praha), s. 167—170.
- Zbořil, L. — Konečný, V. — Filo, M. 1971: Príspevok geofyziky k riešeniu vzťahu medzi tektonikou a vulkanizmom v centrálnej časti Západných Karpát. Geol. práce, Správy 57 (Bratislava).

Occurrence of pyrophyllite in hydrothermally altered neovolcanics of the Javorie Mts. (central Slovakia)

ANTON MIHALIK — VLASTIMIL KONEČNÝ — JÁN VALACH

The Javorie Mts. are formed by Neogene volcanics of various types, predominantly by andesites and their volcanoclastic rocks. In the central zone of the volcanic complex the deepest parts of volcanics are to a various degree propylitized and silicified, small intrusive bodies of variable shape and petrographic composition are found in them: from gabbrodiorite — porphyrites, through diorite porphyries, sometimes with quartz, to rocks of granitic chemical composition. Obviously with their emplacement also various hydrothermal alterations are genetically connected. In secondary quartzites already previously alunite was identified from practically interesting minerals. In this article we describe the occurrence of pyrophyllite, which together with kaolinite and quartz is found in a 12 m thick zone in hydroquartzites. Its mineralogical identification is presented and in the conclusions the possible practical importance of the occurrence is pointed out.