

Postmagmatická zeolitová mineralizácia Cerovej vrchoviny

RUDOLF ĎUĎA*, ZDENĚK MRÁZEK**, MARIÁN KOŠUTH***

* Geologický prieskum, n. p., Geologická oblasť, Jesenského 6, 040 51 Košice

** Katedra mineralógie VŠCHT, Suchbátarova 6, 166 28 Praha 6

*** Geologický prieskum, n. p., Aplikovaná technológia nerastných surovín, Jesenského 8, 040 51 Košice

(8 obr. a 11. tab. v texte)

Doručené 5. 9. 1983

Постмагматическая цеолитовая минерализация в районе Церовых гор

В андезитовом карьере месторождения Шиаторошская Буковинка вблизи Филякова в Церовых горах в последнее время была определена пёстрая цеолитовая ассоциация которую сопровождают кальцит и апофилит. Детальным минералогическим изучением были определены сколецит, стилбит, эпистилбит, лаumontит, хабазит и геуландит.

Postmagmatic zeolite mineralization in the Cerová vrchovina area (SE Slovakia)

A variegated zeolite mineralization has been found recently in andesite quarry near Šiatorošská Bukovinka settlement in the Cerová vrchovina area. The zeolite assemblage consists of scolecite, stilbite, epistilbite, laumontite, chabasite and heulandite together with calcite and apophyllite.

Tažobnými prácami v stenovom lome na západnom úbočí vrchu Šiator (kóta 660 m n. m.) v katastri obce Šiatorošská Bukovinka, južne od Fiľakova, sa v puklinách andezitu zistila pestrá asociácia zeolitov.

Cerová vrchovina, do ktorej oblasti lokalita spadá, je severným okrajom západo-

karpatského vulkanického oblúka, ktorého hlavná časť leží na území Maďarska. Širšie geologické okolie lokality tvorí subhorizontálne ležiaci pieskovec a piesok (spodný miocén), prerázané lalokovitými a kupulovitými telesami andezitu a ryolitu (Buday et al., 1977). Vrch Šiator je z homogénneho sivého až sivozeleného amfi-

bolicko-pyroxenického andezitu s výraznou porfyrickou štruktúrou (obr. 1). Andezit je strednokryštalický až hrubokryštalický s porfyrickými výrastlicami živcov, obyčajného ambfibolu a pyroxénov (hlavne hyperstenu). Miestami sú výrastlice granátov a lupienky biotitu. Andezitové teleso je vo vrchnej časti silne rozpukané. Šírka puklín a trhlín je od niekoľkých mm do 10 cm. Pri postmagmatických procesoch sa v puklinách vylúčila pestrá asociácia zeolitov, z ktorých bol určený skolecit, laumontit, stilbit, epistilbit, heulandit a chabazit. Zo sprievodných minerálov sa tu zistil apofylit a kalcit.

Minerály určila rtg a chemická analýza. Práškové difrakčné údaje boli zmerané na difraktometri Geiger Flex, ako vnútorný štandard sa použil Si, mriežkové parametre sa spresnili metódou najmenších štvorcov programom burnham (1962). Chemické analýzy (stanovenie Si, Al, Ca, H₂O) sa vykonali bežnými postupmi silikátových analýz, ostatné prvky boli stanovené pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie (AAS). Termické analýzy sa urobili na

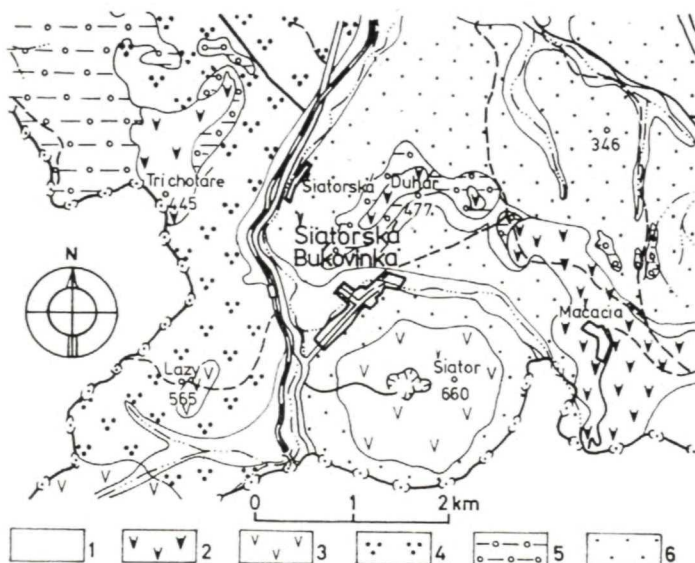
prístroji Stanton Redcroft Thermobalance TG 750 (TG krivka) a na prístroji pre mikro-DTA, konštrukcie podľa A. Blažka a J. Endrýsa (1973). Infračervené spektrá sa v rozsahu 4000—200 cm⁻¹ zaznamenali na prístroji Perkin Elmer 325 technikou KBr tabliet.

Opis minerálov

Skolecit

Na lokalite je pomerne rozšíreným minerálom a zrejme patrí medzi najstaršie zeolity. Jeho snehobiele radiálne lúčovité agregáty zvyčajne narastajú priamo na horninu a často vyplňajú celé pukliny. Veľkosť radiálnolúčovitých agregátov často dosahuje až 5 cm. Zriedkavejšie sú polguľovité agregáty a snopčeky vyvinuté voľne do dutín v andezite. Agregáty skolecitu sú niekedy prerastené tenkými lupienkami staršieho apofylitu.

Už spektrálna analýza (tab. 1) naznačila, že tunajší skolecit, podobne ako ostatné zeolity, patrí medzi členy s vysokým ob-



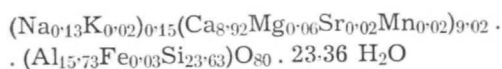
Obr. 1. Schematická geologická mapka okolia lokality Siatorošská Bukovinka (podľa Lacka et al., 1980). 1 — sedimenty kvartéru, 2 — bazalt, 3 — andezit, 4 — sedimenty vnútorných kotlín, 5 — sedimenty spodného miocénu (štrk, íl, piesok), 6 — sedimenty terciéru (glaukonitické pieskovce).
Fig. 1. Schematic geological map of the Siatorošská Bukovinka locality (according to Lacko et al. 1980). 1 — Quaternary sediment, 2 — basalt, 3 — andesite, 4 — sediment of internal basins, 5 — gravel, clay and sand, Lower Miocene, 6 — glauconitic sandstone, Cenozoic.

Spektrálne analýzy zeolitov
Spectral analytical data of zeolite

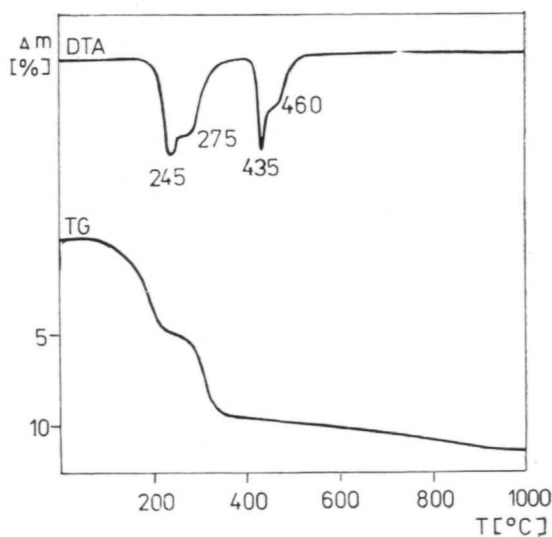
Tab. 1

Vzorka	XO—X %	0,X %	0,0X—0,X %	0,00X—0,0X %	Probl.
skolecit	Si, Al, Ca		Na, Mg, Fe	B, P, Ag, Pb Mn, Cu, Ga	Ba, Sr, Cr Be, W, Co Zn
stilbit	Si, Al, Ca Na	Mg	Mn, Fe	B, P, Ag, Pb Sr, Cu, Ga	Ba, Zn, Co Cr, W
chabazit	Si, Al, Ca	Na	Sr	Fe, Ba, Ag, P Mn, Bi, Ga Cu, Pb	Cr, V, W Zn
heulandit	Si, Al, Ca Na		Mg, K, Sr	Ba, Bi, Ag, P Fe, Cu, Mn, B Ga, Pb	Cr, V, Zn

sahom vápnika a iba s minimálnym obsahom iných dvojmocných a jednomocných katiónov (Na, K, Sr, Ba, Mg, Mn). Chemická analýza (tab. 2) potvrdila, že ide o veľmi čistý skolecit s minimálnym obsahom Na_2O (0,13 %). Kryštalochemický vzorec vypočítaný na základe 80 atómov kyslíka pre bezvodú elementárnu bunku je:



Krivky termického rozkladu skolecitu zo Šiatoroša sú na obr. 2. Na DTA krivke sú štyri endotermné maximá pri teplote 245, 275, 435 a 460 °C. Na TG krivke, ktorej hodnotenie je v tab. 3, je zrejma výrazná trojstupňová dehydratácia minerálu. Priebeh dehydratačných kriviek veľmi dobre zodpovedá krivkám skolecitu z islandských lokalít (Reeuwijk, 1972; Donáth, 1974; Bauer — Málková, 1959). Priebeh kriviek dehydratácie je pre skolecit charakteristický a dá sa použiť ako spoľahlivé kritérium na jeho odlišenie od me-



Obr. 2. DTA a TG krivka skolecitu
Fig. 2. DTA and TGA curve of scolecite

solitu a natrolitu (Reeuwijk, 1972; Donáth, 1974; Rychlý a Ulrych, 1980).

Práškové difrakčné údaje skolecitu (tab. 4) sú v dobrej zhode s údajmi zo

Chemické analýzy zeolitov
Chemical analytical data of zeolites

Tab. 2

	Skolecit	Laumontit	Stilbit	Epistilbit	Heulandit	Chabazit
SiO ₂	45,05	51,60	54,52	55,63	57,93	47,52
Al ₂ O ₃	25,45	22,45	18,08	18,57	17,08	20,38
Fe ₂ O ₃	0,08	0,15	0,11	stp.	stp.	stp.
CaO	15,86	12,12	9,03	9,13	7,50	10,21
BaO	stp.	0,02	0,02	0,05	stp.	0,11
SrO	0,06	0,03	0,04	0,09	0,08	0,39
MnO	0,05	nestan.	0,02	nestan.	nestan.	nestan.
MgO	0,06	0,03	0,03	0,04	0,29	0,03
Na ₂ O	0,13	0,20	0,41	0,65	1,45	0,27
K ₂ O	0,03	0,06	0,11	0,16	0,05	0,18
H ₂ O	13,35	13,07	18,12	15,46	15,80	21,10
Spolu	100,14	99,73	100,55	99,78	100,23	100,19
Si/Al	1,50	1,95	2,56	2,54	2,88	1,98
Si/(Si + Al + Fe)	0,60	0,66	0,72	0,72	0,72	0,66

Hodnotenie TG kriviek zeolitov
Evaluation of TGA curves of zeolites

Tab. 3

Vzorka	Návažok (mg)	Stupeň dehyd.	Úbytok hmotnosti Δm		
			mg)	%	(mol) H ₂ O)
skolecit	8,152	1.	0,375	4,61	8,00
		2.	0,475	5,83	10,40
		3.	0,250	3,07	5,60
		Σ	1,100	13,51	24,00
heulandit	8,156	1.	0,625	7,66	11,68
		2.	0,325	3,98	6,08
		3.	0,362	4,44	6,76
		Σ	1,312	16,08	24,52
stilbit	7,952	1.	0,225	2,83	4,44
		2.	0,387	4,87	7,60
		3.	0,862	10,84	16,96
		Σ	1,474	18,54	29,00
epistilbit	3,818	1.	0,157	4,11	4,17
		2.	0,205	5,37	5,43
		3.	0,228	5,97	6,06
		Σ	0,590	15,45	18,66
chabazit	8,050		1,738	21,59	12,35

Práškové difrakčné údaje skolecitu
Power diffraction data of scolecite

Tab. 4

I	$d_{m\alpha}$	d_{poc}	hkl	$d_{m\alpha}$	d_{poc}	hkl
100	6,615	6,616	120			
15	5,889	5,861	111	3	2,313	2,312
27	4,757	4,736	040			2,311
22	4,624	4,622	200	4	2,292	2,294
27	4,400	4,379	211			2,290
23	4,214	4,215	140	2	2,269	2,266
10	4,151	4,154	220	2	2,245	2,245
5	3,631	3,638	131	28	2,204	2,205
7	3,607	3,608	240			2,205
4	3,225	3,221	051	3	2,140	2,144
2	3,188	3,185	311			2,139
3	3,157	3,155	211	2	2,107	2,107
4	3,084	3,081	202	4	2,074	2,077
7	2,982	2,988	160			2,074
14	2,930	2,930	222	4	1,992	1,992
		2,930	320			1,990
20	2,880	2,876	331	6	1,956	1,955
14	2,857	2,854	231			1,954
10	2,579	2,575	322	3	1,901	1,902
2	2,476	2,475	071	9	1,86	1,866
3	2,442	2,437	411			1,865
4	2,371	2,369	080			

Práškové difrakčné záznamy vyhotovené na prístroji Geiger Flex fy Rigaku-Denki, žiarenie $\text{CuK}\alpha$, Ni filter, $0,5^\circ/\text{min.}$, vnútorný štandard Si. [$d_m = 10^{-10}\text{m}$]

Conditions: Geiger Flex device of the Rigaku-Denki Co., $\text{CuK}\alpha$ radiation, Ni-filter, $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, Si internal standard

skolecitu z Thailandu (Smith — Walls, 1971) aj skolecitu z Teigahornu (Rychlý, ústna informácia). Dáta publikované o skolecite z Japonska (Harada — Nakao, 1968), uvedené aj v Selected powder diffraction pattern for Minerals (Philadelphia, 1974), sú v niektorých častiach dosť odlišné. Predovšetkým sa neuvádza silná difrakčná línia $4,72 \cdot 10^{-10}$ m, a naopak ako najsilnejšia sa registruje línia $4,44 \cdot 10^{-10}$ m, ktorá sa v údajoch o islandských skolecitech ani zo Šiatoroša neobjavuje. Vypočítaná hustota na základe chemického vzorca a mriežkových parametrov je $2,23 \text{ g/cm}^3$ a dobre zodpovedá meranej hodnote ($2,21 \text{ g/cm}^3$).

Infračervené spektrum skolecitu je na

obr. 3, priradenie absorpčných pásov jednotlivým typom vibrácií je v tab. 5. Aj infračervené spektrum skolecitu je na rozdiel od väčšiny ďalších minerálov charakteristické. Rozštiepenie absorpčného pásu valenčnej vibrácie OH skupín (oblasť $3600\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$) svedčí o rozlične silných väzbách kryštálovej vody v štruktúre minerálu, čo zodpovedá aj postupnej dehydratácii potvrdennej termickou analýzou. Zreteľne rozštiepené sú aj absorpčné pásy vnútorných vibrácií tetraédrov TO_4 (oblasť okolo 2000 cm^{-1}), čo zodpovedá nízkemu pomeru Si/Al. Vyšší obsah hliníka spôsobuje väčšiu deformáciu tetraédrov TO_4 a okrem rozštiepení absorpčných pásov nastáva aj posun frekvencií týchto

*Priradenie absorpčných pásov v infračervených spektrách zeolitov
zo Šiatorošskej Bukoviny*
*Explanation of absorption belts in infrared spectra of zeolites from
Šiatorošská Bukovinka*

Tab. 5

Typ vibrácie	Skolecit	Laumontit	Heulandit	Stilbit	Epistilbit	Chabazit
valenčná asymetrická a symetrická vibrácia OH	3600—3420 s R	3460 s	3440 s	3450 s	3500 s	3430 s
deformačná vibrácia H-O-H	1665 st R 1650 st	1655 st	1635 st	1645 st	1640 st	1645 st
vibrácia H-O-H	695 vsl 625 vsl	560 sl 525 vsl	600 sl 520 st	555 st	570 sl	515 sl
asymetrická a symetric- ká interná vibrácia (Al, Si)-O	1020—930 st R 720 sl	1030 st R 960 st 765 st	1030 s 720 vsl	1020 s 710 sl	1035 s 680 vsl	1020 s 710 vsl
deformačná vibrácia O-(Al, Si)-O	430 st	430 st	465 st	440 st	450 st	460 st
externá vibrácia (Al, Si)O ₄	1100 sl	1130 sl	1150 sl	1130 sl	1180 sl	1120 sl 630 st
externá deformačná vibrácia (Al, Si)O ₄	365 vsl	370 vsl				

s — silný, st — stredný, sl — slabý, vsl — veľmi slabý, R — rozštep

vibrácií k nižším hodnotám (Milkey, 1960). Tento fakt bol zaregistrovaný aj pri skolecite zo Šiatoroša, kde sú frekvencie uvedených vibrácií nižšie ako pri ostatných zeolitoch (pozri tab. 5).

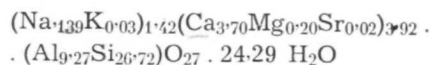
Heulandit

Na skúmanej lokalite je najmenej zastúpeným zeolitom. Tvorí jednotlivé kryštáliky maximálne veľké 1 cm, ktoré zvyčajne narastajú na drúzy epistilbitu. Kryštály sú hrubotabulkovité podľa (010), s dokonalou štiepatelnosťou podľa (010) a

s výrazným perleťovým leskom na štiepných plochách. Z ďalších tvarov sa spozorovali plochy (001), ($\bar{2}01$) a (201). Kryštály sú modrasté až takmer číre.

Chemická analýza heulanditu je v tab. 2. Zaujímavý je pomerne nízky obsah SiO₂, a tým aj nízky pomer Si/Al — 2,88. F. A. Mumpton (1960) uvádza pre heulandity pomer Si/Al 2,75 až 3,25 (pre clinoptilolity 4,25 až 5,25). Šiatorošský heulandit sa chemickým zložením a mriežkovými parametrami blízko heulanditu z Cape Blomidonu (Coombs, et al., 1959) a z Faerských ostrovov (Alietti, 1972). Kryštálo-

chemický vzorec vypočítaný na základe 72 kyslíkov pre bezvodovú elementárnu bunku je



Práškové difrakčné údaje heulanditu sú v tab. 6 a sú vo veľmi dobrej zhode s údajmi heulanditu, ktoré uvádza J. R. Boles (1972). Mriežkové parametre sú pre $a = 17,729(12) \cdot 10^{-10}\text{m}$, $b = 17,799(10) \cdot 10^{-10}\text{m}$, $c = 7,419(7) \cdot 10^{-10}\text{m}$, $\beta = 115,98(9)^\circ$. Vyššie hodnoty mriežkových parametrov a a c zodpovedajú podľa J. R. Bolesa (1972) vysokému obsahu divalentných katiónov, v našom prípade vysokému obsahu vápnika.

DTA a TG krivky heulanditu sú na obr. 4. Z TG krivky je zrejmé, že hydratácia prebieha v troch stupňoch a končí sa pri teplote okolo 800°C . Dve výrazné maximá pri teplote 180 a 290°C sú v súlade s údajmi v literatúre (Bauer, 1963; Kiozumi, 1953; Merkle a Slaughter, 1968).

Podľa uvedených autorov sa na DTA krivke heulanditu objavujú dve endotermné maximá pri teplote okolo 190 a 300°C .

Zmeraná hustota heulanditu je $2,23 \text{ g/cm}^3$ a dobre zodpovedá vypočítanej hodnote ($2,215 \text{ g/cm}^3$). Indexy lomu $\alpha = 1,498$ a $\gamma = 1,502$ zodpovedajú vysokému obsahu CaO a nízkemu pomeru Si/Al (Boles, 1972). Infračervené spektrum heulanditu je na obr. 3. Hladké pásy valenčnej vibrácie TO_4 tetraédrov v oblasti 1000 cm^{-1} zodpovedajú vyššiemu pomeru Si/Al, ako je to pri skolecite a laumontite.

Stilbit

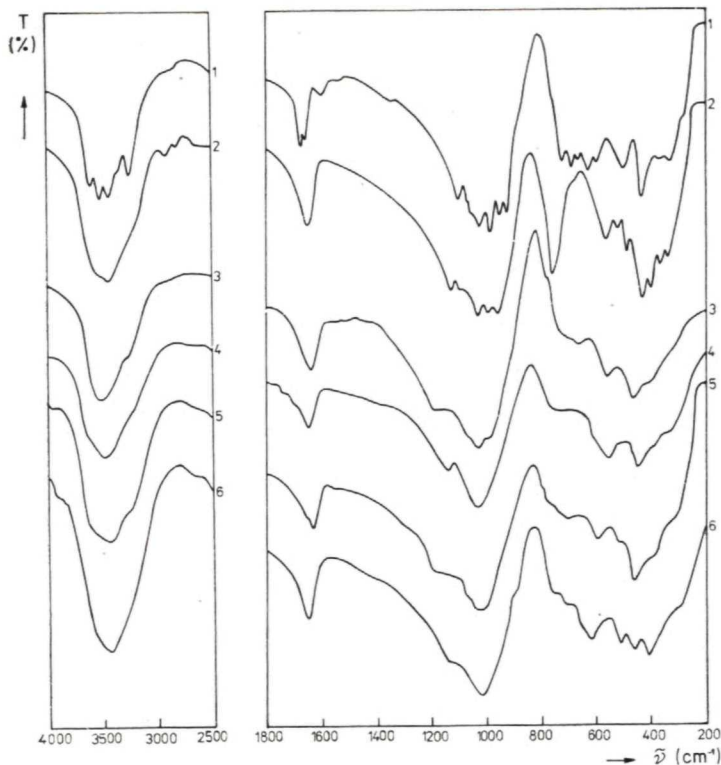
Patrí medzi najmladšie a nie veľmi rozšírené zeolity. Zvyčajne tvorí snopčekovité agregáty mierne sprehýbaných stĺpčekovitých kryštálov zarastajúcich do bohatých drúz laumontitu. Zriedkavejšie sa na puklinách objavujú do dutín vyvinuté polguľovité útvary radiálne zoskupených tabuľkovitých kryštálov. Iba zriedka tvorí

Práškové difrakčné údaje heulanditu
Powder diffraction data of heulandite

Tab. 6

I	d _{mer}	d _{poc}	hkl	I	d _{mer}	d _{poc}	hkl
100	8,910	8,898	020	3	2,726	2,728	532
5	7,925	7,970	200	1	2,532	2,529	152
2	6,646	6,669	001	2	2,431	2,437	261
2	5,914	5,937	220			2,433	441
2	5,258	5,246	311	2	2,349	2,349	223
3	5,090	5,091	310	1	2,122	2,126	730
7	4,637	4,633	131	2	2,020	2,015	752
2	4,340	4,365	401	2	1,962	1,965	841
14	3,961	3,959	421			1,959	572
3	3,732	3,720	241	1	1,823	1,819	840
7	3,447	3,423	222	4	1,776	1,773	243
3	3,398	3,393	311	2	1,720	1,721	2.10.1
9	3,208	3,169	422			1,719	0.10.1
45	3,140	3,138	510	10	1,638	1,639	554
13	2,964	2,957	350			1,639	024
4	2,794	2,808	530				
		2,802	621				

Metóda dtto ako v tab. 4

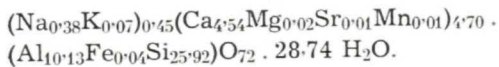


Obr. 3. Infračervené spektrá zeolitov zo Šiatorošskej Bukoviny. 1 — skolecit, 2 — laumontit, 3 — epistilbit, 4 — stilbit, 5 — heulandit, 6 — chabazit

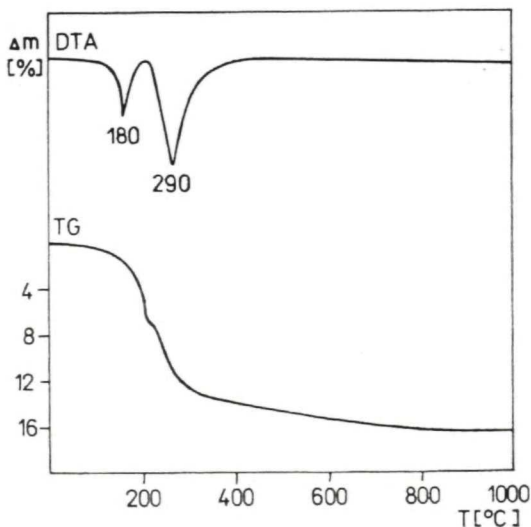
Fig. 3. Infrared spectra of zeolites from Šiatorošská Bukovina. 1 — scolecite, 2 — laumontite, 3 — epistilbite, 4 — stilbite, 5 — heulandite, 6 — chabazite

stilbit monominerálnu výplň tenkých puklín. Stilbit je snehobiely a jeho snopčekovité agregáty zarastené v laumontite sú hnedasté.

Chemická analýza (tab. 2) znovu preukázala vysoký obsah CaO a iba malý obsah ostatných dvojmocných a jednomocných výmenných kationov, najmä Na. Kryštalochemický vzorec vypočítaný na základe 72 atómov kyslíka pre bezvodú elementárnu bunku je



Práškové difrakčné údaje stilbitu (tab. 7) sú v súlade s údajmi v literatúre (napr. Černý — Povondra 1966). Mriežkové parametre sú: $a = 13,650(5) \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $b = 18,176(15) \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $c = 11,319(2) \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\beta = 129,567^\circ$. Mriežkové para-



Obr. 4. DTA a TG krivky heulanditu
Fig. 4. DTA and TGA curve of heulandite

Práškové difrakčné údaje stilbitu
Powder diffraction data of stilbite

Tab. 7

I	d _{mer}	d _{poc}	hkl	I	d _{mer}	d _{poc}	hkl
100	9,234	9,093	020	8	2,775	{ 2,779	340
2	5,455	5,460	221			{ 2,771	023
3	5,299	5,267	200	1	2,716	2,719	204
8	4,651	4,702	222	2	2,559	2,564	334
3	4,556	4,548	040	2	2,483	2,478	533
4	4,281	4,243	012	2	2,350	2,351	444
2	4,154	4,175	140	2	2,095	2,093	510
41	4,052	4,049	132	2	1,894	{ 1,895	192
3	3,786	3,785	241			{ 1,892	482
2	3,748	3,751	203	6	1,822	1,819	0.10.0
4	3,474	3,468	223	2	1,807	{ 1,807	574
5	3,398	3,413	402			{ 1,804	316
6	3,186	3,196	422	2	1,778	1,777	173
28	3,027	3,032	060	2	1,726	{ 1,729	265
3	2,871	{ 2,873	013			{ 1,730	192
		2,864	061				

Metóda dtto ako v tab. 4

Conditions as in tab. 4

metre sú v relácii so stilbitom z iných lokalít (Slaughter, 1970; Černý — Povondra, 1966).

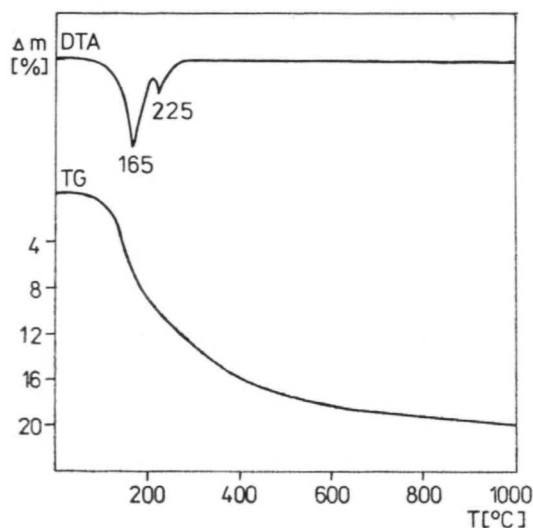
Na TG krivke (obr. 5) možno pozorovať

rovať tri nevýrazne odlišné stupne dehydratácie (pozri tab. 3) s celkovým hmotnostným úbytkom 18,54 %. Na DTA krivke sa objavujú dve endotermné maximá pri teplote 165 a 225 °C. Charakter kriviek zodpovedá publikovaným údajom o stilbitoch z rozličných svetových lokalít (Breck, 1974; Kiozumi, 1953; Černý a Povondra, 1966).

Zmeraná hustota stilbitu je 2,17 g/cm³ a je v dobrej zhode s vypočítanou hustotou — 2,20 g/cm³. Infračervené spektrum stilbitu (obr. 3) je blízke spektru heulanditu. Trocha nižšie hodnoty interných a externých vibrácií tetraédrov TO₄ korelujú s nižším pomerom Si/Al v stilbite (2,56) v porovnaní s touto hodnotou heulanditu (2,88).

Epistilbit

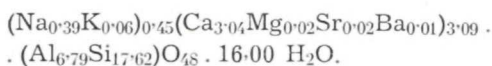
Na skúmanej lokalite patrí medzi najrozšírenejšie zeolity. Vzorky epistilbitu veľkosťou kryštálov a kryštálových drúz tohto málo rozšíreného zeolitu v Česko-



Obr. 5. DTA a TG krivky stilbitu
Fig. 5. DTA and TGA curve of stilbite

slovensku prevyšujú vzorky z lokality v Slanských vrchoch. Epistilbit tvorí bohaté drúzy čírych alebo žltkastých kryštálov skleného lesku veľkých až 1 cm. Kryštály sú tabuľkovitého alebo prizmatické a vždy zdvojitnené podľa (100). Na kryštáloch sa spozorovali iba štyri jednoduché tvary: (110), (010), (001) a (-112) (obr. 6). Epistilbit narastá v puklinách andezitu na horninu alebo na tabuľky apofylitu. Je najstarším zeolitom a spolu s apofylitom patrí medzi najstaršie minerály opisovanej postmagmatickej minerálnej asociácie.

Epistilbit patrí medzi zeolity s pomerne stálym chemickým zložením a pomerom Si/Al (Galli — Rinaldi, 1974). Ani zloženie epistilbitu zo Šiatorošskej Bukovinky nevybočuje z tohto rámca. Kryštalochemický vzorec vypočítaný na základe 48 atómov kyslíka pre bezvodú elementárnu bunku je

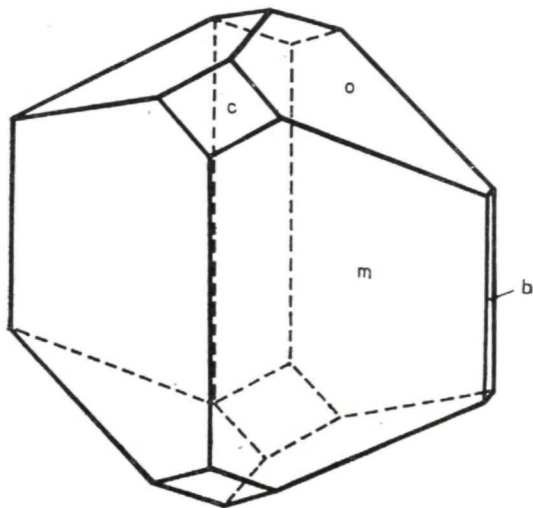


Práškové difrakčné údaje epistilbitu (tab. 8) sa dobre zhodujú s údajmi Perota (karta 19-213 v Selected powder diffraction pattern for Minerals, Philadelphia, 1974). Mriežkové parametre sú: $a = 9,068(9) \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $b = 17,729(12) \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $c = 10,229(10) \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\beta = 124,56(6)^\circ$. Meraná hustota epistilbitu ($2,26 \text{ g/cm}^3$) je blízka vypočítanej hustote ($2,28 \text{ g/cm}^3$). Indexy lomu sú: $\alpha = 1,504$, $\beta = 1,511$ — $1,513$, $\gamma = 1,513$.

Krivky termického rozkladu epistilbitu zo Šiatorošskej Bukovinky sú na obr. 7. Na DTA krivke sú tri výrazné endoeфекty s maximami pri 245 , 295 a 350°C . Tieto hodnoty sú v súlade s údajmi E. Galliho a R. Rinaldiho (1974). Na rozdiel od kriviek, ktoré tieto autori publikovali, sa na DTA krivke zo Šiatorošskej Bukovinky nijaký teplotný endoeфекt pri 125°C neobjavuje, čo podopiera názor D. W. Brecka (1974) o termickej stabilite epistilbitu do teploty 250°C . Polohy a charakter endotermných maxím (okrem neprítomnosti endoeфекtu pri 125°C) šiatorského epistilbitu sú veľmi blízke priebehu DTA kriviek epistilbitu z Japonska, ktorý má aj veľmi blízke chemické zloženie (Galli — Pinaldi, 1974). Infračervené spektrá epistilbitu sú blízke spektrám chabazitu a stilbitu. V porovnaní so spektrami ostatných zeolitov je zrejma vyššia hodnota externej vibrácie TO_4 tetraédrov (1180 cm^{-1}).

Laumontit

Na lokalite je najrozšírenejším zeolitom. Tvorí bohatú výplň dutín a hojné drúzy bielych kryštálov. Kryštály sú pod vplyvom čiastočnej dehydratácie zakalené. Prizmatické kryštály sú ukončené plochou (110) a (201). Kryštály sú výnimočne dlhé aj 3 cm. Bohaté drúzy sú vzhľadom na čas-



Obr. 6. Kryštál epistilbitu zo Šiatorošskej Bukovinky. Dvojča podľa (100). Plochy m — (110), b — (010), c — (001) a o — (-112)
Fig. 6. Epistilbite crystal from Šiatorošská Bukovinka. Twin along (100) plane, faces m — (110), b — (010), c — (001) and o — (-112)

Práškové difrakčné údaje epistilbitu
Powder diffraction data of epistilbite

Tab. 8

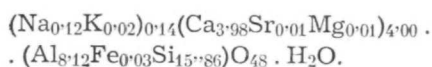
I	d _{mer}	d _{poc}		I	d _{mer}	d _{poc}	hkl
100	8,839	8,863	020	47	2,908	2,913	152
26	6,836	6,876	110	21	2,857	2,854	240
33	4,911	4,912	112	6	2,782	2,787	061
5	4,641	4,632	130	17	2,680	2,676	023
3	4,487	4,479	201	10	2,550	2,556	204
10	4,443	4,431	040	4	2,453	2,463	310
3	4,226	4,224	202	15	2,421	2,426	171
7	4,004	3,997	221	3	2,318	2,316	260
19	3,903	3,921	041	3	2,210	2,208	263
38	3,859	3,866	732	3	2,179	2,180	423
14	3,801	3,803	022	2	2,046	2,055	424
6	3,732	3,730	200	9	1,999	1,999	354
80	3,442	3,438	220	3	1,963	1,962	282
8	3,316	3,325	203	7	1,938	1,937	172
18	3,256	3,253	112	16	1,863	1,865	400
73	3,204	3,202	150	6	1,840	1,825	420
7	3,055	3,058	242	33	1,776	1,777	514
11	2,956	2,954	060				

Metóda dtto ako v tab. 4

Conditions as in tab. 4

točnú dehydratáciu (premenu na leonhardt) veľmi rozpadavé.

Chemická analýza laumontitu (tab. 2) potvrdila nižší obsah vody oproti ideálnemu zloženiu. Obsah ostatných prvkov je blízky teoretickému zloženiu bezvodovej časti $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}$. Kryštalochemický vzorec na základe chemickej analýzy (prepočet na 48 atómov kyslíka pre bezvodú elementárnu bunku) je



Práškové difrakčné údaje šiatorošského laumontitu (tab. 9) korešpondujú s údajmi o laumontite z Pensylvánie (Lapham, 1963). Mriežkové parametre sú: $a = 14,705 \cdot 10^{-10}$ m, $b = 13,041(6) \cdot 10^{-10}$ m, $c = 7,523(8) \cdot 10^{-10}$ m, $\beta = 112,03(6)^\circ$. Merná hustota laumontitu je $2,26 \text{ g/cm}^3$ a jej vypočítaná hustota $2,286 \text{ g/cm}^3$.

V infračervenom spektre (obr. 3) možno podobne ako pri skolecite, ale v menšej

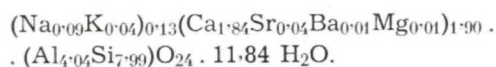
miere pozorovať rozštiepenie absorpčných pásov $\nu_3 \text{TO}_4$ v oblasti okolo 1000 cm^{-1} , čo zodpovedá nízkemu pomeru Si/Al — 1,95 (Milkey, 1960).

Chabazit

Chabazit je pravdepodobne najmladším a nie veľmi rozšíreným zeolitom opisovanej asociácie. Zvyčajne tvorí iba samostatné kryštály narastajúce na drúzach epistilbitu, zriedkavejšie aj na steblovitých agregátoch skolecitu. Iba veľmi zriedkavo sú kryštály chabazitu väčšie ako 1 cm, spravidla okolo 3—4 mm. Drobné kryštály sú číre a so skleným leskom, veľké kryštály sú mierne zakalené. Kryštály majú klencovitý tvar. Fakolitové zrasty sa na lokalite nezistili.

Chemická analýza (tab. 2) ukázala, že ide o vysoko vápenatý člen iba s malým obsahom ostatných výmenných katiónov. Obsah BaO — 0,11 % a Sr — 0,39 % je

tu z opísaných zeolitov najvyšší. Kryštalochemický vzorec vypočítaný na základe 24 atómov kyslíka pre bezvodú elementárnu bunku je

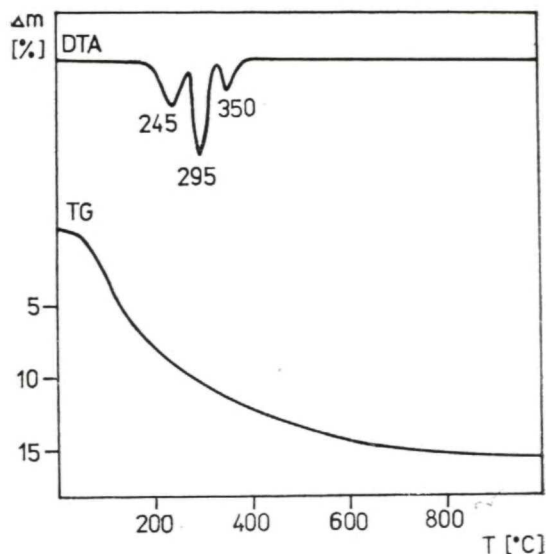


Práškové difrakčné údaje chabazitu (tab. 10) sú v zhode s údajmi A. J. Guda — R. A. Sheparda (1966) a E. Passagliu (1970). Mriežkové parametre hexagonálnej bunky sú: $a = 13,758(4) \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $c = 14,968(5) \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Priebeh dehydratácie šiatorošského chabazitu veľmi dobre zodpovedá dehydratácii Ca chabazitu, ako ho opísal E. Passaglia (1970), E. Peczi — Donáth (1965) (chabazit s nízkym obsahom Sr, Na a K). Na DTA krivke (obr. 8) je jeden výrazný endoeffekt pri 170 °C a exoeffekt pri 840 °C zodpovedajúci kryštalizácii anhydritu. Meraná hustota chabazitu zo Šiatorošskej Bukovinky je 2,08 g/cm³ a je veľmi blízka vypočítanej hodnote (2,06 g/cm³).

V infračervenom spektre chabazitu (obr. 3) sa objavujú všetky charakteris-

tické absorpčné pásy tektosilikátov s kryštalovanou vodou. Na rozdiel od spektier ostatných zeolitov sa objavuje absorpčný pás pri 630 cm⁻¹ — externá vibrácia TO₄ (Breck, 1974).



Obr. 7. DTA a TG krivky epistilbitu
Fig. 7. DTA and TGA curve of epistilbite

Práškové difrakčné údaje laumontitu
Powder diffraction data of laumontite

Tab. 9

I	d _{mer}	d _{poc}	hkl	I	d _{mer}	d _{poc}	hkl
100	9,439	9,430	110	24	3,504	3,491	002
62	6,815	6,816	200	5	3,399	3,408	400
4	6,161	6,169	201	4	3,354	3,399	131
2	5,907	6,157	011			3,351	312
		5,888	120	24	3,267	3,264	040
8	5,027	5,022	111	15	3,189	3,193	331
15	4,709	4,715	220	28	3,140	3,187	311
11	4,478	4,484	221			3,143	330
3	4,301	4,292	310	20	3,026	3,021	420
52	4,142	4,146	130	3	2,944	3,028	112
13	3,652	4,159	201			2,944	240
		3,649	401	12	2,870	2,869	511

Metóda dtto ako v tab. 4

Conditions as in tab. 4

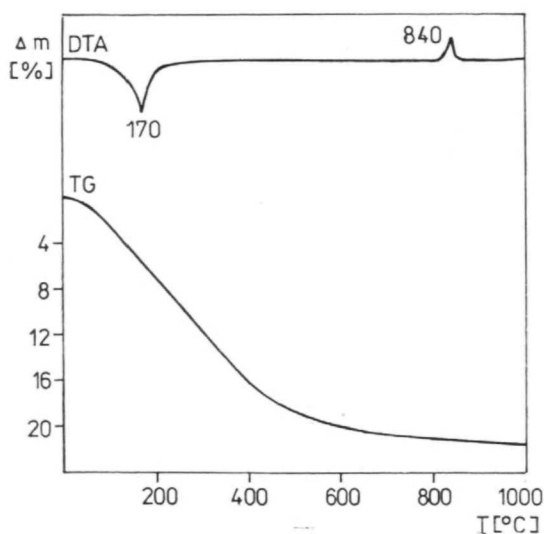
Práškové difrakčné údaje chabazitu
Powder diffraction data of chabazite

Tab. 10

I	d _{mer}	d _{poc}	hkl	I	d _{mer}	d _{poc}	hkl
100	9,346	9,325	101	8	2,766	2,768	402
35	6,890	6,881	110	8	2,670	2,676	205
13	6,339	6,339	102	14	2,603	2,601	410
31	5,542	5,537	201	3	2,571	2,568	322
10	4,657	4,662	202	20	2,493	2,494	215
95	4,308	4,314	211	5	2,304	2,306	413
3	4,037	0,040	113	2	2,126	2,113	306
28	3,860	3,860	212	2	2,109	2,105	107
40	3,562	3,571	104	15	2,083	2,084	333
31	3,440	3,440	220	7	1,858	1,865	505
11	3,225	3,228	311	32	1,799	1,796	317
68	3,166	3,170	204	3	1,768	1,766	612
88	2,921	2,922	401	9	1,721	1,720	440
45	2,875	2,879	214	8	1,691	1,692	701
13	2,831	2,833	223	5	1,663	1,664	009

Metóda dtto ako v tab. 4

Conditions as in tab. 4



Obr. 8. DTA a TG krivky chabazitu
Fig. 8. DTA and TGA curve of chabazite

Sprievodné minerály

V zeolitovej mineralizácii sa ako sprievodný minerál zistil kalcit a apofylit. Apo-

fylit patrí spolu s epistilbitom medzi najstaršie minerály postmagmatickej asociácie. Tvorí snehobiele až žltkasté lupenovité kryštály podľa (001). Lupene dosahujú veľkosť niekoľkých cm². Apofylit určila rtg analýza (tab. 11). Kalcit sa na lokalite objavuje iba sporadicky. Zvyčajne tvorí drobné klencové kryštály podobné chabazitu, od ktorého sa odlišujú dokonalou štiepaťnosťou a žltkastým odtieňom. V povrchových častiach andezitového telesa sa na puklinách horniny objavujú bradavkovité a hroznovité agregáty recentného kalcitu (sintre).

Záver

Postmagmatickú zeolitovú mineralizáciu lokality Šiatorošská Bukovinka reprezentujú iba vápenaté zeolity. Príznačný pre ne je vysoký obsah CaO a nízky obsah jednomocných výmenných prvkov, predovšetkým sodíka. Najvyšší obsah Na₂O (1,45 %) sa zistil v heulanditoch. Obsah stroncia a bária je v zeolitoch opisovanej

Práškové difrakčné údaje apofylitu
Powder diffraction data of apophyllite

Tab. 11

vzorka		ASTM 19-944		vzorka		ASTM 19-944	
I _m	d _m	I _t	d _t	I _m	d _m	I _t	d _t
23	7,83	14	7,84	3	2,629	2	2,634
24	4,52	20	4,54	15	2,495	18	2,496
100	3,93	100	3,95	20	2,481	25	2,480
19	3,57	18	3,58	7	2,428	14	2,430
8	3,35	16	3,35	6	2,199	6	2,201
6	3,17	8	3,17	6	2,192	6	2,189
79	2,973	90	2,982	9	2,108	12	2,107
3	2,807	4	2,815	3	2,000	8	2,006

Metóda dtto ako v tab. 4

Conditions as in tab. 4

paragenézy zreteľne nižší ako v zeolitoch, najmä chabazitu a stilbitu z Českého stredohoria a moravských vulkanitov v oblasti Uherského Brodu.

Pre lokalitu je charakteristické bohaté zastúpenie v Československu iba málo rozšíreného epistilbitu, ktorý je zreteľne najstarším zeolitom sledovanej oblasti. Vznik zeolitov na lokalite bol spätý s postmagmatickými procesmi, pri ktorých sa pôsobením postmagmatických hydrotermálnych roztokov rozpúšťali primárne minerály, predovšetkým živce. Po ochladení roztokov v povrchových častiach vulkanic-

kého telesa sa uplatnila postupná kryštalizácia rozpustených minerálnych zložiek a vznikla zeolitová mineralizácia. Charakteristickou črtou tejto paragenézy je značné zastúpenie apofylitu ako sprievodného minerálu a iba nepatrný výskyt kalcitu, čím sa táto lokalita odlišuje od zeolitových výskytov v Slanských vrchoch. Autigénne zeolity, ktoré by podobne ako na lokalite Nižný Hrabovec mohli mať hospodársky význam, sa na tejto lokalite nezistili.

Recenzoval M. Koděra

LITERATÚRA

- Alietti, A. 1972: Polymorphism and crystal-chemistry of heulandite and clinoptilolites. *Amer. Mineralogist*, 57, pp. 1448—1462.
- Bauer, J. 1963: Chemizmus zeolitů. [Habilitačná práca.] *Manuskript — Katedra mineralogie VŠCHT Praha*.
- Bauer, J. — Málková, L. 1959: Skolecit z Teigahornu. *Sbor. VŠCHT v Prahe, odd. fak. anorg. org. tech.*, 3(2), s. 53—79.
- Blažek, A. — Endrýs, J. 1973: Přístroj pro mikro-DTA. In: VI. celoštátna konferencia o termickej analýze TERMAL '73, Vysoké Tatry.
- Boles, J. R. 1972: Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite group zeolites. *Amer. Mineralogist*, 57, pp. 1463—1493.
- Breck, D. W. 1974: Zeolite molecular sieves. New York, Wiley and Sons.
- Buday, E. et al. 1967: Regionální geologie ČSSR. Díl II. Západní Karpaty. Praha, VČSAV. 2. sv.
- Burnham, C. H. W. 1962: Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington*

- Year Book, 61, pp. 132—135.
- Coombs, D. S. — Ellis, A. J. — Fyfe, W. S. — Taylor, A. M. 1959: The zeolite facies with comments on the interpretation of hydrothermal systems. *Geochim. cosmochim. Acta* (London), 17, pp. 53—107.
- Černý, P. — Povondra, P. 1966: Stilbit z Mirošova u Hrádku. *Čas. mineral. geol.*, 11, s. 393—399.
- Donáth, E. 1974: Thermal analysis in the investigation of water bonds in natural zeolites. *Proceedings Fourth ICTA Budapest*, 2, pp. 629—638.
- Galli, E. — Rinaldi, R. 1974: The crystal chemistry of epistilbite. *Amer. Mineralogist* 59, p. 1055—1061.
- Gude, A. J. — Shepard, R. A. 1966: Silica — rich chabazite from Barslow Formation San Bernardino county, South California. *Amer. Mineralogist*, 51, pp. 902—915.
- Harada, K. — Nakao, K. 1968: Mineralogical notes on mesolite and scolecite from Japan. *Mineral. Jap. Jour.*, 5, pp. 309—320.
- Kiozumi, M. 1953: The differential thermal analysis curves and dehydration curves of zeolites. *Miner. Jap.*, 1, pp. 36—47.
- Lapham, D. V. 1963: Leonhardtite and laumontite in diabase from Dilsburg, Pennsylvania. *Amer. Mineralogist*, 48, 683 p.
- Merkle, A. B. — Slaughter, M. 1968: Determination and refinement of the structure of heulandite. *Amer. Mineralogist*, 53, pp. 1120—1138.
- Milkey, R. G. 1960: Infrared spectra of some tectosilicates. *Amer. Mineralogist*, 45, pp. 990—996.
- Mumpton, F. A. 1960: Clinoptilolite redefined. *Amer. Mineralogist*, 45, pp. 351—369.
- Passaglia, E. 1970: The crystal chemistry of chabazites. *Amer. Mineralogist*, 55, pp. 1278—1299.
- Pecsi-Donáth, E. 1965: On the individual properties of some Hungarian zeolites. *Acta Geol. Acad. Sci. hungar.*, 9, pp. 235—259.
- Reeuwijk, L. P. 1972: High-temperature phases of the natrolite group. *Amer. Mineralogist*, 57, pp. 499—510.
- Rychlý, R. — Ulrych, J. 1980: Mesolite from Horní Jilové, Bohemia. *Tschermaks mineral. petrogr. Mitt., TMPM*, pp. 201—208.
- Slaughter, M. 1970: Crystal structure of stilbite. *Amer. Mineralogist*, 55, pp. 387—396.
- Smith, G. W. — Walls, R. 1971: A redetermination of the unit-cell geometry of scolecite. *Mineral Mag. (London)*.

Postmagmatic zeolite mineralization in the Cerová vrchovina area (SE Slovakia)

RUDOLF ĎUĎA — ZDENĚK MRÁZEK — MARIÁN KOŠUTH

A variegated zeolite assemblage in association with calcite and apophyllite has been ascertained recently in the andesite quarry near Šiatorošská Bukovinka settlement in the Cerová vrchovina area. Well crystallized zeolites occur as fissure and vesicle filling in the country rock. Single mineral species have been identified using X-ray, DTA and TGA methods, chemical and spectral analytical data complemented by infrared spectroscopy. Scolecite, heulandite, stilbite, epistilbite, laumontite and chabasite have been identified. Scolecite is one of oldest zeolites in the assemblage creating radiated aggregates of up to 5 cm large crystals. Chemical analysis of scolecite (tab. 2) points to low-Na scolecite variety. Heulandite occurs in thick tabular crystals, clear transparent to slightly

blueish. The silica content of heulandite is low and the CaO content higher. Lattice parameters are in accordance with data by Boles (1972) for heulandite with higher CaO content and this experience is proved even by higher refractive indice. Stilbite belongs to the youngest zeolites in the locality creating sheaf-like crystalline aggregates. Stilbite is also characterized by higher CaO content. One of most common zeolites is epistilbite creating crystalline druses of transparent crystals with vitreous luster. Only four simple crystal forms of epistilbite have been observed (fig. 6). The chemical composition and lattice parameters are in accordance with data by Galli — Rinaldi (1974). The most common zeolite on the locality is laumontite creating rich fissure and vesicle

fillings. It is snowy-white and partly milky due to partial dehydration. Single crystals of laumontite have prismatic habits. The lower water content is proved by chemical analysis (tab. 2).

Less frequent and youngest zeolite in association is chabasite. Chemical analysis revealed that it is a highly calcareous variety revealed also by its dehydration curve.

The zeolite mineralization on the locality may be related to post-magmatic processes in the Cerová vrchovina area. The whole zeolite assemblage is characteristic by highly calcareous varieties whereas the content of mono- and bivalent exchangeable cations, mainly of sodium, is low.

Preložil I. Varga

ZO ŽIVOTA SPOLOČNOSTI

Eduard Plško: Spôľahlivosť analytických výsledkov získaných rozličnými analytickými metódami (Bratislava 23. 6. 1983)

Úvod referátu obsahoval prehľad parametrov hodnotiacich výkonnosť rozmanitých analytických metód, a to z hľadiska základných aj ekonomických parametrov. V centre pozornosti bola správnosť analytických výsledkov získaných najbežnejšími postupmi používanými v analytickej geochemii. Zároveň sa uvažovalo o možných vplyvoch pôsobiacich na chybu tohto parametra.

Na príklade spektrochemickej analýzy stopových prvkov v granitoidných horninách sa skúmal vplyv prípravy kalibračných štandardov, pracovníka a experimentálneho zariadenia na správnosť výsledku. Zistilo sa, že pri medzilaboratórnom porovnávaní výsledkov najväčšie odchýlky spôsobuje ľudský faktor, kým vplyvy vychádzajúce z rozdielov v príprave kalibračných štandardov sú menšieho významu a vplyv experimentálneho zariadenia sa prakticky neprejavuje. V súvislosti s možnosťou porovnávať výsledky získané na

rozličných pracoviskách sa poukázalo na závažný nedostatok mnohých geochemických prác, v ktorých nie je dostatočne opísaná, resp. citovaná analytická metodika, a preto nemožno hodnotiť spoľahlivosť prezentovaných výsledkov, a tým aj hodnovernosť záverov.

Ďalej sa porovnali výsledky analýz vybranej sady vzoriek vykonaných emisnou optickou mikroskopiou s budením v elektrickom oblúku a pomocou indukčne viazanej plazmy, atómovou absorpčnou spektroskopiou a s použitím fluorescencie röntgenových lúčov. Z priemerných hodnôt, ako aj z regresnej korelačnej analýzy vyplýva, že nemožno robiť všeobecné závery týkajúce sa systematickej chyby jednotlivých postupov, pretože tá sa môže od prvku k prvku meniť.

Záverom možno konštatovať, že zhoda výsledkov roztokových metód je lepšia ako pri postupoch využívajúcich priamo práškovú vzorku, ale tie zas môžu byť výhodnejšie z ekonomického hľadiska. Preto pri voľbe analytického postupu treba vychádzať z komplexného chápania príslušnej analytickej problematiky.