

Mineralia slov.
15 (1983), 3, 243—260

Genetická interpretácia plynokvapalných uzavrenín v kremeňi zo žíl alpského typu veporického kryštalinika

VRATISLAV HURAI

Katedra geochémie a mineralógie PFUK, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava

(5 obr. a 4 tab. v texte)

Doručené 7. 6. 1982

Генетическая интерпретация газожидких включений в кварцах альпийского типа и кристаллических комплексов Вепорика

Термометрические исследования включений и химический анализ водной вытяжки из кварца показали наличие двух типов метаморфогенных растворов, которые образовались в зависимости от условий альпийского метаморфизма. Первый тип содержит большое количество растворенных солей (14—24 вес. % NaCl экв.). Во втором присутствует углекислота (17—50 вес. %) и концентрация солей достигает только 2—3,5 вес. % NaCl экв. Из термометрических данных и соотношения K/Na в растворах были рассчитаны условия образования, которые достигают $487 \pm 67^\circ \text{C}$ и $275 \pm 70 \text{ МПа}$ для растворов богатых солями и $372 \pm 43^\circ \text{C}$ при давлении $115 \pm 11 \text{ МПа}$ (среднее значение) для растворов богатых углекислотой.

Fluid inclusions in quartz from alpine type fissures of Veporic crystalline and their genetic interpretation

Microthermometry results (freezing and heating stage) and chemical analyses of leachates obtained by crushing of quartz crystals from Alpine type fissures have shown two types of metamorphic fluids originated in dependence on thermodynamic conditions of Alpine metamorphism and nature of the host rocks. First type contains high amounts of dissolved salts (14—24 wt % NaCl eq.) and second one is CO_2 -rich (17—50 wt %) and salt content varies from 2 to 3,5 wt % NaCl eq. Pressures and temperatures of quartz formation were calculated using microthermometry results and atomic ratio K/Na of fluids. Estimated conditions decrease from $487 \pm 67^\circ \text{C}$ and $275 \pm 70 \text{ MPa}$ (salt-rich solutions) to $372 \pm 43^\circ \text{C}$ and $115 \pm 11 \text{ MPa}$ (average value for CO_2 -rich solutions).

Genéze kremeňa z oblasti veporického kryštalinika sa doteraz venovala pozornosť iba sporadicky. Často sa opisuje v prácach mapovacieho charakteru alebo v súvislosti s inými minerálmi (Vrána, 1965, 1966, Trdlička — Novák, 1963), pričom sa vyslovujú rozličné názory o jeho genéze. Systematický výskum žilného kremeňa v kráľovohoľskom pásme veporika vykonal P. Grecula (1971) a poukázal na jeho spätosť s alpínskymi metamorfnými procesmi.

Cieľom tejto práce je riešenie genézy kremeňa zo žíl alpského typu, žilného kremeňa z mylonitových zón kráľovohoľského pásma veporika, ako aj kremeňa označovaného ako laterálne sekrečný kremeň. Poznanie podmienok vzniku takéhoto kremeňa má význam z teoretického aj z praktického hľadiska, pretože kremeň môže byť surovinou na výrobu číreho kremeňového skla a potenciálnym zdrojom piezoelektrického materiálu.

Vznik žíl s alpskou paragenézou minerálov bezprostredne súvisí s hlavnými metamorfnými fázami, a preto poznanie termodynamických podmienok ich kryštalizácie umožňuje posúdiť podmienky alpínskej metamorfozy. Tie sa v oblasti veporického kryštalinika doteraz osobitne neskúmali a dôsledkom toho sú pretrvávajúce rozdiely v názoroch na ich intenzitu. Napríklad J. Kamenický (1982) predpokladá, že alpínska metamorfoza veporického kryštalinika mala takmer regionálne rozšírenie a prejavila sa diaflorezou kryštalických hornín za vzniku minerálnej asociácie kremeň — albit — chlorit — sericit — epidot a klinozoisit pri teplote 400—450 °C a tlaku 600—700 MPa. Ale S. Vrána (1966) opísal z granitoidov kráľovohoľského pásma distén, čo svedčí o teplote aspoň okolo 500 °C. Problém alpínskej metamorfozy komplikuje predpokladaná existencia variskej diaflorezy s približne rovnakým teplotným a tlakovým

vým režimom (J. Kamenický, 1982), ale na jej odlišenie dodnes niet spoľahlivých kritérií.

Mikrotermometria

Technika a postup práce

Na mikrotermometrické bádanie sa zhotovili obojstranne leštené preparáty hrúbky 0,2—0,5 mm. Homogenizácia inklúzií, ako aj kryometrické pozorovania sa uskutočnili na prístrojoch LEITZ 350 a CHAIXMECA. Postup práce možno zhrnúť do niekoľkých bodov:

- a) *pozorovanie pri normálnej teplote*
 - sledovanie charakteru uzavrenín a ich látkového zloženia, meranie objemových vzťahov jednotlivých fáz,
 - identifikácia CO_2 , výpočet jeho mernej hmotnosti a obsahu v hmotnostných percentách (Kaľužnyj, 1955; Vargaftik, 1963; Dolgov et al., 1968)
- b) *termometria*
 - stanovenie teploty homogenizácie uzavrenín,
 - určenie koncentrácie NaCl (>26,3 hmot. %) podľa diagramu rozpustnosti pre systém NaCl—(KCl)— H_2O (Roedder, 1971),
 - zisťovanie teploty dekrepitácie a výpočet tlaku v inklúziách s obsahom CO_2 (Nau-mov — Malinin, 1968; Kaľužnyj, 1955; Takenouchi — Kennedy, 1964, 1965a),
 - výpočet tlaku fluidnej fázy pri uzavrení-nách s obsahom NaCl nad 26,3 hmot. % (Lemlein — Klevcov, 1956);
- c) *kryometria*
 - identifikácia CO_2 podľa teploty tavenia a teploty disociácie hydrátu $\text{CO}_2 \cdot 5\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ (Takenouchi — Kennedy, 1965b),
 - identifikácia metánu a ostatných uhľovodíkov (Stalder — Touray, 1970; Poty — Stalder, 1970; Vollbrecht, 1981),
 - stanovenie koncentrácie roztoku v hmotnostných percentách ekvivalentov NaCl (Benešová — Ďurišová, 1980), určenie koncentrácie jednotlivých zložiek v roztoku v prípade využitia diagramov rozpustnosti pre polykomponenové systémy (Boirsenko, 1977).

Metodiku výskumu inklúzií, spôsob interpretácie homogenizačnej teploty uzavrenín rozličných systémov, ako aj väčšinu spôsobov stanovovania tlaku uvádza Z. Benešová — J. Ďurišová (1980).

Výsledky termometrických meraní

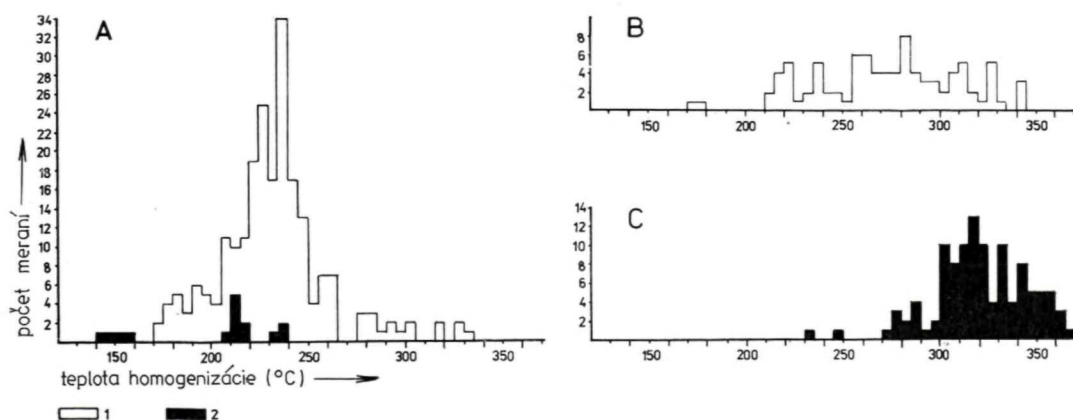
V 51 vzorkách kremeňa z 22 lokalít sa vykonalo 431 meraní homogenizačnej teploty uzavrenín (obr. 1).

V kremeň z granitoidných komplexov kráľovoľského pásma majú prevahu plynokvapalné inklúzie s 5–20 obj. % plynnej fázy pri normálnej teplote. Pevné fázy tvoria karbonáty, rutil, zriedkavo hematit a chlorit. Väčšina inklúzií sa homogenizuje v intervale 210–250 °C. Prítomnosť CO₂ spôsobuje posun homogenizačnej teploty k vyšším hodnotám. Nižšia teplota ako 210 °C je charakteristická pre masívny kremeň, čo je výsledkom jeho kryštalizácie pri vyššom tlaku. Kryometrické merania ukázali, že sa na zložení metamorfných fluidů zúčastňujú aj dvojmocné kationy (Ca²⁺, Mg²⁺) a spôsobujú posun kryohydratického bodu (začiatok tavenia ľadu) až na –33,5 °C (Pila, vz. 1777). Roztoky sa vyznačujú vysokou koncentráciou rozpustných zložiek (obr. 2). Do-

kumentuje to aj nasledujúci jav: Prehriatím preparátu niektoré uzavreniny dehermetizovali za súčasného úniku časti kvapalnej fázy, čím sa po ochladnutí objem voľného priestoru v inklúzii zväčšil. To umožnilo odparenie väčšieho množstva vodnej pary ako v neporušených inklúziách, koncentrácia solí v roztoku prekročila úroveň nasýtenia a nadbytočné zložky vykryštalizovali ako pevné fázy. Najčastejšie bolo možno pozorovať halit, zriedkavo hexagonálne tabuľky bassanitu (?) a neidentifikovaný anizotropný minerál (tab. I – 7, 8).

Z kryometrických meraní vyplýva, že sa koncentrácia solí v roztokoch tohto typu pohybuje od 19 do 24 hmot. % ekv. NaCl. Nižšie hodnoty (14–17,5 hmot. % ekv. NaCl) sa zistili v inklúziách z kremeňa z Tlstého javora a Kľuky.

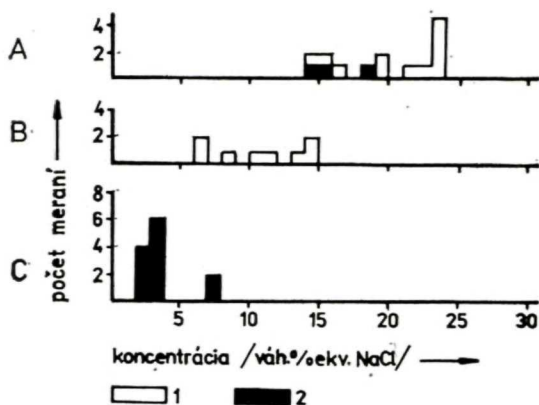
Druhý typ metamorfných roztokov má pôvod vo vulkanicko-sedimentárnych komplexoch a v inklúziách sa prejavuje prítomnosťou kvapalnej fázy pri teplote



Obr. 1. Homogenizačná teplota fluidných uzavrenín. A — roztok 1. typu (31 vzoriek, 229 meraní), B — zmiešaný roztok (5 vzoriek, 91 meraní), C — roztok 2. typu (15 vzoriek, 111 meraní), 1 — gránitoidný komplex kráľovoľského pásma, 2 — vulkanicko-sedimentárny komplex kohútkeho pásma

Fig. 1. Homogenization temperatures of fluid inclusions. A — salt-rich solutions (31 samples, 229 measurements), B — mixed solutions (5 samples, 91 measurements), C — CO₂-rich solutions (15 samples, 111 measurements), 1 — granitoid complexes of Kráľovoľ unit, 2 — volcanic-sedimentary complexes of Kohút unit

do 31,1 °C (tab. I — 4, 5). Pevné fázy sú tvorené karbonátmi, rutilom, turmalínom (?) a ďalšími neidentifikovanými minerálmi. Homogenizačná teplota sa väčši-



Obr. 2. Koncentrácia roztoku v uzavreninách. Vysvetlivky ako pri obr. 1

Fig. 2. Concentrations of solution in the inclusions. Explanations see on Fig. 1

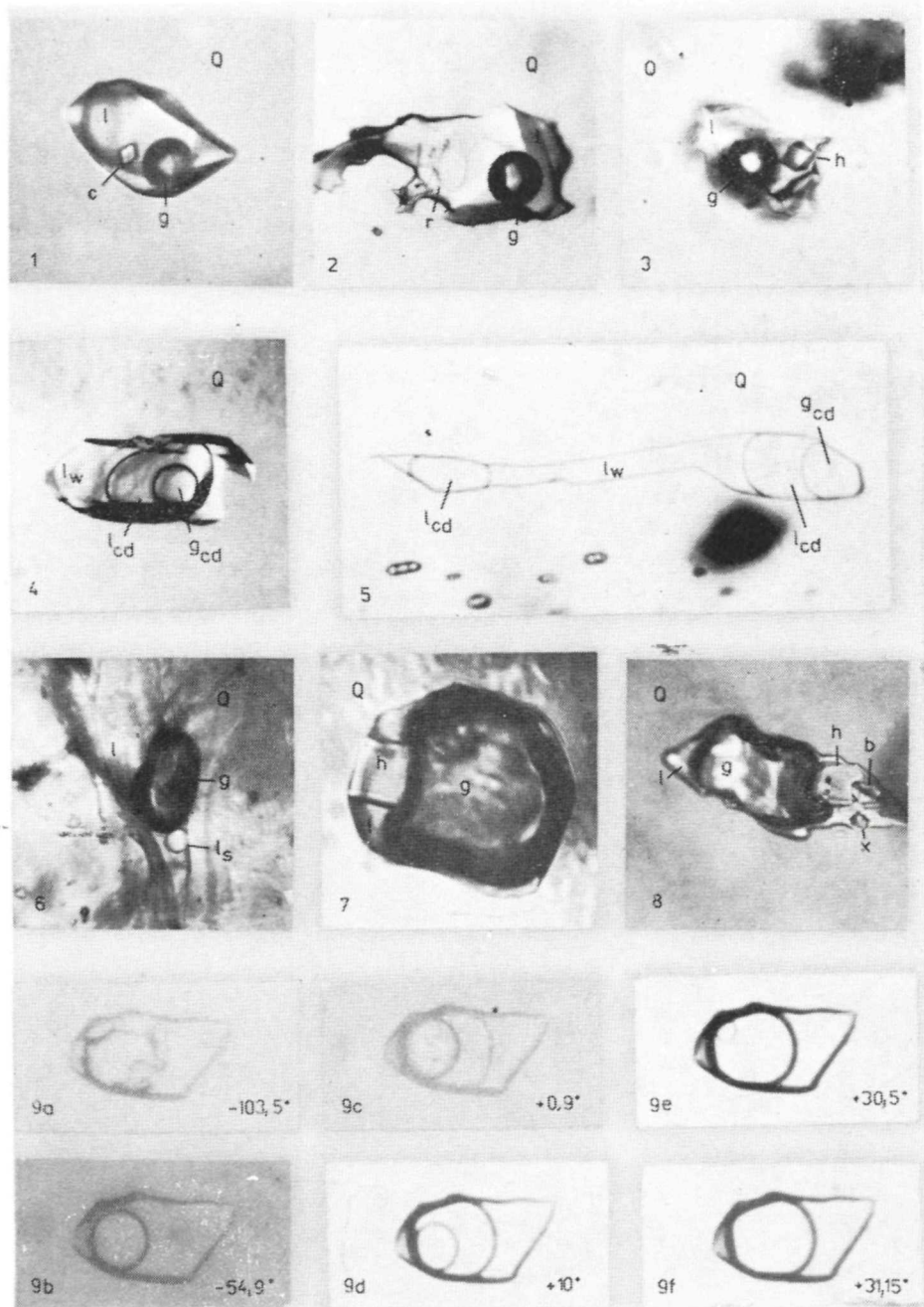
nou pohybuje v intervale 300—350 °C. Vzhľadom na to, že v rámci jednotlivých prírastkových zón kryštálov je obsah CO₂ stabilný, možno predpokladať, že zachytené fluidum bolo homogénne. Homogenizačná teplota uzavrenín je preto nižšia ako skutočná teplota pri hermetizácii inklúzií (Smith — Little, 1959). V plynnej fáze sa okrem kyslíka uhlíkatého sporadicky zisťovali aj uhľovodíky. Podľa teploty disociácie hydrátu bol stanovený metán (+16,2 °C — Budiná, vz. 2178) a neznámy uhľovodík, ktorého hydrát sa rozpúšťa pri teplote +5 až +6 °C (Iváčka, vz. 3478 a Budiná, vz. 2178). Fáza bohatá na vodu obsahuje relatívne málo rozpustných zložiek a ich koncentrácia sa pohybuje od 2,5 do 3,8 hmot. % ekv. NaCl (obr. 2). Koncentrácia solí v subsyngenetických uzavreninách sa niekedy zvyšuje až na 8 váh. % ekv. NaCl.

Osobitným typom sú uzavreniny v kremeňoch zo šošoviek z mylonitových zón

Tab. I.

1. Syngenetická uzavrenina roztoku 1. typu s karbonátom (c). Q — kremeň, 1 — kvapalná fáza, g — plyná fáza. Kluka, vzorka 1478, zv. 450×. 2. Nepravidelná syngenetická inklúzia roztoku 1. typu s rutilom (r). Píla, vzorka 1777, zv. 300×. 3. Primárna uzavrenina s halitom, ktorý sa rozpúšťa pri 140 °C. Liešnica, vzorka 1882, zv. 520×. 4. Primárna uzavrenina roztoku 2. typu (l_w — vodný roztok, l_{cd} — kvapalná fáza CO₂, g_{cd} — plyná fáza CO₂). Iváčka, vzorka 3478, zv. 300×. 5. Subsingenetická mnohofázová uzavrenina. Iváčka, vzorka 3478, zv. 300×. 6. Nepravidelná uzavrenina s dvoma nemiešateľnými kvapalinami (l_w — vodný roztok, l_s — kvapalná fáza H₂S ?). Rimavská Baňa, vzorka 2182, zv. 300×. 7., 8. Kryštalizácia halitu (h), bassanitu ? (b) a neidentifikovaného anizotropného minerálu v dehermetizovaných uzavreninách. Píla, vzorka 1777, zv. 520, resp. 250×. 9. Fázové zmeny v inklúzií s obsahom CO₂ pri zmrazovaní. a, b — tavenie pevnej fázy CO₂ pri -55,6 °C, c, d — disociácia hydrátu CO₂ · 5³/₄ H₂O pri +9,9 °C, e, f — kritická teplota CO₂ + 31,1 °C, Iváčka, vzorka 3478, zv. 300×.

1. Primary inclusion of salt-rich solution containing carbonate (c). Q — quartz, 1 — liquid water solution, g — vapour. Kluka, sample 1478, magn. ×450. 2. Irregular primary inclusion of salt-rich solution containing rutile (r). Píla, sample 1777, magn. ×300. 3. Primary inclusion containing halite (h), which melts at 140 °C. Liešnica, sample 1882, magn. ×520. 4. Primary CO₂-rich inclusion (l_w — liquid water solution l_{cd} — liquid CO₂, g_{cd} — gaseous CO₂). Iváčka, sample 3478, magn. ×300. 5. Pseudosecondary polyphase inclusion. Iváčka, sample 3478, magn. ×300. 6. Irregular inclusion containing liquid water solution (l_w) and a small immiscible globule of liquid H₂S ? (l_s). Rimavská Baňa, sample 2182, magn. ×300. 7., 8. Precipitation of halite (h), bassanite ? (b) and unidentified birefringent solid phase (x) within opened inclusions. Píla, sample 1777, magn. 520 and ×250 respectively. 9. Phase changes of CO₂-rich inclusion observable at low temperatures. a, b — melting of solid carbon dioxide at -55,6 °C, c, d — dissociation of hydrate CO₂ · 5³/₄ H₂O at +9,9 °C, e, f — critical point of CO₂ at +31,1 °C, Iváčka, sample 3478, magn. ×300.



smeru SV—JZ v granitoidoch kráľovohoľského pásma. Vyznačujú sa prítomnosťou CO₂, ktorého obsah kolíše od 0 po 80 hmot. % aj v rámci jedinej prírastkovej zóny. Homogenizačná teplota uzavrenín kolíše v širokom intervale v závislosti od obsahu CO₂. Koncentrácia solí v roztokoch sa pohybuje medzi 6,2—16 hmot. % ekv. NaCl. V dôsledku veľkého vnútorného tlaku pri zahrievaní väčšina uzavrenín pred dosiahnutím bodu homogenizácie dekrepituje. Z charakteristiky inklúzií vychádza, že sa v nich zachytilo heterogénne fluidum, takže homogenizačná teplota takýchto inklúzií je vyššia ako teplota, pri ktorej vznikli (Smith — Little, 1959).

Analýza výluhov

Príprava výluhov a analytické metódy

Metodiku prípravy výluhov sme prispôbili našim podmienkam a brali sme do úvahy všeobecne používanú techniku (Mjaz et al., 1968, Poty et al., 1974).

Vzorka kremeňa rozdrvená v čelustovom drviči sa separovala pod binokulárom tak, aby sa získalo najmenej 30 g čistého materiálu s veľkosťou zŕn 1—10 mm. Adsorbované častice sa z povrchu zŕn odstránili opláchnutím horúcou HCl. Na úplné drvenie sa použila kovová nádoba s priemerom 10 cm, vo vnútri s oceľovým platnom, plnila sa redestilovanou vodou (cca 100 ml), takže sa vzorka drvila pod vodnou hladinou. Rozdrvená vzorka sa po zahriatí na 60 °C nechala výluhovať 12 hodín a potom sa prefiltrovala cez trojitý papierový filter č. 390. Obsah Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ a K vo výluhu sa sledoval metódou atómovej absorpčnej spektrometrie na prístroji Perkin-Elmer 380. Obsah Cl⁻ bol stanovený potenciometrickou metódou pomocou chloridovej iónovoselektívnej elektródy. Odparok získaný zo zvyšku nepoužitého roztoku sa analyzoval semikvantitatívnou spektrochemickou analýzou.

Interpretácia analýz výluhov

Analýzy výluhov možno využiť na vý-

počet skutočnej teploty kryštalizácie kremeňa, ak ich aplikujeme na systém alkalické živce — roztok alkálií (Poty et al., 1974). Rovnováhu v systéme možno vyjadriť vzťahom

ortoklas + NaCl_{aq} $\rightleftharpoons$ albit + KCl_{aq}
Ak m_{NaCl} a m_{KCl} je molalita NaCl a KCl v roztoku rovnovážnom s ortoklasom a albitom

$$\ln \frac{m_{KCl}}{m_{NaCl}} \sim f(T, p)$$

pričom sa neberie do úvahy aktivita iných komponentov v pevnej fáze alebo roztoku. Pomer atómov K a Na v roztokoch sa získava analýzou výluhov kremeňa z metamorfných žíl, ktoré v minerálnej asociácii obsahujú albit a adulár, pričom alkalické živce musia byť prítomné aj v okolitých horninách. Metóda má isté obmedzenia vyplývajúce z extrapolácie experimentálnych údajov na tlakové podmienky pri vzniku žíl alpského typu (200—300 MPa). Na rovnováhu rušivo pôsobí aj vplyv ich komponentov, hlavne dvojmocných kationov alebo nedisociovaných zlúčenín.

Zo skutočnej teploty vzniku kremeňa a teploty homogenizácie uzavrenín možno vypočítať tlak fluidnej fázy, ak je dobre známa izochora systému zachyteného v inklúzii. Metamorfne fluidá 1. typu sú pomerne jednoduché systémy, v ktorých dominuje NaCl a KCl. Kryometrické údaje potvrdzujú hladinu koncentrácie blízku úrovni nasýtenia (20—25 hmot. % ekv. NaCl). Pri výpočte tlaku možno použiť pt diagramy pre systém H₂O — NaCl (Lemlein — Klevcov, 1956, 1961). Pretože sa analýzou výluhu získava priemerne zloženie uzavrenín z celej vzorky, za teplotu homogenizácie pokladáme priemernú teplotu homogenizácie uzavrenín z celej vzorky.

Výsledky analýz výluhov a odparkov sú

v tab. 1 a 2. Potvrdilo sa, že na zložení metamorfných fluid sa v prevažnej miere zúčastňujú rozpustné zlúčeniny Na, K a Ca. Podiel obsahu Cl^- a sumy analyzovaných katiónov je väčšinou vyšší ako 1,0 a indikuje prevahu chloridov v roztokoch. Ale treba predpokladať aj prítomnosť sulfátov, o čom svedčí vznik bassanitu (?) — $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ pri chladnutí dehermetizovaných uzavrenín roztokov 1. typu. Spektrálne analýzy odparkov ukazujú, že sa škála dvojmocných katiónov v roztokoch neobmedzuje iba na Ca^{2+} a Mg^{2+} , ale sú prítomné aj Ba^{2+} a Sr^{2+} . Prítomnosť katiónu Fe^{2+} bola dokázaná v inklúziách v kremeň z lokality Budiná (vz. 2178). Prejavuje sa kryštalizáciou hnedočervených šupiniek hematitu na vláknach rutilu pri ochladení roztoku na -100°C a opätovnom zahriatí na normálnu teplotu. Hematit pravdepodobne vzniká rozpadom zlúčeniny typu $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ktorej prítomnosť v serpentinizovaných ultramafitoch dokázal J. C. Rucklidge — G. C. Patterson (1977). Zrážanie hematitu mohla spôsobiť zmena redoxného potenciálu roztoku pri zmene teploty podľa rovnice



Diskusia

Teplota, tlak a hĺbka pri vzniku metamorfného kremeňa

Uzavreniny roztokov 1. typu, ktoré tvoria jednoduchý systém roztok solí — vodná para, sa homogenizujú pri oveľa nižšej teplote, ako je skutočná teplota pri ich zachycovaní. V momente homogenizácie totiž tlak fluidnej fázy v inklúzii dosahuje iba okolo 10 MPa. Je zrejme, že pri regionálnej metamorfóze je taký nízky tlak nereálny, a preto je skutočná teplota pri zachytávaní roztokov vyššia (tab. 3).

Tlak pre roztok 1. typu je odvodený ako

priemerná hodnota z pt diagramov pre 10 a 30 % roztok NaCl v H_2O (Lemlein — Klevcov, 1956, 1961). Výluhy s nízkou koncentráciou (vz. 0682, 0882) sa pri úvahách o skutočnej teplote vzniku nebrali do ohľadu, pretože výsledky ich analýz sú zrejme skreslené vedľajšími faktormi.

Atómový pomer K/Na v kremeň kryštalizujúcom z roztokov 1. typu kolíše od 0,169 do 0,274, čo zodpovedá teplote vzniku od 420 do 555 $^\circ\text{C}$. Kremeň z Kamenistej doliny (vz. 0582) vykazuje anomálnu hodnotu 0,109. Mohol to spôsobiť aj vysoký obsah dvojmocných katiónov, ktoré mohli ovplyvniť rovnováhu roztoku.

Nedostatok primárnych výskytov zvyčajne nedovoľuje určiť minerálnu asociáciu v žilách metamorfného kremeňa. Aduľár a albit sa v minerálnej paragenéze žil alpského typu zistili iba na lokalite Klenovec a Železná brána, a preto termodynamické podmienky kryštalizácie kremeňa z týchto výskytov považujeme za najviac sa približujúce reálnej teplote a tlaku v jednotlivých fázach alpínskej metamorfózy.

Pre kremeň zo Železnej brány (kráľovohoľské pásmo veporika) vychádza teplota kryštalizácie $487 \pm 67^\circ\text{C}$ pri tlaku fluidnej fázy 275 ± 70 MPa. Možno predpokladať, že tlak fluidnej fázy je blízky tlaku nadložia. Vzhľadom na to, že kremeň kryštalizoval v puklinách granitoidov, možno na jednej strane vylúčiť vplyv stresovej zložky tlaku a na druhej strane predpokladať, že sa v tlaku fluidnej fázy premieta hlavne tlak nadložia, keďže pukliny nedrenážovali horniny mimo granitoidného telesa (nepřítomnosť CO_2 v roztokoch), a teda tvorili uzavretý systém. Hodnoty tlaku fluidnej fázy zodpovedajú hĺbke vzniku $10 \pm 2,5$ km za predpokladu, že nadložné horniny majú priemernúmernú hmotnosť $2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Takmer zhodný pomer K/Na v zmiešaných roztokoch a roztokoch 2. typu po-

Atómové absorpčné analýzy výluhov z kremeňa
Atomic absorption analyses of leachates from quartz

Tab. 1

č. vz.	lokalita	Na ⁺		K ⁺		Ca ²⁺		Mg ²⁺		Cl ⁻		Cl ⁻ Σkat
		ppm	at	ppm	at	ppm	at	ppm	at	ppm	at	
0482	Tlstý javor	17,60	0,766	5,47	0,140	6,47	0,161	1,85	0,076	44,73	1,261	1,1
0582	Kamenistá dol.	16,30	0,709	3,00	0,077	5,48	0,137	0,13	0,005	42,72	1,204	1,3
0682	Čierťaže	0,27	0,012	0,16	0,004	< 0,02	—	< 0,02	—	—	—	—
0982	Železná brána	3,10	0,135	1,45	0,037	0,34	0,008	0,03	0,001	6,46	0,182	1,0
1082	Železná brána	2,61	0,114	0,98	0,025	< 0,02	—	< 0,02	—	4,68	0,132	0,9
1182	Železná brána	1,20	0,052	0,43	0,010	< 0,02	—	< 0,02	—	< 0,5	—	—
1282	Železná brána	9,40	0,409	2,68	0,069	0,80	0,020	0,05	0,002	32,40	0,913	1,8
1682	Železná brána	5,18	0,225	2,04	0,052	1,52	0,038	0,10	0,004	14,14	0,398	1,3
1478	Kľuka	1,44	0,063	0,56	0,014	0,11	0,003	0,01	0,000	—	—	—
1777	Píla	7,20	0,313	2,68	0,069	1,65	0,041	0,17	0,007	—	—	—
1582	Sihla	14,00	0,609	2,65	0,068	3,24	0,081	0,16	0,007	49,05	1,383	1,8
2178	Budiná	4,40	0,191	1,03	0,026	0,34	0,006	0,05	0,002	—	—	—
0579	Klenovec	8,10	0,352	1,48	0,038	4,03	0,101	0,09	0,004	—	—	—
1482	Klenovec	2,66	0,116	0,62	0,016	0,19	0,005	0,04	0,002	5,76	0,162	1,2
1782	Klenovec	0,68	0,030	0,18	0,005	0,02	0,000	0,02	0,001	< 0,5	—	—
0782	Hnúšťa	3,89	0,169	1,12	0,029	0,06	0,001	< 0,02	—	8,14	0,229	1,1
0882	Iváčka	0,59	0,026	0,33	0,008	0,03	0,001	< 0,02	—	< 0,5	—	—
1882	Liešnica	9,3	0,405	2,37	0,061	0,06	0,001	0,02	0,001	—	—	—
1982	Sinec	17,4	0,757	3,39	0,087	1,18	0,029	0,07	0,003	—	—	—

tvrdzuje, že fluidá s obsahom CO_2 majú rovnaký pôvod a tvorili sa v rovnakej etape metamorfozy. Stanoviť tlak zmiešaných roztokov nemožno, pretože ide o nepravideľné uzavreniny heterogénnych sústav, na ktoré sa nedá aplikovať nijaká z metód určovania tlaku.

Systém $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ nie je podrobne experimentálne rozpracovaný. S. Takenouchi — G. C. Kennedy (1965a) uvádzajú rozpustnosť CO_2 v roztokoch so 6 a 20 hmot. % NaCl pri teplote do 350°C a tlaku do 140 MPa. Tieto údaje vyhovujú podmienkam alpskej metamorfozy a zloženiu roztokov 2. typu len čiastočne. Takisto metóda V. B. Naumova a S. D. Malinina (1968) je obmedzená iba na uzavreniny so stupňom naplnenia vodou $f_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 - 0,5$ pri obsahu 10–40 hmot. % CO_2 , príp. $f_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6 - 0,7$ a obsahu 10 hmot. % CO_2 . Preto sa tlak fluidnej fázy v uzavreninách roztokov 2. typu určoval iba vtedy, ak inklúzie vyhovovali spomenutým ohraničeniam.

Na ilustráciu uvádzame spôsob stanovenia tlaku pri kryštalizácii kremeňa zo žily alpského typu z biotitických pararúl

pri Klenovci (vz. 0579). Kryštály kremeňa tvoria viaceré prírastkové zóny. V prvej je podiel CO_2 44–54 hmot. %, v druhej okolo 17 hmot. % a v tretej jeho obsah stúpa na 42–43 hmot. %. Teploty homogenizácie uzavrenín sa pohybujú v intervale $316 - 360^\circ\text{C}$. Podľa metódy V. B. Naumova a S. D. Malinina (1968) v momente homogenizácie tlak v uzavreninách kolísal v rozmedzí 104–125 MPa. Ale aplikácia pt diagramov na systém $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ pri jednotlivých uzavreninách ukázala, že tlak mohol kolísať od 60 do 190 MPa. V tej istej vzorke sa spozoroval systém subsyngenetických uzavrenín a v ňom bola zachytená fáza bohatá na CO_2 a fáza bohatá na vodu. Teplota homogenizácie takýchto uzavrenín sa rovná skutočnej teplote pri zachytení roztoku (Smith — Little, 1959). Inklúzia fázy bohatej na vodu sa homogenizovala pri 310°C , pričom tlak fluidnej fázy dosahoval iba 20 MPa. Kremeň z lokality Klenovec vyhovuje podmienkam rovnováhy v systéme alkalické živce — roztok alkálií, pretože asociuje s albitom a adulárom. Pomer $\text{K}/\text{Na}_{\text{at}}$ v roztoku sa rovná 0,108 a zodpo-

Semikvantitatívne spektrálne analýzy odparkov z výluhov
Semiquantitative spectral analyses of dry leach residues

Tab. 2

č. vz.	lokalita	Si	Al	Ti	B	Mn	Fe	Ba	Sr	Ni	Cr	Cu	Ag
0482	Tlstý javor	**	*	*	*	**	***	***	***	**	*	*	*
0582	Kamenistá dol.	**	*	0	*	**	**	***	***	*	.	*	0
0982	Železná brána	**	*	**	.	*	**	**	*	0	.	*	0
1082	Železná brána	**	*	0	.	*	**	*	0	0	.	*	0
1182	Železná brána	*	*	0	0	0	*	*	0	0	0	.	0
1282	Železná brána	**	*	0	*	**	**	**	**	*	*	*	0
1682	Železná brána	**	*	*	*	**	***	**	**	*	.	*	0
1582	Sihla	**	*	0	*	**	***	**	***	*	*	*	0
1482	Klenovec	**	*	0	*	**	**	**	*	*	0	*	0
0782	Hnúšťa	**	*	0	*	*	*	*	**	.	*	*	0
1882	Liešnica	**	*	0	.	*	**	**	**	.	.	*	0
1982	Sinec	**	*	0	*	**	**	***	***	0	.	*	0

*** 0,1–1 hmot. %, ** 0,01–0,1 hmot. %, * 0,001–0,01 hmot. %, . stopy, 0 negatívny
*** 0,1–1 wt %, ** 0,01–0,1 wt %, * 0,001–0,01 wt %, . traces, 0 not detected

vedajúca teplota vzniku 330 °C konvenuje s výsledkami termometrických meraní. Stanovené hodnoty ilustrujú rozpätie, v akom sa mohol meniť tlak počas dekompresnej fázy alpínskej metamorfozy, keď vznikali roztoky 2. typu. Pre túto fázu možno za reprezentatívne pokladať výsledky z lokality Klenovec, kde bola skutočná teplota vzniku kremeňa 372 ± 43 °C pri priemernom tlaku 115 ± 11 MPa.

Model vzniku metamorfného kremeňa

V granitoidoch kráľovoľského pásma sa vyskytujú dva druhy metamorfného kremeňa. Starší z nich kryštalizoval z roztokov 1. typu v nepravidelných puklinách, príp. v tektonicky intenzívne postihnutých zónach tvorí masívnu výplň v tlakových

tieňoch (tzv. laterálne sekrečný kremeň). Na lokalite Tlstý javor kremeň s uzavreninami roztokov 1. typu tvorí výplň trhliny smeru SZ—JV.

Kryštalizácia kremeňa z roztokov obohatených o CO₂ (zmiešané roztoky) bola spätá so vznikom systému zlomov a mylonitových zón smeru SV—JZ v neskoršej etape metamorfozy, ktoré sa stali vhodnými štruktúrami pre privod roztokov tohto typu z vulkanicko-sedimentárnych komplexov.

Zaujímavý je vzťah farby kremeňa k typu metamorfného roztoku. Z oblasti kráľovoľského pásma veporika sa na termometrické štúdium vyčlenilo 33 vzoriek a z nich 23 sa vyznačovalo hnedým sfarbením. Takmer všetky tieto kremene kryštalizovali z roztokov 1. typu. Výnim-

Teplota a tlak metamorfných fluid
Temperatures and pressures of metamorphic fluids

Tab. 3

typ	č. vz.	lokalita	(1)	(2)	(3)	(4)
I.	0482	Tlstý javor	205—284(239)	0,183	440	210
I.	0582	Kamenistá dolina	192—224(214)	0,109	330	135
I.	0982	Železná brána*	225—245(234)	0,274	555	345
I.	1082	Železná brána*	235—244(239)	0,219	480	260
I.	1182	Železná brána*	238—332(255)	0,192	455	209
I.	1282	Železná brána*	227—252(236)	0,169	420	205
I.	1682	Železná brána*	223—230(227)	0,231	495	305
I.	1478	Kľuka	214—262(230)	0,222	480	275
I.	1777	Pila	224—259(240)	0,220	480	255
mix	1582	Sihla	217—355	0,112	340	—
mix	2178	Budiná	210—330	0,136	375	—
II.	0579	Klenovec*	316—360	0,108	330	104—125
II.	1482	Klenovec*	314—365	0,138	360	110—120
II.	1782	Klenovec*	284—339	0,166	415	—
II.	0782	Hnúšťa	271—335	0,172	420	—
II.	1882	Liešnica	339—359	0,150	380	—
II.	1982	Sinec	318—330	0,115	345	—

1 — teplota homogenizácie primárnych uzavrenín v kremeni (v zátvorke priemerná hodnota), 2 — atómový pomer K/Na v metamorfných roztokoch, získaný atómovou absorpčnou analýzou výluhov z drvených kryštálov kremeňa, 3 — skutočná teplota vzniku stanovená metódou Potyho et al. (1974), 4 — tlak metamorfných roztokov
1 — filling temperatures of primary fluid inclusions in quartz (average value within the bracket), 2 — K/Na atomic ratio of metamorphic fluids obtained by atomic absorption analyses of leach solution after crushing of quartz crystallites, 3 — trapping temperatures estimated with help of method introduced by Poty et al. (1974), 4 — pressures of metamorphic fluids

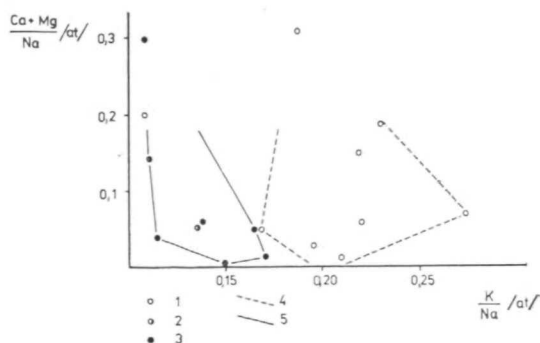
kou je vzorka 1182 zo Železnej brány (14–16,5 hmot. $\%$ CO_2 v uzavreninách z externej zóny kryštálu) a lokalita Sihla, v ktorej kremeň záhnedového typu obsahuje uzavreniny s podielom 0 až 80 hmot. $\%$ CO_2 . Na druhej strane kremeň z mylonitových zón, ktorý kryštalizoval v neskoršej etape metamorfózy z roztokov výrazne obohatených o CO_2 , je vždy biely a číry.

Priestorový a časový vzťah obidvoch typov kremeňa v kohútskom pásme veporika dokumentuje obr. 4 a 5. Starší kremeň záhnedového typu vytvára šošovky a rozkvetité útvary v jadrách a vrcholoch vrás tlakovo intenzívne postihnutých hornín. Pretože ide o plastickejšie horninové komplexy, v tejto fáze metamorfózy sa nevytvorili podmienky na udržanie otvorených trhlín a kryštály kremeňa záhnedového typu sú ojedinelé. V neskoršej etape v dôsledku uvoľnenia tlaku vznikli systémy trhlín smeru SV–JZ so strmým úklonom, tie umožnili intenzívnu cirkuláciu roztokov obohatených o CO_2 a vznik žil bieleho kremeňa s typickou alpskou paragenézou minerálov.

Štruktúrne vystupovanie obidvoch typov kremeňa je v súlade so zjednodušeným modelom metamorfózy (Clark — Jäggerová, 1969), ktorý v prvej fáze predpokladá stlačenie a tlakovú deformáciu (kompresia), kým v druhej fáze uvoľnenie tlaku (dekompresia) a všeobecný výzdvih horninových blokov.

K. F. Chudoba (1962) zhrnul výsledky laboratórnych syntéz kremeňa a z nich vyplýva, že príčinou hnedého sfarbenia je substitúcia katiónu Si^{4+} v štruktúre SiO_2 katiónmi Al^{3+} a Fe^{3+} , pričom nevyhnutnou podmienkou je pôsobenie rádioaktívneho zdroja.

Možno predpokladať, že hnedé sfarbenie kremeňa kryštalizujúceho z roztokov 1. typu bolo vyvolané zvýšeným vyžarovaním prírodných rádioaktívnych zdrojov



Obr. 3. Závislosť chemizmu roztokov od intenzity metamorfózy. 1 — 1. typ roztoku, 2 — zmiešaný roztok, 3 — 2. typ roztoku, 4 — pole roztoku vzniknutého v kompresnej fáze metamorfózy, 5 — pole roztoku vzniknuté v dekompresnej fáze metamorfózy

Fig. 3. Chemistry of solutions related to intensity of metamorphism. 1 — salt-rich solutions, 2 — mixed solutions, 3 — CO_2 -rich solutions, 4 — field of solutions originated during compressive phase of metamorphism, 5 — field of solutions originated during decompressive phase of metamorphism

v kompresnej fáze metamorfózy alebo tesne po nej.

Nedostatok kryštálového kremeňa záhnedového typu s vhodnými uzavreninami z vulkanicko-sedimentárnych komplexov neumožňuje jednoznačne odpovedať na otázku, či roztoky obohatené o CO_2 v týchto komplexoch vznikali aj v kompresnej fáze metamorfózy. Niektoré kremene tohto typu (Klenovec, vz. 2082) obsahujú syngenetické uzavreniny bez CO_2 s obsahom solí 14,8–15,1 hmot. $\%$ ekv. NaCl , ale na druhej strane podobný kremeň z lokality Liešnica (vz. 1882) obsahuje primárne uzavreniny s vysokým obsahom CO_2 . Ale v masívnej časti tej istej vzorky sa nachádzali uzavreniny s anomálnou koncentráciou NaCl (28 hmot. $\%$).

Z izotopických výskumov (Hoefs — Stalder, 1977; Hoefs — Morteau, 1979) vychádza, že najpravdepodobnejším zdrojom CO_2 pri metamorfóze boli dekarbonatizač-



Obr. 4. Tlaková deformácia biotitických pararúl a vznik kremeňa záhnedového typu v tlakovom tieni. Kameňolom Klenovec
Fig. 4. Compressive deformation of biotitic paragneisses and the origin of smoky quartz in the pressure shades. The Klenovec quarry

né reakcie, ako aj oxidácia grafitu a uhlíkovodíkov. Svedčí o tom aj sporadická prítomnosť uhlíkovodíkov v metamorfnom kremeň z veporického kryštalinika. Na druhej strane podiel ľahkých izotopov uhlíka nevylučuje jeho juvenilný zdroj (ibid.). Experimentálne bádania ukázali, že sa rovnovážne body metamorfných reakcií karbonátov s účasťou SiO_2 posúvajú k vyšším hodnotám, ak sa zvýši celkový tlak, alebo ak sa pri rovnakom tlaku zvýši podiel CO_2 v reakčnej zmesi (Johannes, 1969). Pri vysokom tlaku mohli v kompresnej fáze metamorfózy existovať iba uzatvorené štruktúry, v ktorých stúpajúci tlak CO_2 uvoľňovaného metamorfnými reakciami posúval ich inflexné body k vyššej teplote a disociácia karbonátov sa zastavila. To by vysvetľovalo, prečo kremeň vznikajúci v kompresnej fáze metamorfózy vo vulkanicko-sedimentárnych komplexoch kohútiskeho pásma niekedy neobsahuje uzavreniny s kyslíčnikom uhlíčitým, ale naopak má zvýšený obsah rozpustných solí. Naproti tomu pri uvoľnení tlaku vznikajú otvorené štruktúry, z ktorých je možný únik CO_2 , pričom nastáva intenzívny roz-

klad karbonátov. V uzatvorených štruktúrach bola obmedzená aj cirkulácia meteorickej vody (jeden z možných zdrojov metamorfnej vody), a preto sa metamorfne roztoky 1. typu, najmä v granitoidoch kráľovohoľského pásma, vyznačujú zvýšenou koncentráciou solí. Je však zrejmé, že nemohla nastať úplná izolácia granitoidov a komplexov plášťa, a preto aj v kompresnej fáze pri občasnom uvoľnení tlaku prenikali roztoky obohatené o CO_2 . To sa prejavuje zvýšením homogenizačnej teploty uzavrenín (Tlstý javor — do 299°C) alebo priamo prítomnosťou kvapalnej fázy CO_2 v uzavreninách (Železná brána, Sihla).

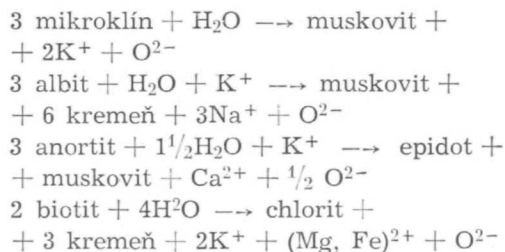
Efekt zmiešania roztokov oboidvoch ty-



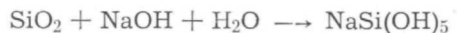
Obr. 5. Dekompresná fáza metamorfózy a vznik žíl bieleho kremeňa v trhlinách smeru SV—JZ. Kameňolom Klenovec
Fig. 5. Decompressive phase of metamorphism and the origin of the white vein quartz in fractures of NE—SW direction. The Klenovec quarry

pov sa výrazne prejavil pri vzniku šošoviek kremeňa v mylonitových zónach granitoidov kráľovohoľského pásma. Interakciu roztokov obidvoch typov v masovom rozsahu umožnilo definitívne uvoľnenie tlaku a vznik mylonitových zón smeru SV—JZ. Zmiešanie roztokov rozdielneho chemického zloženia porušilo ich rovnovahu vyvolalo únik časti CO_2 a spontánnu kryštalizáciu kremeňa v akumuláciách, ktoré majú ložiskový význam. Pri vzniku tohto typu kremeňa možno brať do úvahy descendentný charakter roztokov s obsahom CO_2 alebo ich ascendentný charakter, ale v tomto prípade treba pod granitoidnými komplexmi v okolí Sihly a Budinej predpokladať existenciu pestrých vulkanicko-sedimentárnych komplexov s grafitickými vložkami a karbonátmi, ktoré mohli byť zdrojom CO_2 uvoľňovaného pri metamorfných procesoch.

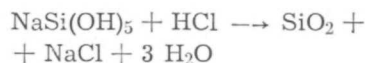
M. L. Crawford — J. Filer — C. Wood (1980) uvádzajú reakcie, ktoré môžu byť zdrojom SiO_2 pri retrográdnej metamorfóze.



Experimenty s kryštalizáciou syntetického kremeňa nepotvrďovali možnosť prenosu kremika v roztoku chloridov, ale I. G. Ganejev (1974) uvádza výsledky prác, ktorými kryštalizáciu kremeňa z roztokov NaCl dosiahol. Hydrolýzou NaCl v spodnej časti dvojdielného autoklávu vzniká NaOH a kyselina chlorovodíková, ktorá migruje do vrchnej časti. Tak vzniká zásaditý roztok, ktorý atakuje kremeňovú vsádzku



Do vrchnej komory je komplex $\text{NaSi}(\text{OH})_5$ prenášaný konvekčným prúdením a tam hydrolyzuje



Takto je zabezpečená remobilizácia kremeňa, pričom faktorom migrácie je gradient teploty. Tento model možno akceptovať aj pre vznik metamorfných kremeňov z roztokov 1. typu. Vysoké teploty (okolo 500°C) spôsobili hydrolýzu roztokov alkálií, ktoré vylúhovali kremeň z okolitých hornín a prenášali ho vo forme komplexov do miest so zníženým tlakom, kde dochádzalo k ich rozpadu a kryštalizácii kremeňa. Pri teplote okolo 400°C v dekompresnej fáze metamorfózy úlohu remobilizátora preberajú roztoky obohatené o CO_2 , z ktorých môže kremeň vypadávať v dôsledku poklesu teploty postupne alebo náhle, ak sa miešajú roztoky rozličného zloženia.

Zistená štádiálnosť v procese vzniku metamorfného kremeňa by mohla napovedať, že ide o dve fázy retrográdnej metamorfózy (problém alpínskej a variskej diaforézy v zmysle J. Kamenického, 1982). Ale kremeň, o ktorom hovoríme, patrí jednému, a to alpínskemu metamorfnému cyklu. Svedčí o tom:

1. neprítomnosť deformačných fenoménov (undulózne zhášanie, katakláza), ktoré sú bežné v horninovotvornom kremeni a v kremeni z predalpínskych rudných výskytov,

2. existencia heterogénnych metamorfných fluíd prechodného charakteru v mylonitových zónach granitoidov kráľovohoľského pásma,

3. analógia so žilami alpského typu v centrálnych a západných Alpách, ako aj v Taurskom okne, ktorých vek je doložený rádiometrickým datovaním.

Úloha metamorfných roztokov pri prenose niektorých prvkov

Podľa údajov o koncentrácii metamorfných roztokov a ich teplote treba predpokladať, že metamorfóza mohla fungovať ako faktor remobilizácie niektorých ekonomicky významných prvkov. Výsledky spektrálnych analýz odpadkov z výluhov ukazujú na prítomnosť Fe a Cu, zriedkavejšie Ni, Cr a Ag. Vzhľadom na použitú metódu nemožno celkom vylúčiť kontamináciu výluhov materiálom, ktorý s nimi prichádzal do styku počas ich prípravy. Avšak prítomnosť týchto prvkov v metamorfných roztokoch indikuje aj kryštalizácia hematitu pri kryometrii, prítomnosť neidentifikovaných rudných minerálov v inklúziách a prítomnosť sulfidov v minerálnej asociácii metamorfných žíl. Pri kontaminácii by z výsledkov spektrálnych analýz musel vyplynúť korelačný vzťah medzi prvkami pochádzajúcimi z jedného zdroja, pretože všetky vzorky sa pripravovali rovnako a odparok sa získal z konštantného množstva 100 ml výluhu. Merná elektrická vodivosť redestilovanej vody, podrobenej slepému pokusu, bola nemerateľná. Aj to dokumentuje, že zvolený postup prípravy chemické zloženie výluhov neovplyvnil.

Prítomnosť spomenutých prvkov sa pravdepodobne viaže na chloridy alebo chloridové komplexy. Na dôležitú úlohu takých komplexov poukázal G. R. Kolonin (1978), ktorý sa zaoberá aj niektorými javmi spôsobujúcimi vypadávanie chalkofilných prvkov z roztokov chloridov. Jednou z príčin je zmena pH. V roztoku chloridov alkálií pri teplote nad 400 °C je ionizácia NaOH a KOH jedenapolkrát vyššia ako ionizácia HCl. Preto má roztok až do momentu intenzívnej ionizácie HCl pri teplote 400 °C zásaditý charakter. Takáto asymetrická hydrolýza hlavných komponentov metamorfných roztokov je príčinou

kolísania pH iba v závislosti od teplotného spádu. Ale vplyv na kolísanie pH má aj zmena rozpustnosti CO₂ v závislosti od teploty a tlaku, ako aj degazácia roztoku pri náhlom poklese tlaku. Všetky tieto procesy fungovali pri evolúcii metamorfných roztokov a mohli spôsobovať vypadávanie rudných komponentov.

Pri teplote nad 400 °C vznikajú roztoky molekulárneho typu schopné extrahovať z hornín veľké množstvo rudných elementov (ibid.). Napríklad koncentrácia zlata v roztokoch chloridov pri 400–500 °C dosahuje 1 g na liter. Pri prekonaní teplotnej hranice, keď môžu existovať len iónové roztoky, musí nastať proces premeny jedných rozpustných zlúčenín na druhé alebo vypadávanie rudných minerálov.

Aby mohli sulfidy kryštalizovať, musí byť v roztoku sulfidická síra. V. B. Naumov et al. (1976) uvádzajú, že pri vyššej teplote je na vylučovanie sulfidov potrebné 10⁻⁸ až 10⁻⁵ mólov sulfidických iónov. V anomálnej uzavrenine roztoku 2. typu (Rimavská Baňa, vz. 2182) boli spozorované dve nemiešateľné kvapaliny, z ktorých jedna je pravdepodobne sirovodík s nadkritickou mernou hmotnosťou (tab. I, 6). Ale pri zahrievaní sa nepodarilo dosiahnuť kritickú teplotu pre H₂S (+100,4 °C podľa Roeddera, 1972), pretože uzavrenina v dôsledku veľkého vnútorného tlaku dekretovala pri +78 °C.

Zdrojom sulfidickej síry pri metamorfných procesoch môžu byť vhodné okolité horniny. Ukázalo sa, že kým v granitoidoch kráľovohorského pásma kremeňové žily metamorfného pôvodu sulfidy neobsahujú, vo vulkanicko-sedimentárnych komplexoch kohútskeho pásma kremeň so sulfidmi často asociuje, pričom sa na hnedé kremene 1. typu viaže pyrotín a chalkopyrit, kým v kremeňoch 2. typu je pyrotín vystriedaný pyritom. Z uvedeného vyplýva, že pri interpretácii genézy niektorých rudných výskytov vo veporiku treba brať

do úvahy aj fakt, že mohli byť redeponované metamorfnými procesmi do alpinských štruktúr.

Podakovanie

Za poskytnutie aparatúry a mnohé cenné rady ďakujem Ing. Z. Benešovej a Ing. J. Ďurišovej z Ústredného ústavu geologického v Prahe. Taktiež ďakujem V. Streškovi, CSc., Ing. J. Polakovičovej, CSc., S. Komorovej a J. Chudému z Geologického ústavu PFUK v Bratislave za analýzy výluhov a V. Milkovi z Katedry geochemie a mineralogie PFUK za zhotovenie preparátov na termometriu.

Osobitne by som chcel poďakovať RNDr. P. Hvožďarovi, CSc., za mnohé kritické pripomienky a intenzívnu pomoc pri práci.

Recenzoval J. Kamenický

Zoznam lokalít

Zoznam obsahuje názov výskytu a jeho bližšiu lokalizáciu, pásmo veporického kryštalinika (I — kohútske, II — kráľovohoľské), opis geologickej pozície, charakter okolitých hornín a minerálnu asociáciu v žilách alpského typu. Okrem číselného označenia vzorky je bližšie špecifikovaná farba kremeňa (H — záhnedový typ, bez označenia biely a číry) a typ metamorfného roztoku v inklúziách (1 — roztoky bohaté na rozpustné soli, 12 — zmiešané roztoky, 2 — roztoky s obsahom kyslíka uhličitého).

Budiná, 1,5 km SZ, II, lom a haldový materiál z prieskumných rýh, šošovky kremeňa v mylonitovej zóne, granitoidy, muskovit — ankerit — pyrit — rutil — chlorit, 0678(12), 1978(1), 2178(12)

Čierny Balog — Dobroč, 2 km na J, II, alúvium, 0177(H1)

Čierťaž (kóta 1102,0), 500 m na V, II, alúvium a úlomkovitý materiál zo zárezu cesty, granitoidy, turmalín — epidot, 0278(H1), 1778(H1), 1878(1)

Detvianska Huta, 300 m na JV, II, odkryv v záreze cesty, puklina dĺžky 10 cm s kryštalickým kremeňom vo zvetranom granodiorite, 0578(H1)

Hnúšťa, kóta 363,1 Ivašková, I, voľné kryš-

tály kremeňa v delúviu, 4078(2), 0782(2)
Ivačka, dol., cesta na Ostrú (1101,4), I, voľné kryštály kremeňa v delúviu, 3178(2), 3478(2), 0882(2)

Jasenina (995,1), 1,2 km J, II, prirodzený odkryv v záreze potoka, priečna žilka kremeňa hrúbky 3 cm v arteritických migmatitoch, chlorit, 1379(12)

Javorina, 1,5—2 km na SV, II, voľné kryštály kremeňa z delúvia a zárezu poľnej cesty, granitoidy, 0478(H1), 0978(H1), 1178(H1)

Kamenistá dolina, 3 km na SZ od Sihly, II, alúvium, kryštalický kremeň na pukline v biot. granodiorite typu Sihla, 0582(H1)

Klenovec, lom asi 2 km na V pri ceste do Hnúšte, I, biot. pararula

a) masivny kremeň záhnedového typu v podobe budín hlavne v jadrách ležatých vrás, chalkopyrit — pyrit — chlorit — pyrotín 0679(H12)

b) žilky a zhluky bieleho a čierneho kremeňa v puklinách smeru SV—JZ s rozličným úklonom, ako aj odžilky paralelné s foliáciou, hrúbka žíl priemerne 10—20 cm, lokálne do 1 m, kalcit — ilmenit — rutil — chlorit — albit — adulár — pyrit — chalkopyrit, 0579(2), 0779(2), 1482(2)

Klenovec, cesta z JRD, I, voľné kryštály kremeňa v záreze cesty a delúviu, 1782(2), 2082(H1)

Kľuka (kóta 942,3), 400 m V, II, monokryštal kremeňa v alúviu, chlorit, 1478(1)

Kokava, mastencový lom, I, bloky žilného kremeňa z haldového materiálu, chlorit — muskovit, chlorit. bridlice, 0879(2), 0182(2)

Kýčerný potok, II, alúvium, 0677(H1)

Liešnica dol., 3 km na JZ od Kokavy, I, odkryv v záreze cesty, kryštalický kremeň na pukline v arteritických migmatitoch, 1882(H12)

Píla, 800 m JV, II, voľný kryštal v delúviu, migmatity, 1777(H1)

Podtajchová dol., II, alúvium, 0777(2)

Ráztoky dol., 1 km na JZ od kóty 901,5, II, voľný kryštal kremeňa v delúviu, granitoidy, 0978(H1)

Rimavská Baňa, 500 m na Z, I, štrkový lom, nepravidelná žilka hrúbky 0,5—2 cm na pukline v biot. fylitoch, 2182(2)

Sihla, 500 m na J, II, zárez cesty, šošovky kremeňa v intenzívne tektonicky drvenom biot. granodiorite typu Sihla, chlorit — titanit, 1378(H12), 1582(H12)

Sinec (kóta 836,1), asi 500 m na JZ, I, opustená štôlna, žila kremeňa hrúbky 8—15 cm, smer SV—JZ, sklon 90°, aktinolit, fylity, 1982(2)

Tlstý javor (1067,9), II, odkryv v záreze cesty, 0,7—1 m hrubá žila, smer SZ—JV, sklon asi 80° na JZ, v spodnej časti odžilka s kryštalickým kremeňom záhnedového typu hrúbky 1—3 cm, biot. granodiorit, chlorit — titanit — epidot, 2378(1), 0482(1)

LITERATÚRA

- Benešová, Z. — Ďurišová, J. 1980: Plynokapalně uzavřeniny a jejich význam pro geologii. *Výzk. práce Ústř. úst. geol.*, 23, 80 s.
- Borisenko, A. S. 1977: Izučenie solevogo sostava rastvorov gazovožidkikh vključenij v mineralach metodom krijometriji. *Geol. a Geofiz. (Novosibirsk)*, 8, s. 16—27.
- Clark, P. S. — Jägerová, E. 1969: Denudation rate in the Alps from geochronologic and heat flow data. *Amer. J. Sci.*, 267, pp. 1143—1160.
- Crawford, M. L. — Filer, J. — Wood, C. 1980: Saline fluid inclusions associated with retrograde metamorphism. *Bull. Minér.*, 102, pp. 562—568.
- Dolgov, J. A. — Bazarov, L. Š. — Bakumenko, I. T. 1968: Metod opredelenija davlenija vo vključenijach s pomošču sovместного primeneniya gomogenizacii i krijometrii. In: *Mineralogičeskaja termo- i barometrija. II. Moskva, Nauka*, s. 7—11.
- Ganejev, I. G. 1974: K voprosu o mechanizme migracii kremnezema v gidrotermal'nych rastvorach. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, 214, 5, s. 1175—1178.
- Grecula, P. 1971: Žilné ložiská kremeňa na Slovensku. *Mineralia slov.*, 12—13, s. 349—370.
- Hoefs, J. — Morteau, G. 1979: The carbon isotopic composition of fluid inclusions in Alpine fissure quartzes from the western Tauern Window (Tyrol, Austria). *Neu. Jb., Miner. Mh.*, 3, pp. 123—134.
- Hoefs, J. — Stalder, H. A. 1977: Die C-Isotopenzusammensetzung von CO₂-haltigen Flüssigkeitseinschlüssen in Klüftquarzen der Zentralalpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, 57, 3, S. 329—347.
- Chudoba, K. F. 1962: O nekotorych vzaimootnošenijach meždu pričínami okraski ametista, dymčatogo kvarca i citrina s točki zrenija sovremennych naučnych poznaniy. *Min. sbor. Lvov. geol. obščestva*, 16, s. 91—105.
- Johannes, W. 1969: An experimental investigation of the system MgO—SiO₂—H₂O—CO₂. *Amer. J. Sci.*, 267, pp. 1083—1104.
- Kalužnyj, V. A. 1955: Židkije vključenija o mineralach kak geologičeskij barometr. *Min. sbor. Lvov. geol. obščestva*, 9, s. 64—84.
- Kamenický, J. 1982: Vývoj a podmienky metamorfózy v severozápadnej časti Veporského rudohoria. In: *Metamorfne procesy v Západných Karpatoch. Bratislava, GÚDŠ*, s. 23—37.
- Kolonin, G. R. 1978: Kislotoť — ščoločnosť rudoobrazujuščich rastvorov i vozmožnosti perenosu mettalov. In: *Termobarogeochimija zemnoj kory i rudoobrazovanie. Moskva, Nauka*, s. 27—34.
- Lemmlein, G. G. — Klevcov, P. V. 1956: Sootnošenija termodinamičeskich parametrov P-T-V dľa vody i 30 %-nych vodnych rastvorov NaCl. *Zap. Vsesojuz. mineral. Obščestva*, 85, 4, s. 532—534.
- Lemmlein, G. G. — Klevcov, P. V. 1961: Sootnošenija osnovnych termodinamičeskich parametrov dľa časti sistemy H₂O—NaCl. *Geochimija*, 2, s. 133—142.
- Mjaz, N. I. — Komleva, Ž. A. — Rudenko, A. F. — Lachov, J. V. — Pizňur, A. V. 1968: O metodike provedeniya i obrabotki rezul'tatov vodnych vytažek. In: *Mineralogičeskaja termo- i barometrija. II. Moskva, Nauka*, s. 83—86.
- Naumov, V. B. — Malinin, S. D. 1968: Novyj metod opredelenija davlenija po gazovo-židkim vključenijam. *Geochimija*, 4, s. 432—441.
- Naumov, G. B. — Mironova, O. F. — Naumov, V. B. 1976: Sojedineniya ugleroda vo vključenijach gidrotermal'nych kvarcev. *Geochimija*, 8, s. 1243—1251.
- Poty, B. — Stalder, H. A. 1970: Kryometrische Bestimmungen der Salz- und Gasgehalte eingeschlossener Lösungen in Quarzkristallen aus Zerrklüften der Schweizeralpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, 50, 1, S. 141—154.
- Poty, B. — Stalder, H. A. — Weisbrod, A. M. 1974: Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, 54, 2/3, pp. 717—753.
- Roedder, E. 1971: Fluid inclusions studies on the porphyre type ore deposits Bingham — Utah, Butte — Montana, Climax — Colorado. *Econ. Geol. (Lancaster, Pa.)*, 66, 1, pp. 98—120.
- Roedder, E. 1972: Composition of fluid inclusions. *Geol. Surv. profess. Pap. (Washington)*, 440—JJ, 164 p.
- Rucklidge, J. C. — Patterson, G. C. 1977: The role of chlorine in serpentinization. *Contr. Mineral. Petrology (Berlin — New York)*, 65, 1, pp. 39—44.
- Smith, F. G. — Little, W. M. 1959: Filling temperatures of H₂O—CO₂ fluid inclusions and their significance in geothermometry. *Canad. Mineralogist*, 6, 3, pp. 380—388.
- Stalder, H. A. — Touray, J. C. 1970: Fensterquarz mit Methan-Einschlüssen aus dem westlichen Teil der Schweizerischen Kalkalpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, 50, 1, S. 109—130.
- Takenouchi, S. — Kennedy, G. C. 1964: The binary system H₂O—CO₂ at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 262, 9, pp. 1055—1074.
- Takenouchi, S. — Kennedy, G. C.

- 1965a: The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 263, 5, pp. 445—454.
- Takenouchi, S. — Kennedy, G. C. 1965b: Dissociation pressures of the phase $\text{CO}_2 \cdot 5\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$. *J. Geol. (Chicago)*, 73, pp. 383—390.
- Trdlička, Z. — Novák, F. 1963: Výskyt minerálů alpské paragenese v okolí Hnúšti (Špišsko-gemerské rudohoří). *Čas. Mineral. Geol.*, 8, 1, s. 89—93.
- Vargaftik, N. B. 1963: Spravočnik po teplofizicheskim svojstvam gazov i zhidkostej. *Moskva, Gos. izd. fiz.-mat. lit.* 708 s.
- Vollbrecht, A. 1981: Tektonogenetische Entwicklung der Münchberger Gneismasse (Quarzkorngefüge-Untersuchungen und Mikrothermometrie an Flüssigkeitseinschlüssen). *Göttinger Arb. Geol. Paläont.*, 24, 122 S.
- Vrána, S. 1965: Alpské K-živce adulárového typu z oblasti veporíd. *Věst. Ústř. úst. geol.*, 40, s. 431—436.
- Vrána, S. 1966: Alpidische Metamorphose der Granitoide und der Foederata-Serie im Mittelteil der Veporiden. *Zbor. geol. vied, rad ZK*, 6, S. 29—84.

Fluid inclusions in quartz from alpine type fissures of Veporic crystalline and their genetic interpretation

VRATISLAV HURAI

The genesis of quartz from the Veporic crystalline complexes has not been solved by means of laboratory methods and applications of experimental works until now. This paper presents informations on thermodynamic conditions and mechanism of quartz originanting in alpine type fissures. Thermometry under the microscope (freezing and heating stage) and analyses of leachates were the main methods used in this work.

Microthermometry

The apparatus LEITZ 350 and CHAIXMECA (temperature range -180 to $+600^\circ\text{C}$) were used for thermometric observations. Microthermometry results are given in Figures 1. and 2.

Quartz from granitoid complexes of Kráľova hoľa unit contains two-phase inclusions with 5—20 vol. per cent of gas bubble. Other gases were almost not observed under freezing stage. High contents of dissolved salts were determined by cryometric investigations (14—24 wt % NaCl eq.).

Second type of metamorphic fluids coming from volcanic-sedimentary rocks is rich in carbon dioxide (17—50 wt %) and poor in dissolved salts (2—3.5 wt % NaCl eq.). Methane and unknown hydrocarbons were discovered in the vapour phase as well (dissociation

temperatures of hydrates are $+16.2$ and from $+5$ to $+6^\circ\text{C}$, respectively).

The inclusions of salt-rich solutions homogenize almost between 210 — 250°C . Higher temperatures are always related to the presence of minute amounts of carbon dioxide. Lower temperatures (to 210°C) are characteristic for the non-crystallized vein quartz, which probably precipitated under higher pressure. Homogenization temperatures of CO_2 -rich solutions fall within the range 300 — 350°C .

Quartz from shear zones in granitoid complexes of Kráľova hoľa unit originated from a special type of metamorphic fluids. Homogenization temperatures of inclusions are scattered within the range 220 — 345°C , since inclusions contain carbon dioxide, which content vary from 0 to 80 wt %. Dissolved salts attain 6.2—15 wt % NaCl eq. In these inclusions an unhomogenous fluid was trapped, which probably arose by two main types of metamorphic fluids mixing.

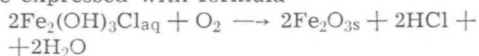
Chemical analyses of leachates

A total of 19 leachate samples obtained by crushing of quartz crystals in redistilled water was analysed with atomic absorption spectrometer Perkin-Elmer 380 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Chlorine anion was evaluated by po-

tenciometric method with help of ion-selective electrode. Other elements were determined by spectrographic examination of dry leach residues. The results are listed in Table 1 and 2.

Results gained by microthermometry and chemical analyses of leachates may contribute to understanding the formation of alpine fissures using K/Na ratio of fluids as a geothermometer (Poty et al., 1974). With the knowledge of temperatures of origin, pressures can be estimated by means of microthermometry results using the isochore of this system. The first type of fluids appears to be a simply system, isochore of which are well-known (Lemmlein — Klevcov, 1956 and 1961). CO₂-rich metamorphic fluids pressures were determined by method introduced Naumov — Malinin (1968) and with help of data approximated from pT diagrams of H₂O — CO₂ (Takenouchi — Kennedy, 1964) and H₂O — CO₂ — NaCl systems (Takenouchi — Kennedy, 1965a). Estimated temperatures and pressures both types of metamorphic fluids are listed in Table 3.

Chemical analyses of leachates have shown the presence of Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Cl⁻ as the main elements in metamorphic fluids. Higher amounts of Ba²⁺, Sr²⁺ and Fe²⁺ in form of dissolved salts were indicated by spectral analyses of dry leach residues. Author assumes the presence of Fe²⁺ in form of Fe₂(OH)₃Cl, which has been reported by Rucklidge — Patterson (1977) in altered ultramafic rocks. Precipitation of haematite in mixed type of fluid inclusions after their freezing and heating to room temperature was observed. Generation of haematite might be expressed with formula



Discussion

In order to estimate real thermodynamic conditions of origin, only those pressures, temperatures and depths from localities were considered, where alpine type fissures are located in feldspar-bearing rocks and contain both alkaline feldspars (adularia and albine).

Estimated temperatures of origin decrease from $487 \pm 67^\circ\text{C}$ (salt-rich fluids from Železná Brána locality) to $372 \pm 43^\circ\text{C}$ (CO₂-rich fluids from Klenovec locality). Pressures of salt-rich fluids (275 ± 70 MPa) indicate the

depth of formation 10 ± 2.5 km. Pressures of CO₂-rich fluids estimated with help of Naumov — Malinin method are 115 ± 11 MPa, but it seems to vary from 60 to 190 MPa (approximated data from ternary system H₂O — CO₂ — NaCl).

Quartz containing salt-rich inclusions was precipitated in the irregular fractures and pressure shades of folded rocks during the compressive phase of Alpine metamorphism and it is older, than quartzes crystallized from CO₂-rich fluids into fractures and shear zones, which follows the NE—SW linear trend of main fault lines in the area and origin of which is connected with decompressive phase of alpine metamorphism.

Smoky quartz usually grows from salt-rich solutions, Sihla locality and the external zone of quartz crystal from Železná Brána (sample No 1182) are the exceptions to this, where inclusions containing mixed type of solutions have been discovered. Smoky colour might suggest higher radiation of the radioactive sources in the compressive phase of alpine metamorphism.

It seems to form only closed structures under high pressure conditions during the compressive phase of metamorphism, what restrict the leakage of meteoric waters and metamorphic fluids are very rich in salts.

Oxidation of graphite and/or hydrocarbons and decarbonation reactions seems to be the source of carbon dioxide in the metamorphic solutions, but its juvenile origin cannot be excluded according to carbon isotope analyses of metamorphic fluids in the Western and Central Alps (Hoefs — Stalder, 1977). With respect to the experimental works destruction of carbonates can not run within the closed systems, because high carbon dioxide partial pressure restrict the decarbonation process. Hence, carbon dioxide may be produced within the open systems only, connected with decompressive phase of metamorphism.

Both types of fluids have mixed during decompressive phase and gave the origin of quartz lenses with industrial importance in mylonitic zones into granitoides neighbouring with the overlying volcanic-sedimentary complexes.

Because of high volatiles content and temperatures of metamorphic fluids, they are assumed to have played the role of remobilization of preexisting ore deposits in to the alpine structures.