3–4/36/2004
ISSN 0369-2086

Mineralia Slovaca

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

16. - 18. 11. 2004

KAMENÁR

3. ROČNÍK MEDZINÁRODNEJ VÝSTAVY KAMEŇOPRIEMYSLU, GEOLÓGIE A POHREBNÍCTVA

THE 3rd INTERNATIONAL EXHIBITION OF STONE INDUSTRY, GEOLOGY AND FUNERA

sprievodný program/
accompanying programme:
Odborný seminár/
Specialised seminar
Súťaž o najkrajšiu expozíciu/
The competition - The best display

odborný garant/
guarantor:
Ministerstvo životného prostredia SR
Slovenská akadémia vied
Cech kamenárov Slovenska

NOMENKLATÚRA
- Nerudné stavebné suroviny
- Stroje a zariadenia pre ťažbu kameňa
- Stroje a zariadenia pre spracovanie kameňa
- Kamenárske výrobky
- Tesané dekoračné výrobky z kameňa
- Umelecko-priemyslové práce z kameňa
- Kovotepectvo
- Fotokeramika
- Pietne svietidlá a príslušenstvo
- Výroba rakiev a príslušenstva
- Kvetinové dekorácie, cintorínska zeleň
- Technika pre výkopy hrobu
- Motorové a špeciálne vozidlá
- Ochrana, konzervovanie, reštaurovanie
- Organizácie, spolky, odborná literatúra

NOMENCLATURE
- Non-ore materials and building raw materials
- Machines and equipment for stone mining
- Machines and equipment for stone processing
- Stone cutter's products
- Decorative cut stone products
- Metal chiselling
- Photoceramics
- Reverence lamps and accessories
- Production of coffins and accessories
- Floral decorations, graveyard greenery
- Grave-digging equipment
- Motor and special vehicles
- Protection, conservation, restoration
- Organisations, associations, specialized literature

VÝSTAVISKO TMM, a. s.
Pod Sokolicami 43 , 911 01 Trenčín, Slovenská republika
tel.: ++421-32-7432 384, 6515 184, e-mail: os51@tmm.sk, www.tmm.s

Obsah - Contents

Mineralia Slovaca 36 (2004) • 3–4

Kohút, M.
Ortoruly Západných Karpát – prehľad poznatkov
The orthogneisses of the Western Carpathians: An overview 141

Majdán, M., Putiš, M. & Ondrejka, M.
Orthogneisses of the Veľká Lúka Massif in the Malá Fatra Mts.
Ortoruly masívu Veľká lúka v Malej Fatre 157

Hanes, R. & Putiš, M.
Kataklazity a pseudotachylity zlomových zón v granitoidoch Vysokých Tatier
Cataclasites and pseudotachylites in granitoid rocks of the Vysoké Tatry Mts. 169

Putiš, M., Hrdlička, M. & Uher, P.
Litológia a granitoidný magmatizmus staršieho paleozoika Malých Karpát
Lithology and granitoid magmatism of Lower Paleozoic in the Malé Karpaty Mts. 183

Filová, I. & Putiš, M.
Litologicko-petrografické štúdium metamafitov severného veporika
Lithological-petrographical study of the North-Veporic metamafics 195

Ulrych, J. & Adamovič, J.
(Ultra)mafické plášťové xenolity v kenozoických alkalických vulkanitech Českého masívu (Česká republika)
(Ultra)mafic mantle xenoliths in Cenozoic alkaline volcanics of the Bohemian Massif (Czech Republic) 205

Kollárová, V.
Zelené jadrá v pyroxénoch bazaltov a bazaltických andezitov oblasti stredoslovenských neovulkanitov (Banská Štiavnica-Kalvária, Turček – Kremnické vrchy)
Green cores in pyroxenes of basalts and basaltic andesites from Central Slovakian Volcanic Field (Banská Štiavnica-Kalvária, Turček – Kremnické vrchy Mts.) 216

Konečný, P., Siman, P., Holický, I., Janák, M. & Kollárová, V.
Metodika datovania monazitu pomocou elektrónového mikroanalyzátora
Method of monazite dating by means of the electron microprobe 225

Broska, I., Vdovcová, K., Konečný, P., Siman, P. & Lipka, J.
Titanit v granitoidoch Západných Karpát – distribúcia a zloženie
Titanite in the granitoids of the Western Carpathians: Distribution and composition 237

OBÁLKA: *Obrázok na prednej strane obálky:* Zrast kryštálov baritu z Banskej Štiavnice-Šobova (skutočná veľkosť baritu 2 cm). Zbierka: D. Ozdín, Bratislava. Foto: D. Ozdín. *Obrázky na zadnej strane obálky:* Obr. 1. Tetradymit zo Župkova (skutočná veľkosť kryštálu 3 mm). Obr. 2. Cinabarit na kremeni z Pezinka (veľkosť výrezu 14 x 12 mm). Obr. 3. Detail radiálnych agregátov dawsonitu zo Záblatia.

COVER: *Picture on the cover front page:* Barite crystal intergrowth from the Banská Štiavnica-Šobov deposit (real size of barite 2 cm). Collection: D. Ozdín, Bratislava. Photo: D. Ozdín. *Pictures on the cover back page:* Fig. 1. Tetradymite from the Župkov (real size of tetradymite crystal 3 mm). Fig. 2. Cinnabar crystal on the quartz from the Pezinok deposit (real size 14 x 12 mm). Fig. 3. Detail of radial dawsonite from the Záblatie locality.

Moravanský, D. & Lipka, J.
Phyllosilicates and carbonates from hydrothermally altered metamorphic rocks in the Pezinok Sb-Au deposit, Western Carpathians, Slovakia
Fylosilikáty a karbonáty z hydrotermálne alterovaných metamorfovaných hornín na Sb-Au ložisku Pezinok 247

Lalinská, B., Kyselica, M. & Chovan, M.
Hydrotermálna mineralizácia ložiska Lom, Nízke Tatry
Hydrothermal mineralization in the Lom deposit, Nízke Tatry Mts. 265

Pršek, J. & Ozdín, D.
Nuffieldit $Pb_2Cu(Pb,Bi)Bi_2S_7$ z hydrotermálnych mineralizácií Nízkych Tatier
Nuffieldite $Pb_2Cu(Pb,Bi)Bi_2S_7$ from the hydrothermal mineralizations of the Nízke Tatry Mts. 273

Ozdín, D. & Pršek, J.
Sulfosoli homologického radu lillianitu z hydrotermálnych mineralizácií Nízkych Tatier
Sulphosalts of lillianite homologous series from the hydrothermal mineralizations of Nízke Tatry Mts. 279

Luptáková, J. & Pršek, J.
Sulfosoli z Pb-Zn mineralizácie na ložisku Jasenie-Soviansko (Nízke Tatry)
Sulphosalts from Pb-Zn mineralization at Jasenie-Soviansko deposit (Nízke Tatry Mts.) 286

Bakos, F., Mikuš, T., Biroň, A. & Vavrová, J.
Hydrotermálna Au mineralizácia v Harmanci (Starohorské vrchy)
Hydrothermal Au mineralization near Harmanec (Starohorské vrchy Mts., Western Carpathians) 291

Sejkora, J., Litochleb, J., Černý, P. & Ozdín, D.
Bi-Te minerálna asociácia zo Župkova (Vtáčnik, Slovenská republika)
Bi-Te mineral association from Župkov (Vtáčnik Mts., Slovak Republic) 303

Ferenc, Š.
Nové výskyty minerálov telúru v západnej časti Slovenského rudohoria
New occurrences of Te minerals in the western part of the Slovenské rudohorie Mts. 317

Fediuk, F., Langrová, A. & Melka, K.
Vznik a rozpad hydroxyapofylitu v komínové brekcii olivinického melilititu v Kytlicích u Nového Boru, severní Čechy
Origin and disintegration of hydroxyapophyllite in a pipe breccia of olivine melilitite at Kytlice near Nový Bor, Northern Bohemia 323

Uhlík, P. & Majzlan, J.
Podmienky vzniku zmiešanovrstvového illitu/smektitu na ložisku Dolná Ves na juhozápadnom okraji kremnického stratovulkánu
Conditions of mixed-layer illite-smectite formation at the deposit Dolná Ves on the southwest margin of Kremnica stratovolcano 331

Sejkora, J., Kúšik, D. & Gabašová, A.
Römerit $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$ na ložisku Bankov v Košicích
Römerite $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$ at the Bankov deposit, Košice (Slovak Republic) 339

Sejkora, J., Ďuďa, R., Čejka, J., Ederová, J., & Novotná, M.
Taranakit $(K,NH_4)Al_3(PO_4)_3(OH) \cdot 9H_2O$ vzniknutý rozkladem guána netopýrů v jeskyni Domica (Slovenská republika)
Taranakite $(K,NH_4)Al_3(PO_4)_3(OH) \cdot 9H_2O$ originated by decomposition of bat guano in the Domica cave (Slovak Republic) 343

Gregor, M., Uher, P. & Bezák, J.
Výskyt dawsonitu v liasových vápencoch v Záblatí pri Trenčíne
Dawsonit occurrence in Liassic limestones from Záblatie near Trenčín 349

Litochleb, J., Sejkora, J. & Ozdín, D.
Roquésit z polymetalického ložiska Příbram-Březové hory, Česká republika
Roquésite from the Příbram-Březové hory polymetallic deposit, Czech Republic 353

Baluchová, B., Fejdi, P. & Bobro, M.
Prašný spad v oblasti Nižnej Slanej z hľadiska environmentálnej mineralógie
Study of mineral dust in the region of Nižná Slaná (Central Slovakia): Environmental implications 357

Ozdín, D.
Skratky minerálov schválené IMA
Symbols of minerals approved by IMA 367

Ozdín, D.
Nové minerály schválené IMA a publikované v rokoch 2001–2002
New minerals approved by IMA and published in 2001–2002 371

Ozdín, D. & Uher, P.
Erráta publikácie Slovenské názvy minerálov
Error correction in the monograph Slovak names of minerals 378

PRÍSPEVKY DO TOPOGRAFICKEJ MINERALÓGIE SLOVENSKA
CONTRIBUTIONS TO TOPOGRAPHIC MINERALOGY OF SLOVAKIA

Ozdín, D. & Gregor, M.
Cinabarit z metabazitov ložiska Pezinok-Kolársky vrch
Cinnabar from the metabasite deposit Pezinok-Kolársky vrch 380

GEOvestník

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 141–155

Ortoruly Západných Karpát – prehľad poznatkov

MILAN KOHÚT

Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

(Doručené 9. 7. 2004, revidovaná verzia doručená 9. 8. 2004)

The orthogneisses of the Western Carpathians: An overview

The felsic granitic rocks sheared and dynamically metamorphosed to "banded" and "augen" orthogneisses form an important constituent of the Central Western Carpathians (CWC) crystalline basement. The precursors of these rocks were mostly biotite and muscovite-biotite monzogranites to granodiorites being the typical medium- to high-potassic magmatic rocks of the calk-alkaline series, with subaluminous to peraluminous character (ASI = 0.9–1.5). The low to moderate REEs show typical fractionated pattern with distinct negative Eu anomaly and their contents are apparently controlled by the presence of monazite and apatite. The increased initial Sr values indicate dominance of crustal source, whereas initial εNd values suggest for slight influence by lower crustal source. The apparent neodymium crustal residence ages indicate that magmatic precursor of these orthogneisses was generated from the Early to Middle Proterozoic crustal source $t_{(DM2st)}$ = 1263 ~ 1728 Ma. The whole rocks Pb/Pb isotopic characteristics similarly suggest for crustal source of the former magmatic rocks with slight influence by less radiogenic Pb, derived from enriched lithospheric mantle (EM II). The scarce oxygen isotope data indicate analogous dominance of the crustal source with $\delta^{18}O_{(WHOLE\ ROCK)}$ = 11.0 ~ 11.7 ‰. Geochronological data – U/Pb dating of zircons, and CHIME monazite dating suggest that the first indications of the felsic granitic magmatism in the CWC were since the Ordovician time (450–430 Ma), indeed most of othogneissic rocks display the Devonian age of magmatism (405–370 Ma). The ductile shear deformation and/or dynamic metamorphism of these former granitic rocks were probably synchronous with thrusting of the Hercynian crustal collisional nappes (360–350 Ma), respectively slightly preceded intrusions of the younger Lower Carboniferous S-type granites (350–340 Ma). The final consolidation of the orthogneissic rocks was fixed by concomitant cooling of biotites below 300 °C before 332 Ma alike in the S-type granites. The orthogneissic relicts in the Hercynian and the Alpine fabrics of the CWC show great similarity in the evolution to other European relict areas mainly in the Avalonia basement areas and their eastern branches into Intra-Alpine terranes as northern Gondwana promontory, respectively Hun composite terrane. These former felsic magmatic rocks represented typical products of the continental magmatic arc.

Key words: Western Carpathians, crystalline basement, orthogneisses, geochemistry, geodynamic evolution

Úvod – prehľad vývoja názorov na ortoruly Západných Karpát

Ortoruly sú dôležitým stavebným elementom nielen kryštalického fundamentu Západných Karpát (ďalej ZK) v autochtónnej pozícii v rámci hercýnsky nediferencovaného tatroveporika, ale budujú aj bázu fatrika (krížňanského príkrovu) v alochtónnej – príkrovovej pozícii. Vyskytujú sa vo väčšine jadrových pohorí (Považský Inovec, Tribeč, Malá a Veľká Fatra, Západné a Nízke Tatry, Branisko), v Starohorských vrchoch, na mnohých lokalitách veporskej časti Slovenského rudohoria, ale aj v kryštalických ostrovoch stredoslovenských neovulkanitov (Vyhne). Keďže prehľad vývoja názorov je dostatočne spracovaný a publikovaný (Hovorka, 1986; Hovorka et al., 1987; Petrík et al., 1998), spomenieme len to, že to bol Zoubek (1930, 1932), kto v západokarpatskej literatúre zaviedol označenie ortoruly na „metamorfované postkinematické plutonity granitovej série resp. synkinematické intrúzie", čo viac-menej zodpovedá dnešnému označeniu „deformačne postihnuté – kyslé magmatické horniny" ľubietovskej a nízkotatranskej oblasti, a to bez ohľadu na to, či duktilná deformačná stavba horniny vznikla počas umiestnenia magmatickej horniny v rámci jednej tektonomagmatickej udalosti alebo – po jej solidifikácii v druhom tektonometamorfnom procese. Termín „ortoruly" sa použil už v publikovanej mape Koutka (1931) zo západnej časti Nízkych Tatier. Zoubek (1936, 1951) neskôr identické horniny podľa textúrnych znakov označil ako „syntektonické migmatity" a pri ich genéze uvažoval o „metasomatickej granitizácii", ale aj o parciálnej anatexii. Od 50. rokov 20. stor. sa tieto horniny často označovali aj ako „žuloruly" (napr. Andrusov et al., 1951; Zoubek, 1951; Andrusov, 1958; ako aj Klinec, 1966, 1976). Kamenický (1962) predpokladal, že okaté ortoruly v ľubietovskom pásme vznikli „granitizáciou *in situ*" a neskôr Kamenický (in Maheľ et al., 1967) a Kamenický (1977) ich označil ako „synkinematické migmatity". Kamenický (1982) a Kamenický a Kamenický (1983) sa vrátili k pôvodnému pomenovaniu ľubietovských a nízkotatranských ortorúl,

ale za ich zdroj pokladali ryolity, dacity a ich tufy. Zaujímavý – neplutonický – vulkanickosedimentárny – pôvod muránskych ortorúl zdôraznil Hovorka (1986), ako aj Hovorka et al. (1987), pričom autor(i) vychádzali z textúrnych, minerálno-petrologických a geochemických kritérií a na tomto základe predpokladali polyštadiálny vznik tohto horninového komplexu z heterogénneho zdrojového materiálu s dominanciou kyslých vulkanitov. Títo autori (l. c.) však jednoznačne navrhovali volať tieto horniny muránskymi ortorulami. Ich odlišnosť od ostatných devónskych ortorúl ZK presvedčivo dokumentujú výsledky posledných prác (Gaab et al., 2003). V geochemickom atlase hornín Nízkych Tatier (Gbelský et al., 1985) sa ortorulové horniny označujú migmatitovou terminológiou ako „oftalmity" – okaté ortoruly a „stromatity" – páskované ortoruly. Obdobné označenie použil aj Spišiak a Pitoňák (1990) v štúdii o kryštaliniku Nízkych Tatier. Podľa petrografických kritérií Adamia et al. (1992) jasne redefinovali migmatity ako dynamometamorfované granitoidy – ortoruly južnej časti Nízkych Tatier. Ortoruly boli neskôr opísané aj vo Veľkej Fatre (Kohút, 1992) a v Západných Tatrách (Janák, 1994). Detailnú mineralogicko-petrologickú charakteristiku nízkotatranských ortorúl podal Petrík et al. (1998).

Hoci z predchádzajúceho prehľadu vyplýva, že sa ortorulami zaoberalo viac geológov, väčšinou išlo o geologicko-tektonické a mapové hľadisko, ale detailných prác obsahujúcich geochemickú charakteristiku týchto hornín je málo (Hovorka et al., 1987; Méres a Hovorka, 1992; Poller et al., 2000, 2001). Všeobecná mineralogicko-petrologická a geochemická charakteristika ortorúl je v práci Petríka a Kohúta (1997, 2001) a Kováčika (2002).

Tento príspevok je pokusom o sumarizáciu publikovaných a archivovaných údajov o ortorulách z rozličných oblastí tatrika a veporika, ako aj pokusom vyjadriť sa k ich chemizmu a geodynamickému vývoju.

Chemizmus ortorúl

Primárne dáta o chemickom zložení ortorulových hornín tatrika resp. fatrika ZK sme získali z nasledujúcich zdrojov:

Nízke Tatry. Dáta sú z archívnej správy alebo zo zakódovaných máp a atlasu (Gbelský et al., 1985; Gubač, 1994). Z približne 500 analýz z nízkotatranského kryštalinika sa vybralo 42 kompletných analýz *„oftalmitov"* a *„stromatitov"*, ako sa tieto ortorulové horniny označovali v použitých prácach. Z celkového množstva bolo 23 okatých a 19 páskovaných ortorúl.

Staré Hory. Nepublikované nové údaje sú z odberu vykonaného pri mapovaní tejto oblasti, najmä z mapového listu Staré Hory (Havrila et al., 2001) a Lučatín (Kohút et al., 2001). Spolu sa analyzovalo 8 vzoriek, z toho 5 okatých a 3 páskované ortoruly.

Západné Tatry. Predbežne boli dostupné len publikované údaje – 5 vzoriek z prác Pollerovej et al. (2000, 2001).

Veľká Fatra. Prebrali sme naše originálne údaje – 8 vzoriek získaných pri mapovaní Veľkej Fatry, ktoré sme sumárne prezentovali (Kohút, 1996).

Tab. 1
Štatistické parametre študovaných ortorúl ZK
Statistic parameters of chemical compositions of the studied orthogneisses from the CWC, n = 66

OZN	Priem. ZK	Medián	Geom. pr	St. odch.	Min	Max
SiO_2	70.54	69.94	70.50	2,34	66.99	77.68
TiO_2	0,50	0,56	0.46	0,18	0.15	0,77
Al_2O_3	14,20	14,36	14,19	0,64	12,48	15,78
Fe_2O_3	0.96	0.95	0,85	0,43	0.12	2.29
FeO	2,41	2,63	2.27	0,71	0,72	3.52
MnO	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02	0,13
MgO	1,22	1,35	1,06	0,53	0,13	2,12
CaO	1.40	1,41	1.26	0,56	0.2	2,83
Na_2O	3,09	2.84	3.01	0,80	2,2	5.43
K_2O	3,97	3,96	3.91	0,68	2,15	5,39
P_2O_5	0,18	0.16	0,15	0.11	0.01	0,77
H_2O^-	0,17	0,17	0,15	0,07	0,02	0,38
LOI	1.23	1.26	1,18	0,36	0.53	1,95
Suma	99.78	99,73	99.78	0,22	99,52	100,98
F	199	200	163	115	1	600
B	8	7	7	5	2	21
Ba	590	588	567	149	187	972
Zr	156	167	150	37	46	221
Rb	149	148	145	30	92	220
Sr	151	160	135	59	21	270
Be	2,3	2,3	2.3	0,5	1.1	3.5
Co	7,3	7,0	6,5	4,4	1.5	37.0
Cr	33	36	30	13	11	60
Ni	15	14	12	9	2	47
Pb	21	18	18	11	4	60
V	52	57	45	19	6	80
Zn	67	62	57	37	14	200
Y	24	24	22	8	6	45
Nb	10	10	10	3	1	20
Ta	0,9	0,8	0,8	0,2	0,4	1,8
Hf	5,0	5,2	4.8	1,3	1.8	8,4
Th	10,8	10,9	10,1	3,9	4,0	21,0
U	2,9	2,9	2,8	0,8	1,3	5,5
La	32,08	33,10	31,55	5.61	15,30	47,30
Ce	61.66	62,30	60,79	10.04	30.50	84,50
Pr	8,11	8.11	8,11	–	8.11	8.11
Nd	28.82	29,50	28,37	4,95	15,00	40.00
Sm	5,98	6,13	5,91	0,87	2,80	7,10
Eu	0,89	0,95	0,86	0,19	0,27	1,16
Gd	7,33	7,50	7,25	1,06	3,90	10,60
Tb	1,18	1,22	1,16	0,17	0,65	1,65
Dy	5,89	5,89	5,89	–	5,89	5,89
Ho	1,28	1,28	1,28	–	1,28	1,28
Er	3,40	3,40	3,40	–	3,40	3,40
Tm	0,61	0,62	0,60	0,08	0,35	0,80
Yb	3,43	3,30	3,37	0,74	2,00	7,80
Lu	0,52	0,50	0,51	0,11	0,30	1,10

n = 66 (bez vzoriek zo Západných Tatier)

Tribeč. Na korelačné štúdium sa využili publikované údaje – 8 vzoriek z *„albiticko-mikroklínových ortorúl"* (Méres a Hovorka, 1992).

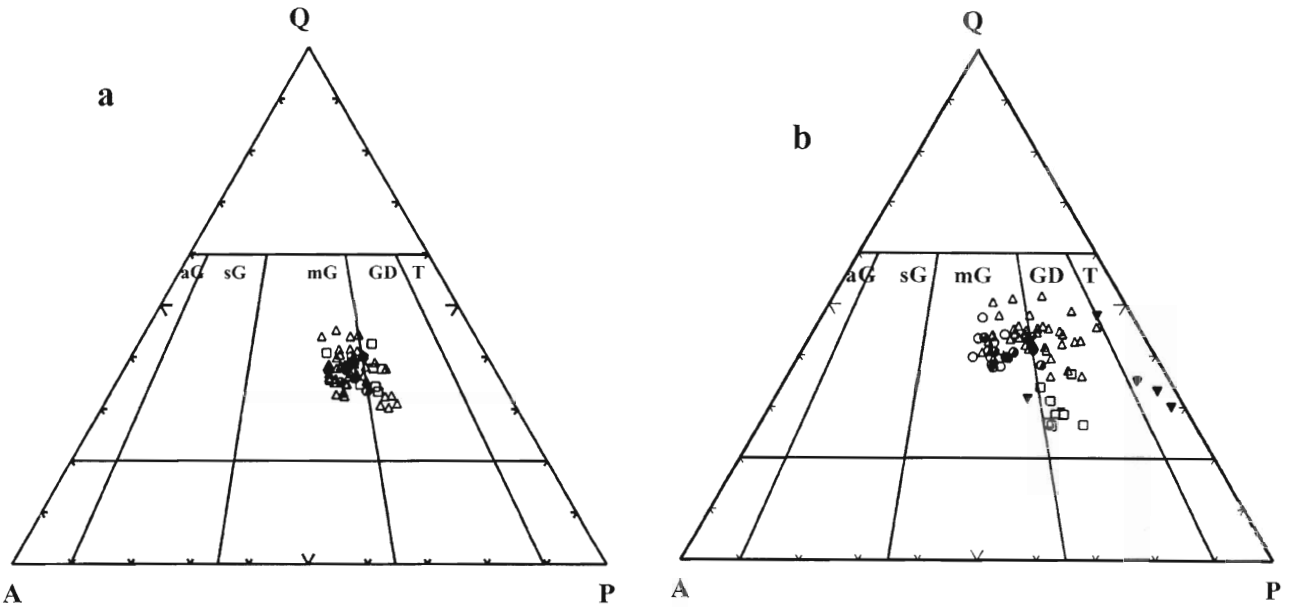
Sumárne štatistické údaje o chemickom zložení západokarpatských ortorúl sú v tab. 1 a 2. Z Nízkych Tatier sa prednostne vyberali vzorky s dostupnou petrografickou charakteristikou, najmä s modálnou analýzou, ktorú vykonal autor tejto práce z farbených leštených nábrusov aj výbrusov. Porovnanie modálneho zloženia vzoriek

Tab. 2
Priemerné zloženie ortorúl ZK v porovnaní s priemerným zložením v jednotlivých pohoriach
Average chemical compositions of the CWC orthogneisses in comparison with average compositions in various mountains

	Priem. ZK n=66	Pr-NT n=42	Pr-NT n=19	Pr-NT n=23	Pr-SH n=8	Pr-ZT n=5	Pr-VF n=8	Pr-Tr n=8	OG-Vyhne
Typ hor			Pásk. OG	Očk. OG					
SiO_2	70,54	69,37	69,15	69,56	70,46	70,70	72,13	75,12	69,32
TiO_2	0,50	0,61	0,63	0,59	0,48	0,37	0,23	0,25	0,50
Al_2O_3	14,20	14,37	14,44	14,30	14,37	15,61	14,44	12,94	14,65
Fe_2O_3	0,96	1,10	1,10	1,10	0,81	–	0,36	–	0,21
FeO	2,41	2,74	2,86	2,63	2,63	2,57	1,07	1,81	3,60
MnO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,06	0,05
MgO	1,22	1,54	1,50	1,58	1,06	1,11	0,41	0,48	0,98
CaO	1,40	1,64	1,81	1,50	1,21	1,63	1,21	0,55	1,10
Na_2O	3,09	2,78	3,00	2,59	2,85	4,77	4,97	3,08	3,82
K_2O	3,97	3,75	3,42	4,03	4,62	2,35	3,66	4,79	4,56
P_2O_5	0,18	0,16	0,15	0,17	0,16	0,12	0,38	0,06	0,13
LOI	1,23	1,44	1,45	1,42	0,76	1,01	0,93	0,93	0,92
H_2O^-	0,17	0,17	0,16	0,17	0,27	–	0,08	–	0,12
Suma	99,78	99,71	99,72	99,70	99,72	100,28	99,90	100,07	99,96
F	199,29	166,31	172,11	161,52	397,14	–	–	–	
B	8,24	7,46	8,18	6,86	7,34	–	13,15	–	
Ba	589,68	613,93	618,68	610,00	648,61	360,40	623,63	369,50	
Zr	155,51	171,29	170,05	172,30	172,23	80,20	82,13	129,38	
Rb	148,51	145,71	138,42	151,74	167,34	78,20	112,88	180,00	
Sr	151,14	177,21	182,42	172,91	109,25	281,00	154,25	53,00	
Be	2,32	2,47	2,39	2,53	1,73	–	2,04	–	
Co	7,32	7,70	7,83	7,58	5,50	37,33	3,10	11,35	
Cr	33,35	37,50	36,26	38,52	43,69	36,33	13,75	20,80	
Ni	14,95	15,10	16,21	14,17	28,09	11,60	3,38	12,63	
Pb	21,02	19,64	17,37	21,52	17,48	–	31,75	–	
V	51,72	59,69	59,37	59,96	51,23	82,00	10,38	–	
Zn	66,80	76,86	70,11	82,43	86,13	52,80	37,00	24,50	
Y	23,96	22,67	22,58	22,74	33,98	7,60	10,25	34,48	
Nb	10,36	11,31	11,34	11,30	9,08	8,40	6,63	–	
Ta	0,87	0,91	0,92	0,90	0,76	–	0,91	0,72	
Hf	5,04	5,54	5,57	5,51	4,94	–	2,74	4,84	
Th	10,79	10,59	11,14	10,13	9,50	–	5,32	18,61	
U	2,90	2,99	3,05	2,94	2,57	–	2,30	3,38	
La	32,08	34,20	34,26	34,15	29,69	18,25	24,06	28,38	
Ce	61,66	63,68	63,99	63,42	54,59	35,81	46,12	67,88	
Pr	8,11	–	–	–	8,11	4,40	–	–	
Nd	28,82	29,98	29,72	30,20	25,98	16,51	21,16	30,38	
Sm	5,98	6,26	6,38	6,15	5,66	3,23	4,25	5,95	
Eu	0,89	0,98	0,99	0,97	0,88	0,94	0,74	0,54	
Gd	7,33	7,55	7,50	7,59	6,97	2,52	5,24	7,86	
Tb	1,18	–	–	–	1,15	0,33	0,93	1,14	
Dy	5,89	–	–	–	5,89	1,72	–	–	
Ho	1,28	–	–	–	1,28	0,28	–	–	
Er	3,40	–	–	–	3,40	0,69	–	–	
Tm	0,61	0,63	0,65	0,62	0,56	0,10	0,47	–	
Yb	3,43	3,38	3,40	3,36	3,27	0,55	2,84	4,24	
Lu	0,52	0,52	0,52	0,52	0,47	0,09	0,43	0,62	

Explanation: Priem. ZK – average CWC, NT – the Nízke Tatry Mts., SH – the Staré hory Mts., ZT – the Západné Tatry Mts., VF – the Veľká Fatra Mts., Tr – the Tribeč Mts.

z Nízkych Tatier, Starých Hôr a z Veľkej Fatry s mezonormatívnym zložením všetkých študovaných vzoriek v klasifikačnom diagrame QAP (podľa Streckeisena, 1976) je na obr. 1a a 1b. Z diagramov je zrejmá zhoda medzi minerálnym a mezonormatívnym zložením študovaných vzoriek z Nízkych Tatier, Starých hôr a z Veľkej Fatry. Zloženie väčšiny skúmaných ortorúl varíruje na rozhraní monzogranitov a granodioritov, pričom zloženie časti vzoriek zo Západných Tatier sa premieta do poľa tonalitov. Aj keď modálne analýzy boli iba z Veľkej Fatry, Nízkych Tatier a zo Starých hôr, ich priemerné zloženie sa zhoduje s priemerným zložením všetkých študovaných ortorúl ZK v diagrame QAP s nasledujúcimi ťažiskovými parametrami:



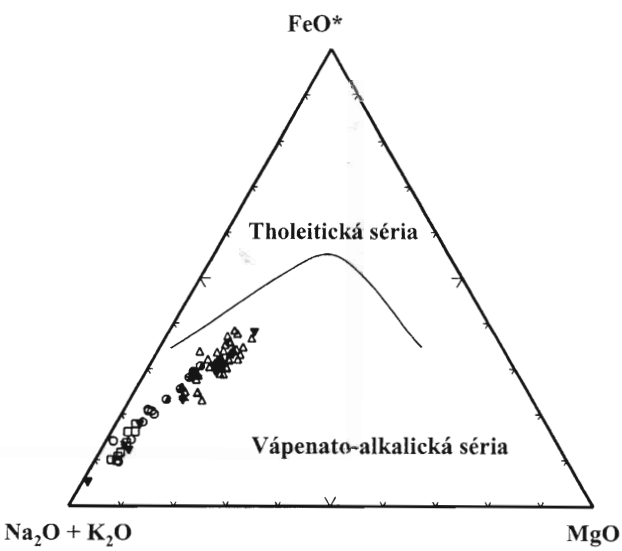
Obr. 1a. Modálne zloženie študovaných ortorúl; **obr. 1b.** Mezonormatívne zloženie študovaných ortorúl na základe ich chemického zloženia. Symbolika: prázdny trojuholník – Nízke Tatry, kruh – Staré Hory, štvorec – Veľká Fatra, plný obrátený trojuholník – Západné Tatry, plný polkruh Tribeč. Modálne analýzy Kohút (1996, 2001) a Kohút in Gbelský et al. (1985).

Fig. 1a. Modal compositions of studied samples: **Fig. 1b.** Mesonormative compositions of the studied orthogneisses. Symbols: triangle – the Nízke Tatry Mts., circle – the Staré Hory Mts., box – the Veľká Fatra Mts., triangle filled down – the Západné Tatry Mts., circle half filled – the Tribeč Mts. The modal analyses were taken from Kohút (1996, 2001) and Kohút in Gbelský et al. (1985).

modálne zloženie: Q 37,6, P 38,1, A 24,3 (v objemových %)

chemické zloženie: Q 39,0, P 40,8, A 20,2 (v objemových %)

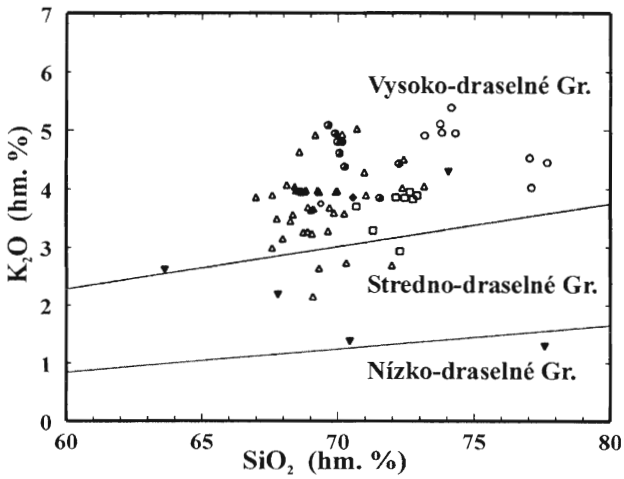
Priemetný bod priemerného chemického zloženia leží na rozhraní granodioritov a monzogranitov pri relatívne vyrovnanej hodnote P a Q (okolo 40 obj. %) a pri polovičnom objeme (20 %) normatívneho A, ale minerálne zloženie vykazuje mierne zvýšenú objemovú hodnotu A (K živca) 24 obj. %, čo kompenzuje zníženie objemu P (plagioklasu) a Q (kremeňa) na približne 38 obj. %, čím sa priemetný bod dostal do poľa monzogranitu, čo reálnejšie vyjadruje povahu týchto hornín. Mierne rozdiely v chemizme študovaných vzoriek medzi pohoriami sú dobre pozorovateľné aj v QAP diagrame (obr. 1b). Zloženie nízkotatranských ortorúl sa premieta do širokého poľa granodioritov a monzogranitov s vyšším zastúpením normatívneho kremeňa, kým obdobné okaté a páskované ortoruly Starých hôr formujú užší diapazón monzogranitov až kyslejších granodioritov s nižším obsahom normatívneho kremeňa. Páskované veľkofatranské ortoruly tvoria samostatné pole v doméne granodioritov s vyšším podielom normatívneho plagioklasu, kým ortoruly Tribeča formujú dobre definovanú sféru v rámci monzogranitov s vyšším podielom normatívneho kremeňa, ako má priemerné zloženie ortorúl, ako aj s mierne vyššími hodnotami normatívneho ortoklasu. Musíme hneď na začiatku konštatovať, že dostupné údaje o chemickom zložení ortorúl Západných Tatier nie sú dostatočne reprezentatívne a kompatibilné s ostatnými dátami o ortorulách ZK.



Obr. 2. AFM diagram dokumentujúci príslušnosť ortorúl ZK do vápenato-alkalickej série magmatických hornín (podľa Irvinéhо a Baragara, 1971). Symbolika ako na obr. 1

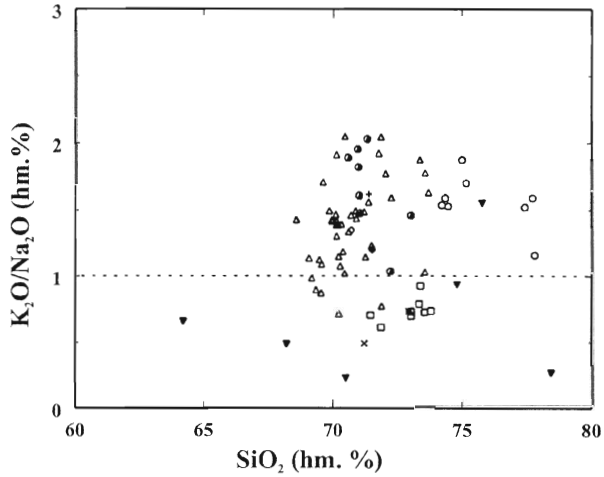
Fig. 2. AFM diagram (Irviné and Baragar, 1971) showing that all orthogneisses from the CWC were former calk-alkaline magmatic rocks. Symbols as in Fig. 1

Celkovo platí, že študované ortoruly ZK – podobne ako staršie predkarbónske granitoidné horniny typu S – predstavujú typické magmatity vápenato-alkalickej série (obr. 2). Zmeny v chemickom zložení sa aj v tomto diagrame dobre odrážajú, pretože tieto horniny tvoria súvislý „diferencovaný" pás od najkyslejších (subalkalických) typov – Veľká Fatra a Tribeč – cez strednobázické hor-



Obr. 3. Diagram K_2O verzus SiO_2 (Peccerillo a Taylor, 1976) dokumentujúci vysokodraselný charakter študovaných vzoriek. Symbolika ako na obr. 1.

Fig. 3. Diagram K_2O vs. SiO_2 (Peccerillo and Taylor, 1976) illustrates the high-potassium character of the studied orthogneisses. Symbols as in Fig. 1

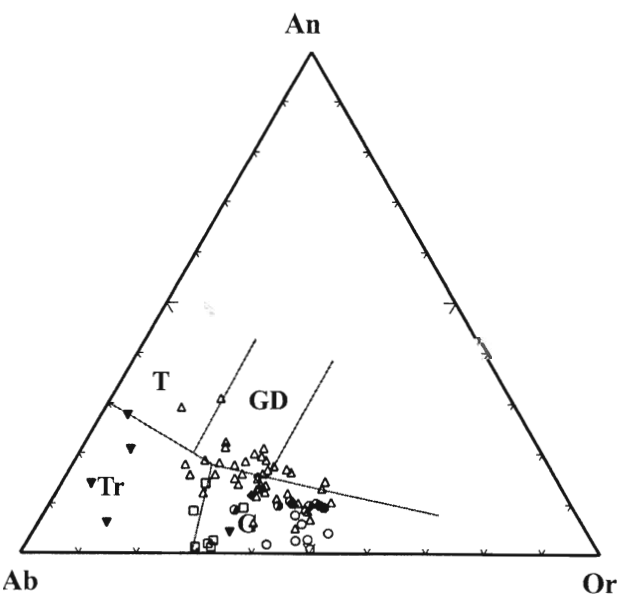


Obr. 4. Diagram K_2O/Na_2O verzus SiO_2 dokumentujúci dominanciu draselných typov medzi študovanými ortorulami ZK, ako aj ich celkovo vysokodraselný charakter. Symbolika ako na obr. 1

Fig. 4. Diagram K_2O/Na_2O vs. SiO_2 documenting dominance of potassium rich orthogneisses within the CWC. Symbols as in Fig. 1

niny – Staré Hory – po najbázickejšie ortoruly Nízkych Tatier.

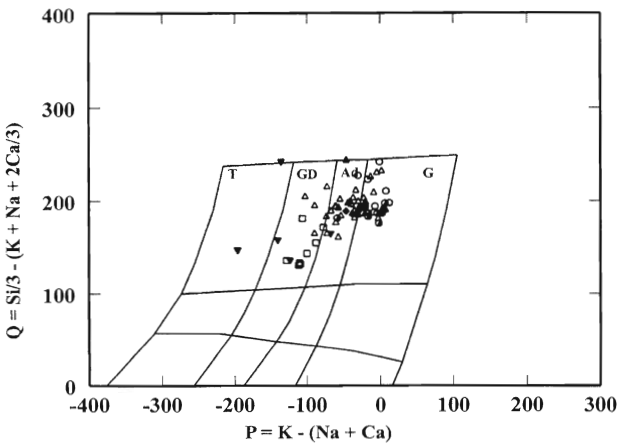
Celkové zmeny v chemizme okrem SiO_2 veľmi dobre odráža aj obsah K v hornine. Podľa obsahu K_2O možno študované ortoruly ZK zaradiť medzi vysokodraselné granitoidné horniny (pozri obr. 3). Z diagramu vidno, že SiO_2 v študovaných ortorulách varíruje od 67 do 77 hmot. % a K_2O od 2,5 do 5,5 hmot. %, pričom distribúcia obidvoch oxidov je viac-menej vyrovnaná v Nízkych Tatrách, Starých Horách a vo Veľkej Fatre, hoci Tribeč sa podľa vyšších hodnôt hlavne Si z celkove vyrovnanej distribúcie vyčleňuje. Vysokodraselný charakter takmer všetkých študovaných vzoriek ortorúl je evidentný a má reálny základ v ich minerálnom zložení (vyšší obsah sľudnatých minerálov a K živca). Typickým znakom týchto ortorúl je prevaha K_2O nad Na_2O, čo sa – s výnimkou vzoriek z Veľkej Fatry a Západných Tatier – prejavuje takmer vo všetkých študovaných vzorkách z Nízkych Tatier, Starých Hôr a Tribeča (pozri obr. 4). Pomer K_2O/Na_2O je vo väčšine vzoriek > 1 (s celkovým priemerom 1,48) a bežne varíruje od 1,04 po 2,03 v Starých horách, od 1,16 po 1,88 v Tribeči a od 1,01 po 2,05 v Nízkych Tatrách (s výnimkou štyroch vzoriek vykazujúcich prevahu Na, kde je tento pomer 0,7 až 0,91). Čiastočným prekvapením je tento pomer vo Veľkej Fatre (0,61 až 0,93), hoci tam sa pozorovali len páskované ortoruly. Prevaha K_2O nad Na_2O je typickým znakom bežných porfyrických granitoidov, napr. prašivských typov v Nízkych Tatrách, ako aj ich analógov – magurských alebo žiarskych granitov.



Obr. 5. Klasifikačný diagram na základe normatívnych hodnôt (podľa Bakera, 1979) dokumentujúci graniticko-granodioritický charakter ZK ortorúl. Symbolika ako na obr. 1.

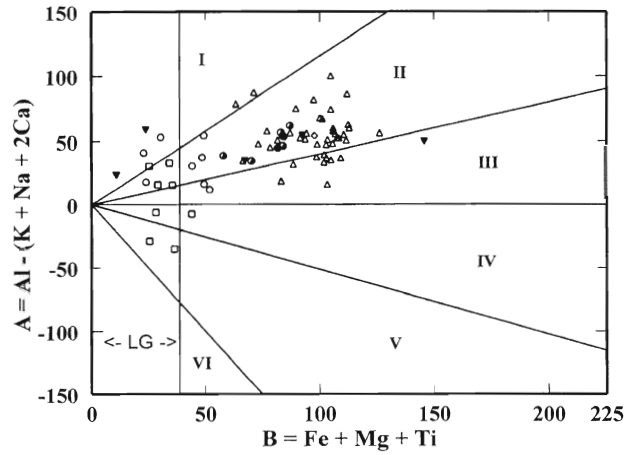
Fig. 5. An-Ab-Or mesonormative diagram (Barker, 1979) indicating granitic–granodioritic character of the CWC orthogneisses. Symbols as in Fig. 1

Relatívne homogénnu distribúciu majú vzorky západokarpatských ortorúl v An-Ab-Or normatívnom diagrame (podľa Barkera, 1979) s použitím mezonormy (pozri obr. 5). Okrem nekompatibilných vzoriek zo Západných Tatier väčšina študovaných vzoriek spadá do poľa granitov s čiastočnou afinitou vzoriek z Veľkej Fatry k trondhjemitickým horninám, a to na základe zníženého obsahu normatívneho ortoklasu v prospech normatívneho albitu. Opačnú distribúciu prejavujú vzorky z Tribeča, čím sa v rámci poľa granitov posúvajú do „alkalickejšej" domény. Naproti tomu nízkotatranské vzorky majú zvýšený obsah normatívneho anortitu, a tak sa ich bázickejšie členy dostali do poľa granodioritu. Obdobné klasifikačné hodnotenie ortorúl ZK možno vidieť aj v multikatiónovom diagrame (podľa Debona a Le Forta, 1983), v ktorom väčšina vzoriek spadá do poľa granitov a adamelitov (prechodná



Obr. 6. Klasifikačný diagram Q verzus P (podľa Debona a Le Forta, 1983) dokumentujúci výraznú kôrovú afinitu s Q > 100. Symbolika ako na obr. 1.

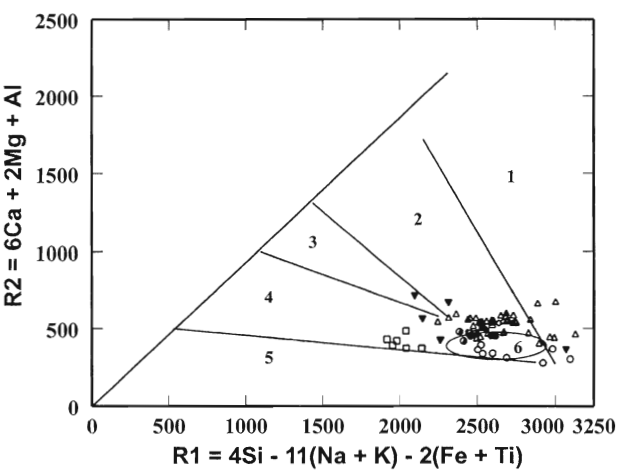
Fig. 6. Diagram Q vs. P (Debon and Le Fort, 1983) displaying strong crustal affinity (Q > 100) of studied orthogneisses. Symbols as in Fig. 1.



Obr. 7. Diagram A verzus B (podľa Debona a Le Forta, 1983) dokumentujúci felzický, kôrový charakter skúmaných ortorúl ZK. Symbolika ako na obr. 1.

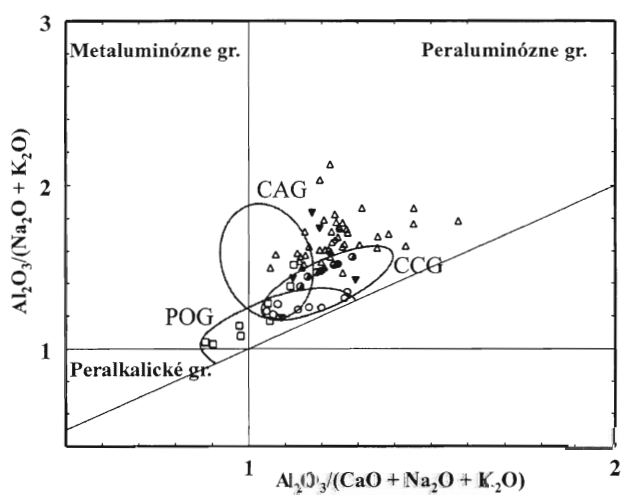
Fig. 7. Diagram A vs. B (Debon and Le Fort, 1983) documenting felsic – crustal character of the CWC orthogneisses. Symbols as in Fig. 1.

hornina medzi granitom a granodioritom s vyrovnaným podielom oligoklasu a ortoklasu, v IUGS nomenklatúre sa označenie nepoužíva; obr. 6), pričom len časť nízkotatranských a veľkofatranských hornín spadá do poľa granodioritu, ale vyššie hodnoty Q > 100 jednoznačne indikujú kôrový pôvod hornín. To je zrejmé aj z druhého multikatiónového A vs. B diagramu Debona a Le Forta (1983; obr. 7), v ktorom väčšina skúmaných ortorúl ZK spadá do poľa II – muskoviticko-biotitických hornín – a len malá časť do poľa III – dominantne biotitických, prípadne do poľa I – biotiticko-muskovitických magmatických hornín. V tomto diagrame parameter A predstavuje index peralumozity a takmer všetky vzorky spadajú do peraluminóznej domény s kladnými hodnotami, kým parameter B predstavuje obdobu mafického indexu a, ako vidieť, všetky vzorky patria medzi felzické magmatity (B < 150), no časť vzoriek z Veľkej Fatry a Tribeča spadá do oblasti leukokratných granitoidov. Z hodnotenia geochemických diagramov (obr. 6 a 7; Debon a Le Fort, 1983) vyplýva, že študované ortoruly ZK sú aluminóznou asociáciou kyslých magmatických hornín a ich zdrojom boli drobové alebo drobovo-arkózové recyklované kôrové horniny. Podobný charakter ortorúl ZK indikuje aj pozícia vzoriek



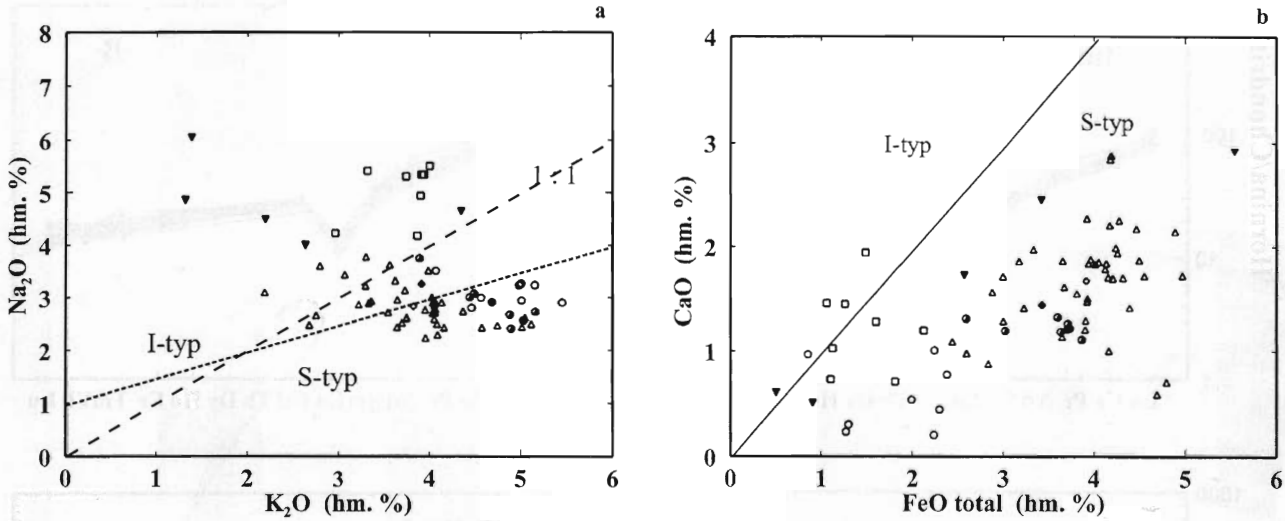
Obr. 8. Diagram R1R2 (podľa De la Rochea et al., 1980) s geotektonickými poľami (podľa Batchelora a Bowdena, 1985). Symbolika ako na obr. 1. Označenie polí: 1 – granity frakcionované z plášťa, 2 – granity z predkolízneho štádia, 3 – granity z postkolízneho štádia, 4 – neskoroorogénne granity, 5 – anorogénne granity, 6 – synkolízne ganity.

Fig. 8. R1R2 diagram (De la Roche et al., 1980) with geotectonic discrimination fields of granites according Batchelor and Bowden (1985); fields: 1 – mantle fractionates, 2 – pre-plate collision, 3 – post-collisional uplift, 4 – late orogenic, 5 – anorogenic, 6 – syn-collisional. Symbols as in Fig. 1.



Obr. 9. Diskriminačný diagram (podľa Maniara a Piccoliho, 1989) slúžiaci na odhad geotektonického charakteru študovaných ortorúl ZK. Symbolika ako na obr. 1.

Fig. 9. Discrimination diagram A/NK vs. A/CNK (Maniar and Piccoli, 1989). CAG – continental arc granites, CCG – continental collisional granites, POG – Post-collisional granites. Symbols as in Fig. 1.



Obr. 10a. Diskriminačný diagram Na_2O verzus K_2O a **(obr. 10b)** CaO verzus FeO celk. poukazujúci na charakter typu S pôvodných granitoidných hornín. Symbolika ako na obr. 1.

Fig. 10a. Diagram Na_2O vs. K_2O and **(Fig. 10b)** diagram CaO vs. FeO total (Chappell and White, 1974) showing S-type character of the CWC orthogneisses granitic precursors. Symbols as in Fig. 1.

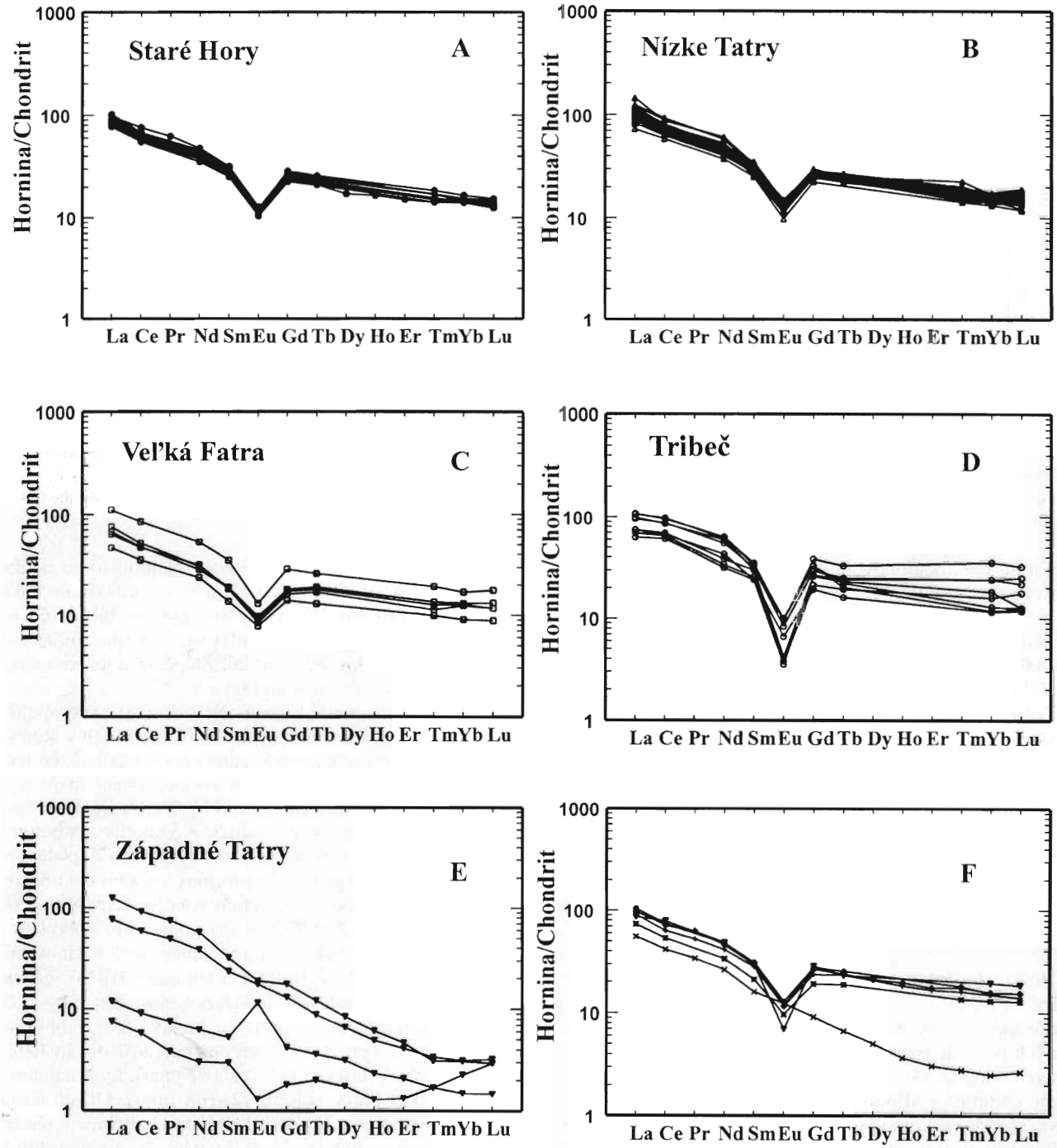
hornín v milikatiónovom diagrame R1 a R2 (podľa De la Rocha et al., 1980) s geotektonickými poľami (podľa Batchelora a Bowdena, 1985; obr. 8), v ktorom väčšina študovaných vzoriek ortorúl spadá do poľa 2, a tak odzrkadľuje pôvod magmatického prekurzora v predkolíznom období tavením kôrového zdroja. Naproti tomu ortoruly Tribeča sú analogické so synkolíznymi granitmi (pole 6) a ortoruly Veľkej Fatry zase s neskoroorogénnymi granitmi (pole 4), čo celkovo odzrkadľuje regionálne zmeny v chemizme študovaných ortorúl.

Peraluminózna povaha väčšiny ortorúl ZK jasne dokumentuje Shandov index A/CNK s hodnotou 1,05 až 1,55 s výnimkou ortorúl z Veľkej Fatry, ktoré majú subaluminózny charakter s A/CNK 0,86 až 1,13 (pozri obr. 9). Tento index sa využil aj na stanovenie geotektonického charakteru granitoidných hornín podľa ich chemického zloženia a petrografickej povahy (Maniar a Piccoli, 1989). Hodnotenie „starších" deformovaných granitoidov iba na základe tohto diagramu je problematické, lebo študované horniny nespadajú do vyčlenených diskriminačných polí, ale tvoria prechod medzi granitmi kontinentálnych magmatických oblúkov a kontinentálnymi kolíznymi granitmi s afinitou časti tribečských a veľkofatranských ortorúl k neskoroorogénnym granitom. Na základe komplexného hodnotenia ich však možno začleniť medzi typické predkolízne kôrové kontinentálne granity, ktoré čiastočne zdedili geochemický charakter zo svojho zdroja – z drôb a drobových arkóz derivovaných zo starších magmatických produktov vzniknutých na aktívnom vulkanickom oblúku pri subdukcii oceánskej kôry pod kontinentálnu. Tento predpoklad dobre potvrdzuje aplikácia diagramov z dnes už klasickej práce Chappella a Whita (1974) zaoberajúcej sa typológiou granitov (pozri obr. 10a a 10b). Podľa pomeru Na a K by sa časť nízkotatranských a veľkofatranských ortorúl mohla zaradiť medzi granitické horniny typu I, aj keď je vysokodraselný charakter skúmaných ortorúl nesporný (pozri obr. 3 a 4). Naproti tomu podľa pomeru Ca k Fe vidno, že vyššiu celkovú hodnotu FeO nesaturuje prítomnosť amfibolov, ale iba biotit, čo je v súlade s petrografiou a celkovým peraluminóznym charakterom študovaných ortorúl ZK, čím sa jednoznačne potvrdil ich kôrový charakter typu S.

Pri štúdiu chemizmu ortorúl ZK bola dosť prekvapujúca distribúcia prvkov vzácnych zemín. Ich obsah v študovaných ortorulách je neočakávane veľmi podobný, čo názorne dokumentujú chondriticky normalizované diagramy distribúcie REE na obr. 11a až e. Najlepšie to vidno na diagrame priemerných hodnôt z jednotlivých pohorí (tab. 2 a obr. 11e), na ktorom – s výnimkou Západných Tatier – pohoria vykazujú uniformný záznam distribúcie REE s celkove úzkym rozsahom koncentrácie. Nízke až stredné hodnoty ΣREE (72 až 187 ppm) majú slabo frakcionovaný charakter s mierne zníženými hodnotami LREE, ako aj so zvýšenými hodnotami HREE, čo sa prejavuje nižším indexom frakcionovanosti La_N/Yb_N (3,0 až 8,5). Regionálne rozdiely sa prejavujú aj v obsahu prvkov vzácnych zemín, pričom najväčší obsah REE majú vzorky z Tribeča (111 až 187 ppm), kým najmenšie z Veľkej Fatry (ΣREE 72–168 ppm). Obsah REE v Starých Horách a Nízkych Tatrách sa pohybuje v rámci priemerných hodnôt všetkých skúmaných vzoriek ortorúl (144,7 ± 22,7 ppm). Typickým znakom študovaných ortorúl je výrazná negatívna anomália a celkovú distribúciu REE v nich najpravdepodobnejšie kontroluje prítomnosť monazitu a apatitu v hornine.

Izotopické zloženie ortorúl ZK

Dostupných izotopických dát z ortorúl ZK je pomerne málo, lebo sa v tejto oblasti systematicky nepracovalo. Ojedinelé údaje sú väčšinou roztrúsené v prácach o bežných nedeformovaných hercýnskych granitoidoch ZK.



Obr. 11a–11e. Normalizované diagramy prvkov vzácnych zemín študovaných ortorúl ZK voči zloženiu chondritu (Boynton, 1984). Výraznú podobnosť zloženia najlepšie dokumentuje diagram priemerných hodnôt (11f).

Fig. 11a–11e. REE chondrite normalized diagrams (Boynton, 1984) of the CWC orthogneisses in various mountains. Similarity in REE patterns is best documented in Fig. 11f. Symbols: diamond filled – average CWC orthogneisses (n = 66), circle – the Nízke Tatry Mts. (n = 42), cross – the Staré Hory Mts. (n = 8), asterisk – the Veľká Fatra Mts. (n = 8), x – the Západné Tatry Mts. (n = 5), triangle filled down – the Tribeč Mts. (n = 8).

Rb/Sr dáta

Aj keď je týchto dát málo, kôrový charakter ortorúl potvrdzujú napr. údaje z leukogranitov králičianskeho typu, ktoré pravdepodobne vznikli pretavením týchto ortorúl. Tie majú nasledujúce namerané izotopické hodnoty: $^{87}Rb/^{86}Sr$ = 0,703–4,312 a $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7194–0,7383, pričom v práci Bagdasaryana et al. (1985) autori na základe izochróny vypočítali iniciálny Sr pomer I_{Sr} = 0,7157. Podobné hodnoty granitu králičianskeho typu sa stanovili

aj v práci Kohúta et al. (1999) – [$^{87}Rb/^{86}Sr_{(0)}$ = 3,426 a $^{87}Sr/^{86}Sr_{(0)}$ = 0,7370; I_{Sr} = 0,71993] s hodnotou $\varepsilon_{Sr(350)}$ = 225, indikujúcou čisto kôrový – vyzretý, niekoľkokrát recyklovaný zdroj. Ale podobné hodnoty majú aj ortoruly z Veľkej Fatry, a to $^{87}Rb/^{86}Sr_{(0)}$ = 2,0519–4,272 a $^{87}Sr/^{86}Sr_{(0)}$ = 0,719053–0,72418, no s relatívne nižším $I_{Sr(350)}$ = 0,70677–0,70883 a $\varepsilon_{Sr(350)}$ = 38–67 (Bagdasaryan et al., 1992; Kohút et al., 1996, 1999; Poller et al., 2001). Aj tieto hodnoty však poukazujú na dominantne kôrový pôvod týchto primárne magmatických hornín. Okrem Veľkej Fatry sú izotopické charakteristiky ortorúl z tatrika dostupné už len zo Západných Tatier v práci Pollerovej et al. (2001). Namerané hodnoty s $^{87}Rb/^{86}Sr_{(0)}$ = 0,18049–6,707 a $^{87}Sr/^{86}Sr_{(0)}$ = 0,709588–0,763669 spolu s rekalkulovanými hodnotami jednotlivých meraných vzoriek $I_{Sr(350)}$ = 0,707995–0,730252 a $\varepsilon_{Sr(350)}$ = 55–372 podobne indikujú výrazne kôrový charakter magmatického zdroja pri ich genéze.

V ostatnom čase pribudli aj vzácne ortorulové dáta z veporika, a to z muránskych ortorúl. Kováčik et al. (2001) formou Sr evolučného diagramu prezentovali charakteristiky štyroch vzoriek (dvoch porfyrických a dvoch páskovaných). Na základe tohto diagramu sa dajú identifikovať len $^{87}Sr/^{86}Sr_{(0)}$ charakteristiky s približne hodnotami porfyrických ortorúl = 0,732–0,747 a páskovaných 0,727–0,733. Aj keď autori predpokladajú odlišných „predchodcov" týchto dvoch typov ortorulových hornín, pripúšťajú podobný vekový interval (okolo 420 Ma) ich izotopickej homogenizácie. Z tohto pohľadu predpokladané hodnoty iniciálnych pomerov $I_{Sr(420)}$ = 0,714 porfyrických a 0,718 páskovaných ortorúl – podobne ako údaje z tatrika – poukazujú na dominantne kôrový zdroj pri ich genéze.

Najnovšia práca o veku a protolite muránskych ortorúl (Gaab et al., 2003; in review) prináša aj izotopické dáta z oblasti Muránskej Lehoty. Autori ružovú porfyrickú ortorulu charakterizujú $^{87}Rb/^{86}Sr_{(0)}$ = 11,780 a $^{87}Sr/^{86}Sr_{(0)}$ = 0,801708 a poukazujú na veľmi rádiogénny súčasný Sr charakter, z čoho možno dostať rekalkulované iniciálne hodnoty (podľa U-Pb zirkónového datovania v tých istých prácach – vrchný intercept) $I_{Sr(450)}$ = 0,726193 a $\varepsilon_{Sr(450)}$ = 316, zreteľne poukazujúce na čisto kôrový pôvod týchto hornín. V práci sú aj dáta zo sivej páskovanej ortoruly, a to $^{87}Rb/^{86}Sr_{(0)}$ = 1,600 a $^{87}Sr/^{86}Sr_{(0)}$ = 0,715439, s rekalkulovanými iniciálnymi hodnotami $I_{Sr(450)}$ = 0,705182 a $\varepsilon_{Sr(450)}$ = 17, indikujúcimi výrazné uplatnenie sa bázického spodnokôrového až plášťového materiálu pri ich genéze.

Sm/Nd dáta

Sm/Nd údajov je ešte menej ako stronciových. Z tatrika sú ojedinelé údaje z Veľkej Fatry a Západných Tatier (Kohút et al., 1999; Poller et al., 1999b, 2001). Hodnoty z Veľkej Fatry varírujú v rozsahu $^{147}Sm/^{144}Nd_{(0)}$ = 0,127680–0,132680 a $^{143}Nd/^{144}Nd_{(0)}$ = 0,512306–0,512322 so súčasnou hodnotou $\varepsilon_{Nd(0)}$ = -6,16 až -6,48, pričom iniciálne hodnoty $\varepsilon_{Nd(350)}$ = -3,31 až -3,39 (resp. $\varepsilon_{Nd(420)}$ = -2,73 až -2,78) indikujú kôrový pôvod týchto hornín, ale ovplyvnený spodnokôrovým zdrojom, čo podporujú aj hodnoty neodýmového kôrového indexu NCI = 0,70–0,73. Zdanlivý kôrovo-rezidenčný vek signalizuje, že zdrojom týchto ortorúl môžu byť horniny participujúce na vývoji kôry od stredného proterozoika ($t_{(DM2st)}$ = 1320–1327 Ma). Porovnateľné hodnoty poskytli výsledky zo vzoriek ortorúl zo Západných Tatier s $^{147}Sm/^{144}Nd_{(0)}$ = 0,112860–0,186410 a $^{143}Nd/^{144}Nd_{(0)}$ = 0,512067–0,512337 a s hodnotami $\varepsilon_{Nd(0)}$ = -5,87 až -8,97 a iniciálnymi $\varepsilon_{Nd(350)}$ = -2,59 až -8,52 (resp. $\varepsilon_{Nd(420)}$ = -3,74 až -8,43), pričom vyššie iniciálne, zápornejšie ($\varepsilon > -6$) indikujú dominanciu vyzretého felzického kôrového zdrojového materiálu, čo dokumentujú aj hodnoty NCI = 0,68–0,96. Podobne zdanlivý kôrovo-rezidenčný vek $t_{(DM2st)}$ = 1263–1728 Ma prezrádza, že sa ich magmatický prekurzor generoval zo strednoproterozoického až ranoproterozoického kôrového zdroja. Je zaujímavé, že vzorky z veporika muránskych ortorúl (Gaab et al., in review), vykazujúce v Rb/Sr izotopickom systéme väčšie rozdiely, v stabilnejšom (resp. odolnejšom na premeny a alterácie) Sm/Nd systéme nezaznamenali výraznejšie rozdiely izotopických charakteristík, pričom namerané a rekalkulované dáta s $^{147}Sm/^{144}Nd_{(0)}$ = 0,120–0,170 a $^{143}Nd/^{144}Nd_{(0)}$ = 0,512310–0,512329 a epsilonovými hodnotami $\varepsilon_{Nd(0)}$ = -6,03 až -6,40 a iniciálnymi $\varepsilon_{Nd(350)}$ = -2,70 až -5,24 (resp. $\varepsilon_{Nd(450)}$ = -1,62 až -4,87) sú identické s hodnotami tatrických ortorúl Veľkej Fatry a Západných Tatier. Podobné sú aj hodnoty NCI (0,69–0,72), ako aj kôrový rezidenčný vek ($t_{(DM2st)}$ = 1264–1469 Ma). Celkovo sa dá povedať, že aj v Sm/Nd izotopickom systéme je výrazná podobnosť ortorulových údajov ZK s charakteristikou leukogranitov králičianskeho typu (so $^{147}Sm/^{144}Nd_{(0)}$ = 0,14044, $^{143}Nd/^{144}Nd_{(0)}$ = 0,512156, $\varepsilon_{Nd(0)}$ = -9,4; $\varepsilon_{Nd(350)}$ = -6,89, $\varepsilon_{Nd(420)}$ = -6,39, NCI = 1,00 a $t_{(DM2st)}$ = 1601 Ma; Kohút et al., 1999) tak, ako je to v Rb/Sr izotopickom systéme. Z analýzy dostupných Sm/Nd údajov je evidentné, že zdrojom ortorulových hornín boli staršie vyzreté kôrové horniny a pri ich genéze nastala iba minimálna interakcia s bázickejšími spodnokôrovými horninami majúcimi charakteristiku litosférického plášťa. Hodnoty NCI, ako aj kôrový rezidenčný vek [$t_{(DM2st)}$ = 1263–1728] sú príbuzné karbónskym granitickým horninám ZK typu S + I (Kohút et al., 1999; Poller et al., 2001) podobne ako aj väčšine hercýnskych granitoidných hornín strednej Európy (Liew a Hofmann, 1988).

Pb/Pb dáta

V ostatnom čase sme zásluhou vedeckej spolupráce s izotopickým pracoviskom Geochemického ústavu Maxa Plancka v Mainze (Dr. U. Pollerová, Dr. W. Todt a M. S. A. Gaab) získali aj celohorninové Pb/Pb izotopické dáta z ortorúl ZK. Obmedzené množstvo údajov je z identických horninových vzoriek, aké sa použili na Sm/Nd analýzy, a sú v práci Pollerovej et al. (1999b, 2001), Pollerovej et al. (in print) a Gaaba et al. Celohorninové izotopické pomery z ortorúl Veľkej Fatry sú v rozsahu $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 18,6112 až 18,6752, pričom $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15,6855–15,7184 a $^{208}Pb/^{204}Pb$ = 38,3670–38,5822.

Ortoruly zo Západných Tatier majú príbuzné hodnoty $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 17,9995–18,9062, ako aj $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15,6065–15,7470 a $^{208}Pb/^{204}Pb$ = 37,9630–39,9310. Je zaujímavé, že tieto izotopické charakteristiky sa prelínajú s hodnotami väčšiny analyzovaných granitických hornín ZK (pozri Kohút a Poller in Petrík et al., 2001; Poller et al., 2001). Dostupné izotopické Pb hodnoty ortorúl tatrika ZK sú výrazne vyššie ako bežné hodnoty plášťových alebo MORB hornín, avšak ich skôr široký rozsah hodnôt svedčí v prospech heterogénneho zdroja zahŕňajúceho nielen horniny vrchnej, ale aj spodnej kôry a obohateného plášťa II (EM II) v zmysle Zindlera a Harta (1986). Ale tieto hodnoty sa nezhodujú s vyššími hodnotami kôrových kolíznych granitoidov Himalájí (Vidal et al., 1984) svedčiacimi v prospech tavenia metasedimentov, ale skôr sa podobajú bežným hercýnskym európskym granitoidom, ktoré vznikli recykláciou starších magmatických produktov vulkanického oblúka, napr.: z francúzskeho Centrálneho masívu (Downes et al., 1997). Nové dáta z muránskych ortorúl (Gaab et al., in review) však vykazujú odlišné Pb/Pb izotopické hodnoty, aj keď svetlé porfyrické ortoruly s $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 19,5851 až 20,4876 $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15,6729–15,7383 a $^{208}Pb/^{204}Pb$ = 38,9360–38,9500 majú tieto hodnoty ešte dosť príbuzné tatrickým ortorulám a sivé páskované ortoruly $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 19,4409 až 20,0982, ako aj $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15,6502–15,7158 a $^{208}Pb/^{204}Pb$ = 38, 7010–40,7480 dostatočne odlišné, naznačujúce väčšie ovplyvnenie vrchnokôrového materiálu s primitívnym Pb pochádzajúcim z vrchného plášťa, pričom autori (l. c.) pripúšťajú výrazné alpínske postihnutie na základe dobrej Pb/Pb izochrónnej korelácie WR vzoriek s vekom 110 Ma.

Stabilné izotopy $\delta^{18}O$

Stabilné izotopy ($\delta^{18}O$ a $\delta^{32}S$) sa doteraz analyzovali iba z veľkofatranských vzoriek a aj to len s čiastočným úspechom, lebo opakovaná chemická separácia neposkytla dostatok materiálu bohatého na S (Ag_2S) na zistenie izotopického zloženia v hornine (pozri Kohút a Recio, 2002), a tak v súčasnosti máme k dispozícii iba dva skromné údaje o izotopickom zložení O v ortorulách Veľkej Fatry (Kohút et al., 2000, 2001; Kohút a Nabelek, 1996; v príprave). Získané dáta $\delta^{18}O_{(VSMOW)}$ = 11,0 ‰ resp. 11,7 ‰ patria medzi najvyššie z granitických hornín ZK a potvrdzujú dominanciu kôrového zdrojového materiálu pri genéze magmatického prekurzora týchto hornín. Aj keď vyššie hodnoty privádzajú na myšlienku o suprakrustálnom zdroji, nemusí ísť hneď o metasedimenty, ale napr. o staršie, vyzretejšie, frakcionované felzické magmatity (± granulity).

Datovanie ortorúl

Keďže západokarpatské ortoruly boli mimo hlavnej pozornosti geológov na Slovensku až do začiatku 90. rokov 20. stor., odrazilo sa to aj na malom množstve kompatibilných dát o ich veku. Azda za prvý hodnoverný údaj možno pokladať konkordantné datovanie zirkónov konvenčnou U/Pb metódou z ortorúl z Táľov-Srdiečka (Bojko et al., 1974) s vekom 380 Ma, aj keď autori túto horninu podľa súvekého názoru označovali ako migmatit. Treba si však uvedomiť, že sa tam analyzovala len jedna frakcia zirkónov a pre nenarušenosť izotopického systému U/Pb dáta spadajú na konkordiu, a preto má tento údaj výpovednú hodnotu. Na ďalšie dáta sa muselo čakať 25 rokov a až v práci Pollerovej et al. (2000) sa prezentovali detailné údaje *(single grain)* zirkónového U/Pb datovania ortorulových hornín („starších granitov") zo Západných Tatier. Vzorka zo Žiarskej doliny (UP-1002) sa datovala piatimi zirkónmi, ktoré vytvorili štandardnú diskordiu, ktorá má spodný intercept (LI) s vekom 406 ± 5Ma a vrchný (UI) s vekom 1980 ± 37 Ma. Porfyrická ortorula z Baranca (UP-1025) sa datovala šiestimi konkordantnými zirkónmi poskytujúcimi indície magmatického veku okolo 405 Ma a veku strižnej deformácie 380 až 365 Ma. Sedem zirkónov ortoruly z Jamnickej doliny (UP-1014) poskytlo diskordantný vek 362 ± 13 Ma (UI) s kontinuálnou stratou Pb po súčasnosť (LI). Celkove tieto dáta autori interpretovali (l. c.) takto: Devónsky vek okolo 405 Ma predstavuje vek magmatickej kryštalizácie a umiestnenia „starších granitoidov" v kôre, pričom sa tieto „staršie granitoidy" strižne deformovali synchrónne s vekom umiestnenia mladších (nedeformovaných) granitických hornín Západných Tatier pred približne 365–350 Ma. Z Nízkych Tatier je ostatné publikované datovanie z tatrika ZK, a to struhárskych ortorúl z oblasti Jasenia (Putiš et al., 2003). Konvenčnou metódou sa datovalo päť frakcií z jednej vzorky ortoruly NTJ-1, pričom dáta formujú diskordiu s UI = 1232 ± 31 Ma a LI = 381 ± 6 Ma. Autori (l. c.) interpretujú LI ako kryštalizačný vek pôvodného granitu – granodioritu, ktorý sa neskôr (synkinematicky) strižne deformoval na ortorulu. Nie náhodou je UI vek (1232 Ma) v dobrej zhode so zdanlivým Nd kôrovo-rezidenčným vekom ortorúl z Veľkej Fatry, ako aj zo Západných Tatier. Ale zaujímavá je zhoda vo veku magmatizmu s prvým datovaním (Bojko et al., 1974) z oblasti Srdiečka, aj keď všetkých päť frakcií zirkónov je výrazne diskordantných.

V už spomenutej práci Gaaba et al. je aj *(single grain)* datovanie muránskej ortoruly od Muránskej Lehoty. Analyzovalo sa šesť zirkónových zŕn, ktoré sformovali diskordiu s UI 453 ± 34 Ma a LI 82 ± 40 Ma, pričom dva zirkóny poskytli konkordantný vek 444 ± 5 Ma a 432 ± 3 Ma. Išlo o prvý relevantný údaj o ordovickom veku fundamentu na Slovensku, ako aj o jeho metamorfnom postihnutí v kriede. Prekvapením je úplné chýbanie hercýnskeho metamorfno-magmatického prepracovania, o ktorom uvažuje Kováčik (2002) a Kováčik et al. (2001), pričom Gaab et al. (l. c.) ho v tomto type hornín v podstate vylučujú. Na druhej strane treba konštatovať, že hercýnsky granitický magmatizmus sa v súčasnosti dostatočne potvrdil v južnej časti veporika v oblasti Rimavskej Bane (okolo 12 km na J od Muráňa) Sm-Nd datovaním – WR-Grt (Thöni et al., 2003) s vekom 339 ± 7,7 Ma, resp. sú známe staršie konvenčné U-Pb zirkónové datovania granitoidov z oblasti Rimavice s vekom okolo 350 Ma (Bibikova et al., 1988; Michalko et al., 1998). Ale pri dôkladnej analýze dát (Michalko et al., l. c.) možno zistiť,

že tri zirkónové frakcie z ortorulových hornín hybridného komplexu poskytujú diskordantný vekový záznam s LI vekom 447 Ma a UI 2558 Ma (ale s horším MSWD parametrom). Autori tomuto vekovému údaju zrejme nedôverovali, a preto sa mu detailne nevenovali. Pre istú objektivitu treba uviesť, že kambriovo-ordovický vek (okolo 500 Ma – UI) muránskych ortorúl predpokladal Putiš (Putiš et al., 2003), no zatiaľ bez exaktných dát. Putiš et al. (2001) však udávajú aj vrchnokambriový vek zo štyroch frakcií zirkónov pri „metatrondhjemitických ortorulách", pričom UI 514 ± 24 Ma podľa autorov predstavuje vek magmatizmu a LI 348 ± 31 Ma vek regionálnej metamorfózy zodpovednej za formovanie vrstvovitých amfibolitov (*layered amphibolites* podľa autorov) z Hoškovej doliny, severných svahov veporickej časti Nízkych Tatier. Keďže ide o svetlé, trondhjemitické pásky z bežných páskovaných amfibolitov, na ktorých genézu je viac názorov, interpretácia autorov zostáva bez komentára.

Elektrónová mikrosonda umožnila získať relevantné vekové údaje aj analýzou celkového obsahu Th-U-Pb z monazitov EMP a ich izochrónnou interpretáciou, čo sa bežne označuje ako CHIME *(Chemical Th-U-total Pb Isochron Method)*. Doteraz boli publikované hlavne údaje z bežných hercýnskych granitov ZK (Finger a Broska, 1999; Finger et al., 2003), ako aj metamorfitov (Finger a Faryad, 1999). Nové CHIME dáta ortorúl sú zatiaľ z Považského Inovca (Finger in Petrík, 2001) s vekom 370 ± 19 Ma, čo sa pomerne dobre zhoduje s dostupnými U-Pb datovaniami zirkónov z Nízkych Tatier. V ostatnom čase pribudli nové dáta zo Starých hôr s vekom okolo 350 ± 20 Ma (Finger a Kohút, nepublikované), pričom nemožno predbežne stanoviť, či tento vekový údaj reprezentuje primárny vek synkolízneho magmatizmu alebo postmagmatického metamorfnodeformačného postihnutia. Z východnej časti Nízkych Tatier sú známe CHIME datovania monazitov deformovaných granitoidov z oblasti Heľpy s ordovickým vekom okolo 470 Ma (Janák et al., 2002), ale časť monazitov vykazuje spodnokarbónske metamorfné postihnutie s vekom 342 ± 27 Ma.

$^{40}K/^{40}Ar$ a $^{40}Ar/^{39}Ar$ dáta – vychladnutie komplexu

Už prvé $^{40}K/^{40}Ar$ dáta z nízkotatranskej oblasti (Kantor, 1961) signalizovali ťažkosti pri datovaní ortorulového komplexu v ZK, lebo očkaté ortoruly z Jasenia poskytli iba 260 Ma. Ojedinele získaný vek chladnutia muskovitu z oblasti Jasenia (okolo 400 °C) a biotitu (okolo 300 °C) má dosť veľký rozptyl od 350 ± 5 po 326 ± 12 Ma (Kantor et al., 1990). Novšie $^{40}Ar/^{39}Ar$ dáta z nízkotatranských ortorúl (Maluski et al., 1993) čiastočne vniesli svetlo do tejto problematiky, keď najvyššie teplotné spektrá muskovitu dávajú vek 345,8 ± 3,2 Ma s maximom okolo 332 Ma, ale amfiboly (blokovacia teplota okolo 500 °C) z amfibolických rúl vyskytujúcich sa v týchto ortorulách dávajú maximálne vek 441,8 ± 4,2 Ma a vek hercýnskeho metamorfnodeformačného prepracovania kulminuje okolo 341,8 ±3,4 Ma. Relatívne príbuzný vek chladnutia v $^{40}Ar/^{39}Ar$ systéme z Bystrej doliny priniesla aj práca Dallmeyera et al. (1993), aj keď autori diskordantnému, zdanlivému spektru amfibolového koncentrátu s úhrnným vekom (TGA) 429 ± 1,8 Ma a s najnižším vekom metamorfnodeformačného prepracovania okolo 370 Ma nepripisujú veľký geologický význam. Muskovit z okolitej páskovanej mylonitickej ortoruly dal však plató vek (PA) 332,4 ± 1,3 Ma. Naše nové datovania chladnutia muskovitov a biotitov z očkatých, ako aj páskovaných ortorúl z kryštalinika na báze krížňanského príkrovu v Starohorských vrchoch z oblasti Balážov preukázali dobrú kompatibilitu medzi PA a TGA, ako aj hercýnsky vek penetratívnej deformácie pôvodných granitoidných hornín resp. ich vychladnutia pod 400 °C pri muskovite pred 338,9 ± 3,7 Ma až 337 ± 5,3 Ma a 300 °C pri biotite pred 332,4 ± 3,2 Ma až 332,1 ± 5,6 Ma (Kohút, 2001; Kohút a Frank, v príprave). Pôvodne sa predpokladalo, že penetratívna deformácia týchto ortorúl (zrulovatenie pôvodných granitoidov) je podobne ako inde vo veporickom kryštaliniku alpínskeho veku a súvisí s presunom krížňanského príkrovu (Jaroš, 1965, 1971). Tieto údaje potvrdzujú, že ortoruly po strižnej deformácii chladli pomerne rýchlo – rýchlosťou 16 °C/Ma, čo nemohlo spôsobiť len pasívne erózne odstrešenie a chladnutie, ale aj spoluúčasť kolíznej tektoniky.

Geodynamický vývoj

Geochronologické údaje prezrádzajú, že v kryštaliniku ZK sú prvé indikácie kyslého granitoidného magmatizmu od ordovika (450–430 Ma), pričom väčšina ortorulových hornín vykazuje devónsky vek magmatizmu (405–370 Ma). Na druhej strane je zrejmé, že penetratívna duktilná deformácia týchto pôvodne magmatických hornín je hercýnskeho veku a fixovalo ju vychladnutie horniny pod blokovaciu teplotu biotitu pred 332 Ma, a tak od toho času tieto horniny nadobudli viac-menej súčasný charakter strižne deformačne postihnutých kyslých magmatických hornín.

Predhercýnske fundamentové elementy stredoeurópskych oblastí sa vyznačujú polymetamorfným charakterom a sú inkorporované do mladších hercýnskych a alpínskych štruktúr. Predhercýnske kôrové relikty strednej Európy vykazujú podobnosť vo vývoji s fundamentovými oblasťami Avalónie a jej východnými výbežkami až do intraalpínskeho teranu ako severného výbežku Gondwany (von Raumer et al., 2002) resp. hunského kompozitného teranu (Stampfli, 1996; Stampfli a Borel, 2002) ako južnej časti Baltiky. Paleozoický vývoj kryštalického fundamentu ZK pravdepodobne prebiehal porovnateľne s vývojom stabilných oblastí Európy – Centrálnym a Českým masívom, ako aj s obdobnou alpínskou – oblasťou Álp, pričom sa hercýnsky orogén v Európe dnes spája s kolíznymi procesmi typu kontinent – kontinent (Matte, 1986; Franke et al., 1995) a s výraznými horizontálnymi posunmi (Badham, 1982). Obdobný vývoj sa predpokladá aj pri kryštalickom fundamente alpsko-karpatskej oblasti (Neubauer a von Raumer, 1993; Stampfli, 1996; Stampfli a Borel, 2002; von Raumer et al., 2002, 2003; Petrík a Kohút, 1997; Broska a Kohút, 2001). Pri kolízii dvoch veľkých kontinentálnych platní – Gondwany a Baltiky

(Laurázia) sa uzavreli oceánske domény a nastala kolízia viacerých menších kontinentálnych fragmentov derivovaných zo severného okraja Gondwany. Paleozoickú históriu kryštalinika ZK možno v súlade s vývojom stabilných oblastí Európy rozdeliť do troch geodynamických štádií:

A) ***Eohercýnske obdobie*** (kambrium – silúr) predstavuje predkolízne obdobie, v ktorom sa „mladá" kadomská kontinentálna kôra na severnom okraji Gondwany fragmentovala (Pin, 1990) za vzniku menších oceánskych bazénov (kambrium – ordovik), ktoré potom v silúre boli subdukciami pohltené a amalgamované. Predpokladáme, že v ZK v tomto období vznikol tzv. leptynitovo-amfibolitový komplex (LAC) v zmysle Hovorku et al. (1994) – metamorfovaný vulkanickosedimentárny komplex a generovali sa prvé kyslé magmatity ordovického veku (Gaab et al., 2003) predstavujúce produkty magmatického oblúka (dnes muránske ortoruly).

B) ***Mezohercýnske obdobie*** (devón – spodný karbón) je charakteristické vlastnými kolíznymi procesmi s tvorbou kôrových príkrovov a s intrúziami kolíznych, hlavne peraluminóznych granitov. Na Z od nášho územia sú známe aj menšie sedimentárne *pull-apartové* bazény späté s vulkanizmom tohto obdobia a s mineralizáciou typu Lahn-Dill. V rámci ZK sem zaraďujeme harmónsku a perneckú sériu (Cambel, 1954), komplex Prednej hole (Bajaník et al., 1979) a Jánovho grúňa (Miko, 1981), aj keď magmatizmus týchto sérií má základ v eohercýnskom období. Z granitoidov sem patria staršie granity typu S (Petrík a Kohút, 1997; Poller et al., 1999a, 2000), ale najmä normálne synkolízne granity typu S tatrika a veporika, pričom staršie granity typu S sa počas vrcholu kolízneho obdobia synkinematicky strižne deformovali na ortoruly.

C) ***Neohercýnske obdobie*** (vrchný karbón – perm) bolo späté s kolapsom orogénu po kolíznom zhrubnutí kôry ako výsledku litosférickej delaminácie alebo oddelenia litosférického koreňa *(slab break off)* v zmysle Blankenburga a Daviesa (1995), keď „vystúpila" plášťová hmota, tým sa preteplila stenčená kôra a tavili sa granity typu I. V perme sa kompresná tektonika menila na transpresnú až extenznú, pokračovalo „odstrešovanie" fundamentu a do oslabených zón intrudovali peraluminózne granity typu S (Poller et al., 2001), ale aj alkalické – anorogénne granity typu A (Uher a Puškarev, 1994; Uher a Broska, 1996), formovali sa molasové bazény, sedimentoval v nich materiál oderodovaný z nadložia, ako aj z vrchných častí samotných granitových masívov.

Záver

Aj keď sú ZK ako súčasť alpínskej Neoeurópy (Stille, 1924) typickým kolíznovrásovým horským pásmom vyznačujúcim sa dominanciou mezozoicko-kenozoických sedimentárnych hornín, zo štruktúrneho hľadiska má polymetamorfovaný kryštalický fundament v ich stavbe významné postavenie. Hoci z pohľadu hercýnskej stavby patrí naše kryštalinikum do nestabilnej Európy, pre inkorporovanie do alpínskeho orogénu, čím stratilo priame prepojenie na stabilné hercynidy (preto definovať polaritu hercýnskeho orogénu v ZK takmer nemožno), litologickou pestrosťou odzrkadľuje skoro všetky typické fenomény paleozoického vývoja Európy. Pri posudzovaní účasti kyslých magmatických – granitických hornín na vývoji ZK kôry treba brať do úvahy celkový geodynamický vývoj paleozoika v rámci prelínajúcich sa Wilsonových cyklov, lebo na charakter magmatických hornín výrazne vplýva štruktúrna kompozícia litosféry a zdroj tepla.

Hercýnsky vývoj ZK má základ v mladej („nezrelej") kadomskej kôre, na ktorej sa v eohercýnskom období (kambrium – silúr) formovala ensialická zaoblúková panva s bimodálnym magmatizmom a s prvými kyslými granitmi v ZK (okolo 450 Ma), zo súčasného pohľadu s muránskymi ortorulami. Po subdukcii a pohltení tohto bazéna (silúr) boli pre mezohercýnske obdobie (devón – spodný karbón) charakteristické kolízie, pri ktorých sa generovali staršie granity typu S, ktoré sa strižne synkinematicky deformovali na ortoruly (405–370 Ma), ako aj mladšie duktilné nedeformované granity typu S (350–330 Ma). Po kolíznom zhrubnutí v neohercýnskom období (vrchný karbón – perm) nastala litosférická delaminácia (± *slab break off*) podstielajúca plášťová magma indukovala tavenie spodnokôrových granitických hornín typu I. Vyklenutie astenosféry vyvolalo rifting kôry, pričom do oslabenej stenčenej kôry intrudovali špecializované, anatektické peraluminózne granity typu S, ako aj alkalické granity typu A.

Poďakovanie. Práca vznikla ako súčasť výskumnej úlohy *Tektogenéza paleozoických paniev ZK (130/03).* Konštruktívna recenzia Dr. I. Petríka pomohla skvalitniť príspevok, za čo mu patrí autorova vďaka.

P. S. Autor pri štúdiu historických podkladov z Považského Inovca zistil, že označenie „ortogneisz" v Západných Karpatoch prvý raz použil v literatúre už Ferenczi (1918).

Literatúra

Adamija, S., Abesadze, M., Chkhotua, T., Kekelia, M. & Tsimakuridze, G., 1992: Tectonites in the Variscan crystalline assemblages of the Greater Caucasus and Ďumbier Massif of Western Carpathians. *Spec. Vol. IGCP 276 Project. GÚDŠ, Bratislava, 7–19.*

Andrusov, D., 1958: Geológia československých Karpát I. *Vyd. SAV, Bratislava, 303.*

Andrusov, D., Koutek, J. & Zoubek, V., 1951: Výsledky základního montanisticko-geologického výzkumu v jižní a severozápadní části nízkotatranského kryštalického jádra v r. 1950. Kolektív českých a slovenských geologů. Praha – Bratislava. *Manuskript – archív Geofond Bratislava.*

Badham, J. P. N., 1982: Strike-slip orogens: An explanation for the Hercynides. *J. Geol. Soc. (London), 493–504.*

Bagdasaryan, G. P., Gukasyan, R. Kh., Cambel, B. & Veselský, J., 1985: Rb-Sr isochron dating of the Ďumbier zone granitoids of the Nízke Tatry Mts. (Western Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 36, 637–645.*

Bagdasaryan, G. P., Gukasyan, R. Kh., Cambel, B., Kamenický, L. & Macek, J., 1992: Granitoids of the Malá Fatra and Veľká Fatra Mts.: Rb/Sr isochron geochronology (Western Carpathians). *Geol. Carpath., 43, 21–25.*

Bajaník, Š., Biely, A., Miko, O. & Planderová, E., 1979: O paleozoickom vulkanicko-sedimentárnom komplexe Prednej hole (Nízke Tatry). *Geol. Práce, Spr., 73, 7–28.*

Barker, F., 1979: Trondhjemite: Definition, environment and hypotheses of origin. *In: F Barker (ed.): Trondhjemites, dacites and related rocks. Elsevier (Amsterdam), 1–12.*

Batchelor, R. A. & Bowden, P., 1985: Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. *Chem. Geol., 48, 43–55.*

Bibikova, E. V., Cambel, B., Korikovsky, S. P., Broska, I., Gracheva, T V., Makarov, V A. & Arakeliants, M. M., 1988: U-Pb and K-Ar isotopic dating of Sinec (Rimavica granites, Kohút zone of Veporides). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 39, 147–157.*

Bojko, A. K., Kamenický, L., Semenenko, N. P., Cambel, B. & Shcherbak, N P., 1974: Part of the results of absolute age determination of the Western Carpathian crystalline complex rocks. I Present state of knowledge. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 25, 25–39.*

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

Broska, I. & Kohút, M., 2001 Evolution of the Variscan granite magmatism. *In: I. Petrík, M. Kohút & I Broska (eds.) with P. Uher, L. Hraško, M. Janák, D. Plašienka & V. Bezák (eds.): Granitic plutonism of the Western Carpathians. Monograph, Bratislava, Veda, 116.*

Cambel, B., 1954: Geologicko-petrografické problémy sv časti kryštalinika Malých Karpát. *Geol. Prace, Zoš., 36, 3–74.*

Chappell, B. W. & White, A. J R., 1974: Two contrasting granite types. *Pacif. Geol. (Tokyo), 8, 173–174.*

Dallmeyer, R. D., Neubauer, F. & Putiš, M., 1993: $^{40}Ar/^{39}Ar$ mineral age controls for the Pre-Alpine and Alpine tectonic evolution of nappe complexes in the Western Carpathians. *In: J. Spišiak & P Pitoňák (eds.). PAEWCR conference Excursion Guide. 13–20.*

Debon, F & Le Fort, P., 1983: A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh. Earth Sci., 73, 135–149.*

De La Roche, H., Leterrier, J., Grandclaude, P & Marchal, M., 1980: A classification of volcanic and plutonic rocks using R1 R2 – diagram and major-element analyses: Its relationships with current nomenclature. *Chem. Geol., 29, 3–4, 183–210.*

Downes, H., Shaw, A., Williamson, B. J. & Thirlwall, M. F., 1997: Sr, Nd and Pb isotopic evidence for lower crustal origin of Hercynian granodiorites and monzonites, Massif Central, France. *Chem. Geol., 136, 99–122.*

Finger, F & Broska, I., 1999: The Gemeric S-type granites in southeastern Slovakia: Late Palaeozoic or Alpine intrusions? Evidence from electron-microprobe dating of monazite. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 79, 439–443.*

Finger, F., Broska, I., Haunschmid, B., Hraško, Ľ., Kohút, M., Krenn, E., Petrík, I. & Riegler, G., 2003: Chemical Th(U)-Pb dating of accessory monazites from Western Carpathians basement granitoids by means of the electron microprobe. *Int. J. Earth Sci., 92, 86–98.*

Finger, F. & Faryad, S. W., 1999: A Variscan monazite age from the Zemplin basement (eastern Western Carpathians). *Acta geol. Acad. Sci. hung., 42, 3, 301–307*

Franke, W., Dallmeyer, R. D. & Weber, K., 1995: Pre-Permian geology of Central and Eastern Europe. XI. Geodynamic evolution. *In: R. D. Dallmeyer, W Franke & K. Weber (eds.): Pre-Permian geology of Central and Eastern Europe. Springer-Verlag, 579–593.*

Gaab, A., Poller, U., Todt, W & Janák, M., 2003: Geochemical and isotopic characteristics of the Muráň Gneiss Complex, Veporic Unit (Slovakia). *J. Czech Geol. Soc., 48, 1–2, 52.*

Gaab, A., Janák, M., Poller, U. & Todt, W. (in review): Ordovician protoliths in the pre-Alpine basement of the Western Carpathians: Evidence from geochronological and geochemical data on the Muráň Gneiss Complex, Veporic Unit (Central Slovakia). Lithos submitted.

Gbelský, J., Gubač, J., Suchý, Š., Miko, O., Hraško, Ľ., Határ, J., Danilová, J. & Gargulák, M., 1985: Litogeochemické mapy a profily Nízkych Tatier v mierke 1 50 000. *Manuskript – archív GÚDŠ Bratislava, AP-7651*

Gubač, J., 1994: Geochemický atlas tatridnej časti Nízkych Tatier. *GÚDŠ, Bratislava.*

Hanmer, S., 1987: Textural map units in quartzo-feldspathic mylonitic rocks. *Canad. J. Earth Sci., 24, 2065–2073.*

Havrila, M. (ed.) Filo, M., Kohút, M., Lexa, J., Maglay, J., Vozár, J & Vozárová, A., 2001 Vysvetlivky ku geologickej mape 1 25 000 list Staré Hory (36–141) a časť listu Krížna (36–123). Čiastková záverečná správa. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.*

Hovorka, D., 1986: Staropaleozoický kyslý vulkanizmus centrálnej zóny Západných Karpát. *Mineralia Slov., 1, 15–33.*

Hovorka, D., Dávidová, Š., Fejdi, P., Gregorová, Z., Határ, J., Kátlovský, V., Pramuka, S. & Spišiak, J., 1987: The Muráň Gneisses of the Kohút Crystalline Complex. *Acta geol. geogr Univ Comen., 42, 5–101*

Hovorka, D., Méres, Š. & Ivan, P., 1994: Pre-Alpine Western Carpathian basement complexes: Lithology and geodynamic setting. *Mitt. Geol. Gesell. (Wien), 86, 33–44.*

Irviné, T N. & Baragar, W R. A., 1971 A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canad. J. Earth Sci., 8, 523–548.*

Janák, M., 1994: Variscan Uplift of the Crystalline Basement Tatra Mts., Central Western Carpathians: Evidence from $^{40}Ar/^{39}Ar$ laser probe dating of biotite and P-T-t paths. *Geol. Carpath., 45, 5, 293–300.*

Janák, M., Finger, F., Plašienka, D., Petrík, I., Humer, B., Méres, Š. & Lupták, B., 2002: Variscan high P-T recrystallization of Ordovician granitoids in the Veporic Unit (Nízke Tatry Mountains, Western Carpathians): New petrological and geochemical data. *Geolines, 14, 38–39.*

Jaroš, J., 1965: Tektonický charakter krížňanské jednotky v okolí Banské Bystrice. *Geol. Práce, Spr., 35, 41–52.*

Jaroš, J., 1971 Tectonic styles of the homelands of superficial nappes. *Rozpr Čes. Akad. Věd, Ř. mat. přír Věd, 81, 6, 1–60.*

Kamenický, J., 1962: Tvorba granitoidov v Západných Karpatoch. *Geol. Práce, Zoš., 62, 23–32.*

Kamenický, J., 1967: Predmezozoické komplexy. *In: M Maheľ (ed.). Regionálna geológia ČSSR, II, Západné Karpaty, Ústř Úst. geol., Praha, 42–58.*

Kamenický, J., 1977: Der geologische Bau des nordwestlichen Teiles des Vepor Erzgebirges. *Acta geol. geogr Univ Comen., Geogr., 32, 5–43.*

Kamenický, J., 1982. Petrografia ortorúl a pararúl, synkinematických migmatitov a ich diaftoritov v severozápadnej časti Veporského rudohoria. *Mineralia Slov., 14, 481–516.*

Kamenický, J & Kamenický, L., 1983: Prekambrium Západných Karpát. *Mineralia Slov., 4, 289–302.*

Kantor, J., 1961 Beitrag Zur Geochronologie der Magmatite und Metamorphite des westkarpatischen Kristallins. *Geol. Práce, 60, 303–317.*

Kantor, J., Ďurkovičová, J., Sládková, M. & Wiegerová, V., 1990: Radiometrické datovanie niektorých horninových komplexov K/Ar metódou. *In: Izotopový výskum petrogenetických procesov II Manuskript – archív GÚDŠ Bratislava, 1–20.*

Klinec, A., 1966: To problems of fabric and genesis of the Vepor crystalline basement (in Slovak). *Sbor Geol. Vied, Západ. Karpaty, 6, 7–28.*

Klinec, A., 1976: Geological map of the Slovenské rudohorie and Nízke Tatry Mts. (1 50 000). *GÚDŠ, Bratislava.*

Kohút, M., 1992. The Veľká Fatra granitoid pluton: An example of a Variscan zoned body in the Western Carpathians. *In. J. Vozár (ed.): The Paleozoic geodynamic domains of the Western Carpathians, Eastern Alps & Dinarides. Spec Vol. IGCP-276. GÚDŠ, Bratislava, 79–92.*

Kohút, M., 1996: Geológia ľubochnianskeho masívu Veľkej Fatry [Dizertačná práca.] *Manuskript – archív GÚDŠ Bratislava, 115.*

Kohút, M., 2001 The Gneissic Complex of the Staré Hory Mts. Its Hercynian and Alpine history. *Geolines, 13, 76–77*

Kohút, M., Carl, C. & Michalko, J., 1996: Granitoid rocks of the Veľká Fatra Mts. Rb/Sr isotope geochronology (Western Carpathians, Slovakia). *Geol. Carpath., 47, 2, 81–89.*

Kohút, M. & Nabelek, P I., 1996: Sources of the Veľká Fatra granitoid rocks, Slovakia: Isotopic constraints or contradiction? *Pol. Mineralog. Soc., Spec. Pap. (Krakow), 7, 47–50.*

Kohút, M., Kotov, A. B., Salnikova, E. B. & Kovach, V P., 1999: Sr and Nd isotope geochemistry of Hercynian granitic rocks from the

Western Carpathians: Implications for granite genesis and crustal evolution. *Geol. Carpath., 50, 477–487.*

Kohút, M., Nabelek, P. I. & Recio, C., 2000: A stable isotope study (O, S) and genesis of the Hercynian granitic rocks from the Western Carpathians. *Abstract Magurka '2000, 18.*

Kohút, M., Nabelek, P. I. & Recio, C., 2001. Stable isotopes. *In: I. Petrík, M. Kohút & I. Broska (eds.) with P. Uher, L. Hraško, M. Janák, D. Plašienka & V. Bezák: Granitic plutonism of the Western Carpathians. Monograph, Bratislava, Veda, 116.*

Kohút, M. & Recio, C., 2002: Sulphur isotopes of selected Hercynian granitic and surrounding rocks from the Western Carpathians (Slovakia). *Geol. Carpath., 53, 1, 3–13.*

Kohút, M. (ed.), Polák, M., Filo, I., Maglay, J., Vozár, J., Elečko, M., Siráňová, Z., Buček, S. & Vozárová, A., 2001: Vysvetlivky ku geologickej mape 1 : 25 000, list 36-142 Lúčatín. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.*

Kohút, M. & Poller, U., 2001: Pb isotopes. *In: I. Petrík, M. Kohút & I. Broska (eds.) with P. Uher, L. Hraško, M. Janák, D. Plašienka & V. Bezák: Granitic plutonism of the Western Carpathians. Monograph, Bratislava, Veda, 116.*

Koutek, J., 1931. Geologické studie na SZ Nízkych Tater. *Sbor. St. geol. Úst. Čs. Republ. (Praha), 9, 414–615.*

Kováčik, M., 2002: Contribution to "Muráň" orthogneisses in the Southern Veporicum basement rocks (Inner Western Carpathians, Slovakia). *Spec. Issue, Geol. Carpath., 53, 168–170.*

Kováčik, M., Kráľ, J. & Bachlinski, R., 2001: The "Muráň" orthogneiss: Contribution to tectonics, origin, metamorphism and Sr-isotopes constraint (Southern Veporicum, Western Carpathians). *Slov. geol. mag., 7, 2, 207–211*

Liew, T. C. & Hofmann, A. W., 1988: Precambrian crustal components, plutonic associations, plate environment of the Hercynian fold belt of Central Europe: Indications from a Nd and Sr isotopic study. *Contr. Mineral. Petrology, 98, 129–138.*

Maheľ, M., Kamenický, J., Fusán, O. & Matějka, A., 1967: Regionální geologie, díl II., Západní Karpaty. Sv. 1. *Vyd. ČSAV, Academia, Praha, 496.*

Maluski, H., Rajlich, P. & Matte, Ph., 1993: ^{40}Ar-^{39}Ar dating of the Inner Carpathian Variscan basement and Alpine mylonitic overprinting. *Tectonophysics, 223, 313–337.*

Maniar, P. D. & Piccolli, P. M., 1989: Tectonic discrimination of granitoid. *Bull. Geol. Soc. Amer., 101, 5, Boulder, 635–643.*

Matte, Ph., 1986: Tectonics and plate tectonics model for the Variscan belt of Europe. *Tectonophysics, 196, 309–337.*

Méres, Š. & Hovorka, D., 1992: Albite-microcline orthogneisses of the Tribeč Mts. *Mineralia Slov., 5–6, 349–356.*

Miko, O., 1981: Early-Paleozoic volcanism of the Veporic part of the Nízke Tatry Mts. *In: Š. Bajaník & D. Hovorka (eds.): Paleovolcanism of the Western Carpathians. Bratislava, GÚDŠ, 41–48.*

Neubauer, F. & von Raumer, J. F., 1993: The Alpine basement linkage between Variscides and East-Mediterranean mountain belts. *In: J. F. von Raumer & F. Neubauer (eds.): The pre-Mesozoic geology of the Alps. Springer-Verlag, 641–663.*

Michalko, J., Bezák, V., Kráľ, J., Huhma, H., Mäntäri, I., Vaasjoki, M., Broska, I., Hraško, Ľ. & Határ, J., 1998: U/Pb zircon data from the Veporic granitoids (West Carpathians). *Krystallinikum (Brno), 24, 91–104.*

Peccerillo, A. & Taylor, S. R., 1976: Geochemistry of Eocene calk-alkaline volcanic rocks from the Kostamonu area, northern Turkey. *Contr. Mineral. Petrology, 58, 63–81.*

Petrík, I., Siman, P. & Bezák, V., 1998: Granitoidný protolit ortorúl ďumbierskych Nízkych Tatier· distribúcia bária v megakrystoch K živca. *Mineralia Slov., 4, 265–274.*

Petrík, I. & Kohút, M., 1997· The evolution of granitoid magmatism during the Hercynian orogen in the Western Carpathians. *In: P. Grecula, D. Hovorka & M. Putiš (eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. Mineralia Slov. – Monogr., 235–252.*

Petrík, I., 2001: Stop No. 3 The Považský Inovec Mts., Tatric unit, Duchonka dam; orthogneisses – migmatites produced by fluid-present melting. *In: I. Petrík, M. Kohút & I. Broska (eds.) with P. Uher, L. Hraško, M. Janák, D. Plašienka & V. Bezák: Granitic plutonism of the Western Carpathians. Monograph, Bratislava, Veda, 116.*

Petrík, I. & Kohút, M., 2001: Devonian orthogneisses. *In: I. Petrík, M. Kohút & I. Broska (eds.) with P. Uher, L. Hraško, M. Janák, D. Plašienka & V. Bezák: Granitic plutonism of the Western Carpathians. Monograph, Bratislava, Veda, 116.*

Pin, Ch., 1990: Variscan oceans: Ages, origins and geodynamic implications inferred from geochemical and radiometrical data. *Tectonophysics, 196, 309–337*

Poller, U., Todt, W., Janák, M. & Kohút, M., 1999a: The geodynamic evolution of the Tatra Mountains constrained by new U-Pb single zircon data on orthogneisses, migmatites and granitoids. *Geol. Carpath., 50, 129–131*

Poller, U., Todt, W., Janák, M. & Kohút, M., 1999b: The relationships between the Variscides and the Western Carpathians basement: New Sr, Nd and Pb-Pb isotope data from the Tatra Mountains. *Geol. Carpath., 50, 131–133.*

Poller, U., Janák, M., Kohút, M. & Todt, W., 2000: Early Variscan magmatism in the Western Carpathians: U-Pb zircon data from granitoids and orthogneisses of the Tatra Mountains (Slovakia). *Int. J. Earth Sci., 89, 336–349.*

Poller, U., Todt, W., Kohút, M. & Janák, M., 2001 Nd, Sr, Pb isotope study of the Western Carpathians: Implications for Paleozoic evolution. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 81, 2, 159–174.*

Poller, U., Kohút, M., Anders, B. & Todt, W. (in print): Multistage geochronological evolution of the Veľká Fatra Mountains: A combined TIMS, ion-microprobe and EMP study on zircons and monazites. Lithos submitted.

Putiš, M., Kotov, A. B., Korikovsky, S. P., Salnikova, E. B., Yakovleva, S. Z., Berezhnaya, N. G., Kovach, V. P. & Plotkina, J. V., 2001 U-Pb zircon ages of dioritic and trondhjemitic rocks from a layered amphibolitic complex crosscut by granite vein (Veporic basement, Western Carpathians). *Geol. Carpath., 52, 1, 49–60.*

Putiš, M., Kotov, A. B., Petrík, I., Korikovsky, S. P., Madarás, J., Salnikova, E. B., Yakovleva, S. Z., Berezhnaya, N. G., Plotkina, Y. V., Kovach, V. P., Lupták, B. & Majdán, M., 2003: Early- vs. Late orogenic granitoids relationships in the Variscan basement of the Western Carpathians. *Geol. Carpath., 54, 3, 163–174.*

Spišiak, J. & Pitoňák, P., 1990: The Nízke Tatry Mts. crystalline complex: New facts and interpretation (Western Carpathians, Czechoslovakia). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 41, 4, 377–392.*

Stampfli, G. M., 1996: The Intra-Alpine terrain: A Paleotethyan remnant in the Alpine Variscides. *Eclogae geol. Helv., 89, 13–42.*

Stampfli, G. M. & Borel, G. D., 2002: A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrons. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam), 196, 17–33.*

Stille, H., 1924: Grundfragen der vergleichenden Tektonik. Berlin, 443.

Streckeisen, A., 1976: To each plutonic rock its proper name. *Earth Sci. Rev. (Amsterdam), 12, 1–33.*

Thöni, M., Petrík, I., Janák, M. & Lupták, B., 2003: Preservation of Variscan garnet in Alpine metamorphosed pegmatite from the Veporic Unit, Western Carpathians: Evidence from Sm-Nd isotope data. *J. Czech Geol. Soc., 48, 1–2, 123–124.*

Vidal, Ph., Bernard-Griffiths, B., Cocherie, A., Le Fort, P., Peucat, J. J. & Sheppard, S. M. F., 1984: Isotopic compositions of the Himalayan granites. *Phys. Earth Planet. Ineriors, 35, 179–190.*

von Blankenburg, F. & Davies, J. W., 1995: Slab breakoff· A model for syncollisional magmatism and tectonics in the Alps. *Tectonics, 14, 1, 120–131.*

von Raumer, J., Stampfli, G. M., Borel, G. & Bussy, F., 2002: Organization of pre-Variscan basement areas at the north-Gondwanan margin. *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rdsch.), 91, 35–52.*

von Raumer, J., Stampfli, G. M. & Bussy, F., 2003: Gondwana-derived microcontinents: The constituents of the Variscan and Alpine collisional orogens. *Tectonophysics, 365, 7–22.*

Uher, P. & Broska, I., 1996: Post-orogenic Permian granitic rocks in the Western Carpathian–Pannonian area: Geochemistry, mineralogy and evolution. *Geol. Carpath., 47, 311–321.*

Uher, P. & Pushkarev, Yu., 1994: Granitic pebbles of the Cretaceous flysch of the Pieniny Klippen belt, Western Carpathians: U/Pb zircon ages. *Geol. Carpath., 45, 375–378.*

Zindler, A. & Hart, S., 1986: Chemical geodynamics. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 14, 493–571.*

Zoubek, V., 1930: Geologické studie z kořenové oblasti subtatranské a sousedních zon jižne Podbrezové. *Věst. St. geol. Úst. Čs. Republ., 6, 190–202.*

Zoubek, V., 1932: Předběžná zpráva o mapování na listě Velká Revúca. *Věst. St. geol. Úst. Čs. Republ., 12, 207–227.*

Zoubek, V., 1936: Poznámky o krystaliniku Západních Karpát. *Věst. St. geol. Úst. Čs. Republ., XII, 6, 207–239.*

Zoubek, V., 1951 Zpráva o geologickém výzkumu jižního svahu Nizkych Tater medzi Bystrou a Jasenskou dolinou. *Věst. Ústř. Úst. geol., 26, 162–166.*

The orthogneisses of the Western Carpathians: An Overview

The orthogneisses are an important constituent of the Central Western Carpathians (CWC) in the autochthonous position as a part of the crystalline basement (Tatricum and Veporicum) as well as forming basis of Krížna nappe (Fatricum) in allochthonous setting. Generally, there are present various structural types, e. g. *coarse grained* "augen" orthogneisses and *medium grained (stromatitic)* – "banded gneisses" representing mylonites in which the outlines of the original K-feldspar parent megacrysts are still clearly visible as polycrystalline elongate aggregates of new daughter grains in the sense of Hanmer (1987). These rocks are presented in nearly all core mountains (e. g. the Považský Inovec Mts., the Tribeč Mts., the Malá Fatra Mts., the Veľká Fatra Mts., the Západné Tatry Mts., the Nízke Tatry Mts. and the Branisko Mts.), and the Starohorské vrchy Mts., frequently occurred in the Veporic part of the Slovenské rudohorie Mts., and sporadically were described in the crystalline islands within the Central Slovakia Volcanic Field (e. g. Vyhne). Review of its historical and petrographical aspect is given by Hovorka et al. (1987) and Petrík et al. (1998), and/or general mineralogical and geochemical characteristic is presented by Petrík and Kohút (1997, 2001). The aim of this contribution is to summarize all relevant orthogneisses data concerning their chemical composition a dating from the CWC.

The average chemical composition with other statistic parameters of the CWC orthogneisses is given in Tab. 1, whereas Tab. 2 displays correlation of average composition of orthogneisses among various mountains. The comparison between modal compositions (Fig. 1a) and mesonormative compositions (Fig. 1b) shows good correlation between mineral and chemical compositions of the studied orthogneisses. The CWC orthogneisses represent typical magmatic rocks of calk-alkaline series (Fig. 2) and their granitic precursors have had high-potassic character (Fig. 3) with dominance K_2O over Na_2O (Fig. 4) what is common feature of all porphyritic granitic rocks within CWC. Studied orthogneisses exhibit homogenous distribution within granite field in the Baker's An-Ab-Or normative diagram (Fig. 5). However, mutual chemical changes among various orthogneisses of the CWC can be seen in Fig. 6 – documenting shift from granitic to granodioritic field. These rocks display a general felsic character with $B < 150$, and nearly equal abundance of muscovite and biotite within field II (Fig. 7) of a common crustal derived granitic rocks. Their primary granitic source could be recycled mixture of greywackes and arkoses. Possible melting of sedimentary crustal source in the pre-collisional (main) stadium is inferred on the basis of R1R2 diagram (Fig. 8). The peraluminous character of majority samples with A/CNK (or ASI) = 1.05 ~ 1.55 is obvious, except of few subaluminous samples (Fig. 9). The potential tectonic discrimination on the basis of Maniar and Piccoli (1989) diagram is complicated as CWC orthogneisses form transition field between continental arc granites (CAG) and continental collisional granites (CCG). Generally, we suppose that these orthogneisses represent former pre-collisional crustal granites. The crustal S-type character of these rocks is well indicated by classical diagrams according Chappell and White (1974). Although it is rather ambiguous in the Na_2O vs. K_2O diagram (Fig. 10a), the situation is clear from CaO vs. FeO total diagram (Fig. 10b) as higher contents of iron are not saturated by elevated values of calcium – what is common for the presence of hornblendes in the I-type rocks, whereas lower calcium values suggest only for the presence of biotites and/or reflect the peraluminous S-type character of CWC orthogneisses. The uniform, slightly fractionated chondrite normalized REE patterns with distinct negative Eu anomaly and low to moderate contents ($\Sigma REE = 72 \sim 187$ ppm) are typical for these orthogneisses.

The increased initial Sr values ($I_{Sr} = 0.707 \sim 0.725$) indicate dominance of crustal source, whereas recalculated initial Nd values ($\varepsilon_{Nd(t)} = -2.7 \sim -8.4$) suggest for slight influence by lower crustal source, what confirmed values of the neodymium crustal index (NCI = 0.68 ~ 0.96). The apparent neodymium crustal residence ages suggest that magmatic precursor of these orthogneisses were generated from the Early to Middle Proterozoic crustal source $t_{(DM2st)} = 1263 \sim 1728$ Ma. The whole rocks Pb/Pb isotopic characteristics ($^{206}Pb/^{204}Pb = 17.9995 \sim 20.4876$, $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.6065 \sim 15.7470$ and $^{208}Pb/^{204}Pb = 37.9630 \sim 40.7480$) similarly suggest for crustal source of the former magmatic rocks with slight influence by less radiogenic Pb derived from enriched lithospheric mantle (EM II). The scarce oxygen isotope data indicate analogous dominance of the crustal source with $\delta^{18}O_{(VSMOW)} = 11.0 \sim 11.7$ ‰. Geochronological data – U/Pb dating of zircons, and CHIME monazite dating suggest that the first indications of the felsic granitic magmatism in the CWC were since the Ordovician time (450–430 Ma), indeed most of orthogneissic rocks display the Devonian age of magmatism (405–370 Ma). The ductile shear deformation and/or dynamic metamorphism of these former granitic rocks were probably synchronous with thrusting of the Hercynian crustal collisional nappes (360–350 Ma), respectively slightly preceded intrusions of the younger Lower Carboniferous S-type granites (350–340 Ma). The final consolidation of the orthogneissic rocks was fixed by concomitant cooling of biotites below 300 °C before 332 Ma alike in S-type granites. The orthogneissic relicts in the Hercynian and the Alpine fabrics of the CWC show great similarity in the evolution to other European relict areas mainly in the Avalonia basement areas and their eastern branches into Intra-Alpine terranes as northern Gondwana promontory, respectively Hun composite terrane. These former felsic magmatic rocks represented typical products of the continental magmatic arc.

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 157–168

Orthogneisses of the Veľká Lúka Massif in the Malá Fatra Mts.

MICHAL MAJDÁN[1], MARIÁN PUTIŠ[2] and MARTIN ONDREJKA[2]

[1]Envigeo, Inc., Kynceľová 2, 974 11 Banská Bystrica; majdan@envigeo.sk
[2]Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Department of Mineralogy and Petrology, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; putis@fns.uniba.sk

(Received 9. 8. 2004, revised version received 13. 9. 2004)

Abstract

The Malá Fatra crystalline complex represents the North-Western segment of the Tatric basement in the Central Western Carpathians. The position of orthogneisses with characteristic augen structure and mylonitic fabric was defined in metamorphic rocks as well as in granitoid pluton (in a form of xenoliths). Mylonitic foliations of orthogneisses bodies are trending NE–SW to NNE–SSW and dipping toward NW. It appears to be a result of magmatic emplacement of early (anatectic) granites in a shear zone. That explains their ductile deformation into orthogneisses. The metamorphic conditions of orthogneisses origin reached temperatures between 560–620 °C, occasionally up to 700 °C. Pre-metamorphic protolith of orthogneisses was represented by S-type muscovite-biotite granites of calc-alkaline magmatic series.

Key words: orthogneiss, temperature conditions, mylonitic fabrics, Variscan granitoids, Western Carpathians

Introduction

Anatectic granitoids with continuing evolution to mylonitic orthogneisses (Paterson et al., 1989; Blumenfeld and Bouchez, 1988; Bouchez and Gleizes, 1995; Brown and Solar, 1998) have been found in the area of the Malá Fatra Mts. in the Western Carpathians Variscan crystalline basement (Putiš et al., 2003). This change is registered by intracrystal deformation of quartz and feldspars (e. g. Bouchez et al., 1981 in Guineberteau et al., 1987; Paterson et al., 1989; Tribe and D'Lemos, 1996; Schofield and D'Lemos, 1998). The metamorphic conditions in the Malá Fatra Mts. have been estimated by several authors (Perchuk et al., 1984; Korikovsky et al., 1987; Hovorka and Méres, 1991; Janák and Lupták, 1997; Korikovsky and Hovorka, 2001) from metapelites and metabasites (as upper amphibolite-granulite facies), but never from orthogneisses.

In this study, we present new geothermometric and geochemical data from orthogneisses of metamorphic complex and partly from granitoid body of the Veľká Lúka Massif in the Malá Fatra Mts. (Fig. 1). We discuss possible constrains on the melt source of protoliths of the investigated orthogneisses in accordance with proposed model for the emplacement and petrogenesis of the granitoid body (Putiš et al., 2003).

Geological background

The Veľká Lúka Massif in the Malá Fatra Mts. represents part of the Tatric basement in northwestern margin of the Central Western Carpathians (Fig. 1). It consists of studied orthogneisses located in high-grade metapelites ("pearl" gneisses), stromatitic to nebulitic migmatites, fine- to coarse-grained and layered amphibolites with lenses of garnet-clinopyroxene amphibolites as metamorphic mantle of granitoid body or as xenoliths inside of granitoids. Metapelites are represented by biotite, garnet and sillimanite paragneisses exhibiting migmatitization. Rare metaultramafic rocks were described as amphibole metaperidotites (Ivanov and Kamenický, 1957; Hovorka, 1967). The orthogneiss bodies occur on the southern slope of the mountains – part Martinské hole and are characteristic of potassium feldspar–plagioclase–quartz augen-banded structures.

The granitoid body corresponds to granodiorites or tonalites (Kamenický et al., 1987; Broska et al., 1997). The metamorphic rocks including orthogneisses are steeply dipping beneath granitoids. Orientation of magmatic foliations is very constant striking ENE–WSW with a steep dip toward NNW, conformable with foliation of the host metamorphic rocks (Putiš et al., 2003).

Petrography; microfabrics and mineral chemistry of the Malá Fatra orthogneisses and granitoids

The Malá Fatra orthogneisses

The orthogneisses represent narrow (mostly tens of meters), steeply inclined kilometer-scale bodies within the gneiss-migmatite-amphibolite regional-metamorphic complex (Figs. 1 and 2).

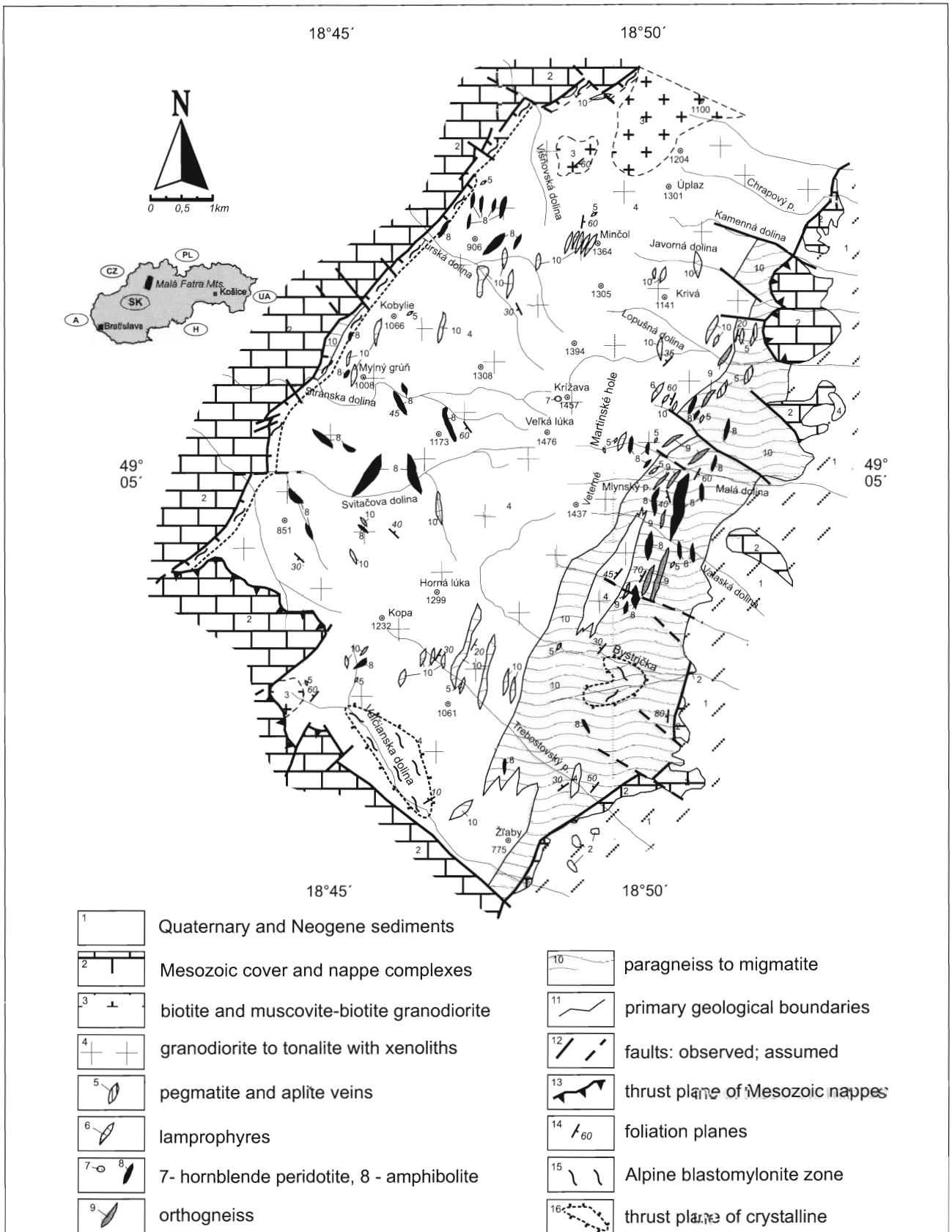


Fig. 1. Simplified geological map of the Lúčanská Malá Fatra Mts. area (according to Rakús et al., 1988; modified in Putiš et al., 2003).

Microstructural studies of the mylonitic orthogneisses (Fig. 3) reveal that all recognized microstructures were developed under solid and sub-magmatic state (Paterson et al., 1989; Tribe and D'Lemos; Schofield and D'Lemos, 1998). The mineral phases are quartz, K-feldspar, plagioclase (An_{1-18}), brown biotite (Tab. 1a), muscovite (Tab. 1b) and accessory minerals (zircon, apatite and opaque minerals). Interlayered micas (biotites and muscovites) and quartz ribbons represent mylonitic foliation observable in XZ section (X parallel to lineation, Z normal to mylonitic foliation) of the investigated orthogneisses. Thickness of quartz ribbons is 2–3 mm and they are a few centimeters long as a result of dynamic migration recrystallization. Ribbons are separated by recrystallized mica layers. The ribbon crystallographic patterns were measured by a U-stage microscope and they appear to have formed during solid state deformation (at least 500 °C; Putiš et al., 2003). The higher-temperature (> 650 °C) submagmatic deformation includes narrow stripes of exsoluted perthite and a later wider hatches-type of microclinization along the deformation bands.

We also can observe K-feldspar or plagioclase porphyroclasts with irregular edges, rare ductile bending and deformation twins. These megacrysts are surrounded by X00 μm sized newly-formed feldspars of the same composition as porphyroclasts, suggesting dynamic rotation recrystallization mechanism of crystal-plastic flow. This mechanism creates "core and mantle texture" with the central relatively undeformed core of K-feldspar porphyroclast and a mantle composed of rotation-recrystallized new internal grains. The recrystallized plagioclase and K-feldspar grains have straight grain boundaries that meet in 120° triple points what is a result of postdeformation equilibrium after dynamic recrystallization (Bell and Johnson, 1989). The occurrence of myrmekitic intergrowths on margins of K-feldspars with quartz grains is quite

Tab. 1a

Chemical composition of biotite in contact with garnet from Malá Fatra orthogneiss (MF-26). $X_{Fe} = Fe/Fe + Mg$

Mineral	1. Grt-Bt domain						2. Grt-Bt domain							3. Grt-Bt domain			
Domain	Grt				Bt		Grt				Bt		Ms	Grt			Bt
Position	center	→		rim	near Grt	150 μ to rim	center	→		rim	near Grt	200μ to rim		center		rim	150μ to rim
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO_2	36 04	36 77	36 29	35 96	33 66	33 73	36 48	36 63	36 39	36 36	33 71	33 42	47 11	36 54	36 89	35 98	33 78
TiO_2	-	0 02	-	0 02	2 17	2 64	-	-	0 01	-	1 48	1 97	-	-	-	0 11	2 69
Al_2O_3	20 73	21 05	20 90	20 47	17 20	17 95	21 03	20 80	20 53	20 18	18 68	18 33	34 84	20 78	20 82	20 69	18 26
FeO	36 00	36 01	36 91	37 46	29 17	28 00	37 28	37 12	37 13	34 13	28 02	29 23	1 92	36 96	36 51	34 56	26 87
MnO	1 17	1 16	1 12	2 38	0 13	-	1 60	1 20	1 48	7 23	0 04	0 26	-	1 08	1 10	5 88	0 05
MgO	3 84	3 81	3 37	2 08	4 83	4 06	2 75	3 04	2 73	1 01	4 50	4 58	0 55	3 22	3 10	1 36	4 40
CaO	1 18	1 17	1 16	1 29	0 10	0 05	0 71	0 93	0 80	0 94	0 08	0 07	0 02	1 26	1 36	1 19	0 03
Na_2O	-	-	-	-	0 36	0 20	-	-	-	-	-	0 17	0 30	-	-	-	0 49
K_2O	-	-	-	-	8 85	9 56	-	-	-	-	9 49	8 79	10 60	-	-	-	9 43
Total	**98.96**	**99.95**	**99.75**	**99.66**	**96.47**	**96.19**	**99.86**	**99.72**	**99.07**	**99.85**	**96.00**	**96.82**	**95.34**	**99.84**	**99.78**	**99.77**	**96.00**
	12 Oxides (O)				*11 O*		*12 O*				*11 O*			*12 O*			*11 O*
Si	2 94	2 97	2 95	2 95	2 67	2 67	2 97	2 97	2 98	3 00	2 67	2 63	3 13	2 96	2 99	2 96	2 66
Al_{IV}	0 06	0 03	0 05	0 05	1 33	1 33	0 03	0 03	0 02	-	1 33	1 37	0 87	0 04	0 01	0 04	1 34
Al_{VI}	1 94	1 97	1 95	1 93	0 28	0 35	1 99	1 96	1 96	1 96	0 41	0 56	1 86	1/95	1 98	1 96	0 36
Ti	-	-	-	-	0 13	0 16	-	-	-	-	0 09	0 12	-	-	-	0 01	0 16
Fe	2 46	2 43	2 51	2 57	1 93	1 85	2 53	2 52	2 55	2 35	1 86	1 93	0 11	2 51	2 47	2 37	1 77
Mn	0 08	0 08	0 08	0 17	0 01	-	0 11	0 08	0 10	0 50	-	0 02	-	0 07	0 08	0 41	-
Mg	0 47	0 46	0 41	0 25	0 57	0 48	0 33	0 37	0 33	0 12	0 53	0 54	0 06	0 39	0 37	0 17	0 52
—	0 10	0 10	0 10	0 11	0 01	-	0 06	0 08	0 07	0 08	0 01	0 01	-	0 11	0 12	0 10	-
Na	-	-	-	-	0 05	0 03	-	-	-	-	-	0 03	0 04	-	-	0 03	0 08
K	-	-	-	-	0 90	0 97	-	-	-	-	0 96	0 88	0 90	-	-	-	0 95
X_{Fe}	0 84	0 84	0 86	0 91	0 77	0 80	0 88	0 87	0 88	0 95	0 78	0 78		0 86	0 87	0 93	0 77
Alm	79 1	79 1	81 0	82 8			83 4	82 6	83 4	76 8				81 4	81 3	77 7	
Sps	2 6	2 6	2 5	5 4			3 6	2 7	3 3	16 5				2 4	2 5	13 4	
Prp	15 0	15 0	13 2	8 2			11 0	12 1	11 0	4 0				12 7	12 3	5 5	
Grs	3 3	3 3	3 3	3 6			2 0	2 6	2 3	2 7				3 5	3 9	5 4	

Tab. 1b
Chemical composition of muscovite from Malá Fatra orthogneiss (MF-26)

Muscovite MF26										
	rim	rim	centre	rim	centre	rim	centre	rim	centre	rim
SiO_2	45,48	46,14	45,37	45,82	45,31	46,5	45,5	45,85	45,52	46,04
TiO_2	0,06	0,05	0,08	0,04	0,07	0,05	0,04	0,02	0,02	0,05
Al_2O_3	34,82	33,11	35,27	33,79	35,44	32,72	35,32	34,8	34,95	34,11
Cr_2O_3	0,02	0,01	0,02	—	0,02	0,02	—	0,03	0,04	—
FeO	2,15	2,54	1,66	2,26	1,88	2,75	1,71	1,63	1,79	1,94
MnO	—	0,02	0,03	0,03	—	0,04	0,02	—	0,01	0,01
MgO	0,65	0,79	0,58	0,67	0,55	0,93	0,55	0,52	0,61	0,67
CaO	0,02	0,02	—	0,01	—	—	—	—	—	0,01
Na_2O	0,49	0,25	0,52	0,25	0,62	0,26	0,53	0,34	0,53	0,37
K_2O	10,25	8,33	10,52	8,8	10,31	8,3	10,46	8,83	10,52	8,31
H_2O(c)	4,43	4,36	4,44	4,37	4,44	4,37	4,44	4,4	4,43	4,38
Total	98,35	95,63	98,48	96,03	98,64	95,93	98,57	96,43	98,44	95,9
Si	3,0805	3,176	3,067	3,1465	3,0585	3,193	3,0715	3,125	3,0805	3,15
Ti	0,003	0,003	0,004	0,002	0,0035	0,0025	0,0025	0,001	0,001	0,0025
Al^{IV}	0,9195	0,824	0,933	0,8535	0,9415	0,807	0,9285	0,875	0,9195	0,85
Al^{VI}	1,8595	1,862	1,877	1,8805	1,8775	1,8405	1,881	1,92	1,8675	1,901
Cr	0,001	0,001	0,001	—	0,0015	0,001	—	0,0015	0,002	—
Fe^{2+}	0,1215	0,1465	0,094	0,13	0,106	0,158	0,0965	0,093	0,1015	0,111
Mn^{2+}	—	0,0015	0,0015	0,0015	—	0,002	0,0015	—	0,001	0,0005
Mg	0,065	0,0815	0,058	0,068	0,055	0,095	0,0555	0,053	0,062	0,0685
Ca	0,001	0,0015	—	0,0005	—	—	—	—	—	0,001
Na	0,065	0,033	0,0685	0,034	0,081	0,0345	0,069	0,045	0,069	0,0495
K	0,8855	0,7315	0,9075	0,7705	0,888	0,7265	0,9005	0,7675	0,9085	0,7255
Total	7,0015	6,8615	7,0115	6,887	7,0125	6,86	7,0065	6,881	7,0125	6,8595

often. Recrystallized feldspar tails wrap single large feldspar crystals with characteristic pressure shadows. Asymmetric pressure shadows on both sides of rotated porphyroclasts are useful kinematic indicator of sense of shear in mylonitic granitic rocks. The shadows are composed of an aggregate of quartz and felspars with minor mica. Micas, predominantly represented by biotite (Fig. 3), less muscovite, have been deformed by basal slip creating characteristic mica fish texture in foliation. The composition of muscovite is shown in (Fig. 4a) and biotite in (Fig. 4b). It can be classified as siderophyllite (after Rieder et al., 1998).

Garnet composition (Tab. 1a) corresponds to a mixture of almandine (76–83 %) and pyrope (4–16 %) component with low grossular (2–5 %) and spessartine (3–5 %) contents. The almandine component rimwards from a core of grain increases, the pyrope one decreases and spessartine also grossular contents across the grain are constant, or very gently increased in the rims (Fig. 5).

Dominant accessory mineral in investigated orthogneisses is zircon. The classification of main subtypes – S_{12}, S_7, S_{10} and S_{15} have been defined by typological methods (Pupin, 1980). According to results of typology, we assumed crystallization temperatures of zircon at 700 ± 50 °C, which corresponds to original temperatures of magmatic protoliths (anatectic granites) of investigated orthogneisses (Putiš et al., 2003; Majdán, 2003). Thus protoliths of orthogneisses were calc-alkaline series granites to granodiorites of crustal origin (Pupin, 1980).

The Malá Fatra granitoids

Our attention has also been paid to the marginal part of the Malá Fatra plutonic body in Veľká Lúka Massif built by structurally inhomogeneous tonalites and biotite granodiorites to porphyric granites (Figs. 2 and 3). We also can find Magura granodiorites to granites but only in northern uninvestigated part of the Malá Fatra Mts. called Kriváň Massif, both described yet by Ivanov and Kamenický (1957). The age 353 ± 11 Ma (Shcherbak et al., 1990) of these granitoids was found using the U/Pb method on zircon from the Dubná Skala quarry granodiorites.

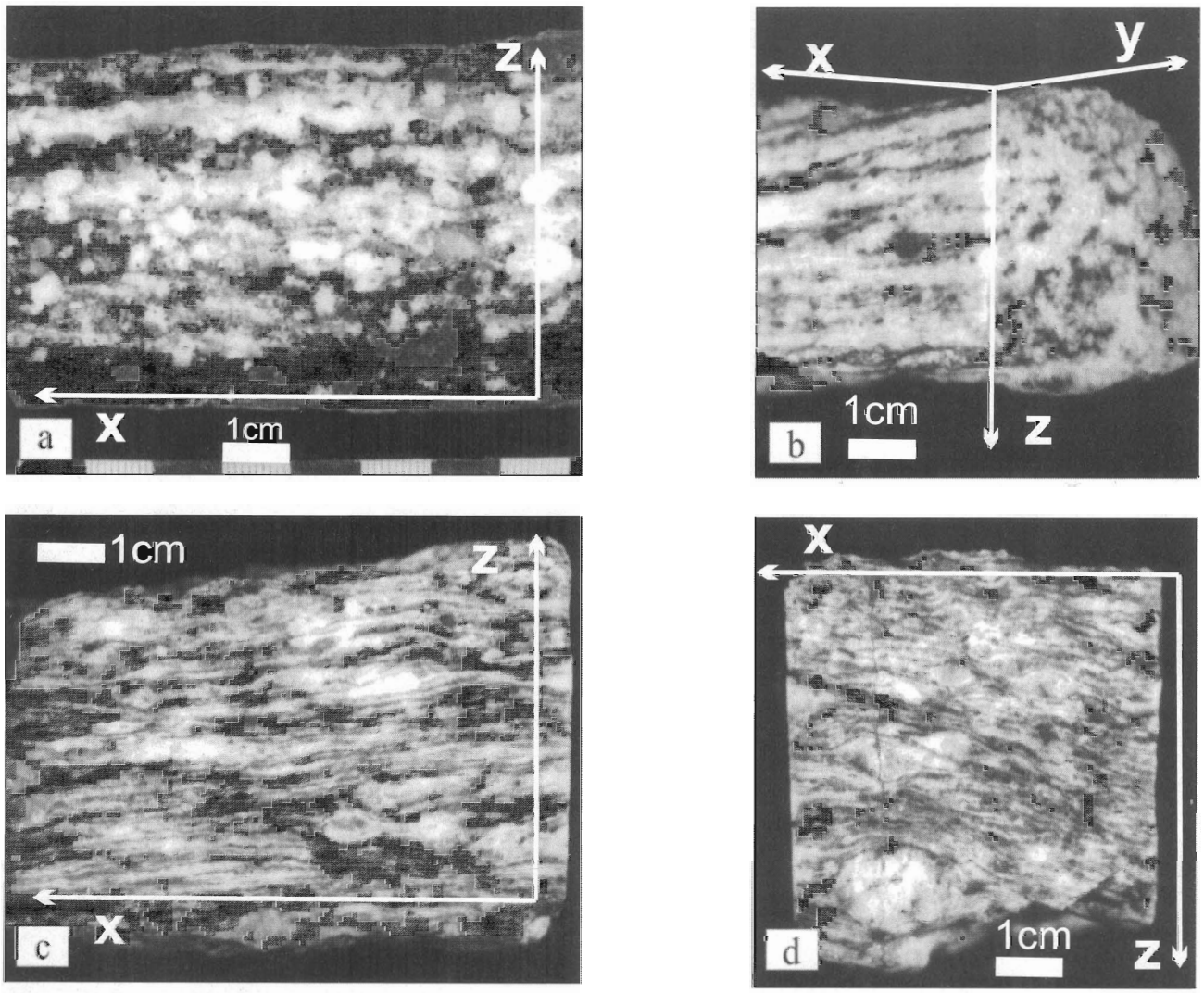


Fig. 2. Mesofabrics of mylonitic rocks from the Malá Fatra Mts. a – deformed "pearl" paragneiss; (b–d) – mylonitic orthogneisses with augen-banded structure; X – parallel to lineation, Z – normal to foliation.

The whole rock Rb/Sr method yield an age of 361 ± 10 Ma (Bagdasaryan et al., 1992), or 345 ± 2 Ma found by the $^{39}Ar/^{40}Ar$ method on muscovite from Valča valley granodiorite (Hók et al., 2000). The texture of the biotite granodiorite to tonalite (Fig. 2) is coarse- to medium-grained, but also porphyric. In contact with xenoliths and metamorphic mantle there was observed the magmatic preferred orientation of feldspars and biotite parallel to the mylonitic foliation in hosting metamorphites. Ductile deformation thus enabled ascent and emplacement of this granitoid body. Granodiorite to tonalite consists of plagioclase (An_{28-46}), quartz, biotite, ± K-feldspar, ± muscovite, accessory minerals (zircon, apatite, opaque minerals – magnetite, ± titanite (in MF-35), ± garnet (in MF-45), ± allanite (MF-45). We observed phenocrysts of feldspar (1–2 cm diameter), mainly lath-like plagioclase, with inclusions of older crystals of feldspars and biotites. Plagioclase is often replaced by epidote or zoisite; potassium feldspars by fine-grained sericite aggregates as minerals representing a lower-temperature retrograde metamorphic stage. Chloritization of biotite is very often, but we also found not quite common high-temperature (subsolidus) replacement of biotite by titanite (Fig. 3e, f).

Zircon. The plot of zircon typological mean points in the I.A. vs. I.T. diagram (Pupin, 1980) indicates a crustal anatectic origin of these granitoids in the crystalline core of the Veľká Lúka Massif in the Malá Fatra Mts. Granodiorites are represented mainly by S (S_6, S_{23}) subtypes, corresponding to I-type granitoids (Broska et al., 1997).

The modal composition of above discussed granitoid types is plotted in QAP diagram (Fig. 6), exhibiting the classification according to Streckeisen (1976).

Geothermometry

Temperatures in orthogneisses were calculated by using several calibrations of garnet-biotite geothermometer, e. g. Ferry and Spear (1978); Thoenen (1989); Hodges

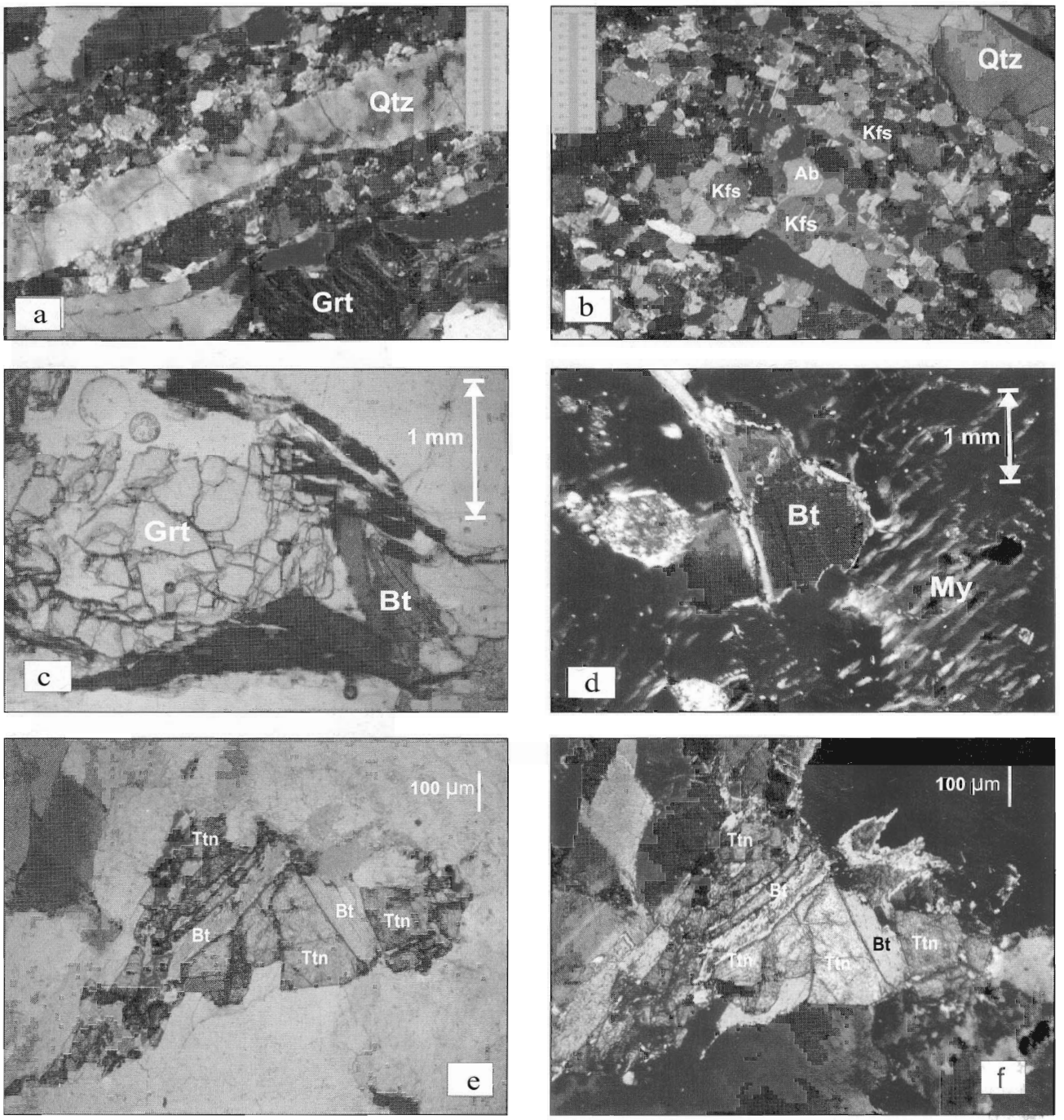


Fig. 3. Microfabrics developed in orthogneisses (a–d) and granodiorites (e–f) from the Malá Fatra Mts. a – quartz ribbons, b – deformative recrystallized layers of feldspar porphyroclasts with triple points, c – biotite in pressure shadow of garnet porphyroblast, d – biotite inclusion in myrmekitized feldspar, (e–f) – alteration of biotite by titanite, e – parallel nicols, f – crossed nicols. Qtz – quartz, Kfs – potassium feldspar, Bt – biotite, Ab – albite, My – myrmekite, Ttn – titanite, Grt – garnet.

and Spear (1982); Indares and Martignole (1985). Pressures were not estimated because of unsuitable mineral assemblage (lack of Al_2SiO_5 minerals) for calculation. Temperature conditions were estimated in representative sample of orthogneisses MF-26 for the first time. Results are comparable with temperatures from surrounding metamorphic mantle – metapelites and metabasites (Hovorka and Méres, 1991; Janák and Lupták, 1997; Korikovsky and Hovorka, 2001).

The P-T conditions were obtained from biotite-sillimanite gneisses by garnet-biotite (Ferry and Spear, 1978) or garnet-amphibole geothermometers (Graham and Powell, 1984) and from garnet-clinopyroxene amphibolite by garnet–hornblende–plagioclase–quartz geobarometer calibra-

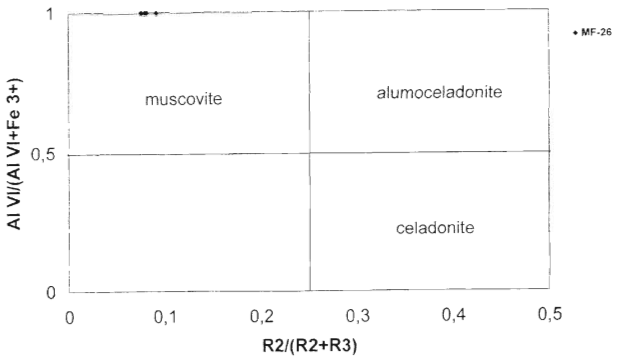


Fig. 4a. Classification of dioctahedral micas.

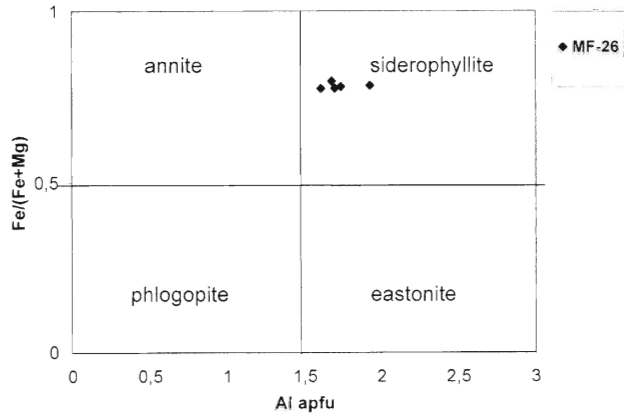


Fig. 4b. Classification of trioctahedral micas.

tions (Kohn and Spear, 1989). The temperatures and pressures calculated previously by Janák and Lupták (1997) by a conventional geothermobarometry are 615–690 °C at 4.4–7.7 kbar. The TWQ method yields 662 ± 2 °C and 6.133 ± 0.03 kbar. Retrograde conditions, estimated by these authors from garnet rim, the biotite contacting the garnet and plagioclase near the garnet correspond to 590–635 °C and 3.7–6.4 kbar (conventional methods), as well as 615 ± 14 °C and 4.495 ± 0.175 kbar (TWQ method).

Korikovsky and Hovorka (2001) estimated the temperatures from 635 to 705 °C from garnet-clinopyroxene-plagioclase metabasites by garnet-clinopyroxene geothermometer (Powell, 1985) and pressures 8.2 to maximum 9 kbar by the Grt–Hbl–Pl–Qtz geobarometer (Kohn and Spear, 1990).

In this paper we present new temperature estimates from orthogneisses (Tab. 2) calculated by garnet-biotite geothermometers according to Ferry and Spear (1978), Thoenen (1989), Hodges and Spear (1982), Indares and Martignole (1985), and Perchuk (1989), which are in good coincidence with previously done calculations. The temperature range is 570–715 °C (Majdán, 2003) what indicates conditions of medium to higher-temperature amphibolite facies, or beginning granulite facies.

Petrogenetic classification of the orthogneisses and granitoids in the Veľká Lúka Massif

The mineral and chemical composition of representative samples of orthogneiss and granodiorite are presented in Tab. 3. We assume that there did not occur any radical changes in chemical composition during metamorphism of orthogneiss protoliths. The investigated granitoids (granodiorites and also granite protoliths of orthogneisses) belong to calc-alkaline magmatic series, what is documented by diagrams in Fig. 7 – classification according to Irvine and Baragar (1971).

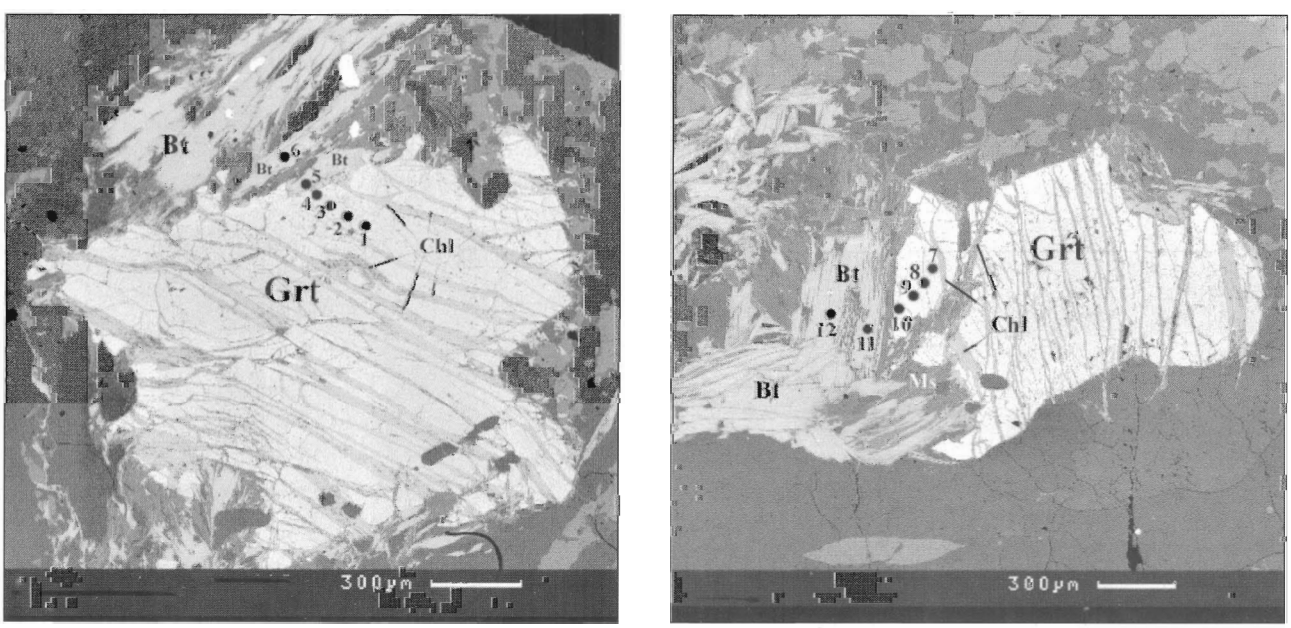


Fig. 5. Compositional profile across garnet in the sample MF-26. Grt - garnet, Bt - biotite, Chl - chlorite

Tab. 2
Summary of geothermometric data

Orthogneiss	lnK_D	Temperature [°C]				
		F&S	T	H&S	I&M	P
Grt10 – Bt11	-1,719231	581	585	591	603	563
Grt4 – Bt5	-1,110559	856	716	870	799	715
Grt16 – Bt17	-1,409931	701	647	715	672	619

Abbreviations: F&S – Ferry & Spear (1978), T – Thoenen (1989), H&S – Hodges & Spear (1982), I&M – Indares & Martignole (1985), P – Perchuk (1989).

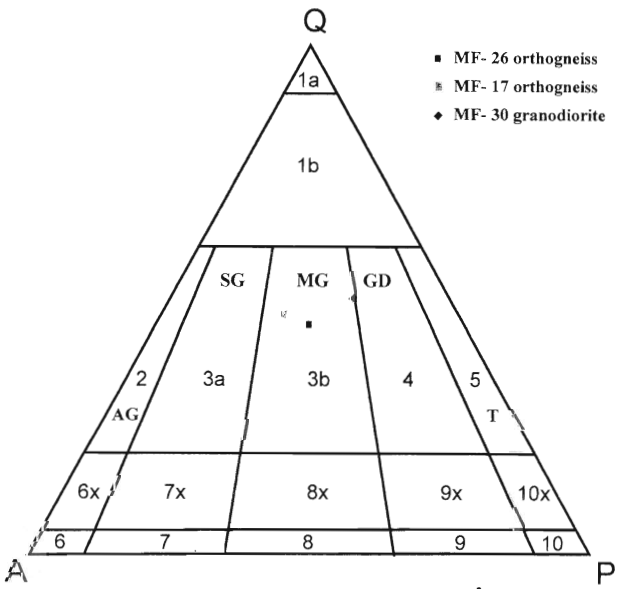


Fig. 6. Classification diagram QAP according to Streckeisen (1976) for investigated rocks. Blank symbols represent modal composition and filled symbols results of whole rock chemical analyses. AG – alkaline granites, SG – syenogranites, MG – monzogranites, GD – granodiorites, T – tonalites.

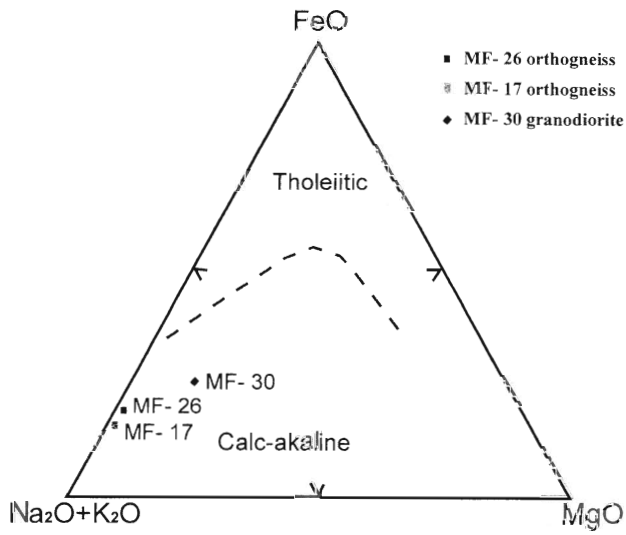


Fig. 7. Ternary diagram for ratio FeO MgO ($Na_2O + K_2O$), according to Irvine and Baragar (1971).

According to Shand's discrimination index given by the A/CNK ratio (Shand, 1947), granodiorite (MF-30) belongs to subaluminous I-type with an affinity to a mixed type. Granitoids and orthogneisses (MF-26, MF-17) are peraluminous, what means that their protoliths were S-type granites.

The chondrite-normalized pattern of the REE (Taylor and McLennan, 1985) in Fig. 8 exhibits a trend with lacking Eu anomaly, which is suggestive of low magma fractionation, as well as low differentiation among the above discussed granitoid types (MF-30). This trend is characteristic for the Western Carpathians granitoids (Kohút and Janák, 1994). This figure also shows negative Eu anomaly characteristic for orthogneisses (MF-26 and

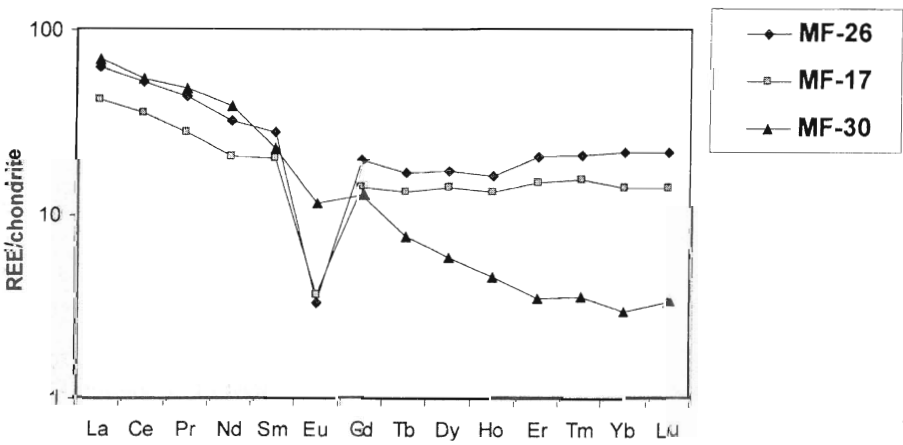


Fig. 8. Plot of REE patterns for the whole series of the Malá Fatra orthogneisses and granodiorites, normalized according to Taylor and McLennan (1985).

Tab. 3
Mineral and chemical composition of selected samples of the Malá Fatra orthogneisses and granodiorites

Sample	MF-26	MF-17	MF-30
Modal composition			
quartz	34	38	39
K-feldspar	31	27	14
plagioclase	7	8	25
muscovite	<1	2	—
garnet	3	3	—
biotite	6	6	17
sericite	16	13	—
access.	<2	<1	<2
SiO2	77,12	77,17	65,85
TiO2	0,20	0,18	0,62
Al2O3	12,20	12,33	15,87
Cr2O3	0,001	<0,001	0,002
Fe2O3	1,90	1,58	3,83
MgO	0,23	0,21	1,70
MnO	0,04	0,04	0,05
CaO	0,63	0,45	2,66
Na2O	2,70	2,28	3,21
K2O	4,50	5,08	4,93
P2O5	0,05	0,08	0,33
A/CNK	1,17	1,22	1,03
Sum	99,87	99,90	99,65
La	23,1	15,4	25,5
Ce	50,3	34,1	52,4
Pr	5,98	3,86	6,66
Nd	23,2	14,9	27,5
Sm	6,5	4,7	5,3
Eu	0,29	0,32	1,02
Gd	6,16	4,35	3,91
Tb	0,99	0,78	0,44
Dy	6,59	5,37	2,25
Ho	1,39	1,15	0,39
Er	5,23	3,77	0,88
Tm	0,75	0,56	0,13
Yb	5,53	3,54	0,75
Lu	0,84	0,54	0,13

	MF-26	MF-17	MF-30
Ba	267	364	1860
Ni	<20	<20	<20
Sc	5	3	6
Co	2	2,6	8
Cs	0,2	0,3	1,1
Ga	13,9	14,1	21
Hf	4	4,8	6,2
Nb	4,6	3,3	7
Rb	97,8	85,7	128,9
Sn	1	<1	2
Sr	47,8	79,9	494,4
Ta	0,4	0,2	0,3
Th	14,7	9,9	3,1
U	1,7	2,2	0,8
V	11	11	58
W	6,7	7,1	10
Zr	127,3	123,2	217,1
Mo	0,1	<0,1	<0,1
Cu	1,7	0,8	3,5
Pb	2,6	2,6	4,8
Zn	15	11	69
Ni	2	1,2	7,7
As	<0,5	<0,5	<0,5
Cd	0,1	<0,1	<0,1
Sb	<0,1	<0,1	<0,1
Bi	<0,1	<0,1	<0,1
Ag	<0,1	<0,1	<0,1
Au	1,9	0,6	0,5
Hg	0,01	<0,01	<0,01
Tl	0,1	<0,1	0,5
Y	42,9	33,3	10,6
Ga/Al	2,154	2,162	2,501
Zr T(oC)	**783,1**	**784,7**	**800,10**
R1 parameter	3,072,173	3,097,649	1,981,593
R2 parameter	318,125	300,423	680,245

Major elements in wt. %, minor elements and REE in ppm. MF-30 – granodiorite; MF-26 and MF-17 – orthogneisses

MF-17) from the Western Carpathians (e. g. Putiš et al., 2003; Kohút, 2004).

In this part we present results of zircon saturation temperatures (Tab. 3) calculated according Watson and Harrison (1983) from orthogneiss zircons. The values are comparable with estimated temperatures from zircon typology (700 ± 50 °C) and also with zircon saturation temperatures, 740–810 °C, obtained from the Malá Fatra granitic rocks (Broska et al., 1997).

Finally, we can state, that protoliths of orthogneisses were syn-collisional granites (Fig. 9) and investigated granodiorites were post-collisional granitoids, according to classification of Batchelor and Bowden (1985). Values of mesonormative chemical composition (Q:A:P diagram, according to Streckeisen, 1976) of representative rock types are compared with their modal composition in Fig. 6, see also Table 3.

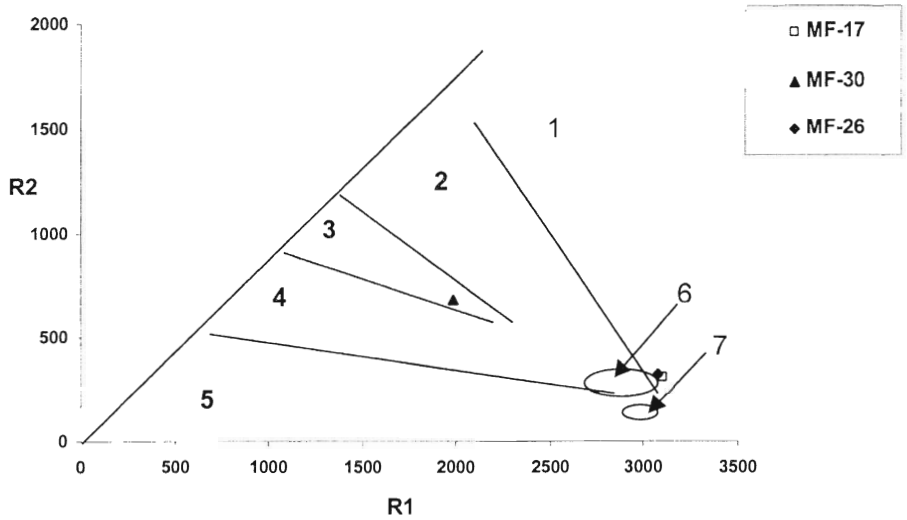


Fig. 9. R1R2 multicationic diagram according to De la Roche et al. (1980) with discriminant fields (1–7) according to Batchelor and Bowden (1985). R1 = 4Si – 11(Na+K) – 2(Fe+Ti), R2 = 6Ca + 2Mg + Al. 1 – field of mantle fractionation, 2 – f. of pre-plate collision, 3 – postcollision uplift, 4 – late-orogen field, 5 – anorogen field, 6 – field of syncollision, 7 – post-orogen field.

Discussion

The Malá Fatra crystalline basement as being part of the early-Hercynian orogene reflects a collisional event that resulted in formation of syn-collisional S-type granites that are considered to be protoliths of investigated orthogneisses. They belong to a calc-alkaline magmatic series, as in the other parts of Tatric basement of the Western Carpathians (Petrík and Kohút, 1997; Putiš et al., 2003). Syn-collisional S-type granites formed by partial melting of mixed crust-mantle or only crust materials. Temperature of formation (750–800 °C) were estimated from orthogneiss zircons by zircon typology and also according to zircon saturation temperatures. Syn-collisional granites were ductilely deformed in a reconstructed transpression-transtension shear zone (Putiš et al., 2003). The mylonitic orthogneisses are the result of their deformation. Metamorphic-temperature conditions (560–620 °C), calculated from orthogneisses using the garnet-biotite geothermometers are comparable with the post-magmatic temperatures (500–600 °C) estimated from mylonitic fabrics (Putiš et al., 2003; Majdán, 2003).

Conclusions

1. Meso-, microfabric and geochemical analyses of orthogneisses show origin of older S-type granites (protoliths of investigated orthogneisses) during early-Hercynian collision connected with partial melting. Continuing meso-Hercynian deformation and recrystallization resulted in orthogneisseous fabrics of older granitoids.

2. We searched a continual transition from magmatic through post-magmatic to solid state deformation fabrics indicating transition from granites to orthogneisses.

3. Petrological and geochemical data, results from zircon typology, indicate a sedimentary-metamorphic protoliths of orthogneisses – S-type granites of a calc-alkaline magmatic series, which formed from crustal material. In the next stage an emplacement of an I-type granodiorite plutonic body occurred, also belonging to a calc-alkaline magmatic series, although indicating a mixed crustal-mantle material.

4. Magmatic temperatures of orthogneiss protoliths are estimated at 700–800°C, and their metamorphic conditions at 500–600°C, the latter corresponding to amphibolite facies of the mylonitic orthogneisses formation.

Acknowledgements This research was supported by VEGA grant (# 1/1022/04, M. P.). We thank to M. Hrdlička and M. Kohút (Geol. Inst. of Slovak Acad. of Sci. and ŠGÚDŠ), M. Dyda (Comenius University, Bratislava) for their helpful comments on an earlier draft of the manuscript. We are also grateful to S. P. Korikovsky (Russian Academy of Sciences, Moscow) for the help with the microprobe analyses.

References

Bagdasaryan, G. P., Gukasyan R. Ch., Cambel, B., Kamenický, L. & Macek, J., 1992: Granitoids of the Malá Fatra and Veľká Fatra Mts. Rb/Sr isochron geochronology (Western Carpathians). *Geol. Carpath., 43, 1, 21–25.*

Batchelor, R. A. & Bowden, P., 1985: Petrogenetic interpretation of granitoid rocks series using multicationic parameters. *Chem. Geol. (Amsterdam), 48, 43–55.*

Bell, T. H. & Johnson, S. E., 1989: The role of deformation partitioning in the deformation and recrystallization of plagioclase and K-feldspar in the Woodroffe Thrust mylonite zone, central Australia. *J. metamorph. Geol., 7, 151–168.*

Blumenfeld, P. & Bouchez, J. L., 1988: Shear criteria in granite and migmatite deformed in the magmatic and solid states. *J. struct. Geol., 10, 361–372.*

Bouchez, J. L. & Gleizes, G., 1995: Two-stage deformation of the Mount-Louis-Andorra granite pluton (Variscan Pyrenees) inferred from magnetic susceptibility anisotropy. *J. geol. Soc., 152, 669–679.*

Broska, I., Petrík, I. & Benko, P., 1997: Petrology of the Malá Fatra granitoid rocks (Western Carpathians, Slovakia). *Geol. Carpath., 48, 1, 27–37.*

Brown, M. & Solar, G. S., 1998: Granite ascent and emplacement during contractional deformation in convergent orogens. *J. struct. Geol., 20, 1365–1393.*

De la Roche, H., Leterrier, J., Grande Claude, P. & Marchal, M., 1980: A classification of volcanic and plutonic rocks using R_1–R_2 diagrams and major element analyses: Its relationships and current nomenclature. *Chem. Geol. (Amsterdam), 29, 183–210.*

Ferry, G. M. & Spear, F S., 1978: Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contr. Mineral. Petrology, 66, 2, 113–117*

Graham, C. M. & Powell, R., 1984: A garnet–hornblende geothermometer· Calibration, testing and application to the Pelona Schists, Southern California. *J. metamorph. Geol., 2, 13–31*

Guineberteau, B., Bouchez, J. L. & Vigneresse, J. L., 1987· The Mortagne granite pluton (France) emplaced by pull-apart along a shear zone: Structural and gravimetric arguments and regional implication. *Geol. Soc. Amer Bull., 99, 763–770.*

Hodges, K. V & Spear, F S., 1982. Geothermometry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire. *Amer Mineralogist, 67, 1118–1134.*

Hók, J., Siman, P., Frank, W., Kráľ, J., Kotulová, J. & Rakús, M., 2000: Origin and exhumation of mylonites in the Lúčanská Malá Fatra Mts. (the Western Carpathians). *Slov. geol. mag., 6, 4, 325–334.*

Hovorka, D., 1967· Porfyrites and lamprophyres of the Tatroveporic crystalline. *Sbor Geol. Vied Západ. Karpát, 8, 51–78.*

Hovorka, D. & Méres, Š., 1991 Pre-upper Carboniferous gneisses of the Strážovské vrchy upland and the Malá Fatra Mts. (the Western Carpathians). *Acta geol. geogr Univ. Comen., 46, 103–169.*

Indares, A. & Martignole, J., 1985: Biotite–garnet geothermometry in the granulite facies: The influence of Ti and Al in biotite. *Amer Mineralogist, 70, 272–278.*

Irvine, T N. & Baragar, W R. A., 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canad. J. Earth Sci., 8, 523–548.*

Ivanov, M. & Kamenický, L., 1957· Notes to geology and petrology of the Malá Fatra crystalline. *Geol. Práce, Zoš., 45, 189–208* (in Slovak).

Janák, M. & Lupták, B., 1997· Pressure-temperature conditions of high-grade metamorphism and migmatitization in the Malá Fatra crystalline complex, the Western Carpathians. *Geol. Carpath., 48, 5, 287–302.*

Kamenický, L., Macek, J. & Krištín, J., 1987· Contribution to petrography and geochemistry of granitoids in the Malá Fatra Mts. *Mineralia Slov., 19, 311–324.* (in Slovak)

Kohn, M. J. & Spear, F S., 1989: Empirical calibration of geobarometers for the assemblage garnet + hornblende + plagioclase + quartz. *Amer. Mineralogist, 74, 77–84.*

Kohn, M. J. & Spear, F. S., 1990: Two new geobarometers for garnet amphibolites, with application to southeastern Vermont. *Amer Mineralogist, 75, 89–96.*

Kohút, M. & Janák, M., 1994: Granitoids of the Tatra Mts., Western Carpathians: Field relations and petrogenetic implications. *Geol. Carpath., 45, 5, 301–311*

Kohút, M., 2004: The orthogneisses of the Western Carpathians: An overview. *Mineralia Slov., 3–4, 141–155.*

Korikovsky, S. P., Kamenický, L., Macek, J & Boronikhin, V A., 1987· P-T conditions of metamorphism of the crystalline schists in the Malá Fatra (in the profile through the Mlynský Potok area). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 38, 409–427.*

Korikovsky, S. P & Hovorka, D., 2001: Two types of garnet–clinopyroxene–plagioclase metabasites in the Malá Fatra mountains crystalline complex, Western Carpathians: Metamorphic evolution, P-T conditions, symplectitic and kelyphitic textures. *Petrology, 9, 2, 119–141*

Majdán, M., 2003. Orthogneisses of Malá Fatra Mts. metamorphic complex. Petrological and structural characterization. [Diploma Thesis.] *Manuscript – Archive of Dep. of Miner and Petr., Comenius Univ.* (in Slovak)

Paterson, S. R., Vernon, R. H. & Tobisch, O. T., 1989: A review of criteria for the identification of magmatic and tectonic foliations in granitoids. *J. struct. Geol., 11, 3, 349–363.*

Perchuk, L. L., Lavrentjeva, I. V., Kotelnikov, A. R. & Petrík, I., 1984: Sravniteľnaja charakteristika termodinamičeskich režimov metamorfisma porod glavnogo kavkazskogo chrebta i Zapadnych Karpat. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 35, 1, 105–155.*

Perchuk, L. L., 1989: Intercorrelation of Fe-Mg geothermometers using the Nernst law. *Geokhimia, 5, 611–622* (in Russian).

Petrík, I. & Kohút, M., 1997· The evolution of granitoid magmatism during the Hercynian orogen in the Western Carpathians. *In. P Grecula, D. Hovorka & M. Putiš (eds.). Geological evolution of the Western Carpathians. Mineralia Slov. – Monogr., Bratislava, 235–252.*

Powell, R., 1985: Regression diagnostics and robust geothermometer/geobarometer calibration. The garnet – clinopyroxene – geothermometer revised. *J. metamorph. Geol., 3, 327–342.*

Pupin, J P., 1980: Zircon and granite petrology *Contr Mineral. Petrology, 73, 207–220.*

Putiš, M., Kotov, A. B., Petrík, I., Korikovsky, S. P., Madarás, J., Salnikova, E. B., Yakovleva, S. Z., Berezhnaya, N G., Plotkina, Y V., Kovach, V. P., Lupták, B. & Majdán, M., 2003: Early-vs. Late orogenic granitoids relationships in the Variscan basement of the Western Carpathians. *Geol. Carpath., 54, 3, 163–174.*

Rakús, M., Elečko, M., Gašparik, J., Gorek, J., Halouzka, R., Havrila, M., Horniš, J., Kohút, M., Kysela, J., Miko, O., Pristaš, J., Pulec, M., Vozár, J., Vozárová, A. & Wunder, D., 1988: Regional geological maps of Slovakia: Geological map of Lúčanská part of the Malá Fatra Mts. 1 50 000. *Geological Survey of Slovak Republic, Bratislava (text in Slovak).*

Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y., Frank-Kamenetskii, V., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P V., Müller, G., Neiva, A. M. R., Radoslovich, E. W., Robert, J L., Sassi, F P., Takeda, H., Weiss, Z. & Wones, D. R., 1998: Nomenclature of the micas. *Amer. Mineralogist, 36.*

Shand, S. J., 1947· Eruptive rocks. Their genesis, composition, classification, and their relations to ore-deposits. 3rd edition. *J Wiley & Sons, New York, 488.*

Shcherbak, N. P., Cambel, B., Bartnitsky, E. N & Stepanyuk, L. M., 1990: U-Pb age of granitoid rock from the quarry Dubná skala – Malá Fatra Mts. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 41, 4, 407–414.*

Schofield, D. I & D'Lemos, R. S., 1998: Relationships between syntectonic granite fabrics and regional PTtd paths: An example from the Gander–Avalon boundary of NE Newfoundland. *J struct Geol., 20, 4, 459–471*

Streckeisen, A., 1976: To each plutonic rock its proper name. *Earth Sci. Rev. (Amsterdam), 12, 1–33.*

Taylor, S. R. & McLennan, S. M., 1985: The continental crust: Its composition and evolution. *Blackwell, Oxford.*

Thoenen, T., 1989: A comparative study of garnet–biotite geothermometers. *Unpubl. Doctoral Dissertation, University of Basel, 118.*

Tribe, I. R. & D'Lemos, R. S., 1996: Significance of hiatus in decreasing temperature fabric development within syn-tectonic quartz diorite complexes, Channel Islands, U K. *J. geol. Soc. (London), 153, 127–138.*

Watson, E. B. & Harrison, T M., 1983: Zircon saturation revisited: Temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam), 64, 295–304.*

Ortoruly masívu Veľká lúka v Malej Fatre

Kryštalinický komplex Malej Fatry v centrálnych Západných Karpatoch reprezentuje sz. segment tatrického fundamentu (obr. 1). Pozícia očkatých ortorúl s charakteristickou očkatopásikovanou textúrou a mylonitickou stavbou sa definovala v podobe xenolitov v granitoidnom masíve Lúčanskej Fatry, ako aj v metamorfnom plášti. Študované ortoruly na južných svahoch Martinských hôľ majú v masíve podobu šošovkovitých telies dlhých až niekoľko stoviek a širokých niekoľko desiatok metrov. Mylonitická foliácia ortorúl je smeru SSV–JJZ so sklonom na SZ, čo je v zhode s metamorfnou foliáciou a ukazuje sa ako výsledok výstupu a umiestnenia telesa granodioritu (Putiš et al., 2003). Ortoruly sa vyskytujú v komplexe vysokostupňových metapelitov a metabazitov, „očkatých" rúl, stromatických až nebulitických

migmatitov, jemnozrnných až hrubozrnných alebo pásikovaných amfibolitov (Perchuk et al., 1984; Korikovsky et al., 1987; Hovorka a Méres, 1991; Janák a Lupták, 1997; Korikovsky a Hovorka, 2001). Okrem ortorúl metamorfný plášť tvoria biotitické, granátovo-biotitické alebo sillimanitovo-granatické pararuly a ojedinelé sú výskyty metaperidotitov (Ivanov a Kamenický, 1957; Hovorka, 1967).

V študovaných vzorkách granitických ortorúl s očkatopásikovou textúrou (obr. 2) sme zistili mylonitickú lineáciu viditeľnú v reze XZ reprezentovanú hlavne sľudou (biotitom ± muskovitom) a kremennými ribónmi, ktoré v tomto reze viditeľne „obtekajú" a uzatvárajú sploštené porfyroklasty živca (K živca aj plagioklasov), ako aj porfyroblasty granátov. Ribóny kremeňa (hrubé 0,5–3 mm a dlhé do 2 cm) sú výsledkom pôsobenia mechanizmu migračnej rekryštalizácie (obr. 3b). Niekoľkocentimetrové porfyroblasty K živca a v menšej miere plagioklasov tvoria jadrá tzv. jadrovoplášťových stavieb, pričom sa plášť skladá z dynamicky rekryštalizovaného agregátu živcov. Pre dynamickú deformáciu je sľuda (najmä biotit a slabšie zastúpený muskovit) akumulovaná v tlakovom tieni veľkých porfyroblastov granátov (obr. 3c, tab. 1a) a tvorí okolo nich tzv. rybovité stavby. Podľa Riedera et al. (1998) sa zloženie biotitu kvalifikuje ako siderofylit (obr. 4b) a granáty zodpovedajú zmesi almandínu (76–83 %), pyropu (4–16 %), grossuláru (2–5 %) a spessartínu (3–5 %).

Pod vplyvom rotačnej rekryštalizácie sa živcové výrastlice (hlavne K živca) rozpadli na súbor menších zŕn s mnohonásobne menšími rozmermi (X00 μm), ktoré predstavujú deformačnorekryštalizačné pásy živcov paralelné s predĺžením kremenných ribónov a s agregátom drobnozrnnej sľudy (obr. 3). Pri pozorovaných porfyroklastoch K živca sa často vyskytoval karlovarský zrast, ako aj obsah uzavrenín plagioklasov a biotitu (obr. 3d). V rámci študovaných živcových pásov sú jasne rozoznateľné ostré hranice medzi zrnami stretávajúce sa v tzv. trojných bodoch s hranicami pod uhlom 120° (obr. 3b), čo je neklamný znak ich neskorodeformačnej až postdeformačnej ekvilibrácie nadväzujúcej na dynamickú rekryštalizáciu, ako aj na pokles napätia. Do neskoromagmatickej alebo vyššieteplotnej subsolidovej etapy rekryštalizácie zaraďujeme vretenovitý pertit vznikajúci odmiešaním albitu v K živci. Dominantným akcesorickým minerálom sú hlavne kryštály zirkónu identifikované podľa Pupina (1980) ako subtyp S_{12}, S_7, S_{10} a S_{15}. Podľa výsledkov typológie možno konštatovať, že kryštalizačná teplota zirkónu bola 700 ± 50 °C a odráža teplotné podmienky vzniku protolitov ortorúl, ktorými boli granity až granodiority vápenato-alkalickej série (Majdán, 2003).

Pozornosť sme popri ortorulách zamerali aj na tonality až biotitické granodiority z plutonického telesa kryštalinika Lúčanskej Fatry (obr. 2). Skladajú sa z plagioklasu (An_{28-46}), kremeňa, biotitu, ± K živca, ± muskovitu, akcesorických minerálov – zirkónu, apatitu, magnetitu ± titanitu (MF-35) ± granátu (MF-45), ± allanitu (MF-45). Časté sú živcové fenokrysty, hlavne plagioklasu s inklúziami starších kryštálov živca a biotitu. Plagioklas je nezriedka zatláčaný epidotom – zoisitom. K živec sa mení na jemnozrnný sericit, častá je chloritizácia biotitu, ale možno nájsť aj prejavy zatláčania biotitu titanitom (obr. 3).

Teplota vzniku protolitov sa odhadla na 700–800 °C a teplotné podmienky ich metamorfózy sme vypočítali použitím granátovo-biotitového geotermometra na 500–600 °C, čo je v zhode so staršími údajmi z malofatranských metapelitov a metabazitov (Hovorka a Méres, 1991; Janák a Lupták, 1997; Korikovskij a Hovorka, 2001).

Skúmané granodiority (z plutonického telesa) a granity (protolity ortorúl) podľa klasifikácie Irvina a Baragara (1971) zaraďujeme do vápenato-alkalickej magmatickej série (obr. 7). Podľa Shandovho diskriminačného indexu A/CNK (Shand, 1947) granodiority (MF-30) zároveň patria do subaluminóznych granitoidov typu I, kým protolity ortorúl (MF-26 a MF-17) sú peraluminózne, čo ich zaraďuje medzi granity typu S.

Z tab. 3 je už na prvý pohľad zrejmé, že vzorky MF-26 a MF-17 majú odlišné percentuálne zastúpenie hlavných oxidov ako vzorka MF-30. Majú vyšší obsah SiO_2, nižší TiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO a Na_2O, čo svedčí o ich kyslejšom protolite, ako má vzorka MF-30. Bázickejší charakter vzorky MF-30 potvrdzuje aj vyšší obsah Co, Sr, V, Pb, Zn a Ni. Hodnota REE zo všetkých troch vzoriek sa normalizovala podľa REE chondritových hodnôt pre normalizáciu (podľa Taylora a McLennana, 1985). Zo všetkých normalizovaných hodnôt vychádza výrazná záporná Eu anomália, dobre rozlíšiteľná z REE diagramu (podľa Taylora a McLennana, l. c.; obr. 8). Z obrázka vyplýva, že obsah prvkov REE vo vzorke MF-26 a MF-17 ortorúl je veľmi podobný, ale zároveň výrazne odlišný od vzorky MF-30. Priebeh diagramu REE z MF-30 signalizuje nízku frakcionáciu a diferenciáciu magmy. Z toho vychodí, že nejde o typickú ortorulu, ale o granodioritickú horninu s bežným výskytom napr. v Západných Tatrách (Kohút a Janák, 1994).

Malofatranské kryštalinikum vystupuje ako časť ranohercýnskeho orogénu a odráža kolízne udalosti, ktorých výsledkom bolo formovanie synkolíznych granitov typu S (protolitov ortorúl) pri teplote 740–810 °C (teplota zodpovedá saturačnej teplote zirkónia zo zirkónov ortorúl). Tieto synkolízne granity vznikli parciálnym tavením prevažne kôrového alebo kôrovoplášťového materiálu, neskôr sa plasticky deformovali v transpresno-transtenznej strižnej zóne (Putiš et al., 2003) a výsledkom tejto deformácie sú ortoruly s mylonitickou stavbou, ktoré sme skúmali.

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 169–182

Kataklazity a pseudotachylity zlomových zón v granitoidoch Vysokých Tatier

ROMAN HANES a MARIÁN PUTIŠ

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 23. 9. 2004)

Cataclasites and pseudotachylites in granitoid rocks of the Vysoké Tatry Mts.

The crystalline core complex of the High Tatra Mountains is built of Hercynian granitoids crosscut by different types of faults. We studied in detail seven main cataclasite-pseudotachylite-bearing fault zones uniformly striking NNE–SSW and steeply dipping 60–85° to WNW. These fault zones are located in Mengusovská, Dračia, Rumanová, Zlomisková, Štôlska and Batizovská valleys. Three geometrical features of the faults were distinguished: main slip zone, injection veins and reservoir zone. Cataclasite is composed of fractured mineral clasts of quartz, sericitized K-feldspar and plagioclase with albitization, chlorite. Three types of pseudotachylite have been recognized: dark, dark without clasts and light-coloured pseudotachylite. Pale as well as dark pseudotachylite is composed of newly-formed hematite microcrystals, K-feldspar and albite, as well as rounded clasts of quartz and feldspars. The light-coloured pseudotachylite has a similar composition, however with lower hematite content. The source of iron is obviously biotite, which release iron by melting. Unsharp contacts between pseudotachylite types suggest the mobilization of iron during melting system differentiation. The X-ray diffraction spectra show very low (around 10 %) remained content of glass in pseudotachylites and a high level of crystallization. The lack of glass in an ultracataclastic matrix is quite common. Cataclasis strongly predominated over frictional flow in light-coloured pseudotachylite according to clast roudness measurements. Dark pseudotachylite formed by cataclasis and frictional melting. We suggest the following succession scheme of deformation zone evolution: 1. formation of cataclasite to ultracataclasite, 2. formation of pseudotachylite, 3. infilling the cracks by prehnite and carbonate, 4. the youngest (Quaternary) movements, connected with formation of a tectonic clay

Key words: cataclasite, pseudotachylite, fault, Vysoké Tatry Mts.

Úvod

Termín pseudotachylit prvý použil Shand (1916) v oblasti vredefortskej štruktúry v Južnej Afrike a pomenoval ním tmavé horniny podobajúce sa na sklovité časti bazaltových hornín známe ako tachylity. Pseudotachylity sú tmavo sfarbené žilné horniny afanitickej štruktúry s obsahom klastov minerálov a okolitej horniny vznikajúce tavením účinkom trecieho tepla pri náhlych pohyboch na zlomoch pri seizmickej aktivite. Zvyčajne sa tvoria uprostred kataklastických a mylonitových zón, ale aj v miestach dopadu meteoritov alebo pri náhlych zosuvoch (Philpotts, 1964; Francis, 1972; Sibson, 1975; Irouschek a Huber, 1982; Magloughlin a Spray, 1992; Spray, 1995; O'Hara, 2001).

Vysokotatranské pseudotachylity opísal Kreutz (1924, in Gawęda a Piwkowski, 2000) ako fialové žilky v Mengusovskom kotli a potom potvrdil ich výskyt aj v doline Zlomísk. Fialové žilky v Mengusovskej doline spomína aj Turnau-Morawska (1978, in Gawęda a Piwkowski, 2000). Koisar a Zawidski (1972, in Gawęda a Piwkowski, 2000) urobili prvé chemické analýzy. Pseudotachylity z okolia Gerlachu opísal Petrík a Reichwalder (1996). Piotrowska (1997) spomína vystupovanie pseudotachylitov na Kazalnici, v doline Zlomísk a v oblasti Končistej. Medzi novšie patrí aj práca Gawedovej a Piwkowského (2000), ktorí sa pokúšajú riešiť štruktúru a genézu pseudotachylitov z oblasti Končistej. Najnovšie poznatky o podmienkach vzniku, kryštalizácie a kinetiky tatranských pseudotachylitov publikoval Petrík a Janák (2001) a Petrík et al. (2003). Podľa týchto autorov sú pseudotachylity z Batizovskej doliny bohaté na Fe, vysoko oxidované, kryštalické, zložené z klastov kremeňa, plagioklasu, K živca a z novotvorených minerálnych fáz – hematit (3–35 %), albit, K živec, kremeň – a z neskorších fáz – fengit, chlorit, epidot a kalcit. Analýza distribúcie veľkosti kryštálov hematitu (metódou CSD) ukázala, že systém bol otvorený a tavenina schopná mobility a silnej diferenciácie. PT podmienky rekryštalizácie kataklazitu a pseudotachylitu sa odhadli biotitovo-chloritovo-plagioklasovo-muskovitovo-epidotovo-hematitovo-kremenným termobarometrom na 400–450 °C a 2,5–3 kbar, čo zodpovedá hĺbke asi 9–12 km. Zloženie izotopov O v pseudotachylitoch ukazuje na vstup meteorickej okysličenej vody do systému a jej nasledujúcu ekvilibráciu počas toku cez horninu (Petrík a Janák, 2001; Petrík et al., 2003). Rádiometrický vek a genézu dokumentujú v poslednej práci Kohút a Sherlock (2003), ktorí použili na datovanie pseudotachylitov z Batizovskej doliny a z oblasti Končistej ^{40}Ar-^{39}Ar laserovú mikrosondovú bodovú analýzu. Name-

raný výsledný vek bol 164 až 28 Ma. Autori interpretujú najmladšie veky ako relevantné a vznik pseudotachylitov spájajú s prvými štádiami vzniku podtatranského zlomu a zároveň so začiatkom zdvihu Tatier (Kohút a Sherlock, 2003).

Geologická stavba a tektonický vývoj

Vysoké Tatry patria do fatransko-tatranského pásma jadrových pohorí centrálnych Západných Karpát. Z morfologickotektonického hľadiska ide o neotektonicky sformovanú relatívne vysoko vyzdvihnutú kryhu hrastového typu asymetrickej stavby tvorenú troma základnými jednotkami – tatrikom, fatrikom a hronikom. Tatrikum Tatier tvorí najspodnejší štruktúrny element alochtónneho charakteru skladajúci sa z kryštalinika a permsko-mezozoického obalu (Nemčok et al., 1993). Stavba kryštalinika je rozdielna v Západných Tatrách, kde kryštalinikum budujú prevažne metamorfované horniny, a vo Vysokých Tatrách, kde sa na jeho stavbe zúčastňujú hlavne granitoidné horniny. Celkovo sa zistili štyri typy granitoidov, a to biotiticko-amfibolické kremenné diority, biotitické granodiority až tonality s prechodom do muskoviticko-biotitických granodioritov („vysokotatranský typ"), biotitické a muskoviticko-biotitické porfyrické granodiority až granity („tatranský typ") a porfyrické granity až granodiority (goryczkowský typ; Kohút a Janák, 1994; Petrík et al., 2001).

Dôležitú úlohu pri formovaní Tatier do dnešnej podoby mali tektonické pohyby predalpínskeho aj alpínskeho veku. Výsledkom detailnejšieho štúdia niektorých autorov boli vymedzené štyri samostatné deformačné štruktúry (Kahan, 1969; Fritz et al., 1992). Fritz et al. (l. c.) rozlišujú dve fázy variskej deformácie, a to D1 a D2. Najstaršia variská, duktilná deformácia D1 s jv. zmyslom strihu je výsledkom variského násunu a premiestnenia jednotky v strednokôrových PT podmienkach. Deformácia D2, rovnaká aj v granitoidoch, má povahu dextrálneho strihu smeru V–Z a je výsledkom extenzie pri variskej exhumácii zo strednokôrovej do vrchnokôrovej úrovne. Alpínsku tektonogenézu charakterizujú dve nízkoteplotné deformácie – D3 a D4 (Fritz et al., 1992; Janák, 1994; Janák et al., 2001). Alpínska deformácia D3 so ssz. strihom sa interpretuje ako výsledok neskorokriedovej transpresie. Jedna z posledných významných deformácií D4 sa vzťahuje na zdvih Tatier a predstavuje ju neskorotercierna transpresia pozdĺž posunov v smere Z–V spojená s poklesovými zlomami smeru S–J až SZ–JV (Nemčok et al., 1993).

Dnešná výrazná elevačná morfoštruktúra Tatier je relatívne mladá a nesymetrická, pretože príkrovy sú iba na severných svahoch Tatier, a jej formovanie súvisí so začiatkom neotektonického vývoja Vnútorných Západných Karpát. Nesymetrickosť je viditeľná aj z litologického vývoja centrálnokarpatského bazéna, v ktorého výplni chýba materiál z vyzdvihnutého kryštalinického fundamentu Tatier. Hlavná úloha pri zdvihu Tatier sa pripisuje južnému, poklesovému zlomu smeru Z–V, nazývanému aj podtatranský zlom, ktorého kinematika je málo známa, pretože ho prekrývajú fluvioglaciálne sedimenty. O jeho kinematike je viac teórií a modelov, spomedzi ktorých sa ako najvhodnejší ukazuje model „fundament zahrňujúcej kompresnej štruktúry" (Narr a Suppe, 1994), lebo najlepšie súhlasí s geometriou nízkoteplotných deformovateľných štruktúr.

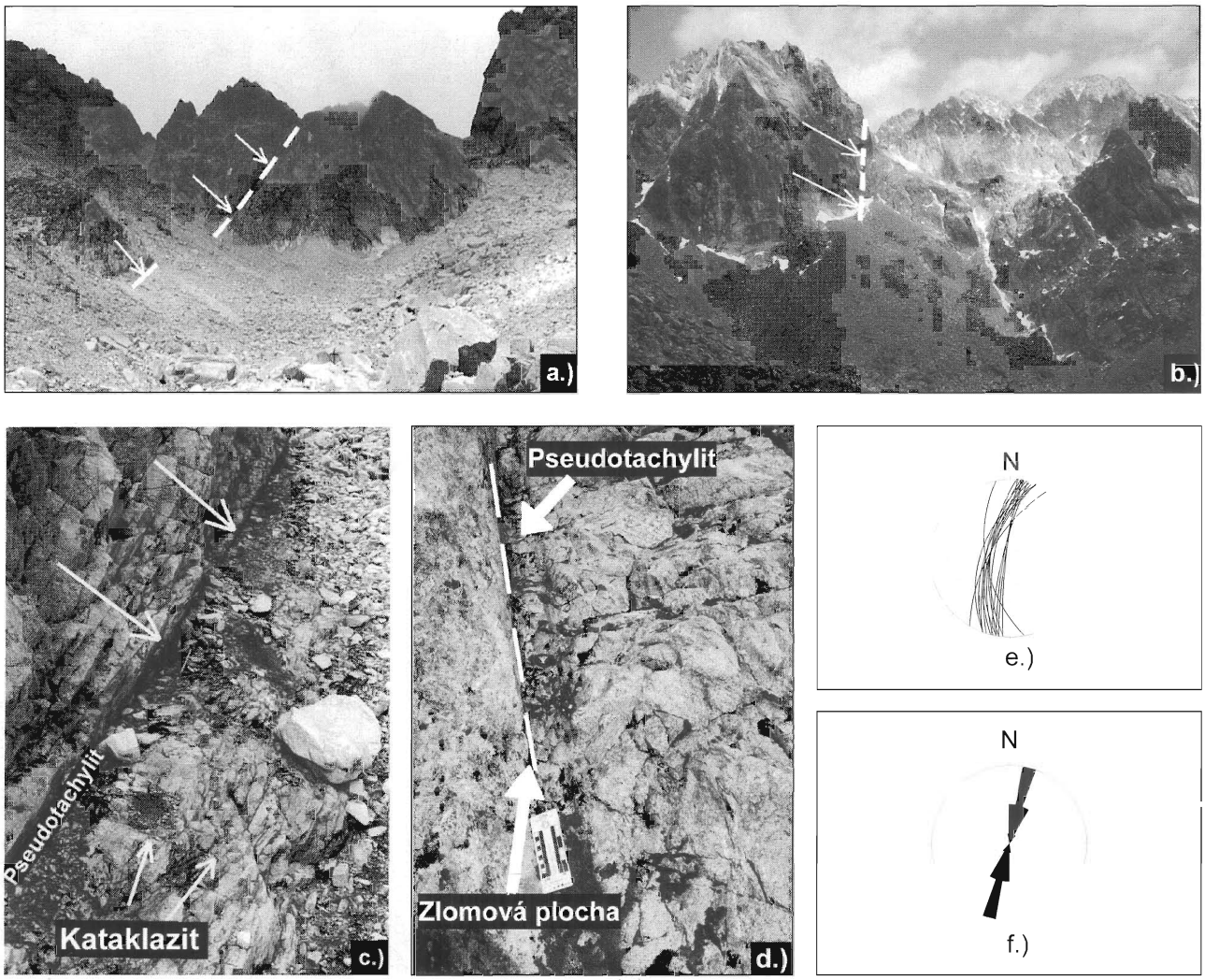
Datovanie výzdvihu Tatier bolo predmetom záujmu viacerých autorov. Podľa Kováča et al. (1994) neboli po perme tatranské predalpínske horninové komplexy ponorené hlbšie ako do 12 km (približne 250 °C). Zdvih Tatier z hĺbky 10–11 km a tým aj ochladenie hornín pod približne 220 °C dokumentujú veky získané metódou stôp po štiepení U (*fission-track analysis* – FT) zo zirkónu zodpovedajúce intervalu 70–50 miliónov rokov. Zdvih komplexov hornín z hĺbky 5 km dokumentujú z apatitov registrujúcich ochladenie granitoidov na približne 120 °C, a tak indikujú mladý zdvih pohoria v čase 20–10 miliónov rokov (Burchart, 1972; Kráľ, 1977). Najnovšie FT datovanie demonštruje najmladší výzdvih z hĺbky 2 km v čase 7–2 miliónov rokov (Baumgart-Kotarba a Kráľ, 2002).

Použité metódy štúdia

Terénne práce sa zamerali na hľadanie, mapovanie a dokumentáciu deformačných zón s kataklazitmi a pseudotachylitmi. Z každej lokality sa odobralo niekoľko reprezentačných neorientovaných a orientovaných vzoriek na petrologicko-mikroštruktúrne štúdium. Na chemickú analýzu sa použili vzorky z Mengusovskej doliny (obr. 2, zóna 1). Bodové analýzy minerálov, skla a matrixu (plošná analýza s rozšíreným lúčom) a BSE obrázky boli zhotovené v laboratóriu Varšavskej univerzity v Poľsku na elektrónovom mikroanalyzátore CAMECA SX 100 pri urýchľovacom napätí 15kV a prúde 20 nA. Difrakčné spektrálne záznamy z najsklovitejších častí pseudotachylitov sa vyhotovili na Prírodovedeckej fakulte Sosnowieckej univerzity v Poľsku. Vybrali sme štyri reprezentačné vzorky tmavého a svetlého pseudotachylitu a rozachátovali sme ich na prášok. Upravené vzorky sa analyzovali na difraktometri PHILLIPS PW-3710 pri urýchľovacom napätí 40 kV, prúde 35 nA a zdroji Cu-Kα. Difrakčné spektrá sú registrované v rozsahu 3–65° 2θ s krokom 0,02° 2θ za 2 s. Na analýzu a zobrazenie spektier vzoriek sme použili program X'Pert Graphics&Identity a X'Pert Data Collector. Zaoblenosť klastov v pseudotachylitoch a v kataklazite sme analyzovali v optickom mikroskope pri prechádzajúcom svetle. Zaoblenosť klastov sme pozorovali v troch výbrusoch, a to ŠD-29, BA-49 a DZ-1, kde sme analyzovali spolu 692 klastov (>10 μm). Zaoblenosť klastov sme určovali porovnávaním klastov a vizuálnej škály zaoblenosti podľa Krumbeina (1941).

Lokalizácia a štruktúrna charakteristika deformačných zón

Študované deformačné zóny sú v centrálnej časti Vysokých Tatier v oblasti Mengusovskej doliny a Žabích plies, Vysokej, Zlomiskovej doliny (obr. 1a, c), Štôlskej



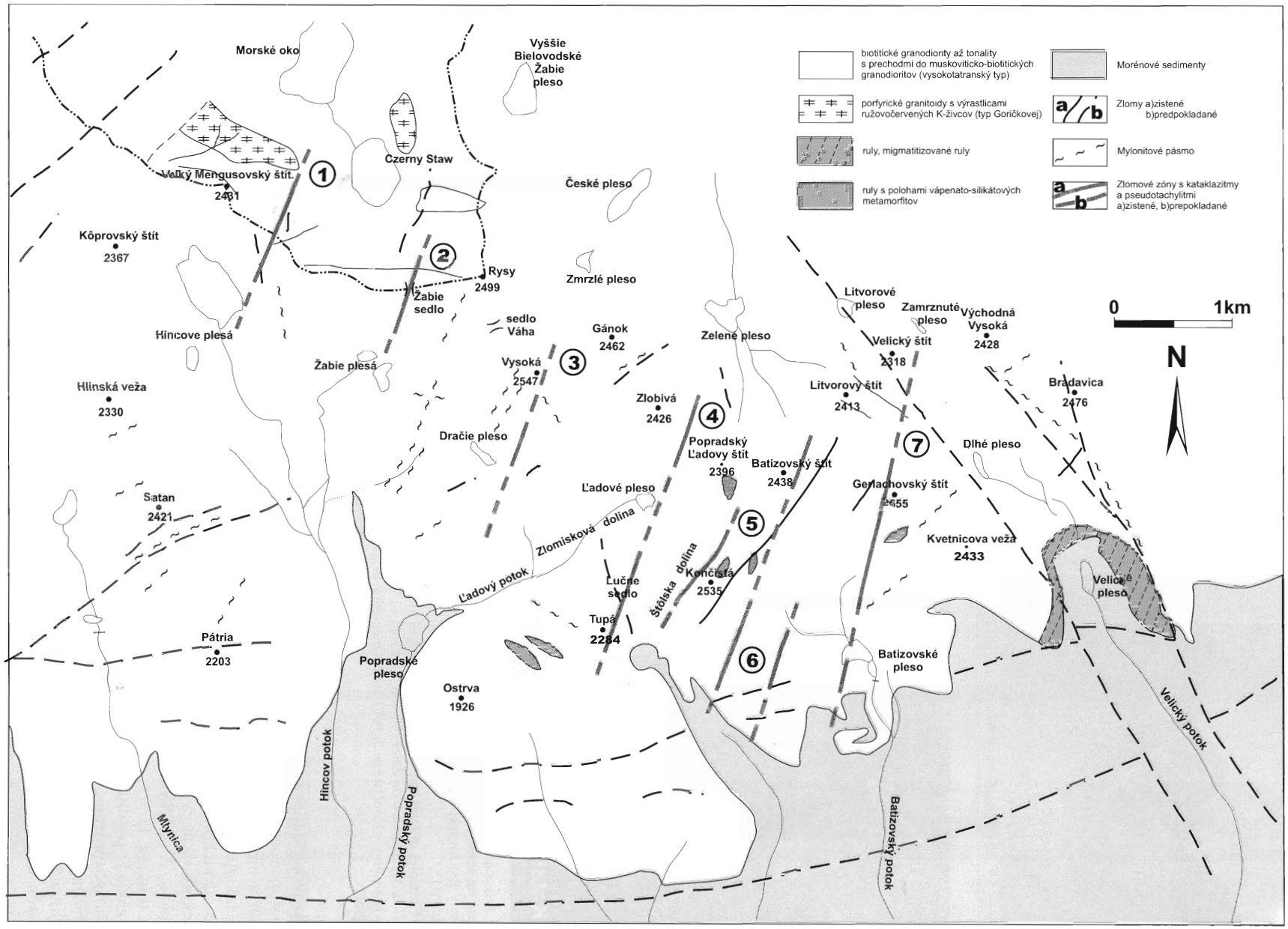
Obr. 1. Príklady zlomových zón s kataklazitmi a pseudotachylitmi. a – zlomová zóna v Železnom kotli v Zlomiskovej doline. b – zlomová zóna pod Batizovským štítom. c – detail zlomovej zóny v Železnom kotli v Zlomiskovej doline (šírka pseudotachylitovej žily je 10–15 cm). d – detail zlomovej zóny v Batizovskej doline pod Končistou. Orientácia zlomových zón s pseudotachylitmi (18 meraní) v stereografickej sieti (e) a v ružicovom diagrame (f).

Fig. 1. Examples of fault zones with cataclasites and pseudotachylites. a – Železný kotol fault zone in Zlomisková valley. b – Batizovský peak fault zone. c – a detailed view on Železný kotol fault zone in Zlomisková valley (the width of pseudotachylite vein is 10–15 cm). d – a detailed view on Batizovská valley – Končistá peak fault zone. Orientation of pseudotachylite-bearing fault zones (18 measurements) in stereographic (e) and rose (f) diagrams.

a Batizovskej doliny (obr. 1b, d) a v okolí Gerlachovského štítu. Spolu sa našlo sedem hlavných deformačných štruktúr a niekoľko ďalších menších výskytov (obr. 2). Ide o takmer rovnobežné deformačné zlomové zóny široké od niekoľkých cm až m a dlhé niekoľko sto m až niekoľko km. Všetky zóny majú takmer jednotnú orientáciu, a to SSV–JJZ so strmým sklonom 60–85° na SZ (obr. 1e, f).

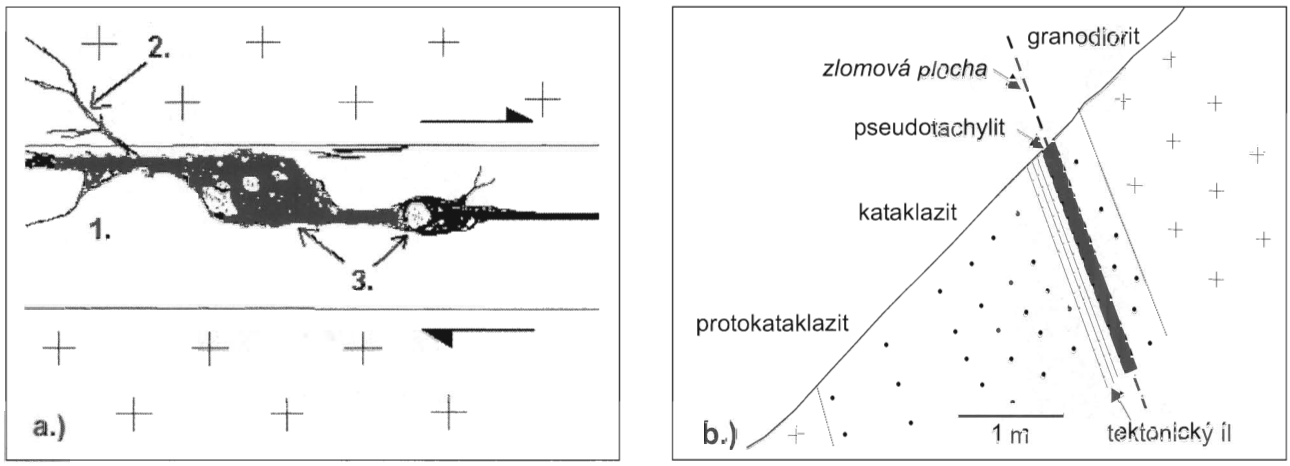
Na základe pozorovania štruktúr v teréne a mezoskopického pozorovania sme podľa modelovej geometrie deformačných zón (Sibson, 1975; Grocott, 1981; Magloughlin a Spray, 1992) v rámci študovaných deformačných zón definovali tri nasledujúce štruktúrne časti (obr. 3a):

1. Hlavná zlomová zóna. Okrajové časti vytvára tektonicky porušený granodiorit, ktorý smerom k zlomovej ploche prechádza do protokataklazitu až kataklazitu. Zlomovú (šmykovú) plochu tvorí hlavne kataklazit až ultrakataklazit a pseudotachylit (obr. 3b). Kataklazit tvorí ploché prizlomové telesá, miestami šošovkovitého tvaru s náznakmi kataklastickej foliácie mimoriadne výraznej v pásoch a žilách ultrakataklazitu. Pseudotachylit tvorí väčšinou na jednom okraji zóny hlavnú žilu s rovnobežnými ostrými hranicami oproti granodioritu (šírky do 20 cm; obr. 1c, 3a, b), niekedy aj ploskejšie šošovkovité telesá alebo sieť žiliek v kataklazite. Na okraji ostrého kontaktu pseudotachylitu s kataklázovaným granodioritom môže byť hornina lokálne rozdrvená až na tektonický íl (obr. 3b).



Obr. 2. Geologická mapa s vyznačenými kataklastickými zlomovými zónami s pseudotachylitmi (upravená mapa Nemčoka et al., 1993).

Fig. 2. Geological map with cataclastic pseudotachylite-bearing fault zones (modified map of Nemčok et al., 1993).



Obr. 3. a – Schematický modelový náčrt častí deformačnej zóny: 1 – hlavná zóna (primárny zlom s pseudotachylitovou žilou), 2 – bočné fraktúry (s injektovaným pseudotachylitom), 3 – rezervoárová zóna s akumuláciou pseudotachylitu. b – Náčrt profilu deformačnej zóny a jej častí v Zlomiskovej doline.

Fig. 3. a – Model lithological-structural schemes of deformation zones: 1 – the main zone (primary fault with pseudotachylite vein), 2 – the side fractures pseudotachylite injection veins, 3 – the reservoir zone pseudotachylite accumulation. b – Cross-section of Zlomisková valley deformation zone.

2. Bočné fraktúry. Ide o tenzné žilné fraktúry prevažne v okolitom granodiorite, v menšej miere v kataklazite s ostrým ohraničením široké niekoľko mm až cm a dlhé až niekoľkých dm. Smer žíl väčšinou nesúhlasí so smerom zlomovej deformačnej zóny. Výplňou žíl je injektovaný pseudotachylit s malým množstvom kataklazitu až ultrakataklazitu.

3. Rezervoárové zóny. Ide hlavne o nahromadenie pseudotachylitu, v menšej miere kataklazitu až ultrakataklazitu brekciovitého charakteru, generované napr. pri otváraní extenzných (*pull apartových*) trhlín ohybom okolo štruktúrnych nehomogenít typu blokových úlomkov alebo aj nahromadenie v otvorených extenzných fraktúrach. Pre túto časť zóny je charakteristický výskyt veľkého množstva klastov minerálov a úlomkov primárnej horniny.

Petrografická charakteristika a chemizmus fáz

Granodiorit

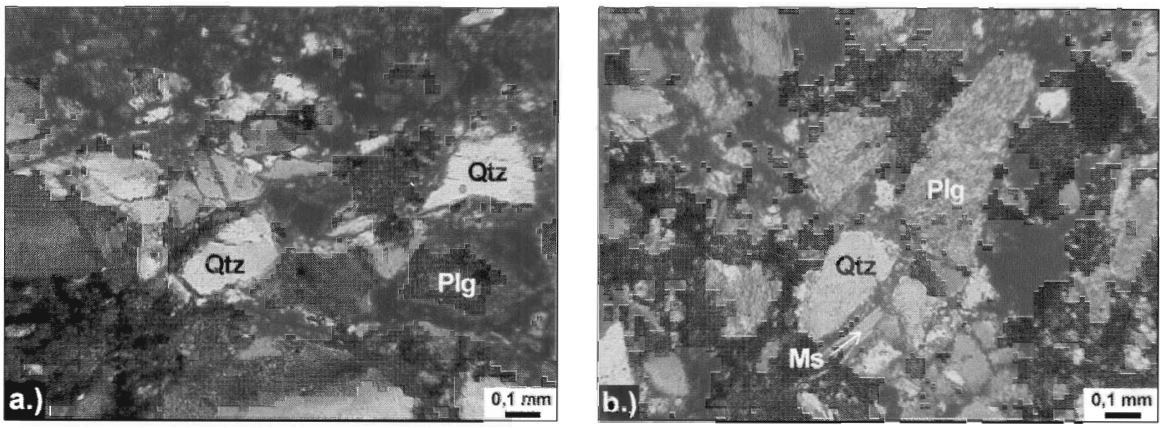
Deformačné zlomové zóny sú v biotitickom až muskovitticko-biotitickom granodiorite. Hornina je strednozrnná, miestami porfyrická. Kremeň tvorí väčšie mikroskopicky undulózne zrná. K živec je čiastočne sericitizovaný a niekedy obsahuje drobné uzavreniny plagioklasu. V čiastočne sericitizovaných plagioklasoch vidieť znaky albitizácie. Biotit je sčasti premenený na chlorit. Muskovit často vystupuje v kontakte s biotitom.

Protokataklazit

Makroskopicky je hornina celistvá, masívna, zelenkastej farby, magmatickej štruktúry s lokálnymi kataklastickými fraktúrami. Podiel kataklastického matrixu je do 10 %. Mikroskopicky sú zrná kremeňa a živca slabo kataklázované (obr. 4a). Plagioklas je čiastočne albitizovaný. Živec je sericitizovaný. Zo slúd prevláda muskovit a chloritizovaný biotit, ktoré sú zväčša deformované ohybom (*kinking*) alebo aj krehko. Väčšie fraktúry, pokračujúce kontinuálne cez viac zŕn, vypĺňa novovytvorený mladší kalcit.

Kataklazit a ultrakataklazit

Kataklazit je strednozrnný až jemnozrnný, kompaktný, sivej až zelenkastej farby s viditeľnými klastmi (až do cm) v kataklastickom matrixe (obr. 4b). Mikroskopicky má mikrobrekciovitý charakter podmienený deformovanými klastmi nepravidelne rozptýlenými v jemnozrnnom granulovanom matrixe so slabou rekryštalizáciou a s lokálnym náznakom kataklastickej foliácie. Klasty sú angulárne až subangulárne. Klasty kremeňa sú silne undulózne, fraktúrované, často obsahujú deformačné lamely resp. aj deformačné pásy vytvorené pod veľkým uhlom až kolmo na systém deformačných lamiel, pozdĺž ktorých je viditeľná slabá rekryštalizácia do subzŕn. Živce zastupuje K živec, plagioklas a albit, ktoré tvoria ostrohranné fraktúrované klasty čiastočne rekryštalizované na jemnozrnný sericit. V plagioklasoch je viditeľná deformačná albitizácia so sprievodným vývojom lamiel klinovitej formy. Muskovit sa vyskytuje v podobe menších klastov (fragmentov) v matrixe alebo vo väčších viacminerálnych úlomkoch pôvodnej horniny. Časté je aj mechanické rozpojovanie muskovitu podľa bazálnych plôch (001). Novotvorený jemnozrnný sericit je produktom premeny plagioklasov a K živca, ale čiastočne aj magmatického muskovitu (1). Pôvodnú existenciu biotitu naznačujú pseudomorfózy chloritu. Mikrofraktúry v hornine vypĺňajú mladšie karbonáty, ktoré sú výrazne plasticky deformované. Plasticky ohýbané dvojčatné deformačné lamely karbonátov rotujú do smeru mikrofraktúr. Zdrojom Ca sú pravdepodobne albitizované plagioklasy, na ktoré účinkovali fluidá s obsahom CO_2. V kataklazite sa nachádzajú malé polohy, šošovky a tenké žilky jemnozrnného ultrakata-



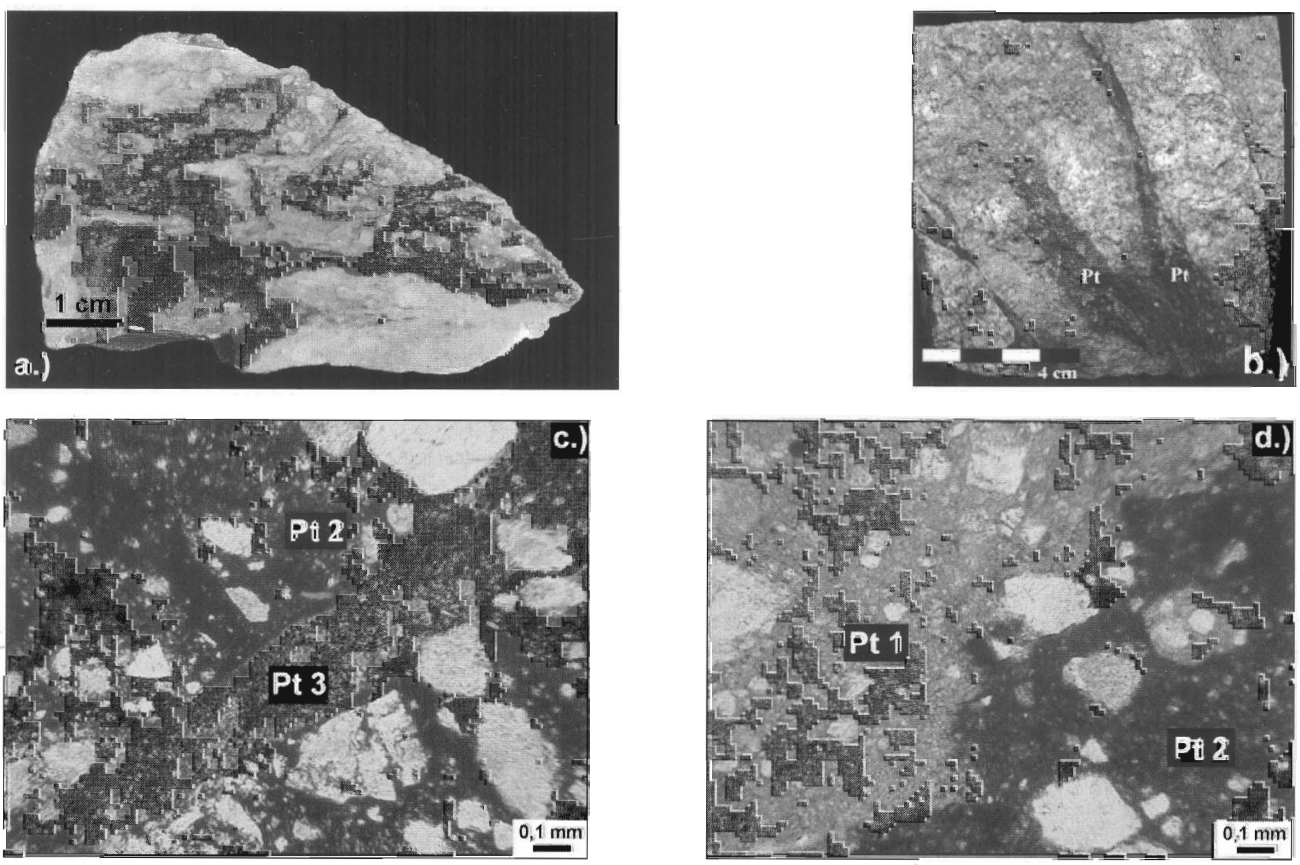
Obr. 4. a – protokataklastická až kataklastická textúra z protokataklazitu (Zlomisková dolina), b – typická kataklastická textúra (Zlomisková dolina).

Fig. 4. a – protocataclastic to cataclastic microstructure of protocataclasite (Zlomisková valley), b – typical cataclastic microstructure (Zlomisková valley).

klazitu tmavšej farby. Ultrakataklazit tvorí ultrajemný matrix (klasty sú veľké niekoľko mm), ktorý sa skladá prevažne z mikroklastov kremeňa, živca a sľudy a obsahuje aj malé percento klastov týchto minerálov.

Pseudotachylit

Pseudotachylit je masívny, čiernej, hnedej, fialovej a zelenkavej farby, s ultrajemnozrnnou až sklovitou afani-

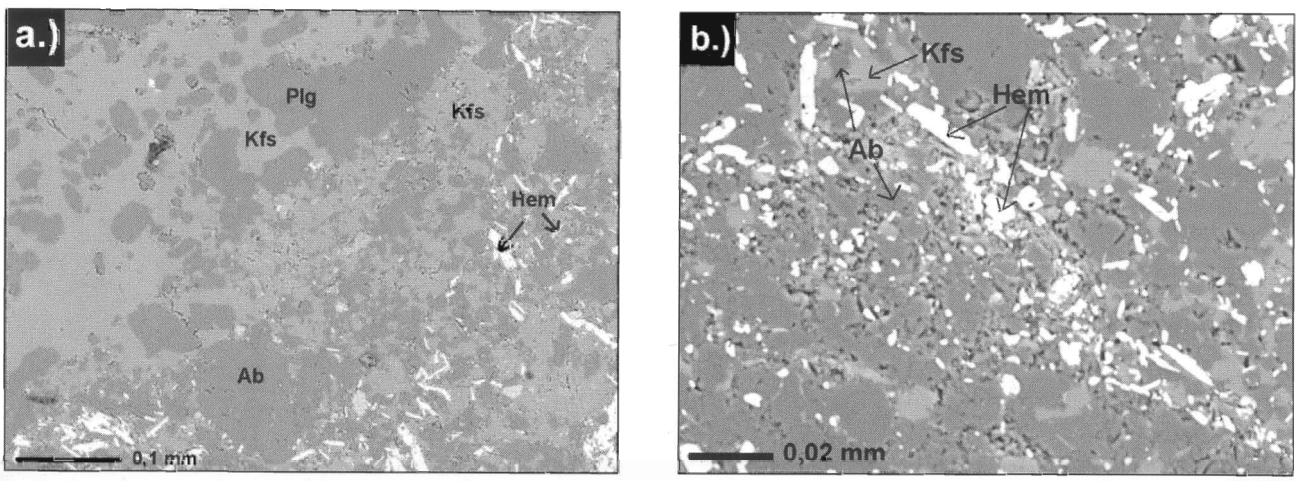


Obr. 5. a – vzorka tmavého a svetlého pseudotachylitu s fluidálnou textúrou (Mengusovská dolina), b – bočné fraktúry s injektovaným pseudotachylitom (Pt) v okolitom granodiorite (Štôlska dolina), c – tmavý pseudotachylit (Pt 2) z rezorvoárovej zóny pretína mladšia fáza s veľmi nízkym obsahom klastov (Pt 3) (Štôlska dolina, skrížené nikoly), d – tmavá (Pt 2) a svetlá fáza (Pt 1) pri jednom nikole (Štôlska dolina).

Fig. 5. a – fluidal structure of dark and light-coloured part of pseudotachylite (Mengusovská valley), b – the side fractures injected by pseudotachylite (Pt) in granodiorite (Štôlska valley), c – the reservoir zone dark pseudotachylite (Pt 2) crosscut by a younger pseudotachylite vein (Pt 3) with a very low clast content (Štôlska valley, crossed nicols), d – dark (Pt 2) and light-coloured (Pt 1) pseudotachylite (Štôlska valley, parallel nicols).

Tab. 1
Chemické zloženie (plošné analýzy s rozšíreným lúčom) svetlého a tmavého pseudotachylitu z Mengusovskej doliny (FeO_{tot} = FeO+Fe_2O_3)
Chemical composition (area analyses with a wider beam) of light-coloured and dark pseudotachylite from Mengusovská valley (FeO_{tot} = FeO+Fe_2O_3)

	Tmavý pseudotachylit					Svetlý pseudotachylit				
	čierna časť	fluidálna časť	fluidálna časť	Mikro-kryštalická	stredne fialová					
SiO_2	62,34	55,34	56,37	52,29	64,36	67,18	70,18	64,99	65,56	69,01
Al_2O_3	12,29	18,76	19,54	15,45	18,45	19,28	14,98	18,69	18,82	19,68
CaO	0,09	0,15	0,11	0,15	0,12	0,15	0,28	0,10	0,16	0,17
FeO_{tot}	17,15	13,49	10,94	20,86	2,91	1,76	2,59	1,97	1,90	1,00
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,10	0,00
Na_2O	6,93	8,64	9,97	9,82	11,00	11,11	8,61	9,76	9,87	9,30
K_2O	1,12	0,14	0,44	1,14	1,42	0,29	0,08	2,88	2,71	0,40
Suma	99,93	96,52	97,36	99,72	98,26	99,77	96,72	98,46	99,12	99,57



Obr. 6. BSE obrázky z tmavej časti pseudotachylitu z Mengusovskej doliny a – klasty živcov a novotvorený mikrokryštalický hematit, b – detail matrixu s novotvoreným hematitom, albitom a K živcom.

Fig. 6. BSE micrographs of dark pseudotachylite from Mengusovská valley a – feldspar clasts and newly-formed microcrystals of hematite, b – matrix with a newly-formed hematite, albite and K feldspar.

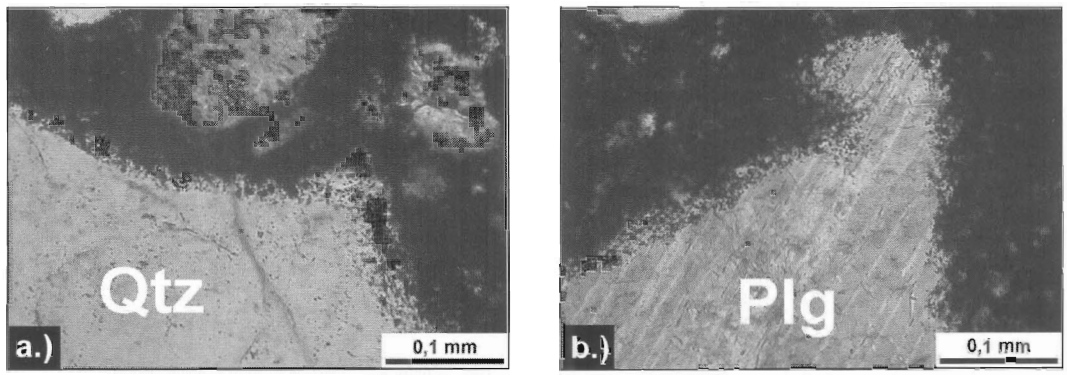
tickou štruktúrou a obsahuje klasty minerálov a úlomkov hornín. Skladá sa prevažne z dvoch častí – svetlej (Pt 1) a tmavej (Pt 2; obr. 5d; ďalej používame len názov tmavý a svetlý pseudotachylit).

Tmavý pseudotachylit obsahuje veľké množstvo novotvoreného hematitu, albitu a K živca spolu s množstvom väčších a menších zaoblených klastov kremeňa a živcov. V tmavom pseudotachylite sa nám podarilo identifikovať aj mladšiu časť (Pt 3), ktorú tvorí veľmi jemnozrnný sklovitý matrix takmer bez klastov (obr. 5c). Našla sa len v jednej vzorke.

Svetlý pseudotachylit, veľmi podobný kataklazitu až ultrakataklazitu, sa skladá z klastov kremeňa a živcov. Aj v ňom sa nachádza veľmi jemnozrnná „sklovitá" hmota a novotvorené minerálne fázy vrátane hematitu, ale v podstatne menšom zastúpení v porovnaním s tmavým pseudotachylitom. Chemické zloženie matrixu tmavého a svetlého pseudotachylitu vo vzorke z Mengusovskej doliny je v tab. 1, kde je viditeľný zjavný úbytok Fe vo svetlom pseudotachylite oproti tmavému. Vo všetkých vzorkách pseudotachylitu je vysoký obsah Na.

Novotvorený hematit vytvára aj výrazné akumulácie (do 40 obj. %) drobných mikrokryštalických agregátov (až niekoľko desiatok μm) alebo zhlukov v matrixe tmavého pseudotachylitu (obr. 6). Závislosť veľkosti mikrokryštalického hematitu resp. rýchlosti kryštalizácie od hrúbky pseudotachylitu možno pozorovať v častiach zóny, kde sú najmenšie kryštály hematitu charakteristické pre injektované žily malej hrúbky a najväčšie kryštály hematitu pre rezervoárové zóny. Podobne stúpa aj veľkosť kryštálov od okraja žily smerom k stredu. Čiastočným zdrojom Fe pre hematit bol zrejme natavený biotit, ktorého zvyšky v okolitej hornine takmer úplne nahradil chlorit.

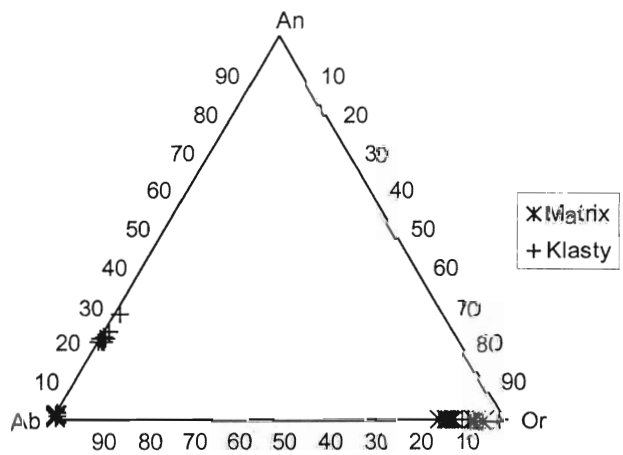
Živce v pseudotachylitoch vystupujú v podobe klastov K živca a plagioklasu alebo v matrixe ako novotvorené minerálne fázy albitu a K živca. Klasty sú subangulárne až angulárne, veľké až niekoľko mm, s viditeľnou koróziou a rozpúšťaním, zrejme ako účinok taveniny (obr. 7). Živce sú čiastočne sericitizované. Plagioklas je sčasti albitizovaný podobne ako v klastoch kataklazitu. Novotvorené fázy albit a K živec vystupujú v matrixe ako malé prerastajúce sa zrná veľké niekoľko μm (obr. 6). Pri chemickom zložení klastov a novotvorených živcov z Men-



Obr. 7. „Magmatická" korózia a rozpúšťanie (a) kremeňa, (b) plagioklasu.
Fig. 7. "Magmatic" corrosion and solution of (a) quartz, (b) plagioclase.

Tab. 2
Chemické zloženie klastov a novotvorených živcov v pseudotachylite z Mengusovskej doliny
Chemical composition of clasts and newly-formed feldspars in pseudotachylite from Mengusovská valley

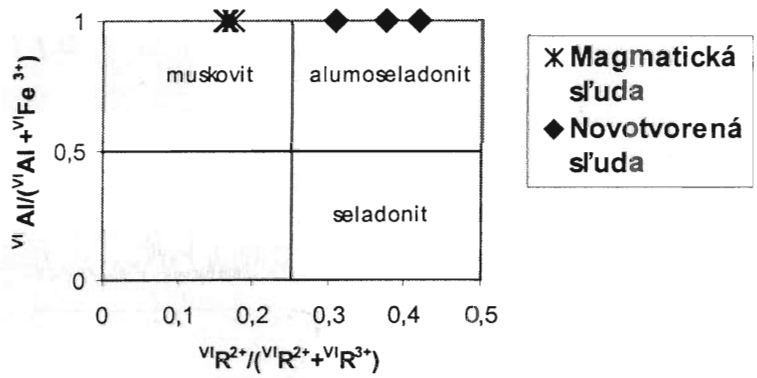
	novotvorený K-živec	K-živec klast	novotvorený Albit	Albit (klast)	Plagioklas (klast)
SiO_2	63,51	63,37	68,1	68,35	62,47
Al_2O_3	18,47	18,7	19,57	19,77	23,68
CaO	0,02	0	0,27	0,36	4,63
FeO	0,08	0,03	0,12	0	0,01
BaO	1,02	0,88	0	0	0
Na_2O	0,7	1,03	11,66	11,64	9,42
K_2O	15,46	14,96	0,09	0,06	0,2
Spolu	99,25	98,98	99,8	100,17	100,41
Si	2,977	2,97	2,985	2,982	2,761
Al	1,02	1,033	1,011	1,017	1,233
Ca	0,001	0	0,013	0,017	0,219
Fe	0,003	0,001	0,004	0	0
Ba	0,019	0,016	0	0	0
Na	0,063	0,094	0,99	0,985	0,807
K	0,924	0,895	0,005	0,003	0,011
Spolu	5,007	5,008	5,008	5,003	5,032



Obr. 8. An-Ab-Or diagram klastov živcov a novotvorených živcov v matrixe kataklazitu/pseudotachylitu z Mengusovskej doliny
Fig. 8. An-Ab-Or diagram of feldspar clasts and newly-formed feldspars in matrix of cataclasite/pseudotachylite from Mengusovská valley

Tab. 3
Chemické zloženie svetlej sľudy – klastov muskovitu (Ms) a novotvoreného fengitu (Phe) (alumoseladonitu)
Chemical composition of white mica – muscovite clasts (Ms) and newly-formed phengite (Phe) (alumoceladonite)

	Ms	Ms	Ms	Phe	Ms	Ms	Phe	Phe
SiO_2	46,37	46,78	46,31	48,9	45,34	46,53	48,13	46,3
TiO_2	1,37	1,32	1,32	0,04	1,4	1,3	0,05	0,05
Al_2O_3	33,06	32,68	32,25	25,49	32,07	31,76	26,71	26,74
FeO	4,42	4,02	4,58	6,41	4,31	4,51	7,76	7,86
MnO	0	0,04	0,09	0,08	0	0,07	0,05	0,08
MgO	0,8	0,98	0,9	2,66	0,84	0,93	3,38	3,66
CaO	0,07	0,08	0,11	0,1	0,08	0,04	0,06	0
Na_2O	0,48	0,25	0,16	1,02	0,15	0,14	0,07	0,05
K_2O	10,27	9,96	9,56	9,35	10,09	10,25	10,46	10,68
$H_2O(c)$	4,5	4,49	4,45	4,34	4,39	4,44	4,41	4,33
Suma	101,35	100,59	99,72	98,4	98,67	99,95	101,09	99,73
Si	6,174	6,24	6,241	6,75	6,196	6,277	6,538	6,411
Ti	0,137	0,133	0,134	0,004	0,144	0,132	0,006	0,005
Al^{IV}	1,826	1,76	1,759	1,25	1,804	1,723	1,462	1,589
Al^{VI}	3,363	3,38	3,364	2,896	3,36	3,326	2,186	2,774
Fe^{2+}	0,492	0,449	0,516	0,74	0,493	0,509	0,881	0,91
Mn^{2+}	0	0,005	0,01	0,01	0	0,008	0,006	0,009
Mg	0,158	0,196	0,181	0,548	0,172	0,186	0,684	0,755
Ca	0,011	0,011	0,016	0,015	0,011	0,005	0,008	0
Na	0,123	0,065	0,041	0,273	0,039	0,036	0,019	0,015
K	1,745	1,695	1,643	1,646	1,76	1,764	1,814	1,886



Obr. 9. Klasifikačný diagram svetlej sľudy podľa Riedera et al. (1998). Fe^{3+} sa neurčovalo, preto sú všetky body na okrajovej línii polí.

Fig. 9. White mica classification diagram (after Rieder et al., 1998). All the points lie on an edge line because Fe^{3+} has not been found.

gusovskej doliny (tab. 2; deformačná zóna 1) si v Ab-An-Or diagrame (obr. 8) možno všimnúť tri druhy klastov, a to albitu (plagioklas zmenený na albit), plagioklasu (An_{22-32}), K živca a napokon novotvoreného albitu a K živca.

Sľudu zastupuje hlavne novotvorený jemnozrnný svetlý fengit. Tvorí drobné zrná veľké len niekoľko µm v niektorých častiach matrixu. Ojedinele vystupujú v matrixe aj drobné klasty muskovitu. Chemické zloženie klastov muskovitu a novotvoreného fengitu z Mengusovskej doliny (deformačná zóna 1) zobrazuje tab. 3. Novotvorený fengit má v porovnaní s muskovitom vyšší obsah FeO a MgO a nižší Al_2O_3 a TiO_2. Klasifikácia sľúd podľa Riedra et al. (1998) je na obr. 9, v ktorom chemické zloženie klastov spadá do poľa muskovitu a novotvorenej sľudy do poľa alumoseladonitu. Biotit sa v pseudotachylite nevyskytuje.

Chlorit vystupuje reliktne vo viacminerálnych úlomkoch. Hranice jeho zŕn sú prednostne korodované, pretože pôvodný biotit, po ktorom chlorit tvorí pseudomorfózy, vstupoval do taveniny. Kremeň sa nachádza v pseudotachylite v podobe zaoblených klastov veľkých niekoľko µm až niekoľko desiatok mm. Na klastoch kremeňa sa typicky prejavuje taveninová korózia a rozpúšťanie, a to v nepravidelnom okraji zŕn a v reakčnom leme minerálu s taveninou hrubých až do 30 mm (obr. 7a). Kryštalizácia prehnitu a karbonátov v mladších puklinách dokumentuje najmladšie etapy vývoja pseudotachylitovej zóny. Z akcesorických minerálov sa vo svetlom pseudotachylite vyskytujú mikroklasty apatitu, titanitu a zirkónu. V tmavom pseudotachylite je zastúpený apatit a titanit. Zirkón sa nenašiel.

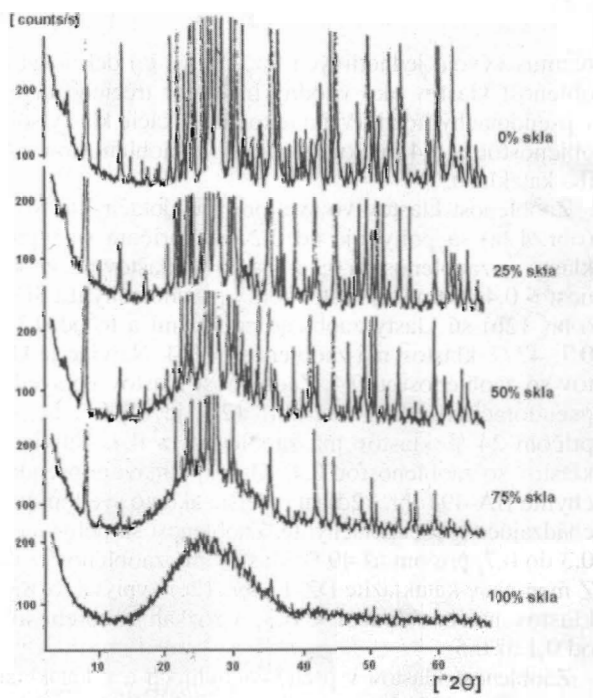
Rtg. difrakčná analýza

Výsledkom štúdia šiestich vzoriek rtg. difrakčnou analýzou bolo stanovenie minerálnych fáz, stupňa ich kryštalinity a obsahu sklovitej časti v tmavom a vo svetlom pseudotachylite. Na porovnanie obsahu skla sme použili modelové difrakčné záznamy zmesí monzodioritu a čistého skla podľa Tsutsumiho (1999; obr. 10).

Tmavý pseudotachylit vo všetkých vzorkách (obr. 11a, d) obsahuje hlavne kremeň a albit a výrazne zastúpenie má aj hematit. V malom množstve je zastúpený K živec a muskovit, miestami aj chlorit. Svetlý pseudotachylit (obr. 11b, c) obsahuje aj kremeň a albit, v menšom množstve K živec, chlorit a muskovit. Hematit je v porovnaní s tmavým pseudotachylitom málo zastúpený. Stupeň kryštalizácie minerálov z taveniny je vo svetlom aj tmavom pseudotachylite vysoký, kým na druhej strane je obsah skla v porovnaní s modelovým difrakčným záznamom (Tsutsumi, 1999) veľmi nízky, maximálne okolo 10 % resp. až nepozorovateľný. Priamy dôkaz o prítomnosti skla sa nám ani elektrónovou analýzou doteraz nepodarilo získať.

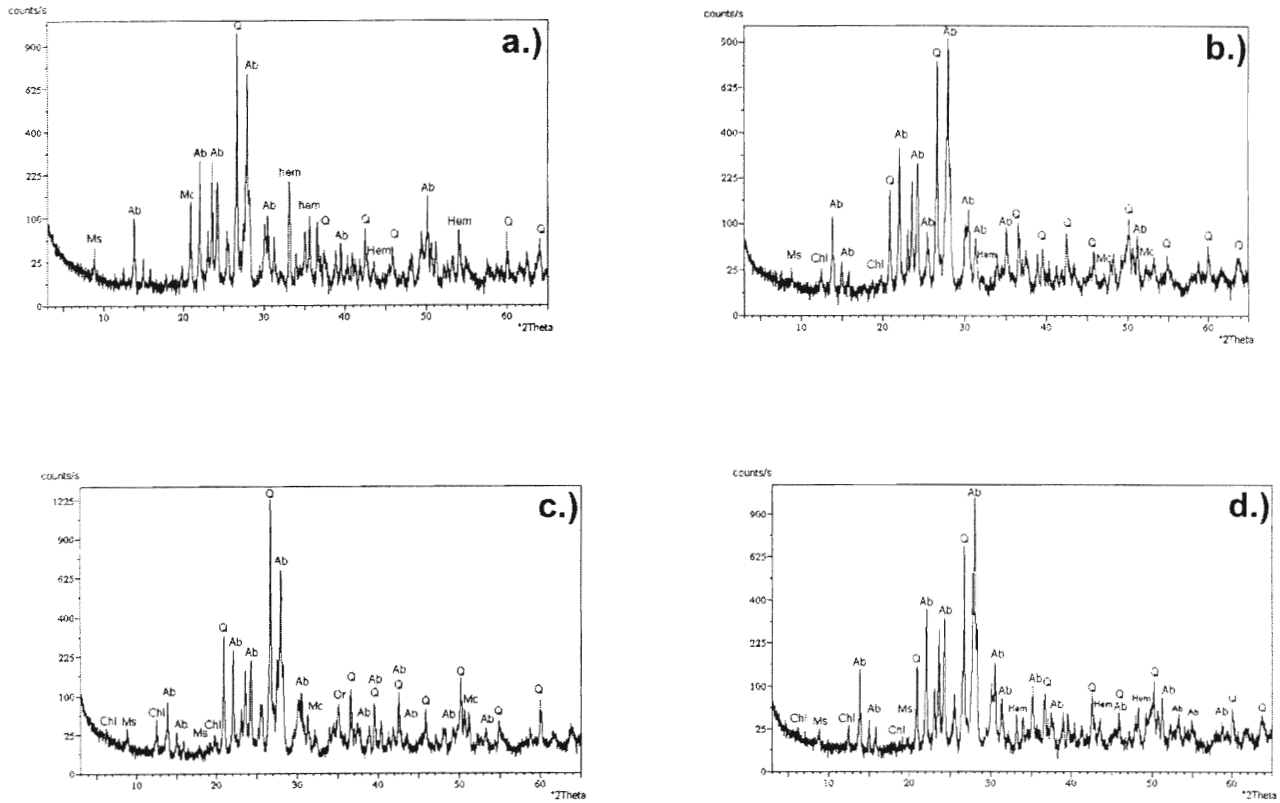
Zaoblenosť klastov

Meraním zaoblenosti v pseudotachylitoch podľa postupu Lina (1999) sme sa pokúsili určiť deformačný mecha-



Obr. 10. Modelové difrakčné záznamy monzodioritu a čistého skla (upravené podľa Tsutsumiho, 1999).

Fig. 10. Model diffraction diagrams of monzodiorite and pure glass (modified diagram, after Tsutsumi, 1999).



Obr. 11. a – MG-1 rtg. difrakčný záznam tmavého pseudotachylitu, b – MG-1 rtg. difrakčný záznam svetlého pseudotachylitu, c – DZ-22 rtg. difrakčný záznam svetlého pseudotachylitu, d – RD-35 rtg. difrakčný záznam tmavého pseudotachylitu.

Fig. 11. a – MG-1 X-ray diffraction diagram of dark pseudotachylite, b – MG-1 X-ray diffraction diagram of light-coloured pseudotachylite, c – DZ-22 X-ray diffraction diagram of light-coloured pseudotachylite, d – RD-35 X-ray diffraction diagram of dark pseudotachylite.

nizmus vývoja jednotlivých fáz. Lin (l. c.) definoval zaoblenosť klastov ako vhodný indikátor trecieho tavenia v pseudotachylitoch. Podľa tejto klasifikácie klasty so zaoblenosťou > 0,4 indikujú tavenie so zaoblenosťou < 0,4 iba kataklázu.

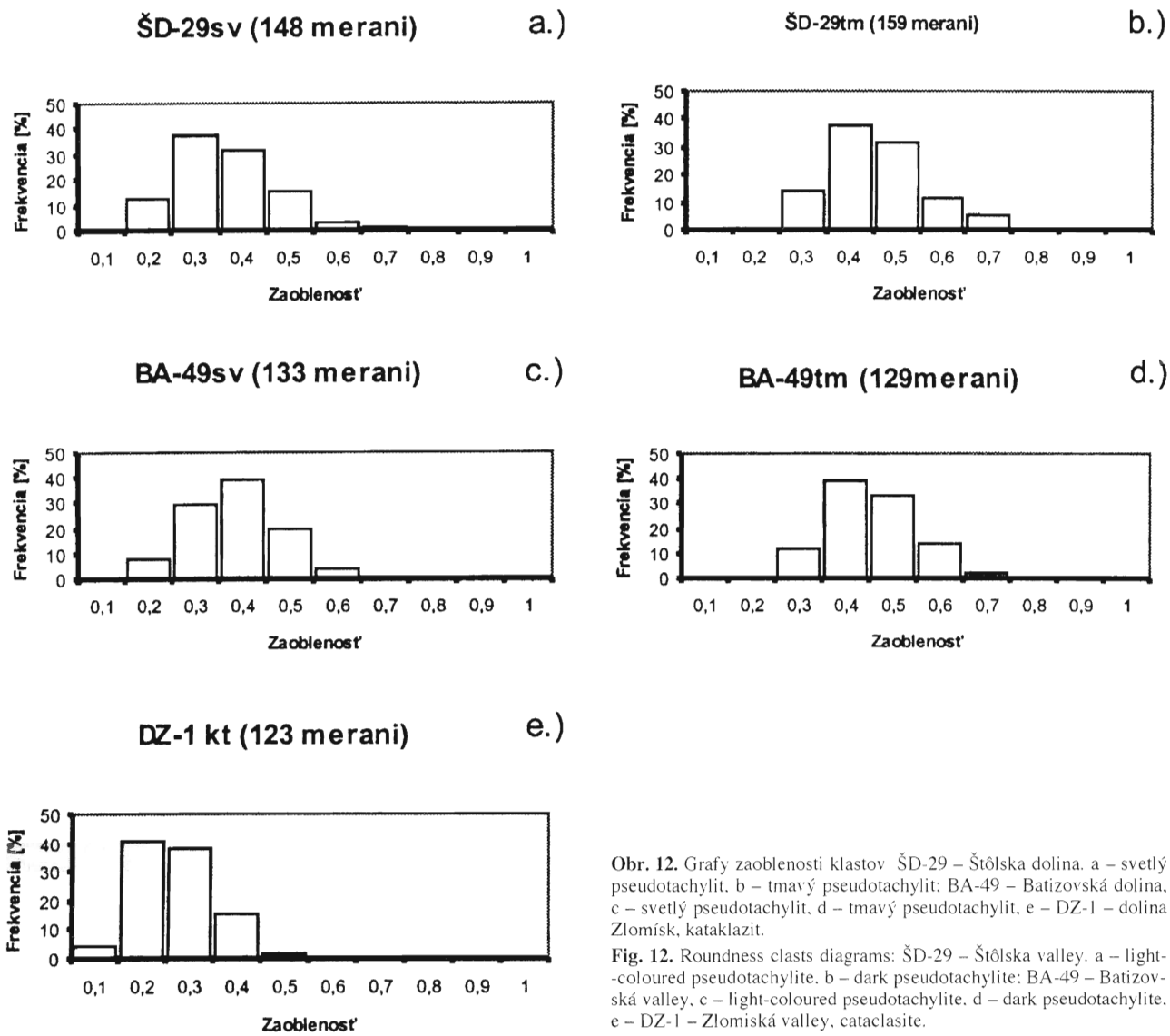
Zaoblenosť klastov vo svetlom pseudotachylite ŠD-29 (obr. 12a) sa pohybuje od 0,2–0,7, pričom sú typické klasty so zaoblenosťou 0,3 a iba 20 % klastov má zaoblenosť > 0,4. V tmavej časti vzorky pseudotachylitu ŠD-29 (obr. 12b) sú klasty zaoblené najväčšmi a to od 0,3 do 0,7. 47 % klastov má zaoblenosť > 0,4. Najviac je klastov so zaoblenosťou 0,4. Zaoblenosť klastov vo svetlom pseudotachylite BA-49 (obr. 12c) je od 0,2 do 0,6, pričom 24 % klastov má zaoblenosť > 0,4. Najviac je klastov so zaoblenosťou 0,4. Klasty v tmavom pseudotachylite BA-49 (obr. 12d) sú oblejšie ako vo svetlom predchádzajúcom pseudotachylite. Zaoblenosť sa pohybuje od 0,3 do 0,7, pričom až 49 % klastov má zaoblenosť > 0,4. Z merania v kataklazite DZ-1 (obr. 12e) vyplýva, že 83 % klastov má zaoblenosť < 0,3, a rozsah zaoblenosti je od 0,1 až 0,5.

Zaoblenosť klastov v pseudotachylitoch a v kataklazite naznačuje, že klasty vo svetlom pseudotachylite zaoblila hlavne katakláza, ktorá sa v menšej miere kombinovala s trecím rozpúšťaním alebo s tavením. V tmavom pseudotachylite sa katakláza kombinovala s trecím rozpúšťaním a tavením takmer v rovnakom pomere. Najmenej zaoblené klasty vo vzorke kataklazitu indikujú, že hlavným deformačným mechanizmom bol výlučne kataklastický tok.

Diskusia a záver

Na základe podrobného terénneho a štruktúrneho štúdia deformačných zón konštatujeme, že všetky študované zóny majú veľmi podobný až úplne rovnaký smer a sklon zlomových (šmykových) plôch. Priebeh je SSV–JJZ so sklonom 60–85°, z čoho usudzujeme, že tieto deformačné zóny vznikli pri jednej tektonickej udalosti alebo pri opakovanom pohybe na tej istej zlomovej ploche. Deformačnú zónu sme z geometrického hľadiska rozdelili do troch častí. Je to: a) zlomová zóna, tvorená hlavne protokataklazitom až ultrakataklazitom a hlavnou pseudotachylitovou žilou, b) bočné fraktúry, vyplnené hlavne injektovaným pseudotachylitom, c) rezervoárová zóna, ktorú tvorí prevažne pseudotachylit, v menšej miere kataklazit až ultrakataklazit, čo súhlasí s geometrickou charakteristikou definovanou pre typické výskyty pseudotachylitov na viacerých svetových lokalitách (Sibson, 1975; Grocott, 1981; Magloughlin a Spray, 1992).

Kataklastická štruktúra so slabou rekryštalizáciou kremeňa pozdĺž deformačných pásov, sericitizáciou živca a chloritizáciou biotitu naznačuje, že kataklazity a ultra-



Obr. 12. Grafy zaoblenosti klastov ŠD-29 – Štôlska dolina, a – svetlý pseudotachylit, b – tmavý pseudotachylit; BA-49 – Batizovská dolina, c – svetlý pseudotachylit, d – tmavý pseudotachylit, e – DZ-1 – dolina Zlomísk, kataklazit.

Fig. 12. Roundness clasts diagrams: ŠD-29 – Štôlska valley, a – light-coloured pseudotachylite, b – dark pseudotachylite; BA-49 – Batizovská valley, c – light-coloured pseudotachylite, d – dark pseudotachylite, e – DZ-1 – Zlomiská valley, cataclasite.

kataklazity vznikali pri vysokej deformačnej rýchlosti a v nízkoteplotných podmienkach deformačnej metamorfózy. PT podmienky počítané z kataklazitu (Petrík et al., 2001; Petrík et al., 2003), z asociácie biotit – chlorit – albit – fengit – epidot – hematit z lokality Batizovské pleso zodpovedajú tlaku 350–400 MPa a teplote 450 °C. Meranie zaoblenosti klastov v kataklazite ukázalo, že väčšina klastov má v porovnaní s pseudotachylitom výrazne nižšiu zaoblenosť < 0,3. V kataklastickej zóne bol prevládajúcim deformačným mechanizmom kataklastický tok sprevádzaný vypĺňaním mikrofraktúr mladšími karbonátmi so znakmi neskoršej výraznej plastickej deformácie.

Pri náhlom zvýšení deformačnej rýchlosti pri seizmickej udalosti vzrástla produkcia trecieho tepla v celom objeme kataklasticko-ultrakataklastickej zóny šírky prvých metrov. Predpokladáme, že sa šokový vznik zlomu (šmykovej plochy) prejavil veľmi úzkou lokalizáciou deformácie v tejto zóne, ale zároveň aj lokalizáciou trecieho tepla, a tak sa v úzkej centrálnej časti zlomu mohla zvýšiť teplota systému aj na vyše 1000 K a tá umožnila čiastočné roztavenie kataklázovanej granitoidnej horniny a vznik pseudotachylitu. V tmavom pseudotachylite sa našla aj mladšia jemnozrnná tmavá fáza s výrazne nízkym až takmer nijakým obsahom klastov, čo svedčí o viacetapovom vývoji pseudotachylitu. Svetlý pseudotachylit má podobné zloženie ako tmavý, ale obsahuje viac klastov a len malé množstvo novotvoreného hematitu, čo dokumentuje aj nižší obsah Fe v chemických analýzach matrixu. Vysoký obsah hematitu v tmavom pseudotachylite svedčí o silných oxidačných podmienkach v systéme, čo súhlasí aj s odlišným zložením izotopov O medzi pseudotachylitom a okolitou horninou (Petrík et al., 2003) indukujúcich vstup externých oxidických fluíd do systému a ich ekvilibráciu počas toku okolitou horninou. Vysoký obsah Na v pseudotachylitoch je výsledkom čiastočnej albitizácie plagioklasov, ale časť Na mohli priniesť aj externé fluidá.

Čiastočným zdrojom Fe vstupujúcim do hematitu je natavený (chloritizovaný) biotit v okolitom kataklazite a gra-

nodiorite. Pri chloritizácii biotitu sa dve vrstvy biotitu menia na jednu vrstvu chloritu (Kogure a Banfield, 2000), pričom sa uvoľňuje nielen K vstupujúci do novotvorenej svetlej sľudy (alumoseladonit ~ fengit), ale zároveň vzniká aj isté množstvo Fe fáz viditeľných pozdĺž spodových plôch a na okrajoch chloritizovaného biotitu (magnetit). Relatívny vek medzi tmavou a svetlou sklovitou fázou nemožno určiť presne, lebo kontakt medzi týmito fázami je premenlivý, pozvoľný až ostrý. Ich diferenciáciu môže spôsobovať prednostná mobilizácia hematitu do istých častí zóny s relatívne vyšším obsahom skla. Podľa kinetických analýz (Petrík et al., 2003) bol taveninový systém otvorený, schopný výraznej mobilizácie aj diferenciácie.

Vystupovanie samostatných novotvorených fáz albitu a K živca v matrixe dokumentuje ich vysokoteplotný vznik (Bowen a Tuttle, 1950; Morse, 1970, in Winter, 2001) a podľa neho sa tiež dá usudzovať, že teplota v systéme dosiahla 800–1000 °C pri predpokladanom tlaku 3–5 kbar. Podľa difrakčných záznamov svetlého a tmavého pseudotachylitu a porovnania s modelovými difrakčnými záznamami zmesí monzodioritu a čistého skla podľa Tsutsumiho (1999) konštatujeme, že obidva pseudotachylity sú veľmi dobre vykryštalizované s veľmi nízkym obsahom skla (maximálne do 10 %), čo naznačuje dostatok času na kryštalizáciu nových minerálnych fáz z taveniny. Podľa Petríka et al. (2003) bola rýchlosť nukleácie a rastu nových minerálnych fáz veľmi vysoká a teplota podchladenia nestihla klesnúť pod 300 °C. Častý spoločný výstup kataklazitov, ultrakataklazitov a pseudotachylitov (Sibson, 1975; Swanson, 1992; O'Hara, 1992; Curewitz a Karson, 1999; Fabbri et al., 2000) môže byť výsledkom viacerých deformačných mechanizmov, ktoré sa zúčastňujú na vzniku jednotlivých hornín.

Meraním zaoblenosti v jednotlivých typoch pseudotachylitu tektonickej zóny, ktorú použil Lin (1999), sa ukázalo, že pre svetlý pseudotachylit bol charakteristickým deformačným mechanizmom kataklastický tok, ktorý sa v menšej miere kombinoval s trecím rozpúšťaním. V tmavom pseudotachylite sa striedal trecí tok s kataklastickým približne v rovnakom pomere, podľa čoho možno predpokladať aj vyššiu mobilitu prvkov v tmavom ako v svetlom pseudotachylite a s tým späté aj obohatenie tejto časti o Fe. Trecí tok a tavenie minerálov v pseudotachylitoch dokumentujú aj taveninou korodované okraje klastov kremeňa a živcov (obr. 7).

Výskyt pseudotachylitov v orogénnych pohoriach súvisí najmä so silnými seizmickými udalosťami. Vznik pseudotachylitov vo Vysokých Tatrách sa spája hlavne so vznikom podtatranského zlomu poklesového charakteru, ktorý je spätý so subsidenciou centrálnokarpatského paleogénneho bazéna (Janák et al., 2001; Petrík et al., 2003; Kohút a Sherlock, 2002; Kohút a Sherlock, 2003). Podľa PT podmienok počítaných z kataklazitu pri geotermickom gradiente 30–40 °C/km bola minimálna hĺbka vzniku pseudotachylitov 10–12 km (Petrík et al., 2003). Stanovenie hĺbkových podmienok vzniku pseudotachylitov nepriamo pomocou biotitovo-chloritovo-plagioklasovo-muskovitovo-epidotovo-hematitovo-kremenného termobarometra na 400–450 °C a 2,5–3 kbar možno považovať len za orientačné, pretože biotit, plagioklas a muskovit môžu byť reliktmi magmatického vývojového štádia granitoidov. Podobne aj hĺbka kataklastickej metamorfózy granitoidov mohla byť rozličná pred vznikom pseudotachylitu alebo aj po jeho vzniku.

FT analýzy z apatitov granitoidov Tatier zaraďujú hlavnú fázu zdvihu a exhumácie horstva z hĺbky 5 km (ochladenie pod 120 °C) do obdobia pred 20–10 mil. rokov (Burchart, 1972; Kráľ, 1977), čo by pri rýchlosti zdvihu Tatier 1 mm/rok (Kováč et al., 1994) mohlo vznik pseudotachylitov posunúť do neogénneho veku (ich zdvih by sa bol začal pred 25 až 15 mil. rokov). Najnovšie datovania $^{40}Ar/^{39}Ar$ metódou so sústredeným lúčom (Kohút a Sherlock, 2002; Kohút a Sherlock, 2003) ukazujú vekový rozsah tatranských pseudotachylitov od 128 do 28 Ma. Z týchto údajov autori pokladajú za relevantné najnižšie veky (38–28 mil. rokov). Značný rozsah analyzovaných vekov vyplýva z prítomnosti prebytočného ^{40}Ar a zdedeného ^{40}Ar, ktorý spôsobuje odchýlky pri výslednom datovaní, a tak je ich rozlíšenie veľmi problematické (Kohút a Sherlock, 2002; Kohút a Sherlock, 2003). Ojedinelý výskyt bazálnych sedimentov borovského súvrstvia vrchnoeocénneho veku (Nemčok et al., 1993) priamo na granitoidných horninách (takmer vždy ležia na karbonátových subtatranských príkrovoch) podporuje teóriu, že sa Tatry začali dvíhať už v paleogéne, čo súhlasí s $^{40}Ar/^{39}Ar$ datovaním pseudotachylitov (Kohút a Sherlock, 2003).

Poďakovanie. Časť terénnych a laboratórnych prác bola hradená z grantu VEGA (# 1/1022/04, M. P.). Za upozornenie na niektoré výskyty pseudotachylitu ďakujeme prof. Dr. M. Chovanovi a Dr. F. Bakosovi, Dr. Alexandre Gawędeovej ďakujeme za zhotovenie a poskytnutie chemických analýz, za cenné rady a pripomienky a pomoc v teréne na poľskom území, Dr. Grazyne Bzowskej za zhotovenie rtg. difrakčných záznamov a pomoc pri ich hodnotení; Dr. I. Petríkovi a Dr. M. Kohútovi za cenné rady a pripomienky k študovanej problematike.

Literatúra

Baumgart-Kotarba, M. & Kráľ, J., 2002: Young tectonic uplift of the Tatra Mts. (Fission track data and geomorphological arguments). CBGA Congress – CD, Bratislava.

Burchart, J., 1972: Fission-track age determination of accessory apatite from the Tatra mountains, Poland. *Earth planet. Sci. Lett., 15, 418–422.*

Curewitz, D. & Karson, J. A., 1999: Ultracataclasis, sintering, and frictional melting in pseudotachylites from East Greenland. *J. Struct. Geol., 21, 1693–1713.*

Fabbri, O., Lin, A. & Tokushige, H., 2000: Coeval formation of cataclasite and pseudotachylite in a Miocene forearc granodiorite, southern Kyushu, Japan. *J. Struct. Geol., 22, 1015–1025.*

Fritz, H., Neubauer, F., Janák, M. & Putiš, M., 1992: Variscan mid-crustal thrusting in the Carpathians. Part II. Kinematics and fabric evolution of the Western Tatra basement. ALCAPA conference, University of Graz. *Terra Nova abstr. Suppl., 2, 4, 24.*

Francis, P. W., 1972: The pseudotachylite problem. *Comments Earth Sci., Geophys., 3, 35–53.*

Gawęda, A. & Piwkowski, R., 2000: Struktura i geneza pseudotachylitów Tatr Wysokich. *Przegl. geol., 48, 8, 722–726.*

Grocott, N. N., 1981: Fracture geometry of pseudotachylite generation zones: A study of shear fractures formed during seismic events. *J. Struct. Geol., 3, 169–178.*

Irouschek, A. & Huber, M., 1982: Pseudotachylite zones in Leventina Gneiss (Lepontine Alps, Ticino, Switzerland). *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 62, 313–325.*

Janák, M., 1994: Variscan uplift of the crystaline basement, Tatra Mts., Central Western Carpathians: Evidence from $^{40}Ar/^{39}Ar$ laser probe dating of biotite and P-T-t paths. *Geol. Carpath., 45, 293–300.*

Janák, M., Plašienka, D. & Petrík, I., 2001 Excursion to the Tatra Mountains, Central Western Carpathians. Tectonometamorphic records of Variscan and Alpine Orogeny. *Geolines, 13, 141–148.*

Kahan, Š., 1969: Eine neue Ansicht über den geologischen Aufbou des Kristallinikums der West Tatra. *Acta geol. geogr Univ. Comen., 12, 115–122.*

Kogure, T & Banfield, J F., 2000: New insights into the mechanism for chloritization of biotite using polytype analysis. *Amer. Mineralogist, 85, 1202–1208.*

Kohút, M. & Janák, M., 1994: Granitoids of the Tatra Mts., Western Carpathians. Field relations and petrogenetic implications. *Geol. Carpath., 45, 301–311.*

Kohút, M. & Sherlock, S. C., 2002: Pseudotachylites from the High Tatra Mts.: Evidence for Late Paleogene seismic/tectonic events. *XVII Congress of Carpathian-Balkan Geological Association, Abstract No. 137*

Kohút, M. & Sherlock, S. C., 2003: Laser microprobe ^{40}Ar-^{39}Ar analysis of pseudotachylite and host rocks from the Tatra Mountains, Slovakia: Evidence for late Paleogene seismic/tectonic activity. *Terra Nova, 15, 6, 417–424.*

Kováč, M., Kráľ, J., Márton, E., Plašienka, D. & Uher, P., 1994: Alpine uplift history of the Central Western Carpathians: Geochronological, paleomagnetic, sedimentary and structural data. *Geol. Carpath., 45, 83–96.*

Kráľ, J., 1977: Fisson track ages of apatite from some granitoids rocks in Western Carpathians. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 28, 269–276.*

Krumbein, W. C., 1941: Measurement and geologic significance of shape and roundness of sedimentary particles. *J. sed. Petrology, 11, 64–72.*

Lin, A., 1999: Roundness of clasts in pseudotachylites and cataclastic rocks as an indicator of frictional melting. *J. Struct. Geol., 21, 473–478.*

Magloughlin, J. F. & Spray, J. G., 1992: Frictional melting processes and products in geological materials: Introduction and discussion. *Tectonophysics, 204, 197–206.*

Narr, W & Suppe, J., 1994: Kinematics of basement-involved compressive structures. *Amer. J. Sci., 294, 802–860.*

Nemčok, J., Bezák, V., Janák, M., Kahan, Š., Ryka, W., Kohút, M., Lehotský, I., Wieczorek, J., Zelman, J., Mello, J., Halouzka, R., Raczkowski, W & Reichwalder, P., 1993a: Vysvetlivky ku geologickej mape Tatier. *Bratislava, GÚDŠ, 136.*

Nemčok, J., Bezák, V., Biely, A., Gorek, A., Gross, P., Halouzka, R., Janák, M., Kahan, Š., Kotański, Z., Lefeld, J., Mello, J., Reichwalder, P., Raczkowski, W., Roniewicz, P., Ryka, Wieczorek, J & Zelman, J., 1993b: Geologická mapa Tatier. *Bratislava, GÚDŠ.*

O'Hara, K. D., 1992: Major- and trace-element constrains on the petrogenesis of a fault-related pseudotachylite, western Blue Ridge province, North Carolina. *Tectonophysics, 204, 279–288.*

O'Hara, K. D., 2001 A pseudotachylite geothermometer *J Struct. Geol., 23, 1345–1357*

Petrík, I. & Reichwalder, P., 1996: Pseudotachylite from the High Tatra Mts. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne. Pr. Spec., 7, 61–64.*

Petrík, I., Kohút, M. & Broska, I., 2001 Granitic plutonism of the Western Carpathians. Guide book to EUROGRANITES 2001 *Bratislava, Veda, 116.*

Petrík, I. & Janák, M., 2001 Pseudotachylite from the High Tatras: Petrology and kinetics of crystallization. *Geolines, 13, 99–100.*

Petrík, I., Nabelek, P I., Janák, M. & Plašienka, D., 2003: Conditions and crystallization kinetics of highly oxidized pseudotachylites from the High Tatra (Slovakia). *J. Petrology, 44, 901–927*

Philpotts, A. R., 1964: Origin of pseudotachylites. *Amer J. Sci., 262, 1008–1035.*

Piotrowska, K., 1997: Cios, spękania ścięciowe i uskoki w trzonie granitoidowym polskich Tatr Wysokich. *Przegl. geol., 45, 904–907*

Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y S., Frank-Kamenetskii, V A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval', P V., Müller, G., Neiva, A. M. R., Radoslovich, E. W., Robert, J. L., Sassi, F P., Takeda, H., Weiss, Z. & Wones, D. R., 1998: Nomenclature of the micas. *Canad. Mineralogist, 36, 905–912.*

Shand, S. J., 1916: The pseudotachylite of Perijs (Orange Free State). *Q. J. Geol. Soc (London), 72, 198–221*

Sibson, R. H., 1975: Generation of pseudotachylite by ancient seismic faulting. *Geophys. J. Roy. astron. Soc. (Oxford), 43, 775–794.*

Spray, J. G., 1995: Pseudotachylite controversy: Fact or friction? *Geology, 23, 1119–1122.*

Swanson, M. T., 1992: Fault structure, wear mechanisms and rupture processes in pseudotachylite generation. *Tectonophysics, 204, 223–242.*

Tsutsumi, A., 1999: Size distribution of clasts in experimentally produced pseudotachylites. *J. Struct. Geol., 21, 305–312.*

Winter, J. D., 2001 An introduction to igneous and metamorphic petrology. *Prentice-Hall Inc., New Jersey, 606.*

Cataclasites and pseudotachylites in granitoid rocks of the Vysoké Tatry Mts.

Uncovered eroded crystalline core complex of the High Tatra Mountains provides good conditions for tectonic investigation to understand their evolution. Our study was focused on the Tertiary brittle deformation fault zones with cataclasites and pseudotachylites. We found seven main fault zones (Fig. 2) uniformly striking NNE–SSW, steeply dipping 60–85° to WNW, located between Mengusovská and Batizovská valleys. Three geometrical features are distinguished: (1) the main zone (primary fault pseudotachylite vein) with proto-, cata-, ultracataclasite and pseudotachylite, (2) the injection veins with injected pseudotachylite and minor cataclasites to ultracataclasites, and (3) the reservoir zone with accumulation of pseudotachylite, less cataclasite. Cataclasite is composed of fractured mineral clasts of quartz, sericitized K-feldspar and plagioclase with albitization and chlorite. The three types of pseudotachylite were recognized: light-coloured pseudotachylite, dark pseudotachylite richer in clasts and glass, dark pseudotachylite without or very low content of clasts. Dark pseudotachylite is composed of newly-formed hematite microcrystals, K-feldspar, albite and quartz clasts, rounded mechanically, and by melt. The light-coloured pseudotachylite is of a similar composition, with a low hematite content. The melted (chloritized) biotite is obviously source of iron. Unsharp contact between pseudotachylite types suggests preferentially the mobilization of iron and melt differentiation. K-feldspar and albite aggregates are supposed to have formed at the beginning crystallization temperature (of ca 800 °C ?) from a melt formed due to a high frictional heat. The X-ray diffraction spectra show very low (ca 10 %) possibly remained content of glass in pseudotachylite and a high degree of crystallization. These results suggest a rapid undercooling of pseudotachylites (to temperatures 300–400 °C ?). Cataclasis accompanied with frictional flow and culminated by a restricted extent of frictional

melting was dominant deformation mechanism in light-coloured pseudotachylite based on measurements of clast roundness. Dark pseudotachylite underwent deformation mechanisms of cataclasis, frictional flow and frictional melting. We suggest following succession scheme of deformation zone evolution: (1) formation of cataclasites with small younger carbonate veins, (2) formation of pseudotachylite, (3) infilling the cracks by prehnite and carbonate, (4) youngest Quaternary movements and a tectonic clay formation. The evolution of pseudotachylite is typical for seismic events during the mountain uplift. New $^{40}Ar/^{39}Ar$ data of the High Tatra Mts. pseudotachylites indicate their Oligocene ages. Miocene ages of seismic events can not be excluded taking into account the youngest FT ages.

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 183–194

Litológia a granitoidný magmatizmus staršieho paleozoika Malých Karpát

MARIÁN PUTIŠ[1], MARTIN HRDLIČKA[2] a PAVEL UHER[1]

[1]Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[2]Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta, 842 26 Bratislava

(Doručené 29. 7. 2004, revidovaná verzia doručená 29. 9. 2004)

Lithology and granitoid magmatism of Lower Paleozoic in the Malé Karpaty Mts.

Lower Paleozoic sedimentary-magmatic successions of the Malé Karpaty Mts. represent next lithostratigraphic formations: the Limbach, Marianka, Lamač, Svätý vrch, Harmónia, Dubová and Čertov kopec formations.

The formations build four Lower Paleozoic groups which reflect the origin in distinctive paleotectonic environments (from south to north): 1 the Pezinok Group formed on a passive continental margin crust (with the Limbach Formation), 2. the Marianka Group formed on a thinned passive subcontinental margin crust (with the Marianka and Lamač formations), 3. the Pernek Group represents suboceanic and oceanic crust (with the Čertov kopec and Svätý vrch formations) of the central part of the basin, 4. the Kuchyňa Group formed on a thinned active subcontinental margin crust (with the Harmónia and Dubová formations). The four groups build four pre-granitoid nappes as a result of Late Devonian subduction-collision evolution stage, connected with a general south-ward nappe thrusting.

The Pernek nappe represents an obducted oceanic crust fragment, backthrusted (with a northern vergency) over the Kuchyňa nappe. Only part of oceanic or suboceanic crust (the Svätý vrch Formation) was southvergently thrust over the Marianka and Pezinok nappes.

Thus the area between Pezinok town and Pernek village represents a suture zone after obduction and a syn-collisional exhumation of the Pernek Group oceanic crust. Collisional stage caused metamorphism of continental crust sedimentary-magmatic formations in distinctive paleotectonic environments separated by a suture zone. Collisionally thickened and metamorphosed passive continental margin crust was intruded by S-type (Bratislava) granite. Tectonically attenuated active continental margin together with the main part of the oceanic crust was intruded by I-type (Modra) granodiorite and tonalite.

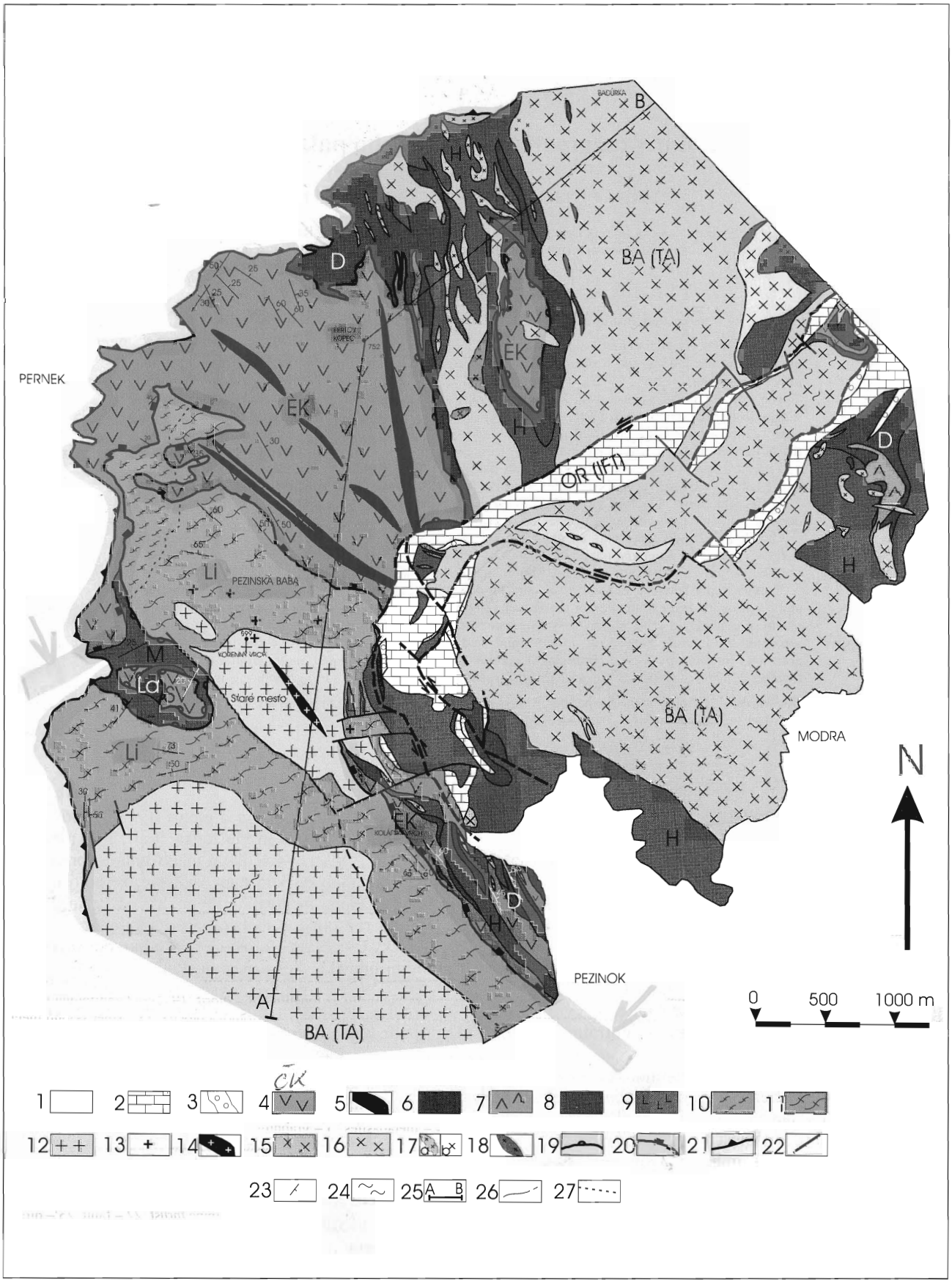
Key words: lithostratigraphic formations, Variscan tectonics, granitoids, Malé Karpaty Mts.

Úvod a prehľad doterajších poznatkov

Staropaleozoické kryštalinikum Malých Karpát (ďalej MK) sa od prevažnej časti kryštalinického podkladu tatrika výrazne odlišuje a medzi jeho špecifické znaky patrí litologická pestrosť vulkanickosedimentárnych formácií, nízkometamorfný charakter regionálnej (predgranitoidnej) metamorfózy, postregionálny účinok periplutonickej alebo kontaktnej metamorfózy na styku s variskými granitoidnými plutónmi a neporovnateľne výraznejšia alpínska reaktivácia v porovnaní s centrálnou časťou fundamentu tatrika.

Pôvodne sa v ňom vyčlenila harmónska séria (ílovité bridlice, pieskovec, čierne bridlice s karbonátmi, bázické vulkanity; silúr – devón?) a v stratigrafickej pozícii pezinsko-pernecká (ílovitopiesčité a grafitické bridlice s rozsiahlymi telesami bázik, mladšie algonkium – ordovik?; sensu Cambel, 1954; Cambel in Buday et al, 1961, a v mape v mierke 1 : 200 000; Maheľ a Cambel, 1972, a v mape v mierke 1 : 50 000).

Novšie geologické mapovanie malokarpatských metamorfovaných komplexov umožnilo širšie korelovať litostratigrafické súvrstvia a členy (Putiš, 1986, 1987, 1991a, b, 1992; Putiš in Plašienka et al., 1991; Putiš in Krist et al., 1992). Výsledkom mapovania a sprievodnej štruktúrnej analýzy bolo napr. zistenie, že amfibolitové polohy so žilami metagabroidov na SV od Pezinskej Baby tvoria rozsiahle a súvislé teleso svojím jz. okrajom tektonicky ležiace na svorových rulách intrudovaných granitoidmi bratislavského masívu (Putiš, 1986, 1987; obr. 1). To isté teleso metabazitov sv. okrajom prekrýva čierne bridlice, do ktorých je aj čiastočne primárne magmaticky umiestnené. Tento vzťah potvrdzujú aj technicko-prieskumné práce v hlbšom horizonte centrálnej časti telesa v oblasti Rybníček – Čmele (Čillík et al., 1959). Ide o čierne bridlice tzv. produktívnych zón s pyritovo-pyrotitovým zrudnením. Pod metabazitmi (označenými v novej schéme ako formácia Čertovho kopca) vystupujú geochemicky odlišné (podľa Khuna, 1985) čierne bridlice, metalydity, metakarbonáty, tmavosivé až svetlé metakvarcity (novonavrhnutej dubovskej formácie), pod ktorými sú metamorfované bridlice (fylity) a metapieskovcové polohy harmónskej formácie (Cambel, 1954). Tým sa prekonala litostratigrafická schéma Cambela (1954), hoci


BADÚRKA
B
H
BA (TA)
D
PERNEK
ÈK
OR (IFT)
Li
PEZINSKÁ BABA
M
La
Staré mesto
BA (TA)
MODRA
N
PEZINOK
A
BA (TA)
0
500
1000 m
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27

litológiu jej čiastkových celkov, ako aj ich názvy akceptujeme naďalej (harmónskou formáciou napr. označujeme len flyšoidný súbor bridlíc a pieskovcov, ktoré aj predtým boli zaradené do harmónskej série). Náhľad podporujúci rozdelenie pezinsko-perneckého kryštalinika na dve čiastkové tektonické jednotky vyjadril aj Hovorka (in Grecula a Hovorka, 1987) na základe štúdia chemizmu amfibolitov MK. Preto sa navrhla korelačná schéma litostratigrafického členenia malokarpatskej skupiny staršieho paleozoika MK založená na podrobnom litologickom členení viacerých vertikálnych rezov, z ktorých sa zostavili štyri reprezentačné litologické sukcesie pre štyri reprezentačné regionálne celky (Putiš in Plašienka et al., 1991; obr. 2), a to pre a) západný okraj bratislavského masívu, b) oblasť medzi Pezinkom a Pernekom, c) medzi Pernekom a Kuchyňou a d) medzi Harmóniou a Hornými Orešanmi. Toto členenie rešpektuje odporučenie z Hedbergovho kódu dodržiavať pri litologickom resp. litostratigrafickom členení hierarchiu skupina – formácia – člen a prvý raz prináša informáciu o zastúpení hlavných litologických celkov, formácií v rámci spomenutých sukcesií a je základom aj súčasného, čiastočne revidovaného členenia.

Na základe kontaktnometamorfného účinku modranského granodioritu na obidve tektonicky zblížené litologické sukcesie, vlastne formácie, a to perneckú a harmónsku, sa definovala variská predgranitoidná príkrovová stavba staropaleozoického kryštalinika MK (Putiš in Plašienka et al., 1991; obr. 2 a s. 198; Putiš, 1992). V podobnom, tektonickom vzťahu je aj pezinská sukcesia s marianskou, ktoré intrudovalo bratislavské granitové teleso (l. c.). Tým sa vyčlenili dve postgranitoidné príkrovové jednotky MK, z ktorých pernecko-harmónska juhovergentne prekrýva pezinsko-marianskú (Putiš, 1992; obr. 6, 7).

Podrobné litologické štúdium nízkostupňovo metamorfovaných formácií MK (l. c.) a gemerika (Dianiška a Grecula, 1979; Grecula, 1982; Grecula a Hovorka, 1987; Ivan, 1997; Ivan et al., 1992, 2001) sa stalo aj základom navrhnutej schémy geodynamického vývoja paleozoika Západných Karpát (Putiš a Grecula in Plašienka et al., 1997; obr. 6). Vychádza sa v nej najmä z paleotektonickej a litologicko-geochemickej príbuznosti rakoveckého komplexu gemerika a perneckého komplexu MK ako reliktov oceánskej kôry devónskeho, pravdepodobne zaoblúkového bazéna, ktorý vznikol nad subdukovanou oceánskou kôrou oceána *Palaeotethys* (napr. Stampfli, 1996). V kolíznom štádiu sa tieto komplexy spolu s komplexmi okraja kontinentu včlenili do neskorovariskej akrečnej prizmy južného okraja variscíd (Putiš, 1992; obr. 5 – doplnená korelačná skica Frischa a Neubauera, 1989, a obr. 8).

Nové litologické, ako aj tektonické členenie staropaleozoického kryštalinika MK umožnilo zostaviť paleotektonickú schému vývoja rudných mineralizácií MK a definovať ich vzťah k vyčleneným formáciám (Chovan et al., 1999).

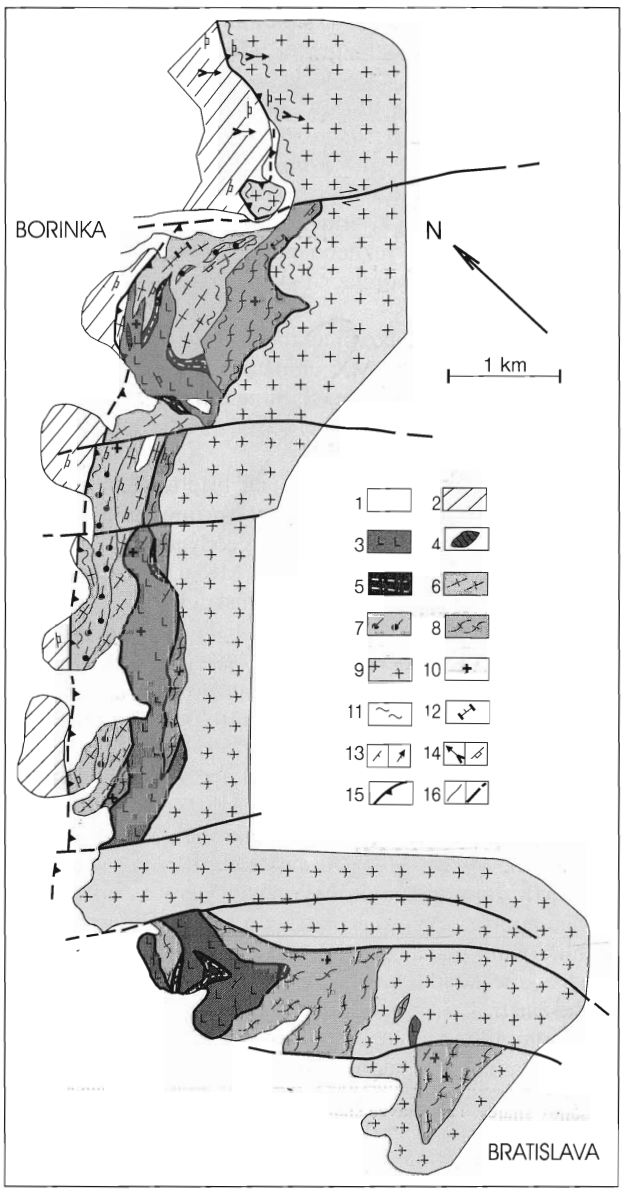
Geochemické štúdium čiernych bridlíc (Khun, 1985) a metabazitov (Ivan et al., 2001) prinieslo argumenty podporujúce doterajšie členenie a geodynamickú interpretáciu vývoja staršieho paleozoika MK a potvrdzujúce aj existenciu oceánskej resp. suboceánskej kôry.

Granitoidy MK reprezentuje bratislavské a modranské plutonické teleso, ktoré intrudovali v rozdielnom čase a do odlišného paleotektonického prostredia. Granitoidné horniny masívov majú rozdielne petrologické a mineralogické znaky (Cambel a Valach, 1956; Cambel a Vilinovič, 1987), ktoré využívame aj pri špecifikácii drobných masívov resp. žíl v centrálnej časti MK, v zóne tzv. pezinsko-perneckého kryštalinika (Cambel, 1954; Maheľ a Cambel, 1972). Medzi granitoidné horniny centrálnej časti MK zaraďujeme drobný masív Staré mesto a granitoidné apofýzy oblasti Kolárskeho vrchu. Doteraz neboli publikované petrologicko-geochemické údaje, ktoré by ich exaktne zaradili medzi hlavné granitoidné masívy MK.

Rekonštrukciu predalpínskeho vývoja „kryštalinika" MK komplikuje alpínska príkrovová stavba. V rámci nej sa podstatná časť paleozoika včleňuje do najvyššieho – bratislavského príkrovu (Plašienka a Putiš, 1987; Putiš, 1987, 1992). Sv. okraj malokarpatského kryštalinika patrí spodnejšiemu – orešianskemu príkrovu.

◀**Obr. 1.** Litologické členenie paleozoika strednej časti Malých Karpát. 1 – kvartér, terciér, nečlenený, 2 – strednotriasové karbonáty alpínskej orešianskej jednotky (OR) infratatrika (IFT), 3 – permoskýtske a spodnotriasové bridlice, arkózy a spodnotriasový kremenec (OR, IFT), 4–18 – alpínsky bratislavský príkrov (BA) tatrika (TA): 4 – metabazity, 5 – grafitické a aktinolitické bridlice produktívnych zón (formácia Čertovho kopca), 6 – grafitické bridlice s mramorom (dubovská formácia), 7 – metabazity (dubovská formácia), 8 – fylity (harmónska formácia), 9 – metabazity (limbašská formácia), 10 – fylity (limbašská formácia), 11 – pararuly (limbašská formácia), 12 – dvojsľudový granit – bratislavský, 13 – aplity a pegmatity bratislavského granitu, 14 – leukokratný žilný mikrogranit masívu Staré mesto, 15 – granodiorit až tonalit – modranský, 16 – leukokratný dvojsľudový granit – modranský, 17 – apofýzy (a) a pegmatity (b) modranského granodioritu až tonalitu, 18 – diorit, 19 – predgranitoidná variská príkrovová plocha, 20 – postgranitoidná variská príkrovová plocha, 21 – alpínska príkrovová plocha, 22 – zlomová plocha, 23 – smer sklonu metamorfnej bridličnatosti, 24 – blastomylonity a kataklazity, 25 – profilová línia (obr. 4), 26 – geologická hranica, 27 – metamorfná hranica, Li – limbašská formácia pezinského príkrovu, H – harmónska formácia kuchynského príkrovu, D – dubovská formácia kuchynského príkrovu, ČK – formácia Čertovho kopca perneckého príkrovu, La – lamačská formácia marianskeho príkrovu, SV – formácia Svätého vrchu perneckého príkrovu.

Fig. 1. Lithological division of the Paleozoic successions in the middle part of the Malé Karpaty Mts. 1 – Quaternary, Tertiary, undivided, 2 – middle-Triassic carbonates of the Alpine Infratatric (IFT) Orešany Unit (OR), 3 – Permoscythian and Lower Triassic shales, arkoses and quartzites (OR, IFT), 4–18 – the Alpine Tatric (TA) Bratislava nappe (BA): 4 – metabasites, 5 – graphitic and actinolitic schists of "productive" (mineralized) zones (the Čertov kopec Formation), 6 – graphitic schists with marble (the Dubová F.), 7 – metabasites (the Dubová F.), 8 – phyllites (the Harmónia F.), 9 – metabasites (the Limbach F.), 10 – phyllites (the Limbach F.), 11 – paragneisses (the Limbach F.), 12 – two-mica granite – the Bratislava type, 13 – aplites and pegmatites of the Bratislava granite, 14 – leucocrate microgranite veins of the Staré mesto massif, 15 – granodiorite to tonalite – the Modra type, 16 – leucocrate two-mica granite – the Modra type, 17 – veins or apophyses of (a) pegmatites (b) the Modra granodiorite to tonalite, 18 – diorite, 19 – Variscan pre-granitoid thrust, 20 – Variscan post-granitoid thrust, 21 – Alpine thrust, 22 – fault, 23 – direction of dip of metamorphic schistosity, 24 – blastomylonites and cataclasites, 25 – cross-section line (Fig. 4), 26 – primary geological boundary, 27 – metamorphic boundary. Li (the Limbach F. of the Pezinok nappe), H (the Harmónia F. of the Kuchyňa n.), D (the Dubová F of the Kuchyňa n.), ČK (the Čertov Kopec F. of the Pernek n.), La (the Lamač F of the Marianka n.), SV (the Svätý vrch F of the Marianka n.).



◀**Obr. 2.** Litologické členenie paleozoika jz. časti Malých Karpát. 1 – kvartér, terciér, nečlenený, 2 – mezozoikum alpínskej borinskej jednotky (BO) infratatrika (IFT), nečlenené, 3–10 – alpínsky bratislavský príkrov (BA) tatrika (TA): 3 – metabazity (formácia Svätého vrchu), 4 – vložky karbonaticko-fylitických bridlíc v metabazitoch (formácia Svätého vrchu), 5 – mramor a erlány (lamačská formácia), 6 – svorová rula (marianska formácia), 7 – kvarcitické piesčité bridlice a pieskovec (marianska formácia), 8 – pararula (limbašská formácia), 9 – dvojsľudový bratislavský granit, 10 – žily aplitu a pegmatitu, 11 – blastomylonity a kataklazity, 12 – metamorfná bridličnatosť paralelná s vrstvovitosťou, 13 – variská: a – metamorfná bridličnatosť, b – metamorfná lineácia, 14 – alpínska: a – lineácia, b – bridličnatosť, 15 – alpínska príkrovová plocha, 16 – hranica: a – geologická, b – tektonická. Li – limbašská formácia pezinského príkrovu, M – marianska formácia marianskeho príkrovu, La – lamačská formácia marianskeho príkrovu, SV – formácia Svätého vrchu perneckého príkrovu.

Fig. 2. Lithological division of the Paleozoic successions in the SW part of the Male Karpaty Mts. 1 - Quaternary, Tertiary, undivided, 2 - Mesozoic rocks of the Alpine Infratatric (IFT) Borinka Unit (BO), undivided, 3–10 - the Alpine Tatric (TA) Bratislava nappe (BA): 3 - metabasites (the Svatý vrch F.), 4 - intercalations of carbonate-phyllitic schists in metabasites (the Svaty vrch F.), 5 - marbles and calc-silicate rocks (the Lamač F.), 6 - micaschists (the Marianka F.), 7 - quartzitic sandy shales and sandstones (the Marianka F.), 8 - paragneisses (the Limbach F.), 9 - two mica granite - the Bratislava type, 10 - aplitic and pegmatitic veins, 11 - blastomylonites and cataclasites, 12 - metamorphic schistosity parallel to bedding, 13 - Variscan: a - metamorphic schistosity, b - metamorphic lineation, 14 - Alpine: a - lineation, b - schistosity, 15 - Alpine thrust, 16 - the boundary: a - primary-geological, b - tectonic: Li (the Limbach F. of the Pezinok n.), M (the Marianka F. of the Marianka n.), La (the Lamač F. of the Marianka n.), SV (the Svatý vrch F. of the Marianka n.)

Litostratigrafické členenie staršieho paleozoika MK

Pri novšom výskume sa zistil regionálny výskyt siedmich skúmaných litologických sukcesií (= formácií) staršieho paleozoika MK (obr. 1, 2) a na mnohých miestach sa zachovala aj ich litostratigrafická pozícia (obr. 3).

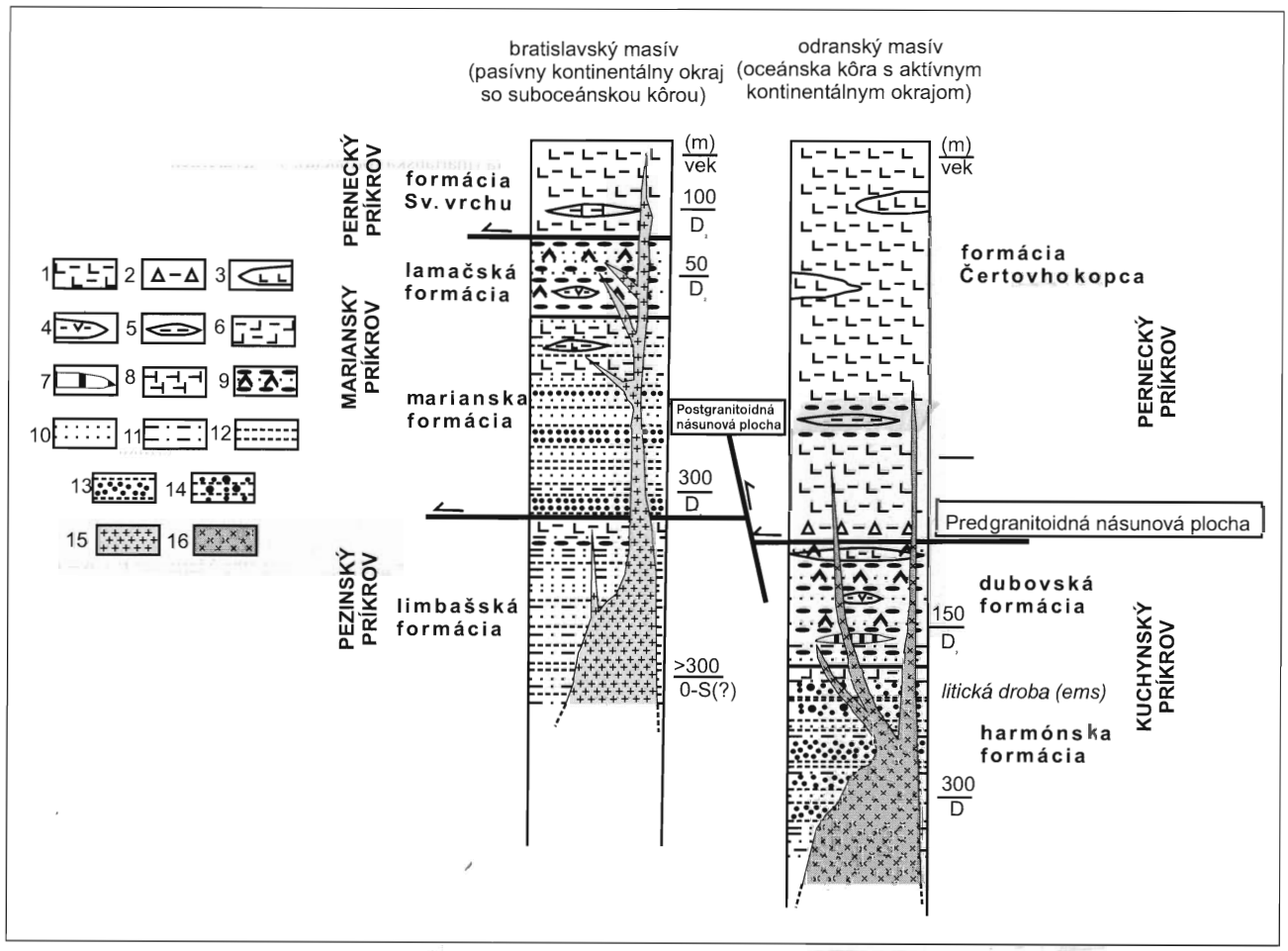
V modranskom masíve rozlišujeme harmónsku, dubovskú a formáciu Čertovho kopca (obr. 1, 2).

1. Harmónska formácia (spodný devón) – je niekoľko 100 m hrubé súvrstvie. Jej najspodnejší odkrytý litologický horizont tvoria ílovité bridlice s podielom kvarcitických ílovitopiesčitých bridlíc. V obmedzenom rozsahu sa vyskytuje napr. na Z od Píly a v závere doliny Modranský potok pri Kuchyni. Jej podstatnú časť tvoria rytmicky sa striedajúce rovnomerne zastúpené ílovité bridlice a drobový pieskovec s vrstvami kvarcitických bridlíc až kvarcitov s variabilným obsahom organickej hmoty a tufogénnej prímesi a s najvrchnejším horizontom liticky droby. Napriek tomu, že sv. okraj MK medzi Častou a Hornými Orešanmi patrí už do inej alpínskej, a to orešianskej tektonickej jednotky, hranica medzi týmito horizontmi je tu azda najlepšie viditeľná, a to ako pomerne ostrá, no nie tektonická.

Spodný horizont čiastočne pripomína limbašskú formáciu, ale je podstatne tenší a litologicky pestrejší. Vo vrstvách drobového pieskovca vyšších horizontov sa miestami zachovalo gradačné zvrstvenie. Typická je laminárna stavba pelitických členov, ojedinele so znakmi synsedimentárnych konvolútnych mezovrás ako výsledok synsedimentárneho skĺzavania flyšoidných sedimentov po svahu do hlbšej časti bazéna. V tej súvislosti sú v pieskovcových vrstvách aj tenké pseudozlepencové vrstvy so závalkami (intraklastmi) potrhaných plastickejších ílovitých vrstiev. Táto časť súvrstvia sa laterálne mení na súvrstvie s prevahou laminovaných pelitických sedimentov (veľmi jemnozrnné ílovité a kremenné ílovité bridlice) prekrytých markrovým horizontom vrstiev kremenného drobového pieskovca hrubých do 100 m. V najvyššej časti flyšoidného súvrstvia sú časté laminy až tenké vrstvy bázického tufu.

Formáciu pretínajú drobné, pravdepodobne mladopaleozoické telesá jemnozrnného a mandľovcového andezitického bazaltu (na SZ od Píly) obsahujúce drobné útržky (x mm mikroxenolity) modranského granodioritu.

Prototyp harmónskej formácie sa nachádza medzi Harmóniou a Dubovou, ako aj pozdĺž východného okraja MK medzi Častou a Hornými Orešanmi (vrchná časť meta-



Obr. 3. Litostratigrafická schéma formácií staršieho paleozoika Malých Karpát. 1 – bazalt, tuf, 2 – vulkanické brekcie, 3 – gabrá, gabrodiority, 4 – bridlice a kvarcity s tufogénnou prímesou, 5 – aktinolitické bridlice, 6 – tufit, 7 – vápenec, 8 – slienité bridlice, 9 – bituminózne bridlice a kvarcitické až silicitické sedimenty (lydity), 10 – svetlé kvarcity, 11 – ílovitopiesčité bridlice, 12 – ílovité bridlice, 13 – droba, 14 – litická droba, 15 – bratislavský granit, 16 – modranský granodiorit, tonalit.

Fig. 3. Lithostratigraphic scheme of the Lower Paleozoic formations in the Malé Karpaty Mts. 1 – basalts, tuffs, 2 – volcano-breccias, 3 – gabbros, gabbro-diorites, 4 – schists to quartzites with tuff admixture, 5 – actinolite schists, 6 – tuffites, 7 – limestones, 8 – marly shales, 9 – black schists with quartzitic to silicitic sediments (lydites), 10 – pale quartzites, 11 – clayee-sandy shales, 12 – clayee shales, 13 – greywackes, 14 – lithic greywackes, 15 – the Bratislava granite, 16 – the Modra granodiorite to tonalite.

morfovaného komplexu). Niektorými členmi (droba a karbonatický pieskovec) s ňou prejavuje litologickú príbuznosť marianska formácia v oblasti bratislavského masívu.

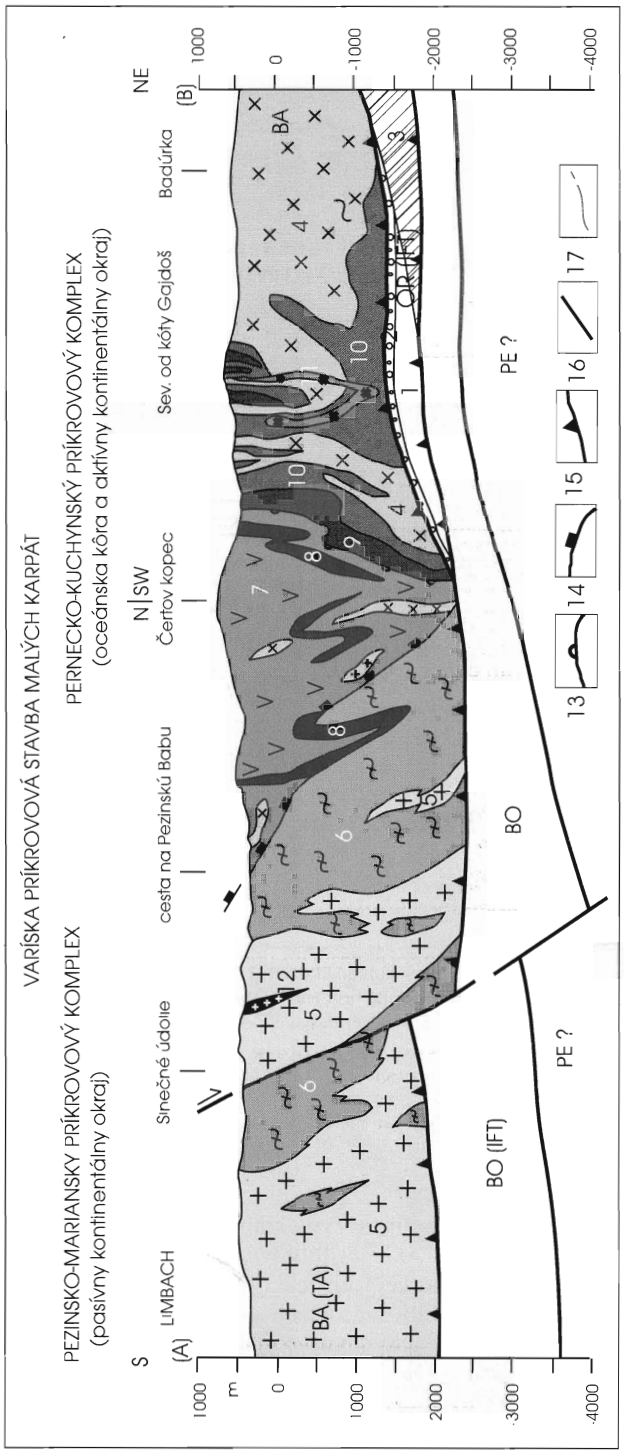
Regionálnometamorfným ekvivalentom horninových členov formácie sú nízkostupňové parabridlice, ktoré sú aj kontaktne metamorfované v cordieritovo-andaluzitovej zóne.

2. Dubovskú formáciu (spodná časť stredného devónu) reprezentuje asi 150 m hrubé súvrstvie čiernych bridlíc s medzivrstvami tmavosivých kvarcitov a čiernych silicitov – lyditov, ale aj pelitov, psamitov a svetlosivých kvarcitov. Charakteristické sú medzivrstvové šošovkovité vápencové telesá (hrubé od niekoľkých do 20 m) s interkaláciami bázického tufu a hyaloklastitov. Rozsiahlejšia súvislá vrstva bázického tufu so sprievodnými drobnými žilnými telesami gabra a gabrodioritu prekrýva vrchnú časť formácie (oblasť Harmónie).

Formácia vystupuje v typickom vývoji najmä medzi Modrou a Pílou. Ako jej litologický ekvivalent sa javí bazálna časť lamačskej formácie (vysokým podielom čiernych bridlíc a lyditov v asociácii s metabazitmi).

Geochemicky je pre čierne bridlice dubovskej formácie (pri Harmónii a Dubovej; Khun, 1985) charakteristický nižší obsah Co, Cu, Ni, Cr, Sr, V a B, čo indikuje šelfové prostredie ich vzniku. Korelácia medzi S a C_{org} z čiernych bridlíc (s výrazne nižším obsahom S) nie je kompatibilná s koreláciami pochádzajúcimi zo sedimentov z euxinského morského prostredia. Tu naopak vyšší obsah O naznačuje až litorálne prostredie. Aj podstatne nižší pomer V/Cr (3,56–2,71) je v súlade s viac oxickým prostredím.

Tenké telesá metabazaltov (v metaklastikách a čiernych bridliciach dubovskej formácie so sporadickým mramorom) sú blízke typu E-MORB/OIT alebo CT (Ivan et al., 2001). Reliktné textúry pôvodných mandľovcových bazaltov v sprievode vrstiev (pásov, prúžkov) hyaloklastík



Obr. 4. Tektonický profil stavby paleozoika Malých Karpát. 1 – strednotriasové karbonáty OR. 2 – permoskýtske a spodnotriasové bridlice, arkózy a spodnotriasový kremenec OR. 3 – paleozoické fylity a metapieskovec – kryštalinický podklad obalov (1, 2) OR. 4 – modranský granodiorit až tonalit. 5 – bratislavský granit. 6 – pararula ako metamorfovaný plášť bratislavských granitoidov (limbašská formácia pezinského príkrovu). 7 – metabazity (formácia Čertovho kopca perneckého príkrovu). 8 – grafitické a aktinolitické bridlice produktívnych zón (formácia Čertovho kopca perneckého príkrovu). 9 – grafitické bridlice s mramorom (dubovská formácia kuchynského príkrovu). 10 – fylity a metapieskovec ako metamorfovaný plášť modranských granitoidov (harmónska formácia kuchynského príkrovu). 11 – žily amfibolického dioritu (spodný karbón). 12 – leukokratný žilný mikrogranit masívu Staré mesto. 13 – variská príkrovová plocha – predgranitoidná. 14 – variská príkrovová plocha – postgranitoidná. 15 – alpínska príkrovová plocha. 16 – zlomová plocha. 17 – geologická hranica. Alpínske tektonické jednotky: PE? – penninikum, BO – borinská tektonická jednotka infratatrika (IFT), OR – orešianska tektonická jednotka infratatrika, BA – bratislavský príkrov tatrika (TA).

Fig. 4. Tectonic profile across the Paleozoic structures of the Malé Karpaty Mts. 1 – Middle Triassic carbonates, OR. 2 – Permoscythian and Lower Triassic shales, arkoses and quartzites, OR. 3 – Paleozoic phyllites and metasandstones – crystalline basement of the cover rocks, OR (1, 2). 4 – the Modra granodiorite to tonalite. 5 – the Bratislava granite. 6 – paragneisses of the Bratislava granitoid metamorphic mantle (the Limbach Fm., the Pezinok nappe). 7 – metabasites (the Čertov kopec F., the Pernek nappe). 8 – graphitic and actinolitic schists of "productive" (mineralized) zones (the Čertov kopec Fm., the Pernek nappe). 9 – graphitic schists with marble (the Dubová Fm., Kuchyňa nappe). 10 – phyllites and metasandstones of the Modra granitoid metamorphic mantle (the Harmónia Fm., the Kuchyňa nappe). 11 – amphibole diorite veins (Lower Carboniferous). 12 – leucocrate microgranite veins of the Staré mesto massif. 13 – Variscan pre-granitoid thrust. 14 – Variscan post-granitoid thrust. 15 – Alpine thrust. 16 – fault. 17 – primary geological boundary. The Alpine tectonic units: PE ? – the Penninicum, BO – the Borinka Infratatric (IFT) Unit, OR – the Orešany Infratatric (IFT) Unit, BA – the Bratislava Tatric (TA) nappe.

a pyroklastík v asociácii s vrstvami a šošovkami mramoru naznačujú plytkomorské prostredie. Metabazalty s komplexom metasedimentov môžu reprezentovať okrajovú časť zaoblúkového bazéna so stenčenou kontinentálnou kôrou.

Metamorfovaným ekvivalentom sú nízkostupňové tmavé kvarcity, zelené bridlice až nižšieteplotné amfibolity, mramor a vápenato-silikátové horniny – erlány, neskôr kontaktne metamorfované v cordieritovo-andaluzitovej zóne.

3. Formácia Čertovho kopca (stredný devón ?) zodpovedá mohutným výlevom bazaltu s podružným množstvom tufu v hrúbke 300–500 m. Bázu vulkanogénnej formácie tvoria vulkanobrekcie. Podstatnú časť zastupuje hrubý horizont jemnozrnného bazaltu a lokálne aj sprievodného tufu. Súčasťou formácie sú žilné telesá doleritického gabra, gabrodioritov až porfyritov. V hlbšej časti formácie vystupujú horizonty čiernych a aktinolitických bridlíc s charakteristickou stratiformnou pyritovo-pyrotitovou mineralizáciou tzv. produktívnych zón. Čierne bridlice vykazujú výrazné geochemické rozdiely oproti čiernym bridliciam s mramorom dubovskej formácie (Khun, 1985). Zvýšený obsah Co, Cu, Ni, Cr, Sr, V a B v čiernych bridliciach produktívnych zón indikuje skôr distálnu časť bazéna. Korelácia medzi S a C_{org} z čiernych bridlíc produktívnych zón je kompatibilná s koreláciami zo sedimentov z euxínskeho morského prostredia. Korelácia V/Cr s O opäť indikuje výrazne anoxické prostredie v bridliciach produktívnych zón (s hodnotou 4,35–3,86).

Hrubá kompaktná suita metabazaltov (v asociácii s metagabrami, metadoleritmi) s tenkými vrstvami čiernych bridlíc až silicitických metasedimentov charakteru čiernych metalyditov až sivých kvarcitov so stratiformnými telesami sulfidov tzv. produktívnych zón je blízka typu N-MORB (Ivan et al., 2001). Tieto metabazalty reprezentujú nekompletnú ofiolitovú suitu ako relikt vrchnej časti oceánskej kôry, pravdepodobne zaoblúkového bazéna.

Neprítomnosť gabroidných kumulátov a ultramafitov naznačuje zachovanosť len vrchných častí oceánskej kôry, ktoré zrejme obdukovali už z plytkej úrovne subdukčnej zóny. S tým súvisí aj neprítomnosť vysokotlakových minerálnych asociácií v metabazitoch. Na zachovanie reliktov vysokotlakovej metamorfózy bol navyše nepriaznivý aj nasledujúci regionálnometamorfný a kontaktnometamorfný (vyššieteplotný a nízkotlakový) vývoj.

Súčasťou formácie sú neptunické dajky mezozoických karbonátov napr. v severnom svahu doliny Javorinka pri Kuchyni.

Formácia je charakteristická pre oblasť medzi Pernekom a Kuchyňou, ako aj Čertovho kopca. V bratislavskom masíve sú litologické analógie vo formácii Svätého vrchu (bazalty a ich tuf s vložkami slienitých bridlíc s ojedinelými tenkými doskami do 10 cm vápenca) medzi Borinkou a Záhorskou Bystricou.

Metamorfovaným ekvivalentom sú zelené bridlice až nižšieteplotné amfibolity. Metapyroklastiká – aktinolitické bridlice produktívnych zón – miestami obsahujú V-Cr granáty – uvarovity (Čillík et al., 1959; Uher et al., 1994).

V oblasti bratislavského masívu rozlišujeme limbašskú, marianskú, lamačskú a formáciu Svätého vrchu (obr. 2, 3).

1. Limbašská formácia (vrchný silúr? – spodný devón) predstavuje najspodnejší litologický horizont v nadloží s marianskou, lamačskou a formáciou Svätého vrchu (obr. 3).

Niekoľko 100 m hrubá pomerne monotónna limbašská formácia (súvrstvie) obsahuje rytmicky sa striedajúce a rovnomerne zastúpené ílovité, ílovitopiesčité a v menšej miere kvarcitické bridlice. Výnimkou sú zriedkavé tufogénne vrstvy alebo tenké bazaltové telesá (napr. v oblasti Veľkej Bane). Je charakteristická pre bratislavský masív, napr. v oblasti Slnečného údolia pri Limbachu (odkiaľ pochádza jej názov) a v profile pozdĺž hlavnej cesty zo záveru Hrubej doliny cez horské sedlo Pezinská Baba a v Podbabskej doline pri Perneku.

Metamorfovaným ekvivalentom horninových členov súvrstvia sú nízkostupňovo regionálne metamorfované a strednostupňovo periplutonicky metamorfované parabridlice (svorová rula, Korikovsky et al., 1984; Putiš, 1987).

2. Marianska formácia (stredný devón?) je charakteristická ílovitými a ílovitopiesčitými bridlicami s pieskovcovými vrstvami. Príkladom môže byť litologický profil od Borinky smerom do doliny Prepadlé (Putiš, 1987; obr. 3c).

3. Lamačská formácia (stredný devón ?) je do 50 m hrubé súvrstvie čiernych bridlíc s medzivrstvami tmavosivých kvarcitov a čiernych silicitov – lyditov, ale aj tufu bázických vulkanitov. V typickom vývoji vystupuje medzi Lamačom a Mariankou. Metamorfovaným ekvivalentom súvrstvia sú nízkostupňovo regionálne a periplutonicky metamorfované tmavé bridlice a metasilicity, v menšej miere zelené bridlice.

4. Formácia Svätého vrchu (stredný devón ?) je do 50 m hrubý horizont bazaltov a ich tufu s ojedinelými vložkami slienitých bridlíc so zistenou do 10 cm hrubou doskou vápenca. Súvrstvie je nízkometamorfované a pretaté žilami pegmatitu. V typickom vývoji vystupuje v okolí Svätého vrchu pri Marianke. Keďže bazalty tejto formácie sú geochemicky príbuzné bazaltom formácie Čertovho kopca (Ivan et al., 2001), spolu ich zaraďujeme do perneckého príkrovu. Metamorfovaným ekvivalentom súvrstvia sú najmä zelené bridlice, ojedinele fylitické bridlice a vzácne mramor.

Vek a paleotektonické prostredie formácií

Štúdium palynomorf (Cambel a Čorná, 1974; Planderová a Pahr, 1983; Cambel a Planderová, 1985) bolo najúspešnejšie pri vzorke litickej metadroby harmónskej formácie (vzorku odobral Putiš spod Čajlanskej Malej homole), kde sa dobre zachovalo okolo 35 % sporomorf, čím sa podarilo biostratigraficky určiť vek vrchného horizontu harmónskej formácie na najvrchnejší spodný devón – ems (obr. 3). Vrchné vekové obmedzenie formácií predstavuje aj Rb-Sr vek metamorfovaných komplexov MK (387 ± 38 mil. rokov; Bagdasaryan et al., 1983) resp. Rb-Sr a U-Pb granitoidov MK (347 resp. 326 mil. rokov; Bagdasaryan et al., 1982; Shcherbak et al., 1988).

Limbašská formácia zodpovedá paleotektonickému prostrediu kontinentálneho svahu. Značná hrúbka pomerne monotónnych sedimentov naznačuje stabilný zdroj, čo je typické skôr pre pasívny kontinentálny okraj. Zistila sa výrazná prevaha morských sporomorf nad kontinentálnymi.

Marianska formácia naznačuje prechodné prostredie voči limbašskej a harmónskej formácii, pravdepodobne distálneho šelfu.

Lamačská formácia predstavuje morskú sedimentáciu jemnozrnných kremenných klastík až silicitov (lyditov), tmavých bridlíc v prostredí členitého šelfu.

Formácia Svätého vrchu môže byť fragmentom suboceánskej kôry.

Harmónska formácia je hlbokomorskou flyšovou sukcesiou, a teda distálnou zónou akumulácie klastických sukcesií na kontinentálnom svahu. Vrchnú časť sukcesie tvoria vrstvy s lítickou drobou a naznačujú zvýšenú dynamiku sedimentácie a začiatočnú etapu zdvihu resp. vrásnenia zdrojovej oblasti kontinentu v spodnom devóne (emse). Okrem morských sú v nej výrazne zastúpené aj kontinentálne sporomorfy.

Dubovská formácia predstavuje morskú sedimentáciu jemnozrnných kremenných klastík až silicitov (lyditov), tmavých bridlíc a karbonátov v podmienkach zodpovedajúcich členitému šelfu. Zistilo sa v nej hojne kontinentálnych aj morských sporomorf.

Formácia Čertovho kopca s metabazitmi a špeciálnymi typmi čiernej a aktinolitickej bridlice pochádza zo zóny s oceánskou kôrou centrálnej časti okrajového bazéna pravdepodobne zaoblúkového typu. Zistené sporomorfy sú takmer výlučne morského pôvodu. Sedimentácia bridlíc produktívnych zón bola spätá s prostredím bazaltového vulkanizmu, čo naznačuje aj zvýšený podiel niektorých prvkov (Cu, Ni, Co, Cr a S), ako aj prítomnosť stratiformných telies sulfidov.

Formácie a skupiny ako indikátor variskej príkrovovej tektoniky fundamentu MK

Na základe analýzy litológie a regionálnej distribúcie vyčlenených formácií (Putiš, 1986, 1987; Putiš in Plašienka et al., 1991; Putiš in Krist et al., 1992; Putiš in Chovan et al., 1999; Putiš a Uher, 2002), ako aj geochemickej charakteristiky metabazitov a metasedimentov (Khun, 1985; Ivan et al., 2001) sa zrekonštruovali tieto *štyri skupiny staršieho paleozoika MK* reprezentujúce rozdielne paleotektonické prostredia (od J na S): *1. pezinská,* reprezentujúca pomerne stabilnú kontinentálnu kôru pasívneho okraja kontinentu (limbašská formácia), *2. marianska,* zastupujúca stenčenú subkontinentálnu kôru pasívneho okraja (marianska a lamačská formácia), *3. pernecká,* predstavujúca suboceánsku a oceánsku kôru centrálnej časti bazéna (formácia Svätého vrchu a Čertovho kopca), a *4. kuchynská,* pochádzajúca zo stenčenej subkontinentálnej kôry aktívneho okraja kontinentu (harmónska a dubovská formácia).

Pezinská a marianska skupina predstavujú (severný) okraj južného (mikro)kontinentu, pernecká oceánsku a suboceánsku kôru bazéna a kuchynská (južný) okraj severného (mikro)kontinentu. Skupiny zároveň budujú *štyri rovnomenné predgranitoidné príkrovy paleozoika MK* (obr. 3) ako výsledok vrchnodevónskej subdukčno-kolíznej etapy vývoja s predpokladanou generálnou južnou vergenciou presúvania príkrovov. Zdôrazňujeme, že pernecký príkrov, ktorého podstatnú časť buduje formácia Čertovho kopca, je obdukovaným fragmentom oceánskej kôry spätne, t. j. severovergentne presunutým cez kuchynský príkrov. Vyznačuje sa duktilnou deformáciou plagioklasu a rekryštalizáciou amfibolu. Iba nepatrná časť fragmentu oceánskej alebo suboceánskej kôry (formácia Svätého vrchu) sa presunula juhovergentne cez mariansky a pezinský príkrov. Oblasť tzv. pezinsko-perneckého kryštalinika je sutúrnou zónou po obdukcii a synkolíznej exhumácii oceánskej kôry perneckej skupiny. Kolízna etapa sa vyznačovala metamorfózou sedimentárno-magmatických členov všetkých spomenutých formácií v rozdielnom paleotektonickom prostredí. Z nich sa vytvorili príkrovové komplexy, oddelené sutúrnou zónou. Regionálna (orogénna) metamorfóza mala síce porovnateľný charakter (nízkotlaková metamorfóza v granátovej zóne), ale jej povahu zmenili spodnokarbónske granitoidné intrúzie. Kolíziou zhrubnutú a metamorfovanú kôru pasívneho kontinentálneho okraja intruduje (bratislavský) granit typu S. Subdukciou a kolíziou tektonicky redukovaný aktívny kontinentálny okraj a podstatná časť oceánskej kôry sú postmetamorfne intrudované (modranským) granodioritom a tonalitom typu I.

Vzťah granitoidných intrúzií k formáciám staršieho paleozoika MK

Modranské granitoidné teleso je umiestnené do kolízne zblíženej harmónskej a dubovskej formácie (kuchynský príkrov) s formáciou Čertovho kopca (pernecký príkrov), čo je charakteristické pre oblasť modranského masívu. Formácie sú regionálne metamorfované len v granátovo-biotitovej zóne. Mladší kontaktnometamorfný účinok zo strany modranského granodioritu sa prejavuje rastom cordieritu resp. andaluzitu (často chiastolitického typu) naprieč regionálnometamorfnými stavbami.

Bratislavské granitoidné teleso je lokalizované v nízkostupňovo regionálnych metamorfovaných formáciách pezinského a marianskeho príkrovu, ale žilami pegmatitu zasahuje aj do formácie Svätého vrchu (oblasť bratislavského masívu). Intrúzia spôsobila charakteristickú regionálno-periplutonickú metamorfózu v granátovo-biotitovej, staurolitovo-chloritovej, staurolitovo-sillimanitovej a sillimanitovo-andaluzitovej zóne, ktoré členia pôvodnú granátovo-biotitovú zónu regionálnej metamorfózy. To je doklad o predintruzívnom tektonickom zblížení pezinského (s limbašskou formáciou) a marianského príkrovu (s marianskou a lamačskou formáciou) s formáciou Svätého vrchu (pernecký príkrov; obr. 4).

Variská kolízna tektonika pokračovala postgranitoidnou etapou tektonického nasúvania pernecko-kuchynského príkrovového komplexu cez pezinsko-mariansky príkrovový komplex priamo v kolíznej zóne. Príkladom je oblasť medzi Pezinkom a Pernekom, v ktorej pezinsko-mariansky príkrovový komplex intrudovaný bratislavskými granitoidmi vystupuje aj v tektonických poloknách spod pernecko-kuchynského príkrovového komplexu intrudovaného modranskými granitoidmi. V závere variskej kolízie sa vytvoril kolízny vejár plošných stavieb (Čillík et al., 1959; Putiš, 1987) na styku uvedených postgranitoidných variských príkrovových komplexov. Štruktúrna charakteristika plošných aj lineárnych stavieb sa už publikovala (Putiš, 1987) a rovnako aj poznatky o metamorfóze (Korikovsky et al., 1984, 1987; Putiš, 1987; Krist et al., 1992).

Neskorotektonickým členom tejto kolíznotranspresnej zóny je žilné teleso drobnoporfyrického granitu (Uher, Hrdlička a Putiš, v príprave do tlače) so žilným kremeňom s Au mineralizáciou (Polák a Hanas, 1981) lokalizované v granitoidnom masíve Staré mesto a tým v telese pezinského príkrovu. Inú pozíciu majú pyritovo-pyrotitové stratiformné rudy (metamorfované exhalačno-sedimentárne pyritové rudy) a mladšie páskované („stratabound") Sb-Au rudy (Chovan et al., 1992, 1999), ktoré javia súvislosť s podmorským bázickým vulkanizmom v paleoprostredí formácie Čertovho kopca a patria perneckému príkrovu. Vystupujú aj v laterálne odsunutom fragmente perneckého príkrovu pri Pezinku (Putiš, 1987) ako tzv. ložiskové kryštalinikum pod Kolárskym vrchom. Mo zrudnenie sa viaže na modranský tektonický segment, kde sú známe výskyty pri Kuchyni (Holický a Hrnčár, 1978) a v oblasti Trojárovej (Augustín – Čmele; Hanas et al., 1989), kde sa táto mineralizácia zistila *in situ*. Zrudnenie sa uvádza aj v masíve Staré mesto (Kantor, 1974). Zistilo sa šlichovou prospekciou tohto regiónu, a teda môže pochádzať aj z vrchnejšieho perneckého príkrovu. Z tohto pohľadu sa na pezinský príkrov (oblasť masívu Staré mesto, Slnečné údolie) viaže iba Au-kremenná mineralizácia.

Metódy petrologicko-geochemického štúdia granitoidov

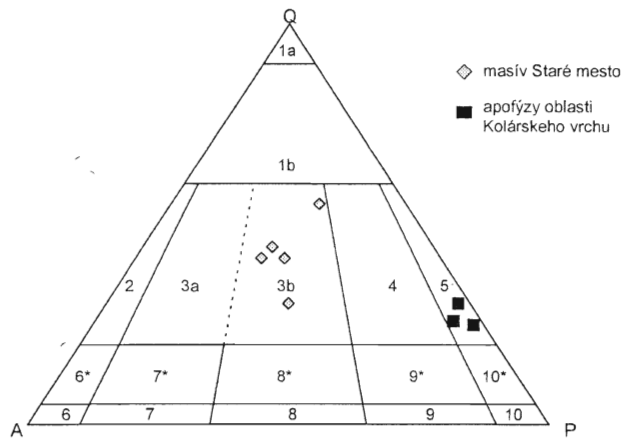
Vzorky granitoidných hornín sa vybrali na základe detailného geologického mapovania centrálnej časti MK. Z masívu Staré mesto sa odobralo 18 vzoriek (SMG) a z granitoidných apofýz Kolárskeho vrchu 6 (KULK). Priemerná hmotnosť vzoriek bola približne 6 kg. Po podrobnom petrografickom výskume sa vzorky spracovali klasickou separáciou ťažkých minerálov na separačnom pracovisku Geologického ústavu SAV. Horninotvorné minerály sa chemicky analyzovali na elektrónovej mikrosonde v Geologickom ústave Dionýza Štúra (Cameca SX100) a na Univerzite v Århuse v Dánsku (JEOL 8600) pri týchto podmienkach merania: 15 kV urýchľovacie napätie, 20 nA prúd lúča, 2–5 ηm priemer lúča. Na kalibráciu sa použili prírodné štandardy. Päť vzoriek (štyri z masívu Staré mesto, jedna z Kolárskeho vrchu) sa analyzovali na hlavné a stopové prvky metódou ICP-MS (ACME Lab, Toronto, Kanada) s použitím štandardu SO-17, SO-17/CSB a DS 4.

Petrologicko-geochemická charakteristika granitoidov

Podľa QAP diagramu (obr. 5) je masív Staré mesto zložený prevažne z biotitovo-muskovitových monzogranitov s podielom aplitov, pegmatitov a žíl leukokratného monzogranitu so zvýšeným obsahom kremeňa.

V biotitovo-muskovitovom monzogranite a v jeho aplitových a pegmatitových členoch sa zistil kremeň, plagioklas, primárny muskovit, biotit, (almandínovo-spessartínový) granát, apatit, zirkón (subtyp S_{2-3}), xenotím-(Y), monazit-(Ce), gahnit, ilmenit, pyrit a arzenopyrit. Na chemickom zložení granátu (Alm_{48}-Sps_{45}-Prp_{05}; Alm_{45}-Sps_{47}-Prp_{05}) sa zúčastňuje najmä almandín a (v jadre) spessartín. Chemická zonálnosť plagioklasu (An_{2-17}) a K živca sa zrejme vzťahuje na magmatickú diferenciáciu masívu Staré mesto. Biotit je relatívne obohatený o annitovú zložku; $Fe_{tot}^{at.}/(Fe_{tot}^{at.} + Mg_{tot}^{at.}) = 0,7$ a relatívne ochudobnený o Al zložku (Al_{tot} = 1,7 a. p. f. u.). Primárny muskovit je charakteristický relatívne vyšším obsahom Al_{tot} a relatívne nízkou koncentráciou Fe a Mg, čo približuje zloženie minerálu k ideálnemu muskovitu. Chemické zloženie všetkých analyzovaných minerálov naznačuje zvýšenú fracionáciu granitoidov masívu Staré mesto v porovnaní s granitoidnými horninami vlastného bratislavského masívu.

Granitoidné horniny oblasti Kolárskeho vrchu sa kvalifikovali ako tonality (obr. 5), s čím súvisí charakteristické minerálne zloženie týchto apofýz: plagioklas, kremeň, biotit, K živec, apatit (1. tmavý s pleochroickými jadrami, 2. priehľadný), zirkón (subtyp S_{12-13}), allanit, epidot, magnetit, ilmenit, ale aj pyrotit a pyrit. Plagioklas je výrazne obohatený o anortitovú zložku v porovnaní s plagioklasom granitoidov masívu Staré mesto (An_{28-45}). Biotit má annitovo-flogopitové zloženie a je relatívne viac obohatený o Mg ($Fe_{tot}^{at.}/(Fe_{tot}^{at.} + Mg_{tot}^{at.}) = 0,5$) a ochudobnený o Al zložku (Al_{tot} = 1,55 a. p. f. u.) v porovnaní s biotitom granitoidov masívu Staré mesto. Chemické zloženie hlavných horninotvorných minerálov



Obr. 5. QAP diagram granitoidov masívu Staré mesto a oblasti Kolárskeho vrchu, pole 3b – monzogranity, 5 – tonality

Fig. 5. QAP diagram of the Staré mesto and Kolársky vrch granitoids. 3b – monzogranites, 5 – tonalites.

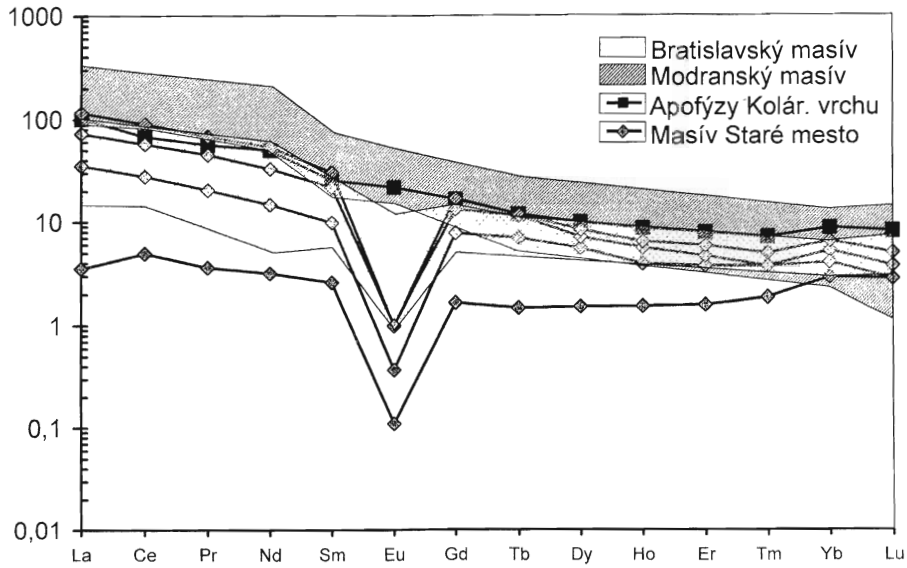
je rovnaké ako minerálov modranského granitoidného masívu.

Tonality oblasti Kolárskeho vrchu obsahujú veľa xenolitov kvarcitických pararúl harmónskej formácie. Xenolity sú jemnozrnné, kontaktnotermálne deformované a rekryštalizované, so zachovanou metamorfnou foliáciou. Obsahujú kremeň, biotit ± plagioklas. Reakčný lem medzi tonalitom a xenolitom je veľmi ojedinelý a vyznačuje sa kryštalizáciou jemnozrnného muskovitu.

Harkrove variačné diagramy hlavných a stopových prvkov ukazujú rovnaký geochemický trend granitoidov masívu Staré mesto a bratislavského masívu. Výrazne kyslé zloženie a rovnaký geochemický trend charakterizuje diferenciačný proces obidvoch masívov. Diagram Rb vs. Sr dokumentuje silnú frakcionáciu plagioklasu v koncových členoch bratislavského masívu a zahŕňa aj granitové členy masívu Staré mesto. Rb/Sr hodnoty masívu Staré mesto sú vyššie ako 0,2, čo je typické pre silne peraluminózne typy granitu. Všetky ostatné stopové prvky charakterizuje pozitívny, alebo negatívny diferenciačný trend voči SiO_2 závislý od ich kompatibility pri magmatickej evolúcii.

Granitoidy masívu Staré mesto sa kvalifikujú ako peraluminózny (A/CNK > 1,15) vápenato-alkalický na K bohatý granit so synkolíznou tektonickou afinitou. Normalizované obrazy vzácnych zemín vykazujú negatívnu Eu anomáliu, obohatenie ľahkých vzácnych zemín oproti ťažkým a miernu pozitívnu Yb anomáliu. Normalizované obrazy vzácnych zemín bratislavského masívu sa zhodujú s obrazmi masívu Staré mesto a zároveň sú typické pre západokarpatské granitoidy typu S (Petrík a Kohút, 1997; Petrík et al., 2001; obr. 6).

Tonality oblasti Kolárskeho vrchu vykazujú relatívne bázické zloženie (len ~63 hm. % SiO_2; ~2 hm. % K_2O), čo sú hodnoty porovnateľné s granitoidmi modranského masívu. Normalizovaný obsah vzácnych zemín nemá Eu anomáliu a je relatívne obohatený o celkový obsah vzácnych zemín voči masívu Staré mesto (obr. 6). Ich charakteristický obraz je zhodný s typickými obrazmi granitoi-



Obr. 6. Normalizované obrazy vzácnych zemín monzogranitov masívu Staré mesto a tonalitu oblasti Kolárskeho vrchu v porovnaní s normalizovanými obrazmi vzácnych zemín bratislavského a modranského granitoidného masívu; normalizácia podľa Boynton (1984).

Fig. 6. Normalized (according to Boynton, 1984) REE diagram for the Staré mesto monzogranites and the Kolársky vrch tonalite compared to the Bratislava and Modra massifs granitoids.

dov Západných Karpát typu I (Petrík a Kohút, 1997; Petrík et al., 2001) vrátane granitoidov modranského masívu (Cambel a Vilinovič, 1987).

Diskusia a záver

V staršom paleozoiku MK sme definovali nasledujúce litostratigrafické formácie: limbašskú, mariansku, lamačskú, Svätého vrchu, dubovskú a Čertovho kopca. Skladajú sa zo štyroch skupín staršieho paleozoika reprezentujúcich štyri rozličné paleotektonické prostredia. Je to (od J na S) 1. pezinská skupina, reprezentujúca kontinentálnu kôru pasívneho okraja kontinentu (limbašská formácia), 2. marianska skupina, zastupujúca stenčenú subkontinentálnu kôru pasívneho okraja (marianska a lamačská formácia), 3. pernecká skupina, predstavujúca suboceánsku a oceánsku kôru (formácia Svätého vrchu a Čertovho kopca) centrálnej časti bazéna, a 4. kuchynská skupina, pochádzajúca zo stenčenej subkontinentálnej kôry aktívneho okraja kontinentu (harmónska a dubovská formácia).

Pezinská a marianska skupina zrejme predstavujú (severný) okraj južného kontinentu, pernecká oceánsku a suboceánsku kôru bazéna a kuchynská (južný) okraj severného kontinentu.

Skupiny sa pretransformovali do štyroch predgranitoidných príkrovov paleozoika MK vo vrchnodevónskej subdukčnokolíznej etape vývoja so sprievodným, zrejme juhovergentným presúvaním príkrovov. Pernecký príkrov, ktorého podstatnú časť tvorí formácia Čertovho kopca, je obdukovaným fragmentom oceánskej kôry spätne, t. j. severovergentne presunutým cez kuchynský príkrov. Iba časť oceánskej alebo suboceánskej kôry (formácia Svätého vrchu) sa presunula juhovergentne cez mariansky a pezinský príkrov. Oblasť tzv. pezinsko-perneckého kryštalinika je sutúrnou zónou obdukcie a synkolíznej exhumácie oceánskej kôry perneckej skupiny. Kolízna etapa sa vyznačovala metamorfózou sedimentárno-magmatických členov všetkých spomenutých formácií v rozdielnych paleotektonických prostrediach. Kolízne zhrubnutou a metamorfovanou kôrou pasívneho kontinentálneho okraja intrudoval (bratislavský) granit typu S. Subdukciou (?) a kolíziou tektonicky redukovaným aktívnym kontinentálnym okrajom a podstatnou časťou oceánskej kôry intrudoval (modranský) granodiorit a tonalit typu I.

Granitové telesá masívu Staré mesto intrudovali do limbašskej formácie, čoho prejavom je periplutonická metamorfóza regionálne metamorfovaných sedimentov. Tonalitové apofýzy oblasti Kolárskeho vrchu intrudovali do metamorfovaných bridlíc harmónskej a dubovskej formácie. S tým súvisia aj výskyty xenolitov týchto hornín v tonalitoch a prejavy kontaktnej metamorfózy v uvedených formáciách. Charakteristickým znakom xenolitov sú relatívne malé rozmery (maximálne do 5 cm), čo by sa dalo interpretovať ako výsledok relatívne vysokého teplotného rozdielu medzi intrudujúcou tonalitickou taveninou a okolitými horninami a fragmentácie xenolitov vyvolanou značnou výstupnou silou tonalitovej taveniny až do vrchnokôrovej úrovne. Tento poznatok kontrastuje s xenolitmi podstatne väčších rozmerov (xx dm – xx cm) zistených v okrajových častiach mezovariských plutónov (Putiš et al., 2003).

Výsledky petrologicko-geochemického štúdia potvrdzujú afinitu granitoidov typu S masívu Staré mesto a ich podstatne výraznejšie frakcionovaný magmatický charakter v porovnaní s granitoidmi vlastného bratislavského masívu. Na druhej strane tonalitové apofýzy oblasti Kolárskeho vrchu jednoznačne konvergujú ku granitoidom modranského masívu s afinitou typu I.

Poďakovanie. Časť terénnych a laboratórnych prác sa hradila z grantu VEGA (# 1/1022/04, M. P.). Prof. D. Hovorkovi ďakujeme za pripomienky a návrhy na zlepšenie pôvodnej verzie rukopisu.

Literatúra

Bagdasaryan, G. P., Gukasyan, R. Ch., Cambel, B. & Veselský, J., 1982: The age of Malé Karpaty Mts. granitoid rocks determined by Rb-Sr isochrone method. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 33, 131–140.*

Bagdasaryan, G. P., Gukasyan, R. Ch., Cambel, B. & Veselský, J., 1983: Rb-Sr ages of metamorphic rocks of the Malé Karpaty crystalline complex. *Geol. Carpath., 34, 387–397*

Boynton, W. V., 1984: Cosmochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. *In: P. Henderson (ed.): Rare-earth element geochemistry. Developments of Geochemistry 2, Elsevier, Amsterdam, 63–114.*

Buday, T., Kodym, O., Maheľ, M., Máška, M., Matějka, M., Svoboda, J. & Zoubek, V., 1961: Tectonic evolution of the Czechoslovakia. *Prague, CSAS, 254.*

Cambel, B., 1954: Geologicko-petrografické problémy severovýchodnej časti kryštalinika Malých Karpát. *Geol. Práce, Zoš., 36, 3–74.*

Cambel, B. & Čorná, O., 1974: Stratigraphy of the crystalline basement of the Malé Karpaty Mts. in the light of the palynological investigations. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 25, 231–241.*

Cambel, B. & Planderová, E., 1985: Biostratigraphic evaluation of metasediments in the Malé Karpaty Mts. region. *Geol. Zbor Geol. carpath., 36, 683–701.*

Cambel, B. & Valach, J., 1956: Granitoidné horniny v Malých Karpatoch, ich geológia, petrografia a petrochémia. *Geol. Práce, Zoš., 42, 113–268.*

Cambel, B. & Vilinovič, V., 1979: Geochémia a petrológia granitoidných hornín Malých Karpát. *Bratislava, Veda, 247.*

Chovan, M., Rojkovič, I., Andráš, P. & Hanas, P., 1992: Ore mineralization of the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians). *Geol. Carpath., 43, 275–286.*

Chovan, M., Putiš, M., Németh, Z., Maťo, Ľ., Andráš, P. & Jeleň, S., 1999: Gold-hosted mineralizations in the Western Carpathians. *Mineralia Slov., 31, 175–178.*

Čillík, I., Sobolič, P. & Žákovský, R., 1959: Niekoľko poznámok k tektonike pezinsko-perneckého kryštalinika. *Geol. Práce, Zpr., 15, 43–64.*

Dyda, M., 1999: Tatric basement fragmentation in the Malé Karpaty Mts. (reaction extent, P-T and garnet CSD data). *Geol. Carpath., 50, special issue, 95–97.*

Ford, A. B., Palmer, C. A. & Brew, D. A., 1996: Geochemistry of the andesitic Admiralty Island Volcanics, an Oligocene rift-related basalt to rhyolite volcanic suite of southeastern Alaska. *U. S. Geol. Surv. Bull., 2152, 177–204.*

Grecula, P. & Hovorka, D., 1987: Early Paleozoic volcanism of the Western Carpathians. *In: H. W. Flügel, F. P. Sassi & P. Grecula (eds.): Pre-Variscan and Variscan events in the Alpine-Mediterranean mountain belts. Mineralia Slov. – Monogr., Bratislava, Alfa, 251–270.*

Hanas, P., Stupák, J. & Tréger, M., 1989: Čiastková správa Pezinok – Trojárová. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 101*

Holický, I. & Hrnčár, A., 1978: Nový typ mineralizácie v Malých Karpatoch. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 30.*

Hrdlička, M., Uher, P., Putiš, M. & Ondrejka, M., 2003: The granitic rocks of the Malé Karpaty Mts. Central part: The geochemistry and petrology. *Konferencie – Sympóziá – Semináre. Zbor referátov Geochémia 2003, 120–121*

Ivan, P., Méres, Š., Putiš, M. & Kohút, M., 2001. Geochemistry of metabasalts and metasediments from the Malé Karpaty Mts. crystalline complex (Western Carpathians): Evidence for Early Paleozoic riftogeneous basin and oceanic crust. *Geol. Carpath., 52, 67–78.*

Kantor, J., 1974: Scheelite in the Malé Karpaty crystalline and its genetic relationship to basic volcanism. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 25, 41–52.*

Khun, M., 1985: Geochemical differentiation of black shales of the Harmónia Group from the crystalline basement in the Malé Karpaty Mts. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 36, 17–27.*

Korikovsky, S. P., Cambel, B., Boronichin, V. A., Putiš, M. & Miklóš, J., 1985: Phase equilibria and geothermometry of metapelitic hornfelses around the Modra granitoid Massif (Malé Karpaty Mts.). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 36, 51–74.*

Korikovsky, S. P., Cambel, B., Miklóš, J. & Janák, M., 1984: Metamorphism of the crystalline basement of the Malé Karpaty Mts., Stages, zonality and relation to granitoid rocks. *Geol. Zbor Geol. carpath., 35, 437–462.*

Krist, E., Korikovsky, S. P., Putiš, M., Janák, M. & Faryad, S. W., 1992: Geology and petrology of metamorphic rocks of the Western Carpathian crystalline complexes. *Comenius University Press, Bratislava, 324.*

Maheľ, M., 1980: Sú granitoidné masívy Malých Karpát príkrovmi? *Mineralia Slov., 12, 185–187.*

Maheľ, M. & Cambel, B., 1972. Geologická mapa Malých Karpát 1 : 50 000. *Bratislava, GÚDŠ.*

Maheľ, M., Putiš, M., Plašienka, D. & Klukan, B., 1983: Tektonická mapa Malých Karpát 1 : 100 000. *Manuskript – archív GÚDŠ Bratislava.*

Márquez, A., Oyarzun, R., Doblas, M. & Verma, S. P., 1999: Alkalic (ocean-island type) and calc-alkalic volcanism in the Mexican volcanic belt: A case for plume related magmatism and propagating rifting at an active margin? *Geology, 27, 51–54.*

Petrík, I., Broska, I. & Uher, P., 2001: The Malé Karpaty Mts. Bratislava Massif, Tatric Unit. *In: I. Petrík, M. Kohút & I. Broska (eds.): Granitic plutonism of the Western Carpathians – Guide book to Eurogranites 2001 Bratislava, Veda, 61–64.*

Petrík, I. & Kohút, M., 1997: The evolution of granitoid magmatism during the Hercynian orogen in the Western Carpathians. *In: P. Grecula, D. Hovorka & M. Putiš (eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. Mineralia Slov. – Monogr., Bratislava, 235–252.*

Planderová, E. & Pahr, A., 1983: Biostratigraphical evaluation of weakly metamorphosed sediments of Wechsel Series and their possible correlation with Harmónia Group in Malé Karpaty Mts. *Mineralia Slov., 15, 5, 385–436.*

Plašienka, D., 1987: Litologicko-sedimentologický a paleotektonický charakter borinskej jednotky v Malých Karpatoch. *Mineralia Slov., 19, 3, 217–230.*

Plašienka, D., 1990: Regionálne strižné a transpresné zóny v tatriku Malých Karpát. *Mineralia Slov., 1, 55–62.*

Plašienka, D., 1995: Passive and active margin history of the northern Tatricum (Western Carpathians, Slovakia). *Geol. Rdsch., 84, 748–760.*

Plašienka, D., Korikovsky, S. P. & Hacura, A., 1993: Anchizonal Alpine metamorphism of Tatric cover sediments in the Malé Karpaty Mts., Western Carpathians. *Geol. Carpath., 44, 365–371*

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

Plašienka, D. & Putiš, M., 1987: Geological structure of the Tatricum in the Malé Karpaty Mts. *In. Structural development of the Carpathian-Balkan orogenic belt – Guide to excursions. Bratislava, GÚDŠ, 47–82.*

Polák, S. & Hanas, P., 1981 O zlatinkovej aureole okolo antimónového zrudnenia Pezinok – Kolársky vrch. *Mineralia Slov., 13, 451–456.*

Putiš, M., 1986: Cataclastic metamorphism of metapelitic and metabasic rocks in the Malé Karpaty Mts. *Geol. Zbor Geol. carpath., 37, 225–243.*

Putiš, M., 1987: Geológia a tektonika juhozápadnej a severnej časti kryštalinika Malých Karpát. *Mineralia Slov., 19, 135–157.*

Putiš, M., 1991a: Tectonic styles and Late Variscan-Alpine evolution of the Tatric-Veporic crystalline basement in the Western Carpathians. *Zbl. Geol. Paläont., T. I, H. 1, 181–204.*

Putiš, M., 1991b: Geology and petrotectonics of some shear zones in the West Carpathian crystalline complexes. *Mineralia Slov., 3, 459–473.*

Putiš, M., 1992: Variscan and Alpidic nappe structures of the Western Carpathian crystalline basement. *Geol. Carpath., 43, 369–380.*

Putiš, M., Janák, M. & Vilinovič, V., 1991 The Malé Karpaty Mts. crystalline basement. *In: Abstracts of Intern. confer. Malé Karpaty Mts., Geology of the Alpine-Carpathian junction. Smolenice.*

Putiš, M., Kotov, A. B., Petrík, I., Korikovsky, S. P., Madarás, J., Salnikova, E. B., Yakovleva, S. Z., Berezhnaya, N. G., Plotkina, Y. V., Kovach, V. P., Lupták, B. & Majdán, M., 2003: Early- vs. Late oro-

genic granitoids relationships in the Variscan basement of the Western Carpathians. *Geol. Carpath., 54, 163–174.*

Putiš, M. & Uher, P., 2002: Paleozoic complex of the Malé Karpaty Mts. XVII. *Congress of Carpathian-Balkan Geological Association, Bratislava. Excursion Guide, 140–142.*

Shcherbak, N. P., Bartnitsky, E. N., Mitskievich, N. Y., Stepanyuk, L. M., Cambel, B. & Grecula, P., 1988: U-Pb radiometric determination of the age of zircons from Modra granodiorite, Malé Karpaty Mts., and porphyroid from Spiš-Gemer Ore Mts., Lower Paleozoic (Western Carpathians). *Geol. Zbor Geol. carpath., 39, 427–436.*

Stampfli, G M., 1996. The Intra-Alpine terrain: A Paleotethyan remnant in the Alpine Variscides. *Eclogae geol. Helv., 89, 13–42.*

Uher, P., Chovan, M. & Majzlan, J., 1994: Vanadian-chromian garnet in mafic pyroclastic rocks of the Malé Karpaty Mountains, Western Carpathians, Slovakia. *Canad. Mineralogist, 32, 319–326.*

Uher, P., Hrdlička, M. & Putiš, M. (v prípr.): Granitoidné telesá v pezinsko-perneckom kryštaliniku – vzťah k litologickým komplexom, metamorfóze, granitoidným masívom a zrudneniu v Malých Karpatoch.

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 195–204

Litologicko-petrografické štúdium metamafitov severného veporika

IVANA FILOVÁ a MARIAN PUTIŠ

[1]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava; filova@gssr.sk
[2]Katedra mineralógie a petrografie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, putis@fns.uniba.sk

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 11. 10. 2004)

Lithological-petrographical study of the North-Veporic metamafics

The metamafics of the North-Veporic Zone in the central Western Carpathians occur in two lithological and structural complexes. One of them is considered to be a part of the layered leptyno-amphibolite complex (LAC). It is represented by a thrust sheet dipping 50–70 degrees to the North or North-West. The second complex is cropping out in the form of exotic fragments within the metapelitic rocks of the underlying Hron complex. At the boundary of those complexes there are present phyllonites of the amphibolites and metapelites due to a superimposed Alpine collisional-transpressional event.

Internal structure of the thrust sheet well preserves pre-Alpine lithology of the metamafic complex and it consists of three horizons. Its lowermost (basal) part is represented by thin-layered amphibolites, containing intrafoliation folds. The formation of the folds is related to a layer-parallel shear connected with partial melting and following ductile deformation of the amphibolite.

The central part of the thrust body is not significantly influenced by the mechanisms of partial melting and ductile differentiation. It contains a few dm to m thick metaleucotonalitic, metamelatonalitic, metadioritic to metagabrodioritic layers, formed in the early stage of magmatic differentiation in a lower-crustal shear zone. In the uppermost part of the thrust sheet there are prevailing homogeneous fine-grained amphibolites with massive ultramafic members.

Relative geochemical composition of the leuco- and mela tonatite of the layered metamafic complex indicates a common magmatic source. The REE diagram shows a relative enrichment of the metaleucotonalitic layer by the LREE and both lithologies show a distinct Eu anomaly. From this reason the differenciated gabbroic complex is regarded as a protolith. It probably comes from the upper part of the mantle and was emplaced into metamorphic complexes of the lower crust.

The upper intercept age (Putiš et al., 2001; U-Pb on zircon) of the metaleucotonatite at ca 500 Ma suggests a magmatic phase related to Early Paleozoic extension event. The lower intercept age 350 Ma is interpreted as an age of Variscan regional metamorphic event, which occurred in the Western Carpathians crystalline basement.

In the area of the Koleso valley, research confirms the occurrence of the ultramafic body within the rocks of the Hron complex. The ultramafic body differs petrographically and structurally from those of the LAC (missing layered textures). The primary magmatic ultramafic minerals (Ol, Opx, Aug) were not found in all serpentinite bodies of the Western Carpathians, in any metamorphic zones, including the low-temperature greenschist facies. It means that such ultramafics were serpentinitized before regional metamorphism and they were tectonically implanted into surrounding metamorphic complexes during syncollisional regional metamorphism. It is necessary to emphasize that serpentinite bodies or lenses (?) are structurally conformed with the host metamorphic rocks, displaying the same metamorphic degree.

The superimposed low temperature strong Alpine (Cretaceous) tectonometamorphism caused blastomylonitization of the metamafics and metaultramafics.

Key words: metaultramafics, lithology, structures, Northern Veporicum, Western Carpathians

Úvod

Štúdia je výsledkom viacročnej práce (1994–2004) v severnom veporiku, t. j. medzi čertovickou a pohorelskou líniou, a to vo viacerých čiastkových oblastiach, podľa ktorých charakterizujeme litologicko-petrografícko-štruktúrne profily. Časť výsledkov, najmä z oblasti na J od Hrona, sa už publikovala (Putiš et al., 1996, 1997, 2001, 2003; Filová et al., 2000, 2002), a preto táto štúdia prináša nové údaje hlavne z oblasti na S od Hrona a dáva ich do vzťahu s predchádzajúcimi. Sú to najmä výsledky terénnych (mapovanie a štruktúrna analýza) a laboratórnych (mikroskopická petrografia, mikroštruktúrna a elektrónová analýza) metód, ako aj predbežné výsledky geochemického štúdia. Dokumentuje sa litologický a tektonometamorfný vývoj metamafitov leptynitovo-amfibolitového komplexu (LAC sensu Spišiak a Pitoňák, 1992; Putiš, 1992; Hovorka a Méres, 1993) severného veporika. Práca podáva aj predbežné výsledky štúdia metamafitov až metaultramafitov (metabazitov až metaultrabazitov) v doline Koleso na S od Heľpy, ktoré zrejme nepatria do LACu. Termín metamafit používame v súlade s jeho definíciou (napr.

Bucher a Frey, 1994), podľa ktorej zahŕňa rozličné typy metamorfovaných bazaltov až andezitov resp. gabier až dioritov, ale aj mafických bridlíc a rúl. Stavbu študovaných oblastí znázorňuje obr. 1–3 (s profilmi 1–3). Vertikálna litologická zonálnosť je schematicky vyjadrená v obr. 4. Skratky minerálov používame podľa Kretza et al. (1983) a názvy amfibolov podľa Leaka et al. (1997).

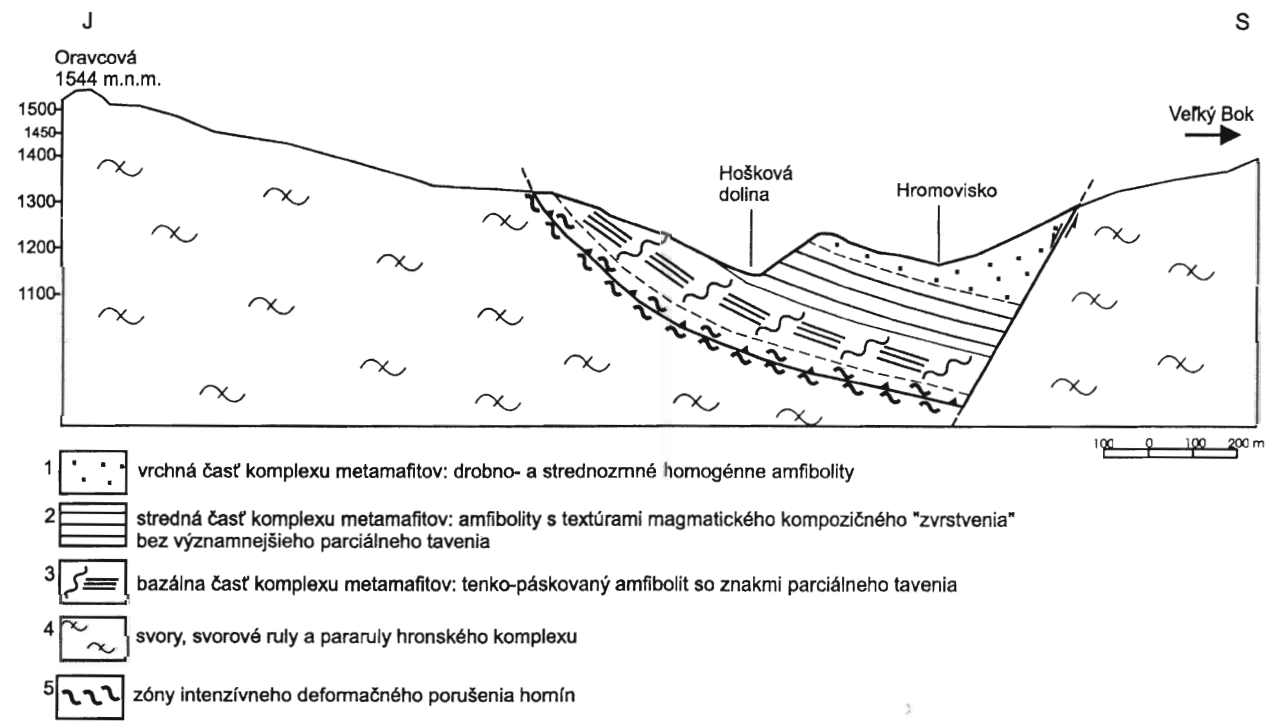
Litologicko-štruktúrna charakteristika metamafitov

Profil Hoškovej doliny pod Veľkým bokom

Hrúbka komplexu metamafitov v profile 1 (obr. 1) je od niekoľkých desiatok do prvých stoviek metrov. Komplex je tektonicky samostatnou kryhou upadajúcou 50–70° na SSZ až S (310–340 až 0/50–70°). Na plochách metamorfnej foliácie je charakteristická metamorfná lineácia amfibolu a plagioklasu spadajúca na SZ až ZSZ (275–300/22–40°), čo sú charakteristické predalpínske metamorfné mezostavby. Kryha je vtlačená do podložného komplexu metapelitov hronského komplexu, čo spôsobila alpínska (vrchnokriedová) kolíznotranspresná tektonika. Odrazom toho sú na rozhraní sa vyskytujúce fylonity amfibolitov aj metapelitov s charakteristickými tesnými harmonikovitými mezovrásami *(chevron folds)* plôch fylonitizácie s osou B paralelnou s mikrovrásami na plochách a lineáciou rozťahovania smeru VSV–ZJZ. Z toho vyplýva výrazná divergencia predalpínskych a alpínskych štruktúr v tejto oblasti.

Vnútorná stavba kryhy dobre zachováva predalpínsku litológiu komplexu metamafitov. Hoci odkrytosť terénu je iba čiastočná, umožňuje spoľahlivo rekonštruovať litologickú sukcesiu členov komplexu metamafitov. Rekonštruovaný obraz zahŕňa viac základných čŕt vývoja tohto komplexu, ako je napr. predmetamorfná magmatická diferenciácia, metamorfná rekryštalizácia, parciálne tavenie a napokon plastická (duktilná) deformácia, ktoré sú navyše „pretlačené" alpínskymi deformáciami nerovnakej intenzity.

Bazálnu časť komplexu metamafitov tvorí tenkopáskovaný amfibolit (obr. 5, foto 1; pásy sú zväčša široké 0,5–3 cm) so sprievodnými medzifoliačnými vrásami, ktorých zámkové časti vypĺňa svetlý leukosóm leukotonalitového zloženia (obr. 5, foto 2). Vyššie pribúda homogénny tmavý až čierny amfibolit, v ktorom je páskovanie len lokálne a viaže sa výlučne na mezooblasť medzifoliačných vrás, ktorých os B je paralelná s lineáciou amfibolov. Tieto stavby sú odrazom parciálneho tavenia a ultrametamorfnej diferenciácie amfibolitu na leukotonalitové (trondhjemitové) pásy leukosómu lemovaného pásmi amfibolového melanosómu. Leukosóm tvorí aj šošovkovité nadureniny v zámkových častiach vrás, pričom zachováva magmatickú štruktúru pôvodnej taveniny. Tým sa zásadne odlišuje od širokých x dm až 1–2 m hrubých pásov metatonalitového až metaleukotonalitového zloženia z raného štádia magmatickej diferenciácie, ktoré majú vždy metamorfnú, t. j. nematogranoblastickú štruktúru a sú charakteristické pre vyššiu časť komplexu (opisujú sa ďalej).



Obr. 1. Profil 1 – profil Hoškovou dolinou medzi Oravcovou a Veľkým Bokom.

Fig. 1. Cross-section through the Hoškova dolina valley between Oravcová elevation point and Veľký Bok. 1 – upper part of the metamafic complex: medium-grained homogeneous amphibolites, 2 – middle part of the metamafic complex: amphibolites with structures of magmatic compositional layering, without significant partial melting, 3 – basal part of the metamafic complex: partially melted layered amphibolite, 4 – micaschists to paragneisses of the Hron complex, 5 – zones of intensive deformation.

Šošovkovité nadureniny leukosómu sú extenzne budinované paralelne s lineáciou roztiahnutia amfibolových a plagioklasových agregátov. V širších pásoch leukosómu sa nachádzajú až brekciovité stavby s fragmentmi metamagmatitov pochádzajúcimi z pásov rozdielneho zloženia. V pásoch homogénnych amfibolitov sú porfyroblasty plagioklasu sploštené alebo až roztiahnuté do tenkých prúžkov, ktoré sa postupne spájajú do tenkých pásov. Zároveň sa v niektorých pásoch mení (zmenšuje) aj zrnitosť. Vývoj koncentrických jadier vrás s osou B paralelnou s lineáciou roztiahnutia definuje oblasti s prevládajúcim režimom roztahovania. Sukcesia mezoštruktúr naznačuje parciálne tavenie výlučne v mezoskopických strižných zónach paralelne s metamorfnou foliáciou *(layer parallel shear)* v šírke niekoľkých cm, dm až m. Pokračujúca mobilita sa v týchto zónach prejavuje aj mladšou duktilnou deformáciou, odstrihnutím jadier vrás a dynamickou rekryštalizáciou kremeňa, plagioklasu a sčasti aj amfibolu.

Vyššiu časť kryhy predstavuje zóna bez významnejšieho parciálneho tavenia resp. aj duktilnej deformácie a vďaka tomu sa zachovali stavby spred metamorfózy a duktilnej deformácie, t. j. z magmatického štádia.

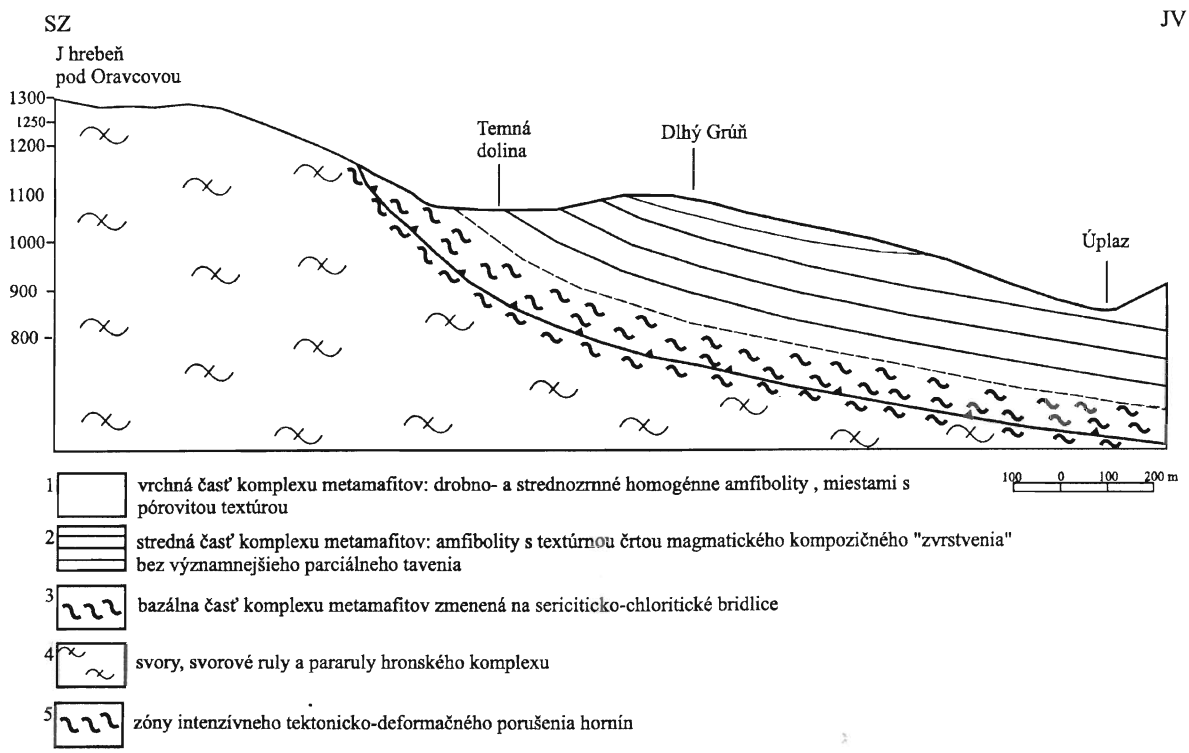
Textúrnou črtou magmatického kompozičného „zvrstvenia" *(magmatic compositional layering)* sú ostré hranice medzi pásmi (dm až m) odlišného zloženia (obr. 5, foto 3). Základné minerálne zloženie (Amp, Pl, Ttn, ±Rt, Qtz, Mgt, ±Bt, Grt) jednotlivých pásov sa v princípe málo odlišuje, ale podstatne sa mení pomer svetlých a tmavých minerálov. Tak sa dajú odlíšiť pásy hoci metamorfovaného, ale pôvodne magmaticky diferencovaného protolitu: svetlého leukotonalitu (trondhjemitu), sivého tonalitu až melatonalitu a tmavosivého až čierneho dioritu, meladioritu, gabrodioritu až amfibolového resp. Px-Amp gabra.

Zaujímavá je koncentrácia čiernych zŕn magnetitu v leukotonalite, ktorá je známa z niektorých kompozične diferencovaných mafických magmatických komplexov (Cawthorn, 1996). Miestami sa vyskytujú ultramafické pásy široké do 1 dm, ktoré tvorí výlučne amfibol (amfibolovce; obr. 5, foto 4). Amfibol je zvyčajne hrubozrnnejší ako amfibol okolitého amfibolitu a zrejme predstavuje ultramafický diferenciát (kumulát?) pôvodného magmatického protolitu. Tieto pásy sú extenzne budinované do šošoviek.

Najvrchnejšiu časť kryhy tvoria viac-menej homogénne amfibolity zahŕňajúce drobnozrnné a strednozrnné amfibolity, ktoré sa striedajú až s jemnozrnnými a masívnymi čiernymi ultramafickými členmi. Podiel svetlejších členov dioritovo-tonalitového zloženia je veľmi nízky.

Profil Kolesárová – Závadka nad Hronom

Profil 2 (obr. 2) je pokračovaním komplexu metamafitov z Hoškovej doliny a severného svahu Kolesárovej. Komplex je porovnateľný s predchádzajúcim alebo ešte väčší. Výskum na tomto mieste veľmi sťažuje mimoriadne silné alpínske tektonometamorfné prepracovanie predalpínskej stavby metamafitov, ktoré sú asi v 70 % objemu



Obr. 2. Profil 2 – profil medzi Oravcovou a Závadkou nad Hronom.

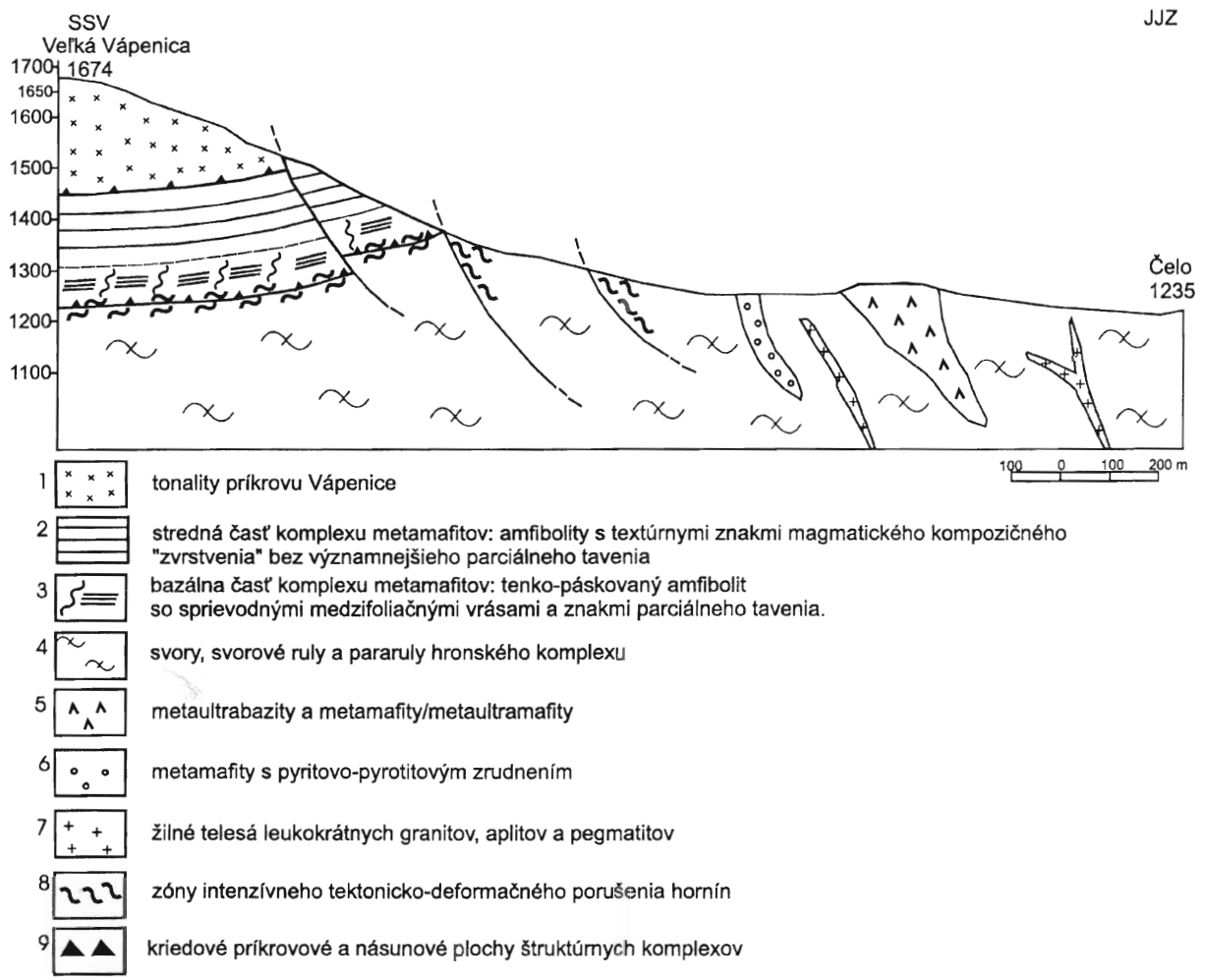
Fig. 2. Cross-section through Oravcová elevation point and Závadka nad Hronom village. 1 – upper part of the metamafic complex: fine- to medium-grained homogeneous amphibolites in places with vesicular structure, 2 – middle part of the metamafic complex: amphibolites with structures of magmatic compositional layering, without significant partial melting, 3 – basal part of the metamafic complex altered to sericite-chlorite schist, 4 – micaschists to paragneisses of the Hron complex, 5 – zones of intensive deformation.

nízkoteplotne blastomylonitizované. Napriek tomu, že kryha v tejto časti ešte nie je úplne zmapovaná, spracované úseky opäť jednoznačne potvrdzujú osobitnú tektonickú jednotku metamafitov. Metamafity sú tektonickou kryhou s miernym až stredným sklonom na J (J–JJV) prekrývajúcou metapelity hronského komplexu. Ich bazálna časť sa zmenila na fylonity (sericitovo-chloritové bridlice) podobne ako aj najvrchnejšia časť podložného hronského komplexu (chloritovo-sericitové bridlice). Hrúbka fylonitov je spravidla niekoľko až prvé desiatky metrov.

Nad fylonitmi amfibolitov vystupujú viac alebo menej deformované (čiastočne fylonitizované, t. j. blastomylonitizované a kataklázované) členy páskovanej, a teda strednej časti komplexu, s charakteristickým striedaním tmavších (metagabrodioritov až meladioritov) a svetlejších (metatonalitov až leukotonalitov) členov hrubých do 200 m. Nad nimi vystupujú homogénnejšie amfibolity, a to vrátane drobnozrnných a jemnozrnných, ktoré majú miestami pórovitú textúru a pripomínajú skôr efuzívny typ mafitov. To by mohlo znamenať, že súčasťou komplexu metamafitov neboli len spodnokôrové členy. Zóny veľmi jemnozrnných pórovitých metamafitov viac pripomínajú metamorfované jemnozrnné bazalty alebo až tuf. Vystupujú aj v oblasti Kolesárovej, a to aj na jej severných svahoch na Z od Priehyby. V Hoškovej doline ani na J od Hrona sa tento litotyp nevyskytuje.

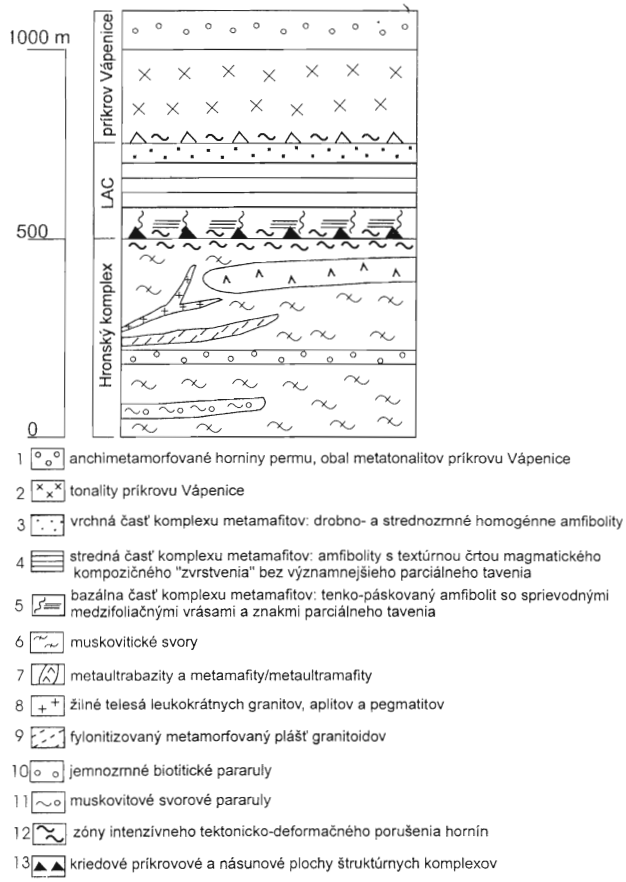
Profil pod Veľkou Vápenicou (nad Heľpou)

Pod kryhou tonalitov príkrovu Vápenice (Putiš, 1989) vystupuje aj komplex študovaných metamafitov v profile 3 (obr. 3). Prevahu majú páskované metamafity analogické spodnej a strednej časti komplexu v Hoškovej doline, odkiaľ sú podrobne charakterizované. Predstavujú plocho ležiace teleso hrubé okolo 200 m. Ich báza je intenzívne fylonitizovaná a tektonity sú z hľadiska mezostavby a mikrostavby porovnateľné s nízkoteplotne metamorfovaným obalom (metapieskovce a bridlice) tonalitov krie-



Obr. 3. Profil 3 – profil pod Veľkou Vápenicou.

Fig. 3. Cross-section between altitude points Veľká Vápenica and Čelo. 1 – tonalites of the Vápenica nappe, 2 – middle part of the metamafic complex: amphibolites with structures of magmatic compositional layering, without significant partial melting, 3 – basal part of the metamafic complex, partially melted layered amphibolite with interlayer folds, 4 – micaschists to paragneisses of the Hron complex, 5 – metaultrabasites and metamafics/metaultramafics, 6 – metamafics with pyrite-pyrrhotite mineralization, 7 – leucocrate granite, aplite and pegmatite veins, 8 – zones of intensive tectonic deformation, 9 – Cretaceous nappe and thrust planes.



Obr. 4. Litologická kolónka komplexu metamorfitov.

Fig. 4. Lithological column of metamorphites. 1 – anchimetamorphosed Permian sediments, a cover of metatonalites of the Vápenica nappe, 2 – (meta)tonalites of the Vápenica nappe, 3 – upper part of the metamafic complex: medium-grained homogeneous amphibolites, 4 – middle part of the metamafic complex: amphibolites with structures of magmatic compositional layering, without significant partial melting, 5 – basal part of the metamafic complex: partially melted layered amphibolite with interlayer folds, 6 – micaschists, 7 – metaultrabasites and metamafics/metaultramafics, 8 – leucocrate granite, aplite and pegmatite veins, 9 – phyllonites, 10 – fine-grained biotite paragneisses, 11 – micaschist-gneisses, 12 – zones of intensive tectonic deformation, 13 – Cretaceous nappe and thrust planes.

dového príkrovu Vápenice (Putiš, 1989) alebo s fylonitovými tektonitmi tonalitu na báze príkrovu. Vertikálnu litologickú zonálnosť komplexu metamorfitov schematicky vyjadruje obr. 4.

Profil doliny Koleso (nad Heľpou)

Terénne štúdium prinieslo viac zaujímavých výsledkov. Mapovaním telesa metamafitov uprostred hronského komplexu v širšej oblasti doliny Koleso (obr. 3) sme zistili, že metamafity sú samostatným telesom, ktoré nemá nič spoločné s už charakterizovaným leptynitovo-amfibolitovým komplexom (LAC, Hovorka a Méres, 1993) a vystupuje iba ako súčasť podložného hronského komplexu. Je to charakteristická črta umocnená aj viacerými telesami metaultramafitov a metaultrabazitov, ktoré v hronskom komplexe vystupujú (Korikovsky a Putiš, 2002). Méres et al. (1996) metamafity doliny Koleso považujú za súčasť LACu, ale nám sa v teréne nepodarilo zistiť alebo nájsť nijaké argumenty na podporu takejto interpretácie. Ide o teleso, ktoré má rovnakú geologickú pozíciu ako viac šošoviek ultrabazitov a s nimi spätých amfibolitov, napr. pri Filipove, ale aj v dolinách Veľkého Zeleného potoka a Strmienka, vystupujúcich viac-menej ako exotické fragmenty uprostred metapelitov hronského komplexu. Od členov LACu sa v značnej miere odlišuje litológia aj metamorfné minerálne asociácie.

Okrem podstatne odlišnej geologickej pozície, nezávislej od výskytu krýh LACu, chýbajú najcharakteristickejšie, t. j. páskované členy tohto komplexu. Oveľa viac členov má až ultramafické zloženie. Metamorfity obsahujú v podstatne vyššej miere Grt a Cpx.

Aspoň prehľadne uvádzame zistené horniny a ich minerálne asociácie. Je to

Grt-Px metagabro (Grt, Px, Rt/Ilm, Ttn, ±Hbl)

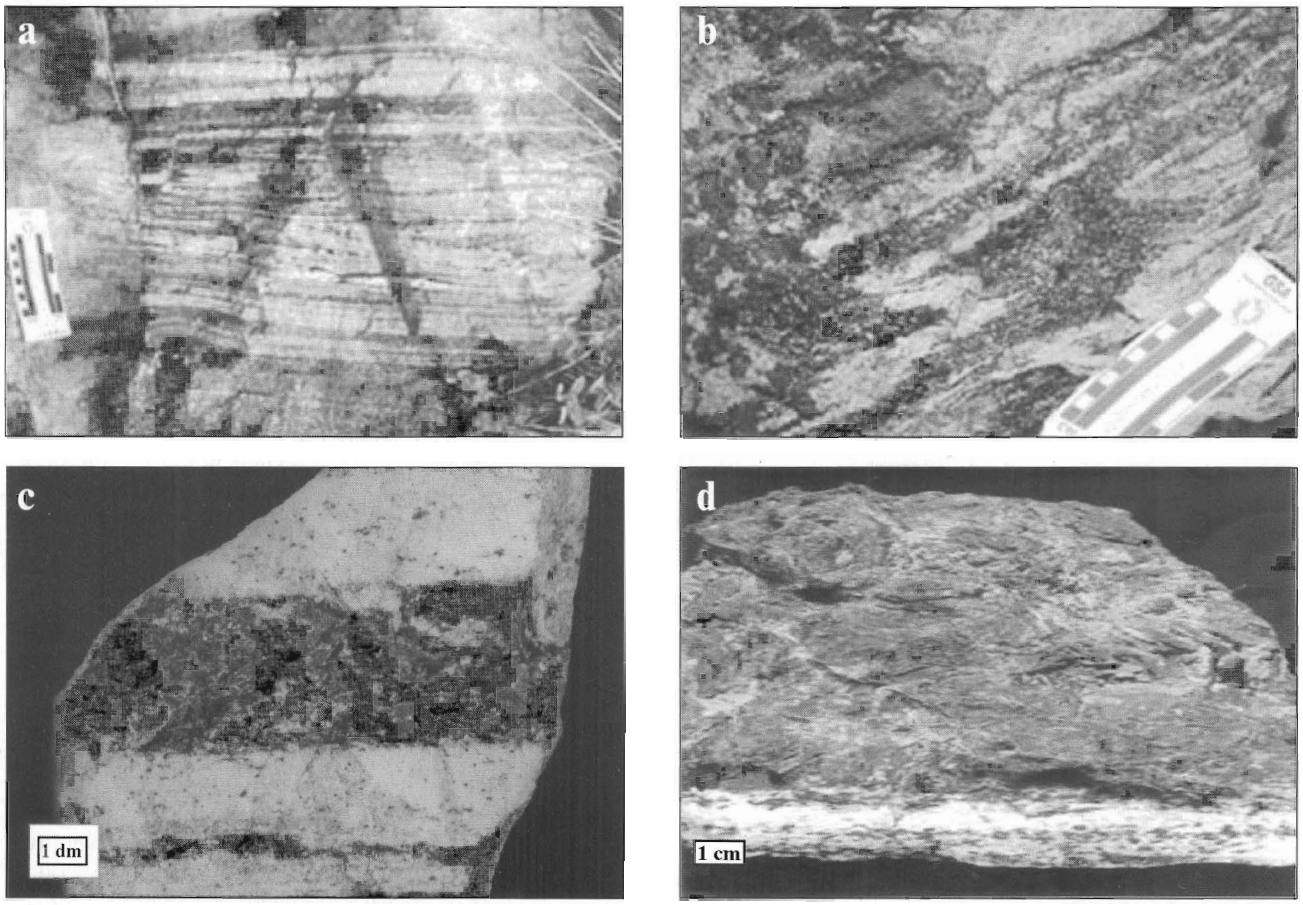
Hbl metagabrodiorit (Hbl, ±Px, Pl, Bt, Rt/Ilm, Ttn)

Hbl-Px-Atg (troktolitické?) metagabro (Hbl, ±Px, Pl, Rt/Ilm, Ttn, Atg)

Porovnanie s profilom doliny Veľkého Zeleného potoka a Strmienky; vek komplexu

Doplnkový výskum sa vykonal aj v komplexe metamafitov na J od Hrona, kde sa komplex najlepšie a najúplnejšie zachoval v doline Veľkého Zeleného potoka (Putiš et al., 1996, 1997, 2001). Táto jeho časť presvedčivo dokladá, že súčasťou jeho magmatických protolitov boli aj dioritové členy. Porfyrický kremenný metadiorit (dioritová ortorula) vykazuje dva rozdielne veky (U-Pb na Zr): 346±1 mil. rokov ako spodný a 2066±94 mil. rokov ako vrchný priesečník diskordie s konkordiou. Spodný priesečník interpretujeme ako vek variskej metamorfózy, keď diorit vznikol parciálnou anatexiou komplexu metamagmatitov, a vrchný pravdepodobne naznačuje vek zdrojových hornín, z ktorých sa magmatický protolit vytavil. Vrchný priesečník 514±24 mil. rokov, zistený datovaním metaleukotonalitu (metatrondhjemitu) z Hoškovej doliny, interpretujeme ako vek magmatického umiestnenia protolitu do spodnej kôry na rozhraní kambria a silúru (Putiš et al., 2001). Vtedy zároveň nastala jeho magmatická diferenciácia a „rozvrstvenie" mechanizmom laminárneho toku a na základe viskózneho kontrastu mafických a felzických minerálov v pôvodnom intruzívnom telese dioritu až gabrodioritu za vzniku ultramafických pásov pripomínajúcich kumuláty (s výlučným Cpx-Hbl alebo len Hbl zložením), ako aj gabroidných, gabrovo-dioritových, dioritových a melanotonalitových až leukotonalitových pásov. Spodný priesečník s vekom 348±31 mil. rokov (spodný karbón) je viac-menej zhodný s vekom spodného priesečníka dioritovej ortoruly a vzťahujeme ho na variskú metamorfózu. Iba v oblasti Veľkého Zeleného potoka komplex okrem metamafitov obsahuje aj Ky-Grt ruly a migmatovo-granitové ortoruly s tenkými interkaláciami amfibolitu.

Veľmi vysoké teplotné podmienky deformácie v spodnokôrových podmienkach dokumentujú zachované magmaticko-subsolidové stavby metamagmatitov. Patrí me-



Obr. 5. a – tenkopásikopáskovaný amfibol, bazálna časť komplexu metamafitov (Hošková dolina), **b** – medzifoliačné vrásy, ktorých zámkové časti vypĺňa svetlý leukosóm leukotonalitového zloženia, bazálna časť komplexu metamafitov, **c** – magmatické kompozičné „zvrstvenie" s ostrými hranicami medzi pásmi odlišného zloženia, stredná časť komplexu metamafitov, **d** – diferencované ultramafické pásky tvorené výlučne amfibolom (amfibolovce), stredná časť komplexu metamafitov (Hošková dolina).

Fig. 5. a – layered amphibolite, the basal part of the metamafic complex, **b** – hinges of the intrafoliation folds infilled by leucosome of leucotonalite composition, the basal part of the metamafic complex, **c** – magmatic compositional layering with sharp boundaries between the layers, the middle part of metamafic complex, **d** – differentiated ultramafic layers rich in amphibole, the middle part of tmetamafic complex. Hošková valley

dzi ne magmaticko-submagmatická (subsolidová) foliácia a lineácia definovaná napr. v dioritových ortorulách plošným aj lineárnym usporiadaním hypidiomorfného plagioklasu, amfibolu a biotitu. Relatívne homogénnejšie časti telies sa vyznačujú striedaním hrubozrnnejších (s porfyrickými výrastlicami plagioklasu veľkými 0,3–1 cm) a drobnozrnnejších pásov, čo ešte zvýrazňujú mm až cm tenké pásy leukotonalitu.

Spomenuté magmatické protolity sa navyše postmetamorfne strednoteplotne (500–600 °C) duktilne deformovali do tenkých mylonitických pásov. Prejavuje sa to dynamickou rekryštalizáciou a tým aj zmenšením ich zrnitosti najmä v pásoch živca (plagioklasu). Okraje amfibolových(1) porfyroblastov nahrádza drobnozrnný symplektit amfibolu(2) a kremeňa, čo tiež prispelo k celkovému zmenšeniu zrnitosti pri exhumácii komplexu.

Minerálne asociácie a metamorfné podmienky LACu

Minerálne asociácie nižšie rozdeľujeme do deformačno-rekryštalizačných (D) štádií a zároveň prihliadame na sčasti publikované výsledky analýzy minerálov elektrónovým mikroanalyzátorom a geotermobarometrie (Putiš et al., 1996, 1997).

Masívne metadiority až metagabrodiority

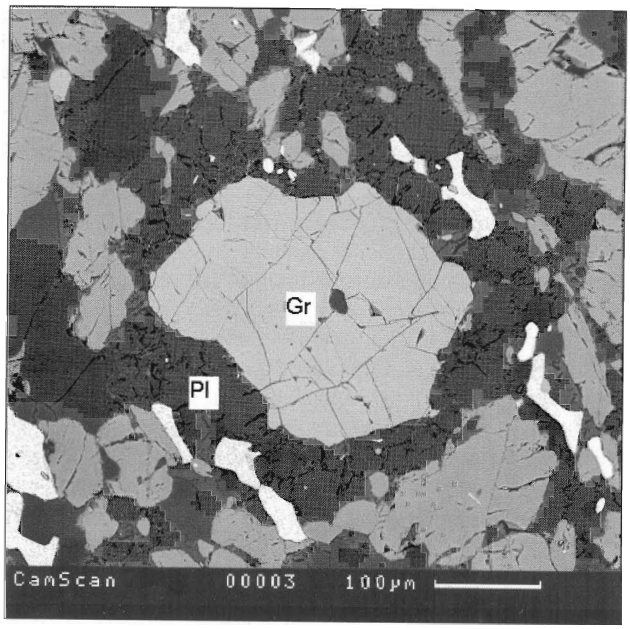
D1 (prográdne variské): Mg Hbl1 (Ed, Pgs), Pl, Qtz, Ep-Czo, Alm-Grt, Rt, Bt1, Chl1, Ttn

D2 (extenzná variská exhumácia): Hb2(Ts)+Qtz symplektit namiesto Hbl1, Hbl2(Ts) okrajové zóny na Hbl1, rekryšt. Pl, zonálny Grt, Ilm a Ttn nahrádzajú Rt

D3 (alpínska reaktivácia): Hbl3(Ts, Act), Ab, Chl, Bt2, Ms-Phe, ±Cld, Czo, Grt-Grs

Páskované metagabrodiority – amfibolity

D1 (prográdne variské): Mg-Hbl1, Chl1, Qtz, Pl, Bt1, Alm-Grt, Rt, Bt1, Ttn
Px – diopsid metahornblenditov uzatvorený v Mg-Hbl1



Obr. 6. Koróna plagioklasu okolo granátu, Hošková dolina (veľkosť Grt ca. 250 µm.

Fig. 6. Plagioclase corona around garnet in amphibolite. Hošková valley

D2 (extenzná variská exhumácia): Hbl2(Ts) okrajové zóny na Hbl1, Hb2(Ts)+Qtz symplektit namiesto Hbl1, zonálny Grt, Czo

D3 (alpínska reaktivácia): Hbl3(Ts, Act), Ab, Ms-Phe, Bt2, Chl2, Grt-Grs, ±Cld

Zistené alebo vypočítané podmienky predalpínskej (variskej) metamorfózy LACu v oblasti na S od Hrona, konkrétne v Hoškovej doline, zodpovedajú teplote 630–680 °C (Grt-Hbl termometer – Powell, 1985; Perchuk, 1989) pri tlaku 700–900 MPa (Gr-Hbl-Pl-Qtz barometer – Kohn a Spear, 1990). To sú podstatne vyššie teplotné aj tlakové podmienky, ako sa zistili rovnakými geotermobarometrami na J od Hrona v oblasti Veľkého Zeleného potoka (610 °C pri 600–700 MPa; Filová, 1997). Podrobnejšia petrológia metamafitov bude predmetom samostatnej publikácie.

Základné metamorfné minerálne zloženie metamafitov (Amp-Hbl, Pl(25–30 % An), Ttn, Mag(Ilm), ±Rt, Qtz, Mgt, ±Bt, ±Grt) je pomerne stabilné, vyskytuje sa vo viacerých litotypoch a zodpovedá strednej časti amfibolitovej fácie. Časť granátov má koróny plagioklasu (obr. 6) ako prejav dekompresie pri exhumácii.

Neskorometamorfným alebo až postmetamorfným členom komplexu metamafitov sú strednozrnné až hrubozrnné Czo-Chl-Ab-Qtz žily uzatvárajúce okolité časti metamorfne zvrásneného amfibolitu.

Podmienky alpínskej tektonometamorfnej reaktivácie v oblasti na S od Hrona vyplývajú z prítomnosti novotvoreného Cld a Phe-WhM na úkor St vo svorových rulách hronského komplexu pri Dedinskej (Putiš, 1987, 1989, 1994) a odhadujú sa na nižšiu časť fácie zelených bridlíc pri strednom tlaku v súlade s metamorfózou mladopaleozoických komplexov severného veporika (Korikovsky et al., 1997). Metabazity severného veporika obsahujú aj minerály ako výsledok ich alpínskej rekryštalizácie a fylonitizácie: plagioklas je nahradený agregátom Ab-Phe-Czo, Bt a zasa Chl+Phe+Lcx, Grt je kataklázovaný a zmenený na Chl. Amfibol je sčasti premenený na Chl a Ep.

To je zásadný rozdiel v porovnaní s alpínsky rekryštalizovanými metamafitmi z oblasti na J od Hrona, kde je Amp najprv rekryštalizovaný na Ts a ďalej Act alebo Pl často nahradený agregátom Ab-Czo-Grs-Grt. Dosiahnutá teplota patrí až do spodnej časti amfibolitovej fácie pri strednom tlaku 8–9 kbar (Putiš et al., 1996, 1997; Korikovsky et al., 1997).

Mikroštruktúrna charakteristika

Magmatické stavby

Textúrne znaky magmatického kompozičného „zvrstvenia" *(magmatic compositional layering)* sa vyskytujú v strednej časti komplexu a nie sú úplne prepracované metamorfnoanatektickými a deformačnoduktilnými stavbami. Sú to predovšetkým ostré hranice jednotlivých pásov hrubých spravidla dm až m, svedčiace o magmatickej diferenciácii protolitu na: svetlý leukotonalit (trondhjemit), sivý tonalit až melatonalit, tmavosivý diorit, meladiorit, gabrodiorit až amfibolické gabro, alebo ultramafické pásy široké do 1–3 dm, ktoré tvorí výlučne amfibol (amfibolovce) alebo amfibol a pyroxén. Ultramafické pásy sú zvyčajne hrubozrnnejšie ako pásy okolitých hornín a pravdepodobne sú ultramafickým diferenciátom (pripomínajúcim kumulát) pôvodného magmatického protolitu. Koncentrácia čiernych zŕn magnetitu v leukotonalite je známa aj z niektorých kompozične diferencovaných mafických magmatických komplexov spodnej kôry (Cawthorn, 1996). Tieto znaky nepochybne svedčia o ranom štádiu magmatickej diferenciácie pôvodného gabroidného až gabrovo-dioritického protolitu. Obrazom predmetamorfnej diferenciácie sú aj drobnozrnné a strednozrnné amfibolity striedajúce sa až s jemnozrnnými a masívnymi ultramafickými členmi.

Nad páskovanými členmi strednej časti komplexu vystupujú homogénnejšie amfibolity, a to vrátane veľmi drobnozrnných a jemnozrnných, ktoré pórovitou textúrou pripomínajú skôr bazalty alebo aj tuf.

Časť komplexu v doline Veľkého Zeleného potoka jednoznačne potvrdzuje, že súčasťou jeho magmatických protolitov boli aj dioritové členy.

Z hľadiska možných mechanizmov magmatickej diferenciácie a „rozvrstvenia" sa ako aktuálny ukazuje mechanizmus laminárneho toku a sprievodný viskózny kontrast mafických a felzických minerálov v pôvodnom intruzívnom telese gabrodioritu za vzniku ultramafických pásov pripomínajúcich kumuláty (s výlučným Cpx-Hbl alebo len Hbl zložením), ako aj gabroidných, gabrovo-dioritových, dioritových a melanotonalitových až leukotonalitových pásov, výnimočne pásov leukotonalitového pegmatitoidu.

Mikrostavby (mikroštruktúry) skúmaných hornín komplexu metamafitov odrážajú veľmi vysoké teplotné pod-

mienky deformácie v spodnokôrových podmienkach, t. j. ešte zo štádia magmatického umiestňovania. Dokumentujú to zachované magmaticko-subsolidové (submagmatické) stavby metamagmatitov. Patrí medzi ne foliácia a lineácia definovaná napr. v dioritových ortorulách plošným aj lineárnym usporiadaním hypidiomorfného plagioklasu, amfibolu a biotitu. Relatívne homogénnejšie časti telies sa vyznačujú striedaním hrubozrnnejších (s porfyrickými výrastlicami Pl veľkými 0,3–1 cm) a drobnozrnnejších pásov zvýraznených tenkými pásmi leukotonalitu. Smer lineácie magmatického toku definovaného výrastlicami Pl je SZ–JV, ale značná časť výrastlíc Amp má priečnu orientáciu a iba drobnejšie zrná Amp sú usporiadané subparalelne s Pl.

Metamorfnoanatektické stavby

Subsolidové podmienky deformácie boli aj pri parciálnej anatexie komplexu v súvislosti s metamorfnými podmienkami vyššej amfibolitovej fácie (2.2).

Hoci sú metamorfné mikrostavby charakteristické pre celý komplex, výnimku predstavujú interné mikroštruktúry anatektického leukosómu, ktoré zachovávajú magmatickú stavbu pôvodnej taveniny. Anatektické stavby ako odraz parciálneho tavenia metamafitov sú charakteristické pre bazálnu časť komplexu, ktorá je blízko predpokladanej strižnej zóny odlepenia. Je hrubá prvé desiatky metrov (skutočná hrúbka zostáva neznáma), prejavuje sa intenzívnym páskovaním amfibolitu (pásy sú zväčša široké 0,5–3 cm) a vývojom medzifoliačných vrás, ktorých zámkové časti vypĺňa svetlý leukosóm leukotonalitového zloženia. Parciálne tavenie prebiehalo takmer výlučne v mezoskopicky pozorovateľných strižných zónach paralelne s metamorfnou foliáciou *(layer parallel shear)* v šírke niekoľkých cm, dm až m. Ojedinele sa trondhjemitoidná leukosomatická tavenina mobilizovala do extenzných mezoskopických strižných zlomov, ktoré sa ňou potom vypĺňali. Pokračujúca mobilita sa v týchto zónach prejavuje aj mladšou duktilnou deformáciou, odstrihnutím jadier vrás a dynamickou rekryštalizáciou kremeňa, plagioklasu a sčasti aj amfibolu.

V nadložnom homogénnom tmavom až čiernom amfibolite je extenzná deformácia spätá s parciálnym tavením, viac lokalizovaná do pásov hrúbky niekoľko dm, s roztiahnutými prúžkami plagioklasu a s typickými sprievodnými medzifoliačnými vrásami, ktorých os B je paralelná s lineáciou amfibolov. Iba v týchto izolovaných zónach (pásoch) sa nachádzajú mezostavby ako odraz parciálneho tavenia a ultrametamorfnej diferenciácie amfibolitu na leukotonalitové (trondhjemitové) pásy leukosómu lemovaného pásmi amfibolového melanosómu zvyčajne hrubšej zrnitosti ako okolitý amfibolit. Leukosóm tvorí aj šošovkovité nadureniny v zámkových častiach vrás, pričom zachováva magmatickú štruktúru zo štádia tavenia. To je zároveň kritérium na odlíšenie prevažne hrubších pásov (x dm až 1–2 m) metatonalitového až metaleukotonalitového zloženia z raného štádia magmatickej diferenciácie, ktoré majú vždy metamorfnú štruktúru. Z mezoštruktúr vyplýva, že parciálne tavenie prebiehalo výlučne v strižných zónach paralelne s metamorfnou foliáciou v šírke niekoľkých cm až dm. Pokračujúca mobilita sa v týchto zónach prejavuje mladšou strednoteplotnou duktilnou deformáciou.

Deformačnoduktilné stavby

Najvyššieteplotné duktilné stavby bezprostredne nadväzovali na režim parciálnej anatexie. Šošovkovité nadureniny leukosómu sú extenzne budinované paralelne s lineáciou roztiahnutia amfibolových a živcových agregátov. V širších pásoch leukosómu sú až brekciovité stavby s fragmentmi metamagmatitov pochádzajúcich z pásov rozdielneho zloženia. V pásoch homogénnych amfibolitov sú porfyroblasty plagioklasu sploštené alebo až roztiahnuté do tenkých prúžkov, ktoré sa postupne spájajú do tenkých pásov, a z niektorých pásoch sa mení (zmenšuje) aj zrnitosť. Vývoj koncentrických jadier vrás s osou B paralelnou s lineáciou roztiahnutia definuje oblasti s prevládajúcim režimom roztiahovania.

Niektoré pásy majú výraznú metamorfnoduktilnú stavbu prekrývajúcu relikty magmatickej stavby. Pôvodné ostré hranice magmatických pásov rôznej hrúbky sa zachovali aj po ich duktilnom roztiahnutí, a teda po stenčení. Strednoteplotné podmienky duktilnej deformácie umožnili mechanickú diferenciáciu metamagmatických pásov do ešte tenších svetlých (tvorených takmer výlučne z plagioklasu a kremeňa) alebo tmavých (z amfibolu) prúžkov, zvyčajne spätú so zmenšením zrnitosti v súvislosti s pokračujúcou rekryštalizáciou pri duktilnej deformácii v hlbokokôrovej strižnej zóne.

Niektoré mezoskopické oblasti sú výrazne stenčené, a to subparalelne s foliáciou, čo napokon vedie k vzniku extenzných strižných pásov, medzifoliačných izoklinálnych vrás a budinovaných šošoviek kompetentnejších metahornblenditických pásov.

Prítomnosť symetrických budín kompetentných, t. j. masívnych gabrodioritických a hornblenditických pásov v reze XZ aj YZ, naznačuje deformáciu čistým strihom v počiatočnom štádiu extenznej exhumácie spojenej s rastom teploty. Odrazom toho je aj čiastočná rekryštalizácia hnedozeleného Hbl1(Mg-Hbl), zvyčajne na jeho okraji, na modrozelený vyššie aluminózny Ts príp. Fe-Ts; alebo je Hbl1 čiastočne až úplne nahradený symplektitickým agregátom Hbl2(Ts)+Qtz. Dynamická rekryštalizácia tschermakitizovaného Hbl1 na drobnozrnný Ts2 až Act-Hbl a Act je zrejme až výsledkom alpínskej rekryštalizácie, pretože spolu s ním vznikajú aj ďalšie charakteristické minerály, ako je Phe, Cld, Bt, Chl, Ep-Czo, Ab a Cal. Pre mikroštruktúru sú charakteristické kremenné ribóny mechanicky oddelené od pásov drobnozrnných agregátov plagioklasu a Ts.

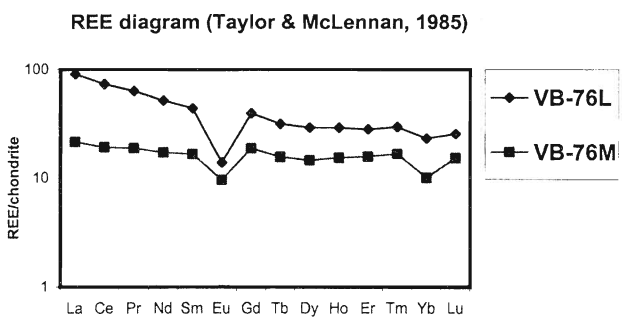
Symetrické modely kryštalooptickej prednostnej orientácie interne rekryštalizovaných zŕn kremenných ribónov potvrdzujú režim čistého strihu mylonitickej deformácie na začiatku extenzného vývoja. Neskôr – vo vyššej štruktúrnej úrovni – sa deformácia zmenila na asymetrickú duktilnú a duktilnokrehkú. Posledná etapa je zrejme prejavom alpínskej reaktivácie (Putiš et al., 1996, 1997).

Alpínske tektonometamorfné prepracovanie predalpínskej stavby metamafitov sa v ultramylonitizácii (na J od Hrona) s výslednou veľmi jemnozrnnou lamináciou horniny prejavuje ako výsledok dynamickej rekryštalizácie amfibolu, živca (plagioklasu) a kremeňa so sprievodným vznikom WhM, Bt a Chl. V oblasti na S od Hrona je charakteristická nízkoteplotná blastomylonitizácia vedúca k vzniku sericitovo-chloritových fylonitických bridlíc. Hrúbka fylonitov býva niekoľko až prvé desiatky metrov.

Diskusia, záver a geodynamická interpretácia

V študovanom území sú dva štruktúrne a litologicky odlišné komplexy metamafitov. Páskovaný komplex metamafitov, ktorý možno pokladať za súčasť páskovaného leptynitovo-amfibolitového komplexu severného veporika, je tektonicky samostatnou kryhou spadajúcou 50–70° na SSZ až S a na južných svahoch Kráľovohoľských Tatier na J. Kryha je vtlačená do podložného komplexu metapelitov hronského komplexu v dôsledku alpínskej kolízno-transpresnej tektoniky. Na rozhraní týchto dvoch štruktúrnych komplexov sa vyskytujú fylonity amfibolitov aj metapelitov. Vnútorná stavba kryhy dobre zachováva predalpínsku litológiu komplexu metamafitov a skladá sa z troch horizontov. Bazálnu časť komplexu metamafitov tvoria tenkopáskované amfibolity so sprievodnými medzifoliačnými vrásami. Tieto stavby sú odrazom parciálneho tavenia a ultrametamorfnej diferenciácie amfibolitu na leukotonalitové a amfibolitové pásy v extenznom režime deformácie. Stredná časť kryhy má zachované stavby z magmatického štádia, pretože je zónou bez významnejšieho parciálneho tavenia a duktilnej deformácie. Tvoria ju široké x dm až 1–2 m hrubé pásy metaleukotonalitového, metatonalitového až metagabrodioritového zloženia z raného štádia magmatickej diferenciácie. Vo vrchnej časti kryhy prevládajú prevažne drobnozrnné a strednozrnné homogénne amfibolity s obsahom masívnych ultramafických členov, ale aj drobnozrnné a jemnozrnné, ktoré pórovitou textúrou pripomínajú skôr efuzívny typ pôvodných mafitov.

Geochemická príbuznosť leukotonalitu a melatonalitu páskovaného komplexu metamafitov (profil v Hoškovej doline), zjavná aj z chemických údajov v tab. 1 a obr. 7,



Obr. 7. Spiderogram vzoriek VB-76L a VB-76M z Hoškovej doliny (normalizované na chondrit).

Fig. 7. REE diagram (normalized according to Taylor and McLennan, 1985) of metaleuco- and metamelatonalite. Hošková valley.

Tab. 1
Analýza oxidov a stopových prvkov zo svetlého metaleukotonalitového (VB-76L) a tmavšieho metamelatonalitového (VB-76M) pásu pásikového amfibolitu LACu. Hošková dolina
Oxide and trace element analyses from a pale metaleucotonalite (VB-76L) and a darker metamelatonalite (VB-76M) layer of the LAC layered amphibolite. Hošková valley

	VB-76L	VB-76M		VB-76L	VB-76M
SiO_2	76.62	71.08	La	33.1	7.83
TiO_2	0.35	0.50	Ce	70	18,3
Al_2O_3	11.50	13,30	Pr	8.65	2.57
Fe_2O_3	1.04	1,29	Nd	36,7	12,1
FeO	2,37	2,82	Srn	10,1	3,81
MnO	0.02	0.05	Eu	1.2	0,83
MgO	0,09	1,10	Gd	12	5.7
CaO	2.47	2,80	Tb	1.82	0.9
Na_2O	4,70	4,96	Dy	11,1	5.5
K_2O	0,16	0..29	Ho	2,47	1,3
P_2O_5	0.01	0,04	Ér	7	3,9
CO_2	0,22	0,25	Tm	1,05	0,59
H_2O^-	0.04	0,1	Yb	5,72	2,49
H_2O^+	0,41	1,2	Lu	0,97	0,58
Total	99,99	99,78	Ta	0	0,02
			Nb	2	3
			Th	7,03	2,44
			Hf	10,2	2,87
			Y	56	25
			Zr	88	73
			Sr	138	212
			Rb	4	6
			Ba	115	141

indikuje ich spoločný magmatický zdroj. Ten sa vyznačoval miernym obohatením o LREE $(La/Sm)_n$ = 1,33 resp. 2,12), ako aj výraznou negatívnou anomáliou Eu a Ti, hoci leukotonalit je celkovo viac obohatený o REE. Obidva členy, a najmä melatonalit, v porovnaní s priemerným zložením kontinentálnej kôry demonštrujú zjavné relatívne ochudobnenie o väčšinu nekompatibilných prvkov (od Rb po Eu). Z toho vyplýva, že zdroj týchto členov komplexu metamafitov je podstatnou časťou zložky vrchného plášťa, a preto za pôvodný protolit považujeme diferencovaný gabroidný komplex, ktorý pochádza z vrchnoplášťového zdroja a bol magmaticky umiestnený do metamorfovaného komplexu spodnej kôry.

Zistený, pravdepodobne efuzívny typ metamafitov ako súčasť komplexu nevylučuje ani možnosť, že ide o kôru typu zaoblúkového bazéna spojenú do spoločnej tektonickej jednotky s páskovanými členmi metamafitov (metamagmatitov) spodnokôrového pôvodu.

Vek magmatického protolitu metamafitov okolo 500 mil. rokov, ktorý sme zistili datovaním metaleukotonalitu (metatrondhjemitu) z Hoškovej doliny (Putiš et al., 2001), spadá do etapy ranopaleozoickej extenzie a pokračujúceho rozpadu kadómskeho kontinentu na rozhraní kambria a silúru. Zároveň je to vek magmatického umiestnenia protolitu do spodnej kôry (páskované metamafity) resp. tvorby kôry zaoblúkových bazénov plutonickoefuzívnymi magmatitmi. Vtedy zároveň nastala jeho magmatická diferenciácia a „rozvrstvenie" mechanizmom laminárneho toku na základe viskózneho kontrastu mafic-

kých a felzických minerálov v systéme intruzívnych telies gabra až dioritu za vzniku ultramafických pásov pripomínajúcich kumuláty (s výlučným obsahom Cpx a Hbl alebo len Hbl), ako aj gabroidných, gabrodioritových, dioritových a melanotonalitových až leukotonalitových pásov. Spodné priesečníky (okolo 350 mil. rokov) interpretujeme ako vek poslednej vyššieteplotnej etapy variskej metamorfózy spätej aj s parciálnou anatexiou jednotlivých členov metamafitov (metamagmatitov) páskovaného komplexu, na ktorú sú naložené strednoteplotné duktilné deformácie v súvislosti s exhumáciou a chladnutím komplexu.

Výskum v širšej oblasti doliny Koleso potvrdil uprostred hornín hronského komplexu výskyt samostatného telesa metaultramafitu, ktoré nemá spoločné znaky s charakterizovaným leptynitovo-amfibolitovým komplexom. Takéto telesá vystupujú vo viacerých oblastiach v hronskom komplexe (napr. pri Filipove, v doline Veľkého Zeleného potoka a Strmienka; Hovorka, 1985) prevažne ako exotické fragmenty uprostred metapelitov hronského komplexu, ale zároveň blízko tektonickej hranice medzi spodnokôrovým leptynitovo-amfibolitovým a strednokôrovo-vrchnokôrovým hronským komplexom, pozdĺž ktorej sa tieto šošovkovité fragmenty exhumovali (Korikovsky a Putiš, 2002). Okrem odlišnej geologickej pozície v nich chýbajú pre LAC najcharakteristickejšie, t. j. páskované členy komplexu. Oveľa viac členov má až ultramafické zloženie. V ultrabázických členoch sa nezistili primárne magmatické minerály (Ol, Opx, Aug), pretože ich serpentinizácia bola zrejme staršia ako regionálna metamorfóza, ktorá možné relikty zastrela. To zároveň objasňuje ich rovnakú metamorfózu, akú majú okolité metapelity a metabazity hronského komplexu, do ktorého sa umiestnili pri synkolíznej metamorfóze.

Vo viacerých oblastiach sa prejavuje silné alpínske tektonometamorfné prepracovanie predalpínskej stavby metamafitov, ktoré sú nízkoteplotne blastomylonitizované, a najmä na báze kryhy zmenené na sericitovo-chloritovo-epidotové bridlice.

Poďakovanie. Časť terénnych a laboratórnych prác bola hradená z grantu VEGA (# 1/1022/04, M. P.). RNDr. J. Spišiakovi, CSc., ďakujeme za recenziu a námety na zlepšenie pôvodného rukopisu.

Literatúra

Bucher, K. & Frey, M., 1994: Petrogenesis of metamorphic rocks. 6th ed. *Berlin, Springer, 318.*

Cawthorn, R. G., ed., 1996: Layered intrusions. *Amsterdam – New York, Elsevier, 531.*

Filová, I., 1997: Recrystallization and deformation of Variscan magmatic complex in shear zone environment (Veporicum). *Manuscript – Thesis, Comenius University Bratislava* (in Slovak).

Filová, I., Madarás, J. & Putiš, M., 2000: Petrostructures of metadiorites in the Veporic basement. *Mineralia Slov., 2, 179–181.*

Filová, I., Putiš, M. & Madarás, J., 2002: Variscan-Alpine evolution of the North-Veporic layered metamafic complexes (W. Carpathians). *Geol. Carpath. – CD, Volume 53, special issue – Proceedings of the XVII. Congress of Carpathian-Balkan Geological Association, Bratislava.*

Hovorka, D., Ivan, P., Jaroš, J., Kratochvíl, M., Reichwalder, P., Rojkovič, I., Spišiak, J. & Turanová, L., 1985: Ultramafic rocks of the Western Carpathians, Czechoslovakia. *Bratislava, Dionýz Štúr Geol. Inst., 220.*

Hovorka, D. & Méres, Š., 1993 Leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians: Occurrences and lithology *Mineralia Slov., 1, 1–9.*

Kohn, M. Y & Spear, F S., 1990: Two new geobarometers for garnet amphibolites, with application to southeastern Vermont. *Amer Mineralogist, 75, 89–96.*

Korikovsky, S. P & Putiš, M., 2002: Olivine-orthopyroxene-amphibole-talc-chlorite metaserpentinites in the medium-temperature metamorphic complex of Northern Veporicum, Western Carpathians: Phase equilibria, metamorphic parameters, comparison with gneiss and amphibolite associations. *Petrology, 10, 1, 3–29.*

Korikovsky, S. P., Putiš, M. & Plašienka, D., 1997: Cretaceous low-grade metamorphism of the Veporic and North-Gemeric Zones: A result of collisional tectonics in the central Western Carpathians. *In: P. Grecula, D. Hovorka & M Putiš (eds.). Geological Evolution of the Western Carpathians. Mineralia Slov – Monogr., Bratislava, 107–130.*

Kretz, R., 1983: Symbols for rock-forming minerals. *Amer Mineralogist, 68, 277–279.*

Leake, B. E., and 21 members of the Subcommittee on Amphiboles, 1997: Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *Eur J Miner., 623–651*

Méres, Š., Hovorka, D. & Ivan, P., 1996: Gabbroids within the Veporic Unit of the Nízke Tatry Mts. (Western Carpathians). *Mineralia Slov., 1, 38–44.*

Perchuk, L. L., 1989: Intercorrelation of Fe-Mg geothermometers using the Nernst law. *Geokhimia, 5, 611–622.*

Powell, R., 1985: Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: The garnet-clinopyroxene geothermometer revised. *J. metam. Geol. 3, 231–243.*

Putiš, M., 1987: Some remarks on metamorphism and tectonics of the Králova hoľa and Trestník crystalline complexes (Veporicum, Western Carpathians). *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., 43, 67–84.*

Putiš, M., 1989: Štruktúrny a metamorfný vývoj kryštalinika východnej časti Nízkych Tatier. *Mineralia Slov., 21, 217–224.*

Putiš, M., 1992: Variscan and Alpidic nappe structures of the Western Carpathian crystalline basement. *Geol. Carpath., 43, 6, 369–380.*

Putiš, M., 1994: South Tatric-Veporic basement geology: Variscan nappe structures; Alpine thick-skinned and extensional tectonics in the Western Carpathians (Eastern Low Tatra Mts., Northwestern Slovak Ore Mts.). *Mitt. Österr. Geol. Gesell., 86, 83–99.*

Putiš, M., Filová, I., Korikovsky, S. P., Kotov, A. B. & Madarás, J., 1997: Layered metaigneous complex of the Veporic basement with features of the Variscan and Alpine thrust tectonics (the Western Carpathians). *In: P Grecula, D. Hovorka & M Putiš (eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. Mineralia Slov. – Monogr., Bratislava, 175–196.*

Putiš, M., Madarás, J., Korikovsky, S. P., Kotov, A. B. & Filová, I., 1996: Ductile deformation and recrystallization of the Variscan magmatic complex in the hanging wall of Cretaceous thrust (Veporic Unit, Central Western Carpathians). *Slov. geol. mag., 3–4, 221–237.*

Putiš, M., Kotov, A. B., Korikovsky, S. P., Salnikova, E. B., Yakovleva, S. Z., Berezhnaya, N. G., Kovach, V P & Plotkina, J. V., 2001 U-Pb zircon ages of dioritic and trondhjemitic rocks from a layered amphibolitic complex crosscut by granite vein (Veporic basement, Western Carpathians). *Geol. Carpath., 52, 1, 49–60.*

Putiš, M., Kotov, A. B., Petrík, I., Korikovsky, S. P., Madarás, J., Salnikova, E. B., Yakovleva, S. Z., Berezhnaya, N. G., Plotkina, Y V., Kovach, V. P., Lupták, B. & Majdán, M., 2003: Early-vs. Late orogenic granitoids relationships in the Variscan basement of the Western Carpathians. *Geol. Carpath., 54, 3, 163–174.*

Spišiak, J. & Pitoňák, P., 1992: Banded amphibolitic rocks: Pre-Variscan basement of the Western Carpathians? *Terra Nova, abstr Suppl., 4, 2, 63.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 205–215

(Ultra)mafické plášťové xenolity v kenozoických alkalických vulkanitech Českého masívu (Česká republika)

JAROMÍR ULRYCH a JIŘÍ ADAMOVIČ

Geologický ústav AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

(Doručené 28. 5. 2004, revidovaná verzia doručená 27. 8. 2004)

(Ultra)mafic mantle xenoliths in Cenozoic alkaline volcanics of the Bohemian Massif (Czech Republic)

A set of 115 occurrences of (ultra)mafic mantle xenoliths was reviewed. Xenoliths occur mostly in lava flows, less commonly in vents. Their host rocks correspond mostly to nephelinite basanites to olivine nephelinites. Olivine-bearing xenoliths (harzburgites > spinel lherzolites and peridotites) prevail over pyroxene-bearing xenoliths (clinopyroxenites >> wehrlites). Minerals are dominated by magnesian olivine (Fo_{89-91}) and orthopyroxene (En_{88-91}), chromian diopside (0.9–1.4 wt. % Cr_2O_3), and (Cr, Al)-spinels (100 Cr/Cr+Al = 15–54). The rise of volcanic rocks carrying the xenoliths occurred especially along faults of E–W and ESE–WNW course, always in the times of their normal extension, probably independently on the structures typical for the Ohře Rift graben limitation; structures rather striking NW–SE were involved in the Pliocene and Pleistocene. The structures used were formed (and partly reactivated) in the Subhercynian and Laramide phases of the Alpine orogeny in the latest Cretaceous, Paleocene and earliest Eocene.

Key words: mantle xenoliths, peridotite, alkaline volcanism, Bohemian Massif, Cenozoic

Úvod

Inkluze v magmatických horninách jsou řazeny do dvou základních skupin: ***1. kognátní (cognate) xenolity*** (též autolity, endogenní inkluze) přímo geneticky spjaté s horninou ve které se vyskytují – nejsou striktně xenolity, ale kumuláty či fenokrysty a ***2. příležitostné (accidental) xenolity*** (též exogenní inkluze) bez přímého genetického vztahu k hostitelské hornině – zahrnující jak plášťové (tak zejména korové) horniny zachycené při výstupu magmatu, tak též relikty plášťového materiálu po parciálním natavení při vzniku magmat.

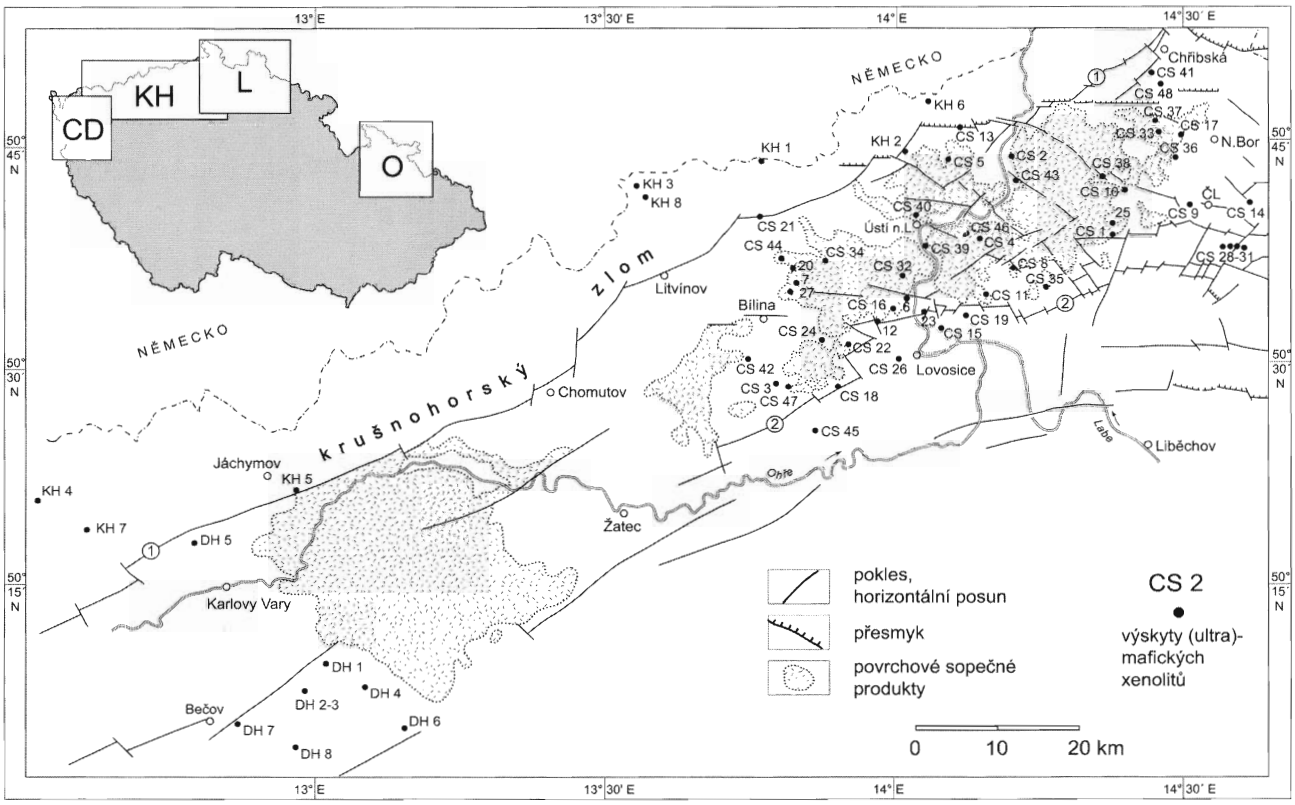
Určité (ultra)mafické suity xenolitů jako granátický lherzolit–harzburgit–dunit vs. spinelový lherzolit–harzburgit–dunit jsou charakteristické pro specifické hostitelské horniny jako kimberlity vs. alkalické bazalty, viz Nixon, ed. (1987). Členění xenolitových minerálních paragenezí na (i) ***ultramafické*** (s granátem, olivínem, či ortopyroxenem, např. lherzolit), (ii) ***mafické bezvodé*** (s klinopyroxenem, např. klinopyroxenit, websterit), (iii) ***mafické vodnaté*** (s fázemi obsahujícími OH skupinu jako flogopitem, či amfibolem, např. glimerit, hornblendit), které mohou reprezentovat metasomatickou transformaci a (iv) ***megakrystové*** (např. olivín, ortopyroxen, klinopyroxen) předložil Wilshire (1987).

Regionální rozmístění kenozoického vulkanismu v Českém masívu

Vulkanity Českého masívu jsou typickými projevy extenzního kenozoického vnitrodeskového vulkanismu ***středoevropské vulkanické provincie*** (Wilson a Downes, 1991) representované výhradně horninami alkalické série. Existence dvou časově i geneticky odlišných vulkanických sérií pozdně křídové až spodně eocenní (79–49 Ma) a kenozoické (42–0,26 Ma) série byla prokázána v mladé ***vulkanické subprovincii Českého masívu*** (Ulrych a Pivec, 1997; Ulrych et al., 1999).

Výskyty (ultra)mafických xenolitů v kenozoických vulkanitech Českého masívu

Kompendium o plášťových xenolitech (Nixon, ed., 1987) přináší údaje o 3500 lokalitách xenolitů z bazaltických a kimberlitových lokalit. Výskyty plášťových xenolitů v mladých vulkanitech Českého masívu jsou hojné, Ulrych et al. (2000) uvádějí počet cca 100 lokalit z české části Českého masívu (tj. asi 3 % světově známých lokalit v bazaltických horninách). Přehledná díla hodnotící jejich výskyty podávají Jakeš a Vokurka (1987), Shrbený a Ulrych (1988) a Fediuk a Fediuková (1989).



Obr. 1. Výskyty (ultra)mafických xenolitů z území ohárecké ho riftu. Intruzívní a vulkanická tělesa s xenolity se koncentrují do oblasti Českého středohoří (prefix CS), jihozápadního okolí Doupovských hor (prefix DH) a do tektonicky vysokého bloku krušnohorského krystalinika severně od krušnohorského zlomu (prefix KH). V levém horním rohu mapka České republiky s lokalizací výřezů: CD – chebsko-domažlický příkop (obr. 3), KH – krušnohorská oblast, L – oblast labské zóny (obr. 2), O – oblast oderské zóny (obr. 4). *Zlomy:* 1 – krušnohorský zlom, 2 – středohorský zlom.

Fig. 1. Occurrences of (ultra)mafic xenoliths in the Ohře Rift region. Xenolith-bearing intrusive and volcanic bodies concentrate to the České středohoří Mts. (prefix CS), SW environs of the Doupovské hory Mts. (prefix DH) and to the tectonically uplifted block of the Krušné hory (Erzgebirge) Crystalline Complex north of the Krušné hory fault. A map of the Czech Republic at top left indicates the areas covered by detailed maps. CD – Cheb–Domažlice Graben (Fig. 3), KH – Krušné hory Mts. area, L – Elbe Zone (Fig. 2), O – Odra Zone (Fig. 4). *Faults:* 1 – Krušné hory (Erzgebirge) fault, 2 – České středohoří fault.

Kopecký (1975) zdůraznil základní význam okrajových zlomů v riftech pro rychlý výstup primitivních magmat a přítomnost velkých a hojných plášťových xenolitů v nich. Menší roli při výnosu plášťových xenolitů přisoudil centrálním zlomům riftových struktur (např. v Českém středohoří). Jakeš a Vokurka (1987) při citaci názoru Kopeckého (l. c.) těmto zlomovým systémům přisoudili však roli obrácenou.

Přes uvedenou hojnost plášťových xenolitů nebyly tyto dosud systematicky studovány. Výjimku tvoří detailní zpracování xenolitů ze světově proslulé kozákovské sopky: (Fediuk, 1968, 1971; Schovánek, 1977; Vokurka a Povondra, 1983; Vokurka a Kober, 1993). Na základě stanovení teplot (680–1090° C) a tlaků (1,20–1,86 Gpa) ekvilibrace spinelových lherzolitů byla modelována hloubka jejich vstupu do taveniny na 32 až 70 km (Medaris et al., 1997, 1999; Christensen et al., 2000; Jelínek et al., 2002). Xenolity byly souborně studovány z osečenského komplexu (Ulrych et al., 2000) a z bazanitových lávových proudů od Dobkoviček v Českém středohoří (Mihaljevič, 1993). Přítomnost četných svrchnoplášťových xenolitů v osečenském (ultra)mafickém komplexu indikuje existenci jak ochuzeného, tak metasomaticky obohaceného svrchního pláště pod severní částí Českého masívu.

Hibsch (1934), Schmeer (1941) a Fiala a Shrbený (1968) uvádějí přehledně výskyty plášťových xenolitů v Českém středohoří. Stručné charakteristiky xenolitů v západočeských vulkanitech publikovali Ulrych (1986), Ulrych et al. (2002), Fediuk (2000) a Kämpf et al. (1998). Údaje o plášťových xenolitech z oblasti oderské zóny přinášejí Fediuk a Fediuková (1989).

Isotopická data o (ultra)mafických xenolitech kenozoických vulkanitů v Českém masívu jsou pouze orientačního charakteru (Vokurka a Kober, 1993; Wilson et al., 1994; Frýda a Vokurka, 1995; Knittel, 2003).

Výsledky studia distribuce (ultra)mafických plášťových xenolitů v kenozoických vulkanitech Českého masívu

S ohledem na roztříštěnost údajů a nejednotnost klasifikace (ultra)mafických uzavřenin a jejich hostitelských hornin byla provedena revize jejich výskytů v Českém masívu. Základní informace byly získány z topografické mineralogie Kratochvíla (1966) a souborné práce Fediuka

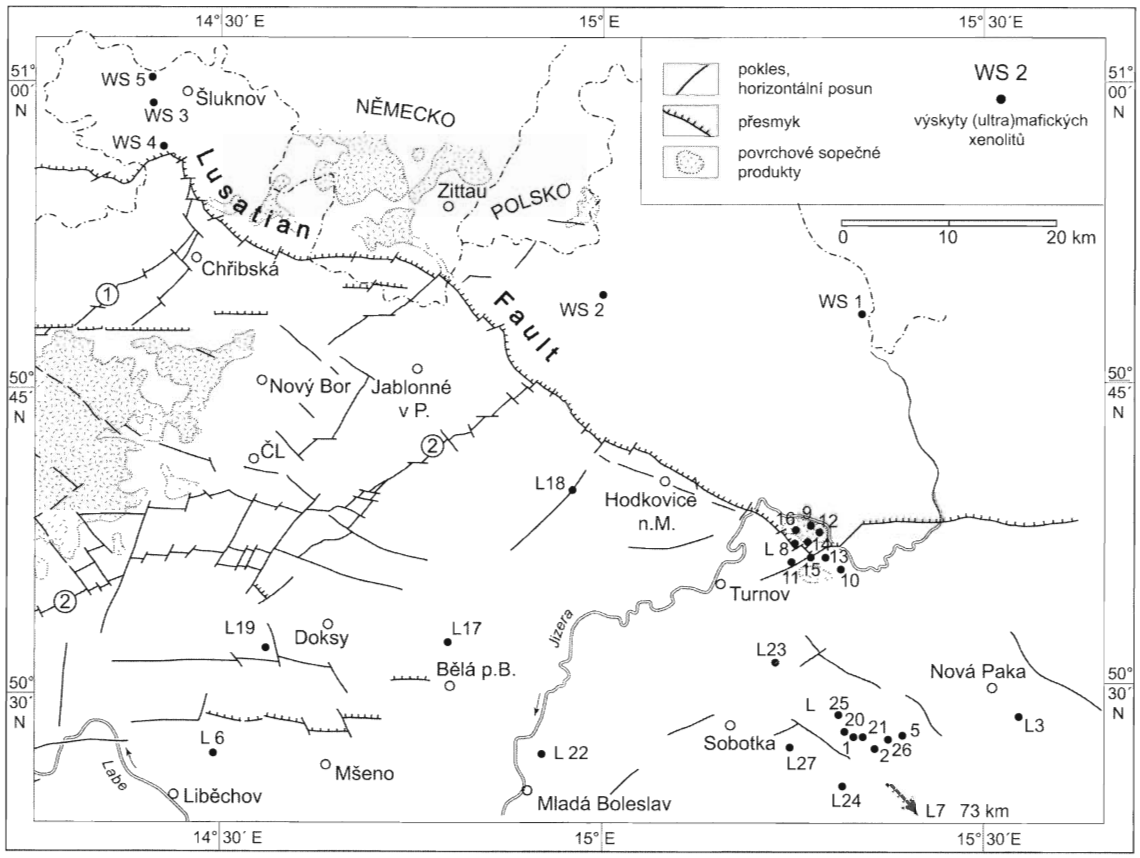
Tab. 1
Přehled významných lokalit (ultra)mafických xenolitů v kenozoických vulkanitech Českého masívu
Review of important occurrences of (ultra)mafic xenoliths in the Cenozoic volcanics of the Bohemian Massif

Označení	Lokalita	Xenolit	Alterace	Xenokrysty	Hostitel	Forma	Četnost	Velikost
	Ohárecký rift							
	České středohoří, Děčínsko, povodí Ploučnice							
CS 1	Binov u České Lípy	PE			ON	L?		
CS 2	Boletice nad Labem u Děčína	HB			NB	V?		
CS 3	Bota u Měrunic			OPX	AOB?/BR	V		
CS 4	Byňov u Velkého Března	LH			NOL	D		
CS 5	Čermná u Jílového	HB			LT	V		
CS 6	Debus u Prackovic	LH, HB			LB?, NB	L	H	12
CS 7	Dolánky u Teplic	PE			NB	L		
CS 8	Hlupice u Třebušína	HB			NOL	D	H	
CS 9	Holý vrch u České Lípy	PE			AOB	V		
CS 10	Horní Police u Žandova	HB			NB/BR	V?		
CS 11	Hradiště u Litoměřic	DU, PE?			NB	L		
CS 12	Hrušovka u Velemína	HB			ON	D		
CS 13	Jílové u Děčína	HB			ON	V?		
CS 14	Kamenický kopec u Zákup	DU, HB		OL	OB	V		
CS 15	Knobloška u Litoměřic	DU, PE?			AOB/BR	V?		
CS 16	Kubačka u Dobkoviček	LH, HB, CPX	K, A		NB, ON	L	H	15
CS 17	Kuhberg u Prachně	PE			NB	V?		10
CS 18	Kuzov u Staré	HB		PHL?	OL	D	H	12
CS 19	Lbín u Litoměřic	LH			AOB?	L		
CS 20	Lbín u Teplic	PE?			AOB?	L		15
CS 21	Leimhügel u Košťan	HB		OPX	AOB?	L		
CS 22	Lhota u Kocourova	LH, HB			LON, NB	D		3?
CS 23	Libochovany u Litoměřic	HB, LH		OL	ON	L	H?	6
CS 24	Lukov u Milešova			OL, OPX	NB	L?		
CS 25	Modrý vrch u Heřmanic	PE			NB	L		
CS 26	Ovčín u Lovosic	HB			NB	D		
CS 27	Pohradická hora u Světce	LH			NB	V?		
CS 28	Provodínské kameny – Lysá skála	LH, HB			NB?	V	H	12
CS 29	Provodínské kameny – Michlův vrch	LH, HB			NB	V	H	0,25 m^3
CS 30	Provodínské kameny – Puchavec	LH, HB			AOB	V		10
CS 31	Provodínské kameny – Štrausův vrch	LH, HB			OB	V, D?		
CS 32	Radischken u Moravan	PE			OB	L?		10
CS 33	Rozsocha u Kamenického Šenova	DU		OL		L		3
CS 34	Rtyně u Teplic			OL	NB?	L		
CS 35	Sedlo u Třebušína?	PE			TE?	V?		
CS 36	Slunečná u České Lípy	HB			NB	L		
CS 37	Smrčník u Kamenického Šenova	DU		OL	NB	L		
CS 38	Starý Šachov u Žandova	HB, LH			OB	L		
CS 39	Střekov u Ústí nad Labem	LH, HB			LB	L		10
CS 40	Stříbrnický vrch u Ústí nad Labem	LH, HB			LB	D		
CS 41	Studený u České Kamenice	PE			AOB	V?		
CS 42	Svinčický vrch u Bíliny			OL, OPX	TE, OB?	V?		
CS 43	Těchlovice u Malého Března	LH, HB		OL	ON	V		5
CS 44	Teplice – Ve Chvojkách	HB, LH?			NB?	L		
CS 45	Třtěno u Třebívlic	HB		OL, OPX	AOB/BR	V		
CS 46	Varta u Velkého Března	OO			AOB	D		
CS 47	Vraník u Měrunic	HB			ON	V		
CS 48	Zlatý vrch u Lísky	LH, HB			NB?	L?		10
	Západní část riftu							
DH 1	Bochov u Karlových Var	PE			NB	V		
DH 2	Číhaná I u Bochova	LH, DU			NB-ON	V		4
DH 3	Číhaná II u Bochova	DU			NB-ON	V		2
DH 4	Holý vrch u Ratiboře	DU, PY			OA	L?		3
DH 5	Hutnický vrch u Děpoltovic	PY		OL	NB	V?		3
DH 6	Nevděk u Žlutic	LH, DU			ON	V		2
DH 7	Odolenovice u Bečova nad Teplou	HB			NB	V		
DH 8	Šibeniční vrch u Toužimi	DU			NT-NB	V		3
	Krušné hory							
KH 1	Cínovec u Teplic	LH			OBA?	V		6
KH 2	Jedlová hora u Telnice	LH, HB		OL, AMF	OB	V		
KH 3	Jestřábí vrch u Českého Jiřetína	LH, HB			NB/BR?	V		10
KH 4	Kleehübel u Kraslic	PE			AOB	V		
KH 5	Špičák u Krásného Lesa	PE			NB?	V		8
KH 6	Ostrov u Tisé	HB, LH			NB, AOB?	V		

KH 7	Větrník u Heřmanova	DU		OL	ON	V		
KH 8	Zámeček u Českého Jiřetína	LH, HB	L		NB/BR?	V	H	15
	Lužická oblast							
WS 1	Bukovec u Jizerky	PE			ON	V		3
WS 2	Nová Ves u Chrastavy	PE			AOB	V		
WS 3	Partyzánský vrch u Šluknova	PE, HB			AOB, NB?	V		
WS 4	Plesý u Rumburku	LH, HB		AMF	NB?	V	H	
WS 5	Špičák u Šluknova	LH, NB			ON?	V	H	10
	Labská tektonovulkanická zóna							
L 1	Barkmanova horka u Jičína	LH	K		NB	D	H	5
L 2	Čeřovka u Jičína	PE			AOB	V		
L 3	Horka u Hřídelce	HB, PY		OPX, AMF	NB/BR	V, D	H	10
L 4	Horní Lochov u Jičína	HB		OL	NB	D		
L 5	Kartouzy u Jičína	HB		ILM	AOB	V		
L 6	Kostelec u Tupadel	DU, PE?			ON	V		
L 7	Košumberk u Skutče			OL	LI	V		
L 8	Kozákovská sopka – Dlouhý	HB, LH			NB	L	H	20
L 9	Kozákovská sopka – Pelechov	LH, HB, DU		OL, OPX	NB	L	H	20
L 10	Kozákovská sopka – Podmoklice	LH, HB, DU		OL	NB	L	H	30
L 11	Kozákovská sopka – Prackov	LH, HB		OL	NB	L	H	20
L 12	Kozákovská sopka – Proseč	LH, HB, DU		OL	NB	L	H	30
L 13	Kozákovská sopka – Slap	LH, HB, DU		OL	NB	L	H	50
L 14	Kozákovská sopka – Smrčí	LH, HB, DU		OL	NB	L	H	50
L 15	Kozákovská sopka – Záhoří	LH, HB, DU		OL	NB	L	H	20
L 16	Kozákovská sopka – Železný Brod	LH, HB, DU		OL, KPX	NB	L	H	20
L 17	Lysá hora u Bělé pod Bezdězem	PE			AOB	V		
L 18	Malá Čertova zeď u Českého Dubu	DU			MON	D		
L 19	Palmberg u Nedamova	PE			LI?	D		
L 20	Prachov u Jičína	HB	L	OL	NB	D		
L 21	Rybníček u Jičína	HB	L, A, K	AMF	NB	D		
L 22	Těšnov u Kosmonos	HB	A	OL	NB	V		
L 23	Trosky u Rovenska pod Troskami	PE			AOB	V?		20
L 24	Veliš u Jičína	PE?		OL	OB	V, D		
L 25	Velký Holý vrch u Jičína	HB, LH			LI, BR	V, D	H	
L 26	Zebín u Jičína	PE			AOB	V, D		
L 27	Zindrův kopeček u Jičína	PY		OL	AOB	V, D		
	Oderská tektonovulkanická zóna							
O 1	Biskupice u Krnova	LH		OPX	ON-NB	L		
O 2	Břidličná u Bruntálu	LH		OPX	AOB-NB	V, L, D		
O 3	Červená hora u Moravského Berouna	LH			AOB-NB	V, L, D		
O 4	Kamenná hůrka u Opavy	LH			ON	L		
O 5	Křišťanovice u Bruntálu	LH			NB-AOB	L		
O 6	Malý Roudný u Bruntálu	LH			NB-(ON)	L		
O 7	Mezina u Bruntálu	LH, DU		OL	NB-(ON)	L		
O 8	Štemplovec u Opavy	LH			ON	V		
O 9	Uhlířský vrch u Bruntálu	LH			ON-NB-AOB	L		
O 10	Velký Roudný u Bruntálu	LH, MB			OBA-NB-ON	L		
O 11	Venušina sopka u Bruntálu	LH, DU			NB-(ON)	L		
O 12	Volárna u Bruntálu	LH			NB	L		
O 13	Zálesí u Javorníka	LH, HB, DU			NB-ON	L	H	10
	Chebsko-domažlický příkop							
	Tepelská vysočina, chebská pánev							
CD 1	Hradištský vrch u Konst. Lázní	DU, HB, PY		OL, KPX, AMF	BA-TE	L		7
CD 2	Hrotek u Řešanova			OL, KPX, AMF	NB	V, D		
CD 3	Podhorní vrch u Mariánských Lázní	HB, DU			ON	V, D		4
CD 4	Vlčí hora u Černošína	PY, HO		OL, KPX, AMF	NB	L, D		15
CD 5	Wies u Slapan	PE			NB	L		3
CD 6	Železná hůrka u Chebu	DU, WE, HB	L	OL, KPX, PHL	MON	V, L		

Xenolity: DU – dunit, LH – lherzolit, HB – harzburgit, PE – peridotit, OO – olivinický ortopyroxenit, CPX – klinopyroxenit, WE – websterit, PY – pyroxenit, HO – hornblendit. *Xenokrysty:* OL – olivín, OPX – ortopyroxen, KPX – klinopyroxen, AMF – amfibol, FL – flogopit, ILM – ilmenit. *Alterace:* K – karbonatizace, A – argilitizace, L – limonitizace. *Hostitel:* ON – olivinický nefelinit, MON – melilitický olivinický nefelinit, LON – leucitický olivinický nefelinit, NOL – nefelinický olivinický leucitit, NB – nefelinický bazanit, NT – nefelinický tefrit, LB – leucitický bazanit, LT – leucitický tefrit, AOB – alkalický olivinický bazalt, BR – brekcie. *Forma výskytu:* D – žíla, L – lávový výlev, V – přívodní kanál, VD – komínová výplň proniknutá žilami. *Četnost:* H – velká. *Velikost maximální:* v cm.

Xenoliths: DU – dunite, LH – lherzolite, HB – harzburgite, PE – peridotite, OO – olivine orthopyroxenite, CPX – clinopyroxenite, WE – websterite, PY – pyroxenite, HO – hornblendite. *Xenocrysts:* OL – olivine, OPX – orthopyroxene, KPX – clinopyroxene, AMF – amphibole, FL – phlogopite, ILM – ilmenite. *Alterations:* K – carbonatization, A – argillization, L – limonitization. *Host rock:* ON – olivine nephelinite, MON – melilite olivine nephelinite, LON – leucite olivine nephelinite, NOL – nepheline olivine leucitite, NB – nepheline basanite, NT – nepheline tephrite, LB – leucite basanite, LT – leucite tephrite, AOB – alkali olivine basalt, BR – breccia. *Form of occurrence:* D – dyke, L – lava flow, V – vent, VD – dyke associated with vent. *Frequency:* H – high. *Max. size:* in cm.



Obr. 2. Výskyty (ultra)mafických xenolitů z území labské zóny (prefix L) zasahující jihovýchodním směrem až na Košumberk u Luže a výskyty v západosudetských krystalinických jednotkách. *Zlomy:* 1 – krušnohorský zlom, 2 – středohorský zlom.

Fig. 2. Occurrences of (ultra)mafic xenoliths in the Elbe Zone region (prefix L) reaching to the SE as far as to Košumberk u Luže (arrow), and in the West Sudetic crystalline units (prefix WS). *Faults:* 1 – Krušné hory (Erzgebirge) fault, 2 – České středohoří fault.

a Fediukové (1989). Veškeré údaje byly vyhodnoceny se snahou o vyloučení duplicit u četných lokalit a ujasnění plášťového původu xenolitů a xenokrystů. Celkem bylo posouzeno cca 150 lokalit, přičemž do tabulky (tab. 1) bylo zařazeno pouze 115 lokalit.

Formy výskytu

Posouzení forem výskytu hostitelské horniny bylo často obtížné, vzhledem k nedostatku relevantních originálních dat. Převládající část (ultra)mafických xenolitů se vyskytuje v lávových proudech (L), vzácněji v zachovalých přívodních kanálech – sopouších (V – vent; „Schlot" ve smyslu Hibsche, 1934) různých (sub)vulkanických projevů s masivní, porézní, méně i brekciovitou výplní a v pravých žilách (D), viz tab. 1. Výskyty v silech, žilách (viz Jičínsko) pronikajících brekciovitou výplň přívodních kanálů (viz Hunter a Upton, 1987) a pyroklastických uloženinách nebyly doposud publikovány.

Hostitelské horniny

S ohledem na nedostatek chemických analýz většiny hostitelských hornin xenolitů nemohlo být jejich zařazení provedeno jednotně na základě chemické klasifikace hornin (Le Maitre, ed., 2002). V případě absence chemické analýzy bylo zařazení odvozeno z originálního názvu horniny, vycházejícího primárně z odhadů modálního složení. Naprostá převaha hornin složením odpovídá nefelinickému, eventuálně leucitickému bazanitu až (melilitickému) olivinickému nefelinitu. Minoritně je zastoupen i olivinický leucitit, leucitický-(nefelinický) tefrit (?) a (sklovitý) alkalický olivinický bazalt (tab. 1). Brekciovitý vývoj hostitelských hornin xenolitů není příliš hojný.

V porovnání s chemismem svrchněpaleozoických hostitelských hornin v oblasti Britských ostrovů (Hunter a Upton, 1987), kde převládají alkalické bazalty až bazanity (odpovídající v klasifikaci (Le Maitre, ed., 2002) alkalickým bazaltům!) jsou kenozoické vulkanity Českého masívu výrazněji alkaličtější (SiO_2 více nenasycené s vyššími obsahy alkálií). Výskyty xenolitů v žilách monchiquitů, běžné na Britských ostrovech, nejsou u nás známy (pouze problematické amfibolické pyroxenity až gabra z camptonitů Divoké rokle u Ústí n. L. – Tröger, 1934). Geologickým vystupováním i geochemickým charakterem jsou hostitelské horniny xenolitů v Českém masívu blízké zejména kenozoickým vulkanitům středoevropské vulkanické provincie v Německu (Wedepohl, 1987 a Wedepohl et al., 1994).

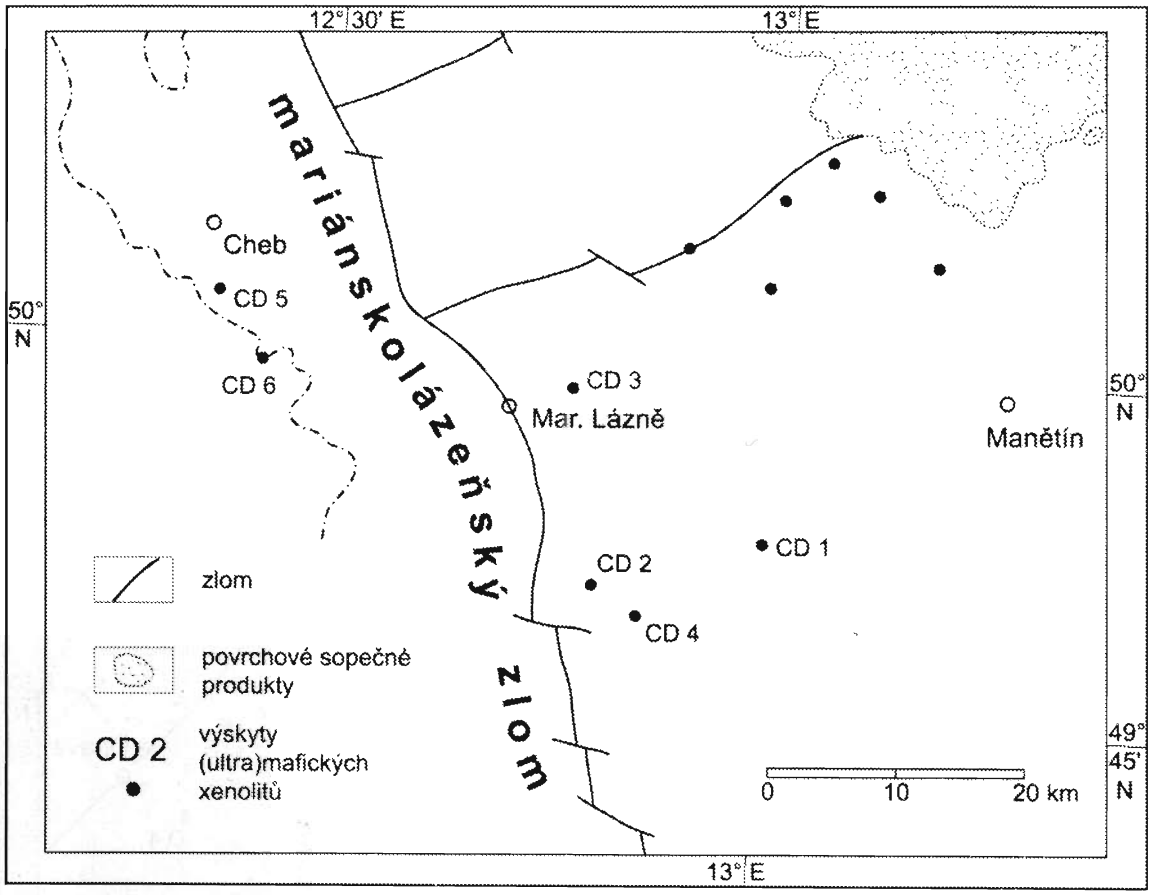
Tab. 2
Reprezentativní analýzy minerálů z (ultra)mafických xenolitů
Representative analyses of minerals from (ultra)mafic xenoliths

	U-Sm ol	U-Sm opx	U-Sm cpx	U-Sm sp	U-Sl ol	U-Sl opx	U-Sl cpx	U-Sl sp	Sm4 ol	Sm4 opx	Sm4 cpx	Sm4 sp-s	Sm4 sp-o	Sm1 ol-s	Sm1 ol-o	Sm1 opx	Sm1 sp
SiO_2	41,14	54,00	52,07	1,23	40,48	53,90	50,66	1,28	39,48	53,72	53,13	1,32	1,47	40,51	37,48	56,61	1,15
TiO_2	0,01	0,01	0,08	0,32	0,00	0,01	0,02	0,08	st	0,03	0,11	n	n	0,03	0,11	0,11	n
Al_2O_3	0,67	3,81	5,23	37,10	0,18	4,62	5,12	68,00	0,31	4,66	5,66	41,97	16,96	0,26	0,37	2,52	41,84
FeO	8,71	7,70	3,16	16,71	10,21	6,26	3,95	4,34	10,38	5,48	2,83	12,63	36,83	8,21	17,87	5,92	10,83
MnO	0,07	0,06	0,04	0,09	0,14	0,14	0,09	0,04	0,17	0,09	0,08	n	n	0,11	0,41	0,17	n
MgO	48,21	32,74	17,26	19,02	48,09	32,85	18,93	6,61	48,29	32,45	17,02	21,41	13,68	48,58	40,74	33,37	22,60
CaO	0,09	1,13	19,22	0,21	0,10	1,45	18,65	0,68	0,14	1,10	19,26	0,31	0,22	0,41	0,93	0,80	0,16
Na_2O		0,17	1,28			0,05	0,69				1,05	n	n			0,03	n
K_2O		0,07	0,07			0,01	0,18										
Cr_2O_3	0,02	0,48	1,17	24,32	0,02	0,40	1,43	17,89	0,02	0,67	1,07	21,84	29,56	0,02	0,02	0,39	22,26
NiO	0,37	0,11	0,08	0,31	0,41	0,10	0,05	0,20	n	n				0,23	0,23		
Suma	99,29	100,29	99,67	99,31	99,63	99,79	99,77	99,12	98,79	98,20	100,21	99,48	98,72	98,36	98,16	99,92	98,84
mg#	90,8	88,3	90,7	67,0	89,4	90,3	89,5	73,1	89,2	91,3	91,5	75,1	39,8	91,3	80,3	90,9	78,8
cr#	2,0	7,8	13,0	30,5	6,9	5,5	15,8	15,0	4,1	8,8	11,3	25,9	53,9	4,9	3,5	9,4	26,3

	Pe1 ol	Pe1 opx	Pe1 cpx	Pe1 sp	Pe4 ol	Pe4 opx	Pe4 sp-s	Pe4 sp-o	Os-23a ol	Os-23a opx	Os-99 ol	Os-99 sp	Do1 cpx-s	Do1 cpx-o
SiO_2	40,41	54,29	53,18	0,88	40,64	56,08	0,64	0,56	40,69	55,11	39,73		50,64	50,61
TiO_2		0,03	0,07	0,04	0,03	0,05	0,11	0,10		0,04		13,97	0,24	0,35
Al_2O_3	0,18	3,90	4,84	45,59	0,19	2,40	32,78	35,30		4,10		5,73	5,95	6,19
FeO	9,17	5,69	2,75	13,26	8,65	5,88	34,09	31,72	9,27	6,09	14,78	66,32	3,57	3,25
MnO	0,10	0,09	0,08	1,13	0,16	0,11	16,59	15,53	0,12	0,12	0,18	1,60	0,07	0,07
MgO	49,84	33,74	16,48	18,86	50,06	34,13	0,20	0,16	49,83	33,70	45,19	6,73	15,19	14,73
CaO	0,07	0,80	20,88	0,07	0,09	0,43	13,86	14,62	0,08	0,71	0,04		21,76	21,88
Na_2O		0,07	0,87				0,15	0,02		0,08			1,08	0,63
K_2O													0,01	0,03
Cr_2O_3		0,53	0,89	20,68	st	0,39	34,09	31,72		0,42		0,16	0,95	1,07
NiO					n	n	0,02	st	0,39		0,30			
suma	99,77	99,14	100,04	100,51	99,82	99,47	98,44	98,01	100,38	100,37	100,22	94,51	99,46	
mg#	90,6	91,4	91,4	71,7	91,2	91,2	1,0	0,9	90,5	90,8	84,5	15,3	88,4	89,0
cr#		8,4	11,0	23,3		9,8	41,1	37,6		6,4		1,8	9,7	10,4

U-Sm – protogranulární středně zrnitý lherzolit v bazanitu, Kozákov, lom Smrčí (mokré analýzy); U-Sl – protogranulární středně až hrubě zrnitý lherzolit v bazanitu, Kozákov, lom Slap (mokré analýzy); Sm4 – kataklastický lherzolit v bazanitu, Kozákov, lom Smrčí, Schovánek (1977); Sm1 – jemnozrnný až středně zrnitý lherzolit v bazanitu, Kozákov, lom Smrčí, Schovánek (1977); zonální olivín: střed – materiál z rozpadlého xenolitu, okraj dorostlý z okolní taveniny; Pe1 – hrubě až středně zrnitý harzburgit se spinelem v bazanitu, Kozákov, lom Pelechov, Schovánek (1977); Pe4 – drobně až středně zrnitý harzburgit se spinelem v bazanitu, Kozákov, lom Pelechov, Schovánek (1977); Os-23a – jemnozrnný dunit až harzburgit v melilitickém olivinickém nefelinitu, Malá Čertova zeď, lom u Českého Dubu, osečenský komplex, Ulrych et al. (2000); Os-99 – jemnozrnný až středně zrnitý (ferro)-dunit v olivinickém melilitolitu osečenské intruze – vrt, osečenský komplex, Ulrych et al. (2000); Do1 – středně zrnitý klinopyroxenit v bazanitu, lom Dobkovičky u Velemína, České středohoří (Mihaljevič, 1993), mikrosondové analýzy – pokud není jinak uvedeno; ol – olivín; opx – ortopyroxen; cpx – klinopyroxen; sp – spinel; ga – granát; s – střed zrna; o – okraj zrna; st – stopy; n – nedetekováno; mg# = 100Mg/Mg+Fe; cr = 100Cr/Cr+Al

U-Sm – protogranular medium-grained lherzolite in basanite, Kozákov hill, Smrčí quarry (wet analyses), Konečný et al. (in print); U-Sl – protogranular medium- to coarse-grained lherzolite in basanite, Kozákov hill, Slap quarry (wet analyses), Konečný et al. (in print); Sm4 – cataclastic lherzolite in basanite, Kozákov hill, Smrčí quarry, Schovánek (1977); Sm1 – fine- to medium-grained lherzolite in basanite, Kozákov hill, Smrčí quarry, Schovánek (1977); zoned olivine: centre – material from a destructed xenolith, rim grown from the surrounding melt; Pe1 – coarse- to medium-grained harzburgite with spinel in basanite, Kozákov hill, Pelechov quarry, Schovánek (1977); Pe4 – fine- to medium-grained harzburgite with spinel in basanite, Kozákov hill, Pelechov quarry, Schovánek (1977); Os-23a – fine-grained dunite to harzburgite in melilite olivine nephelinite, Malá Čertova zeď, a quarry near Český Dub, Osečná Complex, Ulrych et al. (2000); Os-99 – fine- to medium-grained (ferro)-dunite in olivine melilitolite of the Osečná intrusion – a borehole, Osečná Complex, Ulrych et al. (2000); Do1 – medium-grained clinopyroxenite in basanite, Dobkovičky quarry near Velemín, České středohoří Mts. (Mihaljevič, 1993); microprobe analyses – if not stated otherwise; ol – olivine; opx – orthopyroxene; cpx – clinopyroxene; sp – spinel; ga – garnet; s – grain centre; o – grain rim; st – traces; n – not detected; mg = 100Mg/Mg+Fe; cr = 100Cr/Cr+Al



Obr. 3. Výskyty (ultra)mafických xenolitů z území chebsko-domažlického příkopu (prefix CD).
Fig. 3. Occurrences of (ultra)mafic xenoliths in the Cheb–Domažlice Graben (prefix CD).

Petrografická charakteristika (ultra)mafických xenolitů/xenokrystů, jejich alterace a četnost

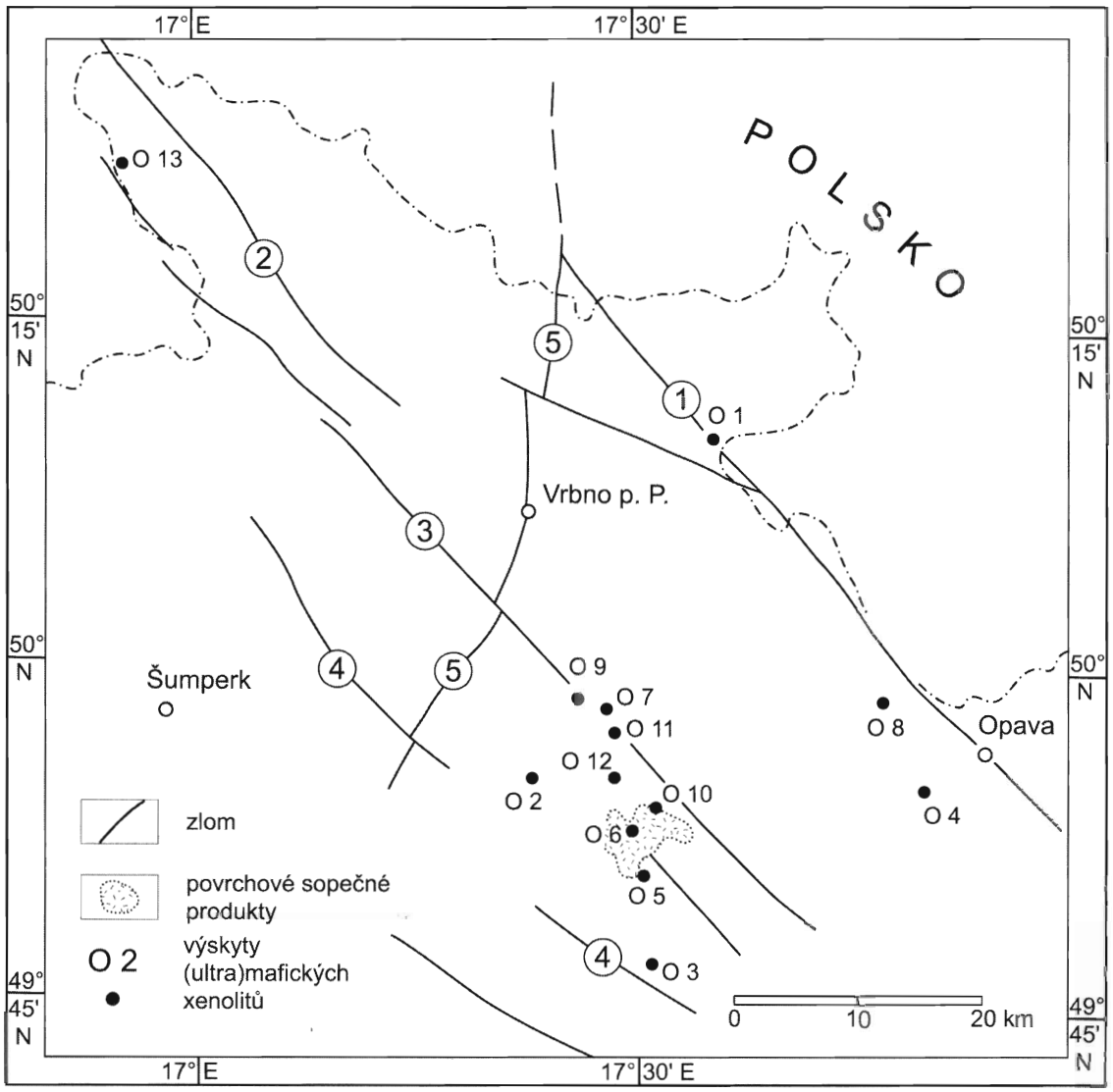
Petrografické zařazení (ultra)mafických hornin xenolitů bylo provedeno na základě modálního složení těchto hornin (Le Maitre, ed., 2002). S ohledem na neúplné údaje bylo u některých lokalit nutno použít pouze základního členění na peridotity a pyroxenity. Z litologického hlediska obecně převládají olivinické xenolity (harzburgity > spinelové lherzolity a peridotity) nad pyroxenickými (klinopyroxenity >> wehrlity). Ve výskytech xenokrystů/megakrystů převládá též olivín nad klinopyroxenem. V tab. 1 jsou uvedeny pouze přeměny xenolitů podstatného rozsahu (argilitizace, limonitizace, serpentinizace apod.).

Četnost xenolitů je uváděna pouze v případě významného zastoupení, včetně maximální zjištěné velikosti. Velikost xenolitů se převážně pohybuje v rozpětí 1–5 cm, velikosti 10–15 cm jsou výjimečné; maximální velikosti (50 cm) jsou uváděny z kozákovské sopky.

Chemické složení (ultra)mafických xenolitů a jejich minerálů

Přesto, že výskyty olivinických i pyroxenických plášťových xenolitů v kenozoických vulkanitech Českého masívu jsou hojné (viz tab. 1), moderní geochemické a mineralogické údaje chybí. Výjimku tvoří detailní data o xenolitech kozákovské sopky (l. c.) a osečenského komplexu (l. c.). Ze zlomkovitých údajů o plášťových xenolitech nebylo možné provést základní hodnocení laterálních (hloubkových) variací chemismu pláště pod vulkanickými oblastmi Českého masívu.

V tab. 2 jsou uvedeny analýzy minerálů xenolitů kozákovské sopky v porovnání s fázemi xenolitů z osečenského komplexu (Os) a Českého středohoří (Do). Následující souborné hodnocení chemismu minerálních fází se týká lherzolitů a harzburgitů z kozákovské sopky. Zastoupení forsteritové komponenty v ***olivínech*** xenolitů je vysoké (Fo_{89-91}). Olivínové fenokrysty, často s jádry plášťového původu (Fo_{90}), však vykazují nižší hořečnatost (Fo_{80}), odpovídající složení matečného bazanitu (Sm1). Obsahy NiO v olivínech jsou pouze nevýrazně variabilní (0,2–0,7 hm. %). Klinopyroxeny (100 Ca/(Ca+Mg+Fe) = 39–45) mají chromdiopsidový chemismus charakteristický vysokými obsahy Cr_2O_3 (0,9–1,4 hm. %), Al_2O_3 (4,8–5,7 hm. %), Na_2O (0,7–1,3 hm. %) a nízkým zastoupením TiO_2 (0,02–0,11 hm. %). ***Ortopyroxeny*** s převládajícím ***enstatitovým*** chemismem (En_{88-91}) mají zastoupení Cr_2O_3 poloviční (0,4–0,7 hm. %) ve srovnání s klinopyroxeny. ***(Cr, Al)-spinely*** (100 Cr/(Cr+Al) = 15–54) vykazují výrazné negativní korelace zastoupení Cr_2O_3 (17–34 hm. %) a Al_2O_3



Obr. 4. Výskyty (ultra)mafických xenolitů z území oderské zóny na severní Moravě (prefix O). *Zlomy*: 1 – opavický zlom, 2 – okrajový sudetský zlom, 3 – bělský zlom, 4 – klepáčovský zlom, 5 – šternbersko-hornobenešovské pásmo. Názvy zlomů podle Budaye et al. (1995).

Fig. 4. Occurrences of (ultra)mafic xenoliths in the Odrá Zone region in northern Moravia (prefix O). *Faults*: 1 – Opavice fault, 2 – Marginal Sudetic fault, 3 – Bělá fault, 4 – Klepáčov fault, 5 – Šternberk–Horní Benešov Belt. Names of faults after Buday et al. (1995).

(17–68 hm. %) spolu s vysokými hodnotami Cr_2O_3 u primární generace spinelů.

Distribuce výskytů (ultra)mafických xenolitů ve vulkanitech ve vztahu k strukturním fenoménům

Ze srovnání distribuce výskytů xenolitů (ultra)mafických hornin v Českém masívu a průběhu pokřídových zlomových struktur lze vysledovat určité závislosti. Nejčastějším strukturním směrem, podle něhož docházelo během mladého vývoje k opakovaným pronikům vulkanitů vynášejících tyto xenolity je směr V–Z až VJV–ZSZ. Jedná se o struktury vytvořené (a zčásti reaktivované) v subhercynské a laramijské fázi alpinského tektonického vývoje v době nejmladší křídy, paleocénu a nejstaršího eocénu (Ziegler et al., 1995). V té době došlo k významným násunům na zlomech směru SZ–JV, jako např. na franckém zlomu v jz. omezení Českého masívu (>2 km; Schröder, 1987) nebo na lužickém zlomu a sblížených zlomech labské zóny (>1 km; Coubal, 1990), a ke ztluštění zemské kůry.

K nejstarší neoidní generaci hornin vzácně obsahujících xenolity (ultra)mafických hornin patří žilné těleso melilitického olivinického nefelinitu Malé Čertovy zdi u Českého Dubu (53,5 Ma; Shrbený a Vokurka, 1985). Pronik tohoto tělesa, stejně jako dalších žil polzenitové formace v předpolí lužického zlomu, lze spojovat s kompresí SV–JZ pozdní laramijské fáze (Adamovič a Coubal, 1999).

Xenolity však většinou nacházíme v tělesech bazaltoidů řazených podél struktur V–Z až VJV–ZSZ. Mezi tělesy

Tab. 3
Radiometrická stáří těles s výskyty xenolitů (ultra)mafických hornin v Českém masívu
Radiometric ages of bodies carrying xenoliths of (ultra)mafic rocks in the Bohemian Massif

Výskyt	Označení	K-Ar stáří (Ma)	Autor
Příkop ohárecké ho riftu a přilehlé krušnohorské krystalinikum			
Dolánky u Teplic	CS 7	22.9	Wilson et al. (1994)
Horní Police u Žandova	CS 10	25.4	Ulrych et al. (2002)
Hradiště u Litoměřic	CS 11	31.5	Ulrych et al. (2002)
Kamenický kopec u Zákup	CS 14	29.4	Wilson et al. (1994)
Libochovany u Litoměřic	CS 23	24.0	Wilson et al. (1994)
Pohradická hora u Světce	CS 27	13.0	Ulrych et al. (2002)
Provodínské kameny – Lysá skála	CS 28	30.7	Wilson et al. (1994)
Provodínské kameny – Puchavec	CS 30	25.4	Wilson et al. (1994)
Střekov u Ústí nad Labem	CS 39	23.3	Wilson et al. (1994)
Těchlovice u Malého Března	CS 43	29,3	Wilson et al. (1994)
Vraník u Měrunic	CS 47	19,2	Wilson et al. (1994)
Zlatý vrch u Lísky	CS 48	27.9	Wilson et al. (1994)
Špičák u Krásného Lesa	KH 5	17,8	Kaiser a Pilot (1986)
labská zóna			
Čeřovka u Jičína	L 2	20,6	Wilson et al. (1994)
kozákovská sopka	L 8 až L 15	4 až 6.6	Šibrava a Havlíček (1980)
Malá Čertova zeď u Českého Dubu	L 18	53.5	Shrbený a Vokurka (1985)
oderská zóna			
Kamenná hůrka u Opavy	O 4	20.0	Shrbený a Vokurka (1985)
Uhlířský vrch u Bruntálu	O 9	1.9 až 2,4	Kopecký (1987)
Velký Roudný u Bruntálu	O 10	1.3 až 3.4	Kopecký (1987)
Venušina sopka u Bruntálu	O 11	1,9	Kopecký (1987)
chebsko-domažlický příkop			
odhorní vrch u Mariánských Lázní	CD 3	15.3	Kaiser a Pilot (1986)
Železná hůrka u Chebu	CD 6	0.2 až 0,4	Wagner et al. (1998)

oligocénního až spodnomiocénního stáří jde např. o tělesa v okolí Jičína, uspořádaná paralelně se zlomem Žehrovky a Libuňským zlomem, o tělesa v intruzívním linii Provodínských kamenů jv. od České Lípy a o tělesa sledující ploučnický zlom z. od České Lípy.

I v samotném centru Českého středohoří se výskyty (ultra)mafických xenolitů řadí na linie ZSZ–VJV spíše než na okrajové zlomy příkopu směru SV–JZ, např. na strukturu všebořického a malečovského zlomu probíhající přes Ústí nad Labem (obr. 1; názvy struktur in Cajz et al., v tisku). Jihovýchodní okrajový zlom ohárecké ho příkopu (t. j. středohorský zlom) sledují v místech, kde se tento stáčí do směru V–Z, např. v úseku kolem Litochovic.

Na zlomech oderské zóny rovnoběžných s okrajovým sudetským zlomem (SZ–JV) leží výskyty xenolitů ve spodnomiocénních bazaltoidech na severní Moravě. Strukturní vazby výskytů na jz. okraji Doupovských hor lze obtížně hodnotit z důvodu nízkého stupně poznání zlomového porušení oblasti.

Xenolity (ultra)mafických hornin jsou běžné i v pliocénních až pleistocénních tělesech bazaltoidů na zlomech směru SZ–JV: lužickém zlomu v sv. Čechách (kozákovská sopka) a na zlomech oderské zóny na severní Moravě (Velký Roudný, Venušina sopka), zvláště pak na běleském zlomu. Uspořádání SZ–JV mají i západočeské výskyty mladých vulkanitů u Wies u Slapan a sopky Železná hůrka u Chebu. Radiometrická stáří těles obsahujících xenolity (ultra)mafických hornin jsou uvedena v tab. 2.

Zlomy směru V–Z až VJV–ZSZ v severní části Českého masívu mohou být modifikovanými plochami osní kliváže antiklinál, které se vytvořily v předpolí hlavních násunů na labské zóně (Coubal a Klein, 1992). Zasahují z východních Čech na Českolipsko, kde se podílejí na zlomovém omezení příkopu ohárecké ho riftu, a dále k západu na Bílinsko. Reaktivovány byly pod vlivem tahových napěťových polí s různými orientacemi hlavních složek, přičemž k jejich roztažení spojeným s proniky magmatu docházelo tehdy, byla-li minimální složka hlavního napětí σ_3 blízká směru S–J. Podle dosavadních poznatků (Adamovič a Coubal, 1999; Coubal a Adamovič, 2000) to bylo ve středním oligocénu (34–30 Ma), ve svrchním oligocénu (28–24 Ma) a v pliocénu a spodním pleistocénu (6–0,5 Ma). To jsou také intervaly, do nichž převážně spadají radiometrická data pro hostitelské horniny xenolitů (tab. 2).

Z uvedeného lze soudit, že k výstupu vulkanitů vynášejících xenolity (ultra)mafických hornin pláště docházelo především podél zlomů V–Z až VJV–ZSZ, vždy v době jejich normálového roztažení, a to zřejmě nezávisle na strukturách typických pro omezení příkopu ohárecké ho riftu. V pliocénu a pleistocénu šlo spíše o struktury SZ–JV. Výskyty xenolitů (ultra)mafických hornin v české části Českého masívu, včetně jejich vztahu k mladým zlomovým strukturám, jsou vyznačeny v mapách na obr. 1–4. Označení výskytů na obrázcích odpovídá číslům jednotlivých lokalit v tab. 1.

Závěr

Výskyty plášťových (i spodnokorových) (ultra)mafických xenolitů v Českém masívu jsou charakteristicky spjaty s bazaltickým svrchně křídovým a zejména kenozoickým alkalickým extenzním vnitrodeskovým vulkanismem. Z testování souboru 115 lokalit (ultra)mafických xenolitů vyplynuly tyto geologické a geochemické závěry:

– xenolity se vyskytují převážně v lávových proudech, méně v zachovalých přívodních kanálech–sopouších různých (sub)vulkanických projevů; výskyty v silech a pyroklastických uloženinách nebyly doposud publikovány,

– převaha hostitelských hornin odpovídá nefelinickému (leucitickému) bazanitu až (melilitickému) olivinickému nefelinitu, minoritně je zastoupen i olivinický leucitit, leucitický (nefelinický) tefrit (?) a (sklovitý) alkalický olivinický bazalt; brekciovitý vývoj hostitelských hornin není hojný,

– převládají olivinické xenolity (harzburgity > spinelové lherzolity a peridotity) nad pyroxenickými (klinopyroxenity >> wehrlity); z xenokrystů/megakrystů převládá olivín nad klinopyroxenem,

– olivíny xenolitů jsou charakteristické vysokou hořečnatostí (Fo_{89-91}), nízkou variabilitou obsahů NiO (0,2–0,7 hm. %); klinopyroxeny vykazují chromdiopsidový chemismus (0,9–1,4 hm. % Cr_2O_3); ortopyroxeny mají převážně enstatitový charakter (En_{88-91}); (Cr, Al)-spinely (100 Cr/Cr+Al = 15–54) vykazují negativní korelace zastoupení Cr_2O_3 a Al_2O_3 s vysokými hodnotami zastoupení chromu u primární generace spinelů,

– výskyty xenolitů (ultra)mafických plášťových hornin jsou kontrolovány strukturami, které se vytvořily při kompresi SV–JZ až S–J v subhercynské a laramijské fázi alpinského tektonického vývoje v době nejmladší křídy, paleocénu a nejstaršího eocénu; k výstupu magmatu s xenolity docházelo v menší míře již v této době podél struktur rovnoběžných se směrem největšího stlačení (Malá Čertova zeď, 53,5 Ma), většinou však až později – podél zlomů V–Z až VJV–ZSZ (labská zóna) v době jejich normálového roztažení, a to zřejmě nezávisle na aktivaci zlomů SV–JZ typických pro omezení příkopu ohárecké riftu; z vulkanitů oblasti vlastních Doupovských hor nejsou tyto xenolity známy,

– nejmladší tělesa bazaltoidů (pliocén až pleistocén) s (ultra)mafickými plášťovými xenolity mají vazbu spíše na struktury SZ–JV (lužický zlom, oderská zóna, chebská pánev).

Literatura

Adamovič, J. & Coubal, M., 1999: Intrusive geometries and Cenozoic stress history of the northern part of the Bohemian Massif. *Geolines, 9, 5–14.*

Buday, T., Ďurica, D., Opletal, M. & Šebesta, J., 1995: Význam bělského a klepáčovského zlomového systému a jeho pokračování do Karpat. *Uhlí a Rudy, Geol. Průzk., 2, 275–282.*

Cajz, V., Adamovič, J., Rapprich, V. & Valigurský, L. (in print): Newly identified faults inside the volcanic complex of the České středohoří Mts., Ohře/Eger Graben, North Bohemia. *Acta Montana.*

Coubal, M., 1990: Compression along faults: Example from the Bohemian Cretaceous Basin. *Mineralia Slov., 22, 2, 139–144.*

Coubal, M. & Adamovič, J., 2000: Youngest tectonic activity on faults in the SW part of the Most Basin. *Geolines, 10, 15–17*

Coubal, M. & Klein, V., 1992: Development of the Saxonian tectonics in the Česká Lípa region. *Věst. Čes. geol. Úst., 61, 25–45.*

Fediuk, F., 1968: Additional notes on the basaltic volcanics and their ultrabasic nodules at Smrčí in the Železný Brod area. *PFUK Praha, 12.*

Fediuk, F., 1971 Ultramafity krkonošsko-jizerské oblasti. *Acta Univ. Carol., Geol., 319–343.*

Fediuk, F., 1999: Ultramafické xenolity v bazaltoidech jižní poloviny listu 1 50 000 11-24 Žlutice. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz., 7, 153–154.*

Fediuk, F & Fediuková, E., 1989: Ultramafic nodules in basalts from northern Moravia, Czechoslovakia. *Sbor. geol. Věd, Ř. Geol., 44, 4–49.*

Fiala, J & Shrbený, O., 1968: Uzavřeniny peridotitů („olivínových shluků") ve vyvřelinách střední části Českého středohoří. *Zpr. geol. Výzk. v Roce 1968, 178–179.*

Frýda, J. & Vokurka, K., 1995: Evidence for carbonatite metasomatism in the upper mantle beneath the Bohemian Massif *J. Czech Geol. Soc., 43, A-9-10.*

Hibsch, J E., 1934: Die Minerale des Böhmischen Mittelgebirges. *Verlag G. Fischer, Jena, 196.*

Hunter, R. H. & Upton, G J., 1987: The British Isles: A Paleozoic mantle sample. *In: P H Nixon (ed.). Mantle Xenoliths. J. Willey & Sons, Chichester, 107–118.*

Christensen, N I., Medaris, G., Wang, H. F & Jelínek, E., 2000: Depth variation of seismic anisotropy and petrology in Central European lithosphere: A tectonothermal synthesis from spinel lherzolite xenoliths. *Europ. Geophys. Res., No. B1, 106, 645–664.*

Jakeš, P & Vokurka, K., 1987: Central Europe. *In: P H. Nixon (ed.): Mantle Xenoliths. J. Willey & Sons, Chichester, 149–154.*

Jelínek, E., Medaris, L. G. Jr., Mihaljevič, M. & Strnad, L., 2002: Subcontinental mantle geochemistry: Evidence from spinel lherzolite xenoliths (Kozákov, northern Bohemia). HIBSCH 2002 Symposium, Czech Republic. *Excursion Guide, Abstracts, Czech Geol. Surv., Prague, 79.*

Kaiser, G. & Pilot, J., 1986: Weiter K-Ar Datierung an jungen Vulkaniten. *Z. geol. Wiss., 14, 121–124.*

Kämpf, H., Seifert, W & Dulski, P., 1998: Mantle and crustal xenoliths from the Quaternary volcano Železná hůrka, Western Eger Rift. *In: Magma and Rift Basin Evolution – Excursion Guide, Abstracts, Czech Republic, Liblice, 1998. Czech Geol. Surv., Prague, 74.*

Knittel, U., 2003: Sr isotopic composition of mantle peridotite xenoliths from the Erzgebirge: Evidence for ancient mantle metasomatism? *Geolines, 15, 44–46.*

Konečný, P., Ulrych, J., Schovánek, P., Řanda, Z. & Huraiová, M. (v tisku): Ultramafic xenoliths from the Pliocene Kozakov volcano, NE Bohemia: Geochemical constraints. *Geol. Carpath.*

Kopecký, L., 1975: Relationship of olivine nodules in young volcanics to the rift tectonics of the Bohemian Massif *Trav. Lab. Sci. Terre, B, 11, 92–93.*

Kopecký, L., 1987: Mladý vulkanismus Českého masívu (strukturně geologická a vulkanologická studie) I. *Geol. hydrometalurgie Uranu 11, 3, 30–67*

Kratochvíl, J., 1966: Topografická mineralogie Čech VIII. Rejstřík. *Academia, Praha, 727.*

Le Maitre, R. W., ed., 2002: Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms. *IUGS, Cambridge University Press, Cambridge, 236.*

Medaris, L. G. Jr., Fournelle, J. H., Wang, H. F. & Jelínek, E., 1997: Thermobarometry and reconstructed chemical compositions of spinel–pyroxene symplectites: Evidence for pre-existing garnet in lherzolite xenoliths from Czech Neogene lavas. *Russian Geol. Geoph., 38, 277–286.*

Medaris, L. G. Jr., Wang, H. F., Fournelle, J. H., Zimmer, J. H. & Jelínek, E., 1999: A cautionary tale of spinel peridotite thermobaro-

metry: An example from xenoliths of Kozákov volcano, Czech Republic. *Geolines, 9, 92–95.*

Mihaljevič, M., 1993: Geochemie bezolivínových ultramafických uzavřenin z Českého středohoří. [Kandidátska disertační práce.] *KU, Praha, 112*

Nixon, P. H., ed., 1987: Mantle xenoliths. *J. Wiley, New York, 844.*

Shrbený, O. & Vokurka, K., 1985: Současný stav geochronologického a izotopického výzkumu neovulkanitů Českého masívu a jejich uzavřenin. *Manuskript – archív Česká geologická služba Praha, 31*

Shrbený, O. & Ulrych, J., 1988: Crystalline basement of the České středohoří Mountains as inferred from the inclusions in Tertiary volcanic rocks. *In: V. Zoubek (ed.): Precambrian Younger Fold Belts. J. Wiley, Chichester, 149–152.*

Schmeer, D., 1941: Gesetzmaßige Beziehungen im Mineralbestand endogener Eischlüsse und der Hüllgesteine im Böhmischen Mittelgebirge. *Mineral. Petrogr. Mitt., 52, 1–76.*

Schovánek, P., 1977: Petrologie vybraných ultramafických hornin Českého masívu a chemismus jejich minerálů. [Kandidátska disertační práce.] *KU, Praha, 313.*

Schröder, B., 1987: Inversion tectonics along the western margin of the Bohemian Massif. *Tectonophysics, 137, 93–100.*

Šibrava, V. & Havlíček, P., 1980: Radiometric age of Plio-Pleistocene volcanic rocks of the Bohemian Massif. *Věst. Ústř. Úst. geol., 55, 129–150.*

Tröger, W. E., 1934: Über Pyroxenite aus dem Böhmischen Mittelgebirge. *Mineral. petrogr. Mitt., 45, 209–224.*

Ulrych, J., 1986: Oxykaersutity z Vlčí hory u Černošína v západních Čechách ve srovnání s kaersutitickými amfiboly Českého masívu. *Sbor. Západočes. Muz. (Plzeň), Přír., 46.*

Ulrych, J., Balogh, K., Cajz, V., Novák, J. K. & Frána, J., 2002: Cenozoic alkaline volcanic series in western Ohře (Eger) Rift: Age relations and geochemical constraints. *Acta Montana IRSM AS CR, Ser. A, 21, 55–76.*

Ulrych, J. & Pivec, E., 1997: Age-related contrasting alkaline volcanic series in North Bohemia. *Chem. d. Erde, 57, 311–336.*

Ulrych, J., Pivec, E., Lang, M., Balogh, K. & Kropáček, V., 1999: Cenozoic intraplate volcanic series in of the Bohemian Massif: A review. *Geolines, 9, 123–129.*

Ulrych, J., Pivec, E., Povondra, P. & Rutšek, J., 2000: Upper-mantle xenoliths in melilitic rocks of the Osečná Complex, North Bohemia. *J. Czech Geol. Soc., 45, 1–15.*

Vokurka, K. & Kober, B., 1993: Heterogeneity of the Earth's mantle below the Bohemian Massif. *In: Z. Kukal (ed.). Proceedings of the 1st International Conference on the Bohemian Massif, Prague, Czechoslovakia, Sept. 26 – Oct. 3, 1988. Czech Geological Survey, Prague.*

Vokurka, K. & Povondra, P., 1983: Geothermometry and geobarometry of lherzolite nodules from Kozákov, NE Bohemia, Czechoslovakia. *Acta Univ. Carol., Geol., 261–272.*

Wagner, G. A., Gögen, K., Jonckheere, R., Kämpf, H., Wagner, I. & Woda, C., 1998: The age of Quaternary volcanoes Železná Hůrka and Komorní Hůrka (western Eger Rift), Czech Republic: Alpha-recoil track, TL, ESR and fission track chronometry. *In: Magma and rift basin evolution – Excursion guide, Abstracts, Czech Republic, Liblice, 1998. Czech Geol. Surv., Prague, 95–96.*

Wedepohl, K. H., 1987: Kontinentaler Intraplatten-Vulkanismus am Beispiel der tertiären Basalte der Hessischen Senke. *Fortschr. d. Mineral., 65, 19–47*

Wedepohl, K. H., Gohn, E. & Hartmann, G., 1994: Cenozoic alkali basaltic magmas of western Germany and their products of differentiation. *Contr. Mineral. Petrology, 115, 253–278.*

Wilshire, H. G., 1987: A model of mantle metasomatism. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 215, 47–60.*

Wilson, M. & Downes, H., 1991: Tertiary-Quaternary extension related alkaline magmatism in Western and Central Europe. *J. Petrology, 32, 811–849.*

Wilson, M., Rosenbaum, J. M. & Ulrych, J., 1994: Cenozoic magmatism of the Ohře Rift, Czech Republic: Geochemical signatures and mantle dynamics. Abstracts IAVCEI, Ankara.

Ziegler, P. A., Cloetingh, S. & van Wees, J. D., 1995: Dynamics of intra-plate compressional deformations: The Alpine foreland and other examples. *Tectonophysics, 252, 7–59.*

(Ultra)mafic mantle xenoliths in Cenozoic alkaline volcanics of the Bohemian Massif (Czech Republic)

Occurrences of mantle (and lower crustal) (ultra)mafic xenoliths in the Bohemian Massif are associated with basaltic Late Cretaceous and especially Cenozoic alkaline extensional intraplate volcanism. Testing of a set of 115 localities of (ultra)mafic xenoliths led to the following geological and geochemical conclusions:

– xenoliths are found mostly in lava flows, less commonly in preserved vents of various (sub)surface volcanic bodies; occurrences in sills and pyroclastic deposits have not been reported yet,

– the host rocks are dominated by nepheline (leucite) basanite to (melilite) olivine nephelinite, with minor representation of olivine leucitite, leucite-(nepheline) tephrite (?) and (glassy) alkali olivine basalt; brecciated development of host rocks is not common,

– olivine-bearing xenoliths (harzburgites > spinel lherzolites and peridotites) prevail over pyroxene-bearing xenoliths (clinopyroxenites >> wehrlites); xenocrysts/megacrysts are dominated by olivine > clinopyroxene,

– olivine of the xenoliths is characterized by high magnesium (Fo_{89-91}), low variability in NiO contents (0.2–0.7 wt. %); clinopyroxenes show chromian diopside composition (0.9–1.4 wt. % Cr_2O_3); orthopyroxenes are mostly of enstatite character (En_{88-91}); (Cr, Al)-spinels (100 Cr/Cr+Al = 15–54) show negative correlation in the contents of Cr_2O_3 and Al_2O_3 with high Cr contents in the primary generation of spinels,

– occurrences of xenoliths of (ultra)mafic mantle-derived rocks are controlled by structures formed during the NE–SW to N–S compression of the Subhercynian and Laramide phases of the Alpine Orogeny in the latest Cretaceous, Paleocene and earliest Eocene; the rise of xenolith-bearing magmas took place to a lesser extent at this time already along structures parallel to the direction of maximum compression (Malá Čertova zeď, 53.5 Ma), but mostly later – along faults of E–W to ESE–WNW course (Elbe Zone) at the times of their normal extension, probably independently of the activation of NE–SW-striking faults limiting the Ohře Rift graben; no such xenoliths have been reported from volcanic rocks of the proper Doupovské hory Mts.,

– the youngest bodies of basaltic rocks (Pliocene to Pleistocene) containing (ultra)mafic mantle-derived xenoliths are rather associated with NW–SE-striking structures (Lusatian fault, Odra Zone, Cheb Basin).

Článok nebol jazykovo upravený.

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 216–224

Zelené jadrá v pyroxénoch bazaltov a bazaltických andezitov oblasti stredoslovenských neovulkanitov (Banská Štiavnica-Kalvária, Turček – Kremnické vrchy)

VIERA KOLLÁROVÁ

Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Green cores in pyroxenes of basalts and basaltic andesites from Central Slovakian Volcanic Field (Banská Štiavnica-Kalvária, Turček – Kremnické vrchy Mts.)

Green cores in pyroxenes are present in some alkaline basalts and calc-alkaline basaltic andesites in the Central Slovakian Volcanic Field. Green cores in clinopyroxenes in basanite from Banská Štiavnica-Kalvária and green cores in clino- and orthopyroxenes in basaltic andesites from Turček (Kremnické vrchy Mts.) were studied and summarized in this paper. There are two types of green cores in clinopyroxenes from Banská Štiavnica.

Type I represents mostly anhedral cores with green-brown pleochroism of various intensity and various colour hues. These cores are often rounded, embayed and some of them resemble a fragment. They correspond to Fe^{3+}-Al diopsides and augites. Their composition is similar to the composition of green clinopyroxenes from Eifel, Novohrad (fassaites, fassaitic augites) and Massif Central

Type II represents non-pleochroic to pleochroic cores of bright light green colour These cores are mostly anhedral, rarely subhedral. They contain tiny inclusions which can rim a core in some cases. These cores can be named as Fe-rich diopsides and augites. They have similar composition as acmites from Eifel, salites and ferrosalites from Novohrad and green pyroxenes from Leucite Hills. There are also clinopyroxenes with complex cores where one core is rimmed by another one of the same type. Green cores in clinopyroxenes from Turček have weak green colour They are subhedral to anhedral and their shape mostly follows a shape of the whole crystal. Some of them contain Mg-rich cores. They have augitic composition. Their composition is similar to the composition of green cores from New Zealand. Green cores in orthopyroxenes are anhedral with strong green–(sandy)brown pleochroism. They are Fe-rich enstatites.

Cores of type I have probably magmatic origin – they crystallized from differentiated magma which was mixed with basaltic magma. Fragmental shape of some cores suggests the origin of type I cores as disaggregated vein fillings in upper mantle. The cores of type II are probably fragments of metasomatically enriched mantle (anhedral resorbed cores) or they crystallized from differentiated melt (core of subhedral shape). Green clinopyroxenes from Turček basaltic andesites originated in differentiated magma which was mixed with hotter basic melt. Green orthopyroxene cores have probably the similar origin.

Key words: Banská Štiavnica, Turček, basalts, basaltic andesites, pyroxenes, green cores in pyroxenes

Úvod

Zelené jadrá v klinopyroxénoch sú pomerne bežnou súčasťou bázických vulkanických hornín alkalickej petrogenetickej série, napr. alkalických bazaltov, bazanitov, tefritov a foiditov (Brooks a Printzlau, 1978; Duda a Schmincke, 1985; Pilet et al., 2002). Podrobnejšie sa nimi vo svojich prácach zaoberá napr. Duda a Schmincke (1985), Bédard et al. (1988), Dobosi a Fodor (1992) a Pilet et al. (2002).

Vo vápenato-alkalických vulkanitoch zelené jadrá v klinopyroxénoch opísal Nakagawa et al. (2002) v andezitoch z Nového Zélandu. Je veľmi pravdepodobné, že sa vo vulkanických horninách tejto petrogenetickej série zelené jadrá vyskytujú aj v ortopyroxénoch – Baker et al. (1991) a Tatsumi et al. (2002) uvádzajú ortopyroxény s jadrami bohatými na Fe (Mg# ~ 50).

V Západných Karpatoch boli opísané zelené jadrá v klinopyroxénoch z nasledujúcich lokalít a hornín (obr. 1):

– Banská Štiavnica-Kalvária – región stredoslovenských neovulkanitov – alkalický olivinický bazalt (Kollárová a Ivan, 2003)

– Novohrad (Cerová vrchovina a okolie Salgótarjánu) – alkalické bazalty a bazanity (Dobosi, 1989; Dobosi a Fodor, 1992)

– Turček (Kremnické vrchy) – región stredoslovenských neovulkanitov (turčecká formácia) – vápenato-alkalický bazaltický andezit (Kollárová, 2000).

Na genézu zelených jadier v klinopyroxénoch alkalických bázických hornín sú dve hlavné skupiny názorov:

1. ***Zelené jadrá v klinopyroxénoch týchto hornín pochádzajú z magmy.*** Tieto jadrá boli pôvodne kryštálmi zelených klinopyroxénov, ktoré sa tvorili kryštalizáciou diferencovanejšej magmy. Navrhlo sa niekoľko typov

Obr. 1. Mapa výskytu zelených jadier v pyroxénoch neovulkanických hornín Západných Karpát. 1 – Banská Štiavnica-Kalvária, 2 – Novohrad (Cerová vrchovina a okolie Salgótarjánu), 3 – Turček, Kremnické vrchy

Fig. 1. The map of the occurrence of green cores in pyroxenes from neovolcanic rocks in the Western Carpathians. 1 – Banská Štiavnica-Kalvária, 2 – Novohrad region (Cerová vrchovina upland and Salgótarján surroundings), 3 – Turček, Kremnické vrchy

takejto magmy, podmienok a spôsobov ich vzniku, a to:

a) Diferencované taveniny, v ktorých maximum dosiahol trend obohacovania o Fe (= pokles horčíkového čísla). Horčíkové číslo týchto tavenín sa znížilo vďaka separácii značného množstva olivínu a klinopyroxénu. Zelené klinopyroxény vyskytujúce sa vo forme megakryštálov v nefelinite (Wilkinson, 1975) sú záverečnou frakciou kryštalizácie klinopyroxénových megakryštálov z takýchto tavenín. V zmysle Wilkinsona (l. c.) Wass (1979) uvádza, že klinopyroxény bohaté na Fe predstavujú rozšírenie vysokotlakového kryštalizačného trendu klinopyroxénov Al augitových sérií.

b) Intermediálna až salická magma bohatá na inkompatibilné prvky a prchavé látky, ktorá vznikla parciálnym tavením pravdepodobne metasomaticky obohateného plášťa (Brooks a Printzlau, 1978).

c) Magma, ktorá musela byť bohatšia na Fe a na inkompatibilné prvky, najmä na fosfor, na čo poukazujú uzavreniny apatitu v zelených jadrách. Takýto typ magmy predpokladá Duda a Schmincke (1985) pri fassaitických augitoch vyskytujúcich sa v jadrách výrastlíc klinopyroxénov.

d) Diferencovanejšia magma (magmy) vo vrchnoplášťovom magmatickom kozube, z ktorej sa pri vysokom tlaku tvorili zelené Fe-Al-Ti diopsidy (Dobosi a Fodor, 1992).

e) Diferencovaná magma mugearitického zloženia v prostredí vysokého tlaku, pre ktorú je charakteristický vysoký obsah REE. Túto magmu navrhuje Liotard et al. (1988) ako materskú pre klinopyroxény bohaté na akmitovú zložku.

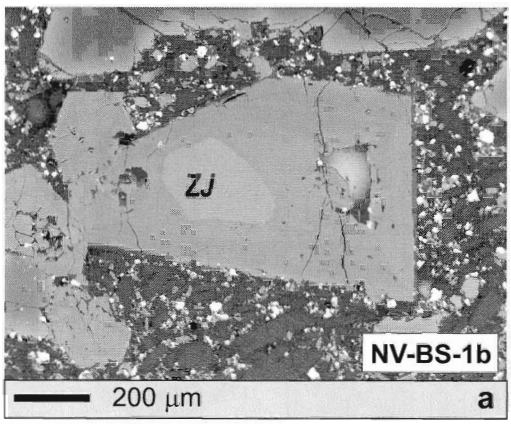
f) Vysokovyvinuté taveniny, z ktorých bol vo veľkej miere odstránený plagioklas, Fe-Ti oxidy a iné fázy (Neumann et al., 1999; pri zelených jadrách zloženia Na salitov). Prítomnosť vysokodiferencovaných tavenín podporuje relatívne nízke horčíkové číslo (Mg# = 40–79) a obsah stopových prvkov (napr. vysoký obsah REE a Y, silné ochudobnenie o Sr a Ti oproti REE a nízka koncentrácia Cr_2O_3, Sc, V a Co).

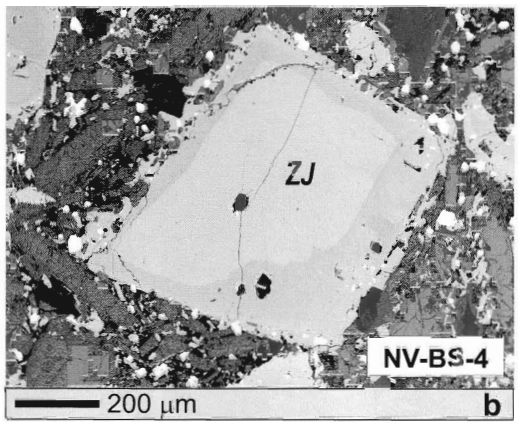
g) Vyvinutejšie taveniny pravdepodobne fonolitického zloženia (Pilet et al., 2002). Zelené klinopyroxény sa z tejto magmy tvorili pri strednom až vysokom tlaku vo vrchnom plášti až v strednej kontinentálnej kôre.

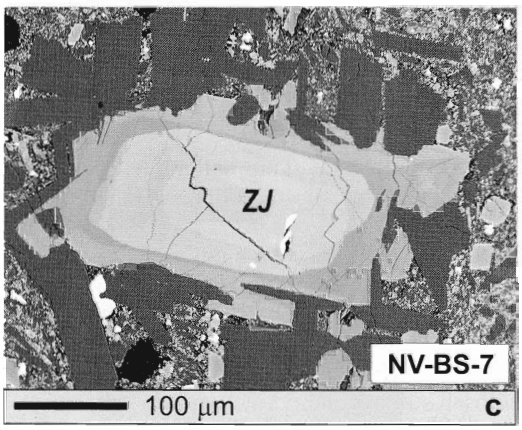
Diferencovanejšie taveniny, ktoré už obsahovali vykryštalizované zelené pyroxény, sa zmiešali *s primitívnejšími bázickými taveninami*. Neumann et al. (1999) uvádzajú model, pri ktorom frakčnú kryštalizáciu diferencovanejších tavenín v magmatických kozuboch periodicky prerušujú injekcie mafických tavenín do magmatických kozubov a nasledujúci mixing medzi vyvinutými a mafickými taveninami (tzv. FCM proces = *fractional crystallization mixing*). Uvažuje sa, že kryštalizácia klinopyroxénov bohatých na Fe z diferencovanej magmy a nasledujúci mixing magmy prebehli v kôre (Thompson, 1977; Barton et al., 1982) alebo vo vrchnom plášti (Brooks a Printzlau, 1978; Wass et al., 1980).

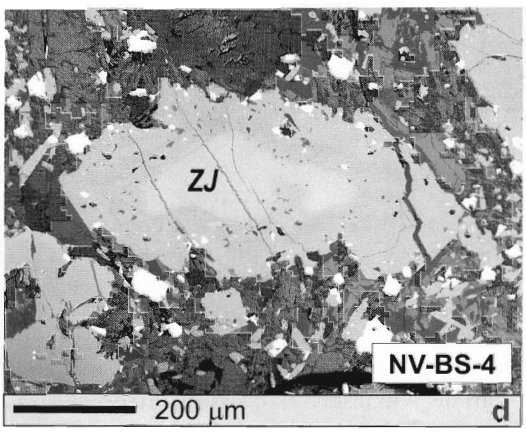
Obr. 2. Obrázky pyroxénov so zelenými jadrami z hornín z Banskej Štiavnice-Kalvárie a Turčeka tvorené spätnými elektrónmi. Zelené jadrá predstavujú najsvetlejšie časti kryštálov (okrem uzavrenín). ZJ – zelené jadro. a – klinopyroxén s alotriomorfným jadrom typu I, Banská Štiavnica-Kalvária, b – klinopyroxén s hypidiomorfným jadrom typu I, Banská Štiavnica-Kalvária, c – klinopyroxén so zložitým jadrom typu I, Banská Štiavnica-Kalvária, d – klinopyroxén s alotriomorfným, po okraji intenzívne resorbovaným jadrom typu II, Banská Štiavnica-Kalvária, e – klinopyroxén so zložitým jadrom typu II, Banská Štiavnica-Kalvária, f – klinopyroxén s hypidiomorfným jadrom, Turček, g – klinopyroxén so zeleným jadrom obsahujúcim jadro s vysokým obsahom Mg, Turček, h – ortopyroxén so zeleným jadrom, Turček. ▶

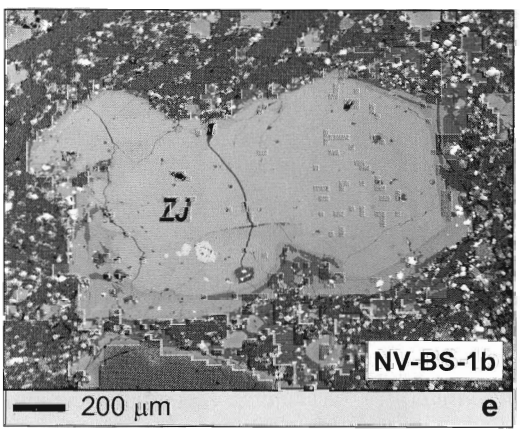
Fig. 2. Backscattered electron images of green core pyroxenes from rocks from Banská Štiavnica-Kalvária and Turček. Green cores are the brightest parts of crystals (besides inclusions). ZJ – green core. a – clinopyroxene with anhedral core of type I, Banská Štiavnica-Kalvária, b – clinopyroxene with subhedral core of type I, Banská Štiavnica-Kalvária, c – clinopyroxene with complex core of type I, Banská Štiavnica-Kalvária, d – clinopyroxene with anhedral core of type II with intensively resorbed rim, Banská Štiavnica-Kalvária, e – clinopyroxene with complex core of type II, Banská Štiavnica-Kalvária, f – clinopyroxene with subhedral core, Turček, g – clinopyroxene with green core containing core with high Mg, Turček, h – orthopyroxene with green core, Turček.

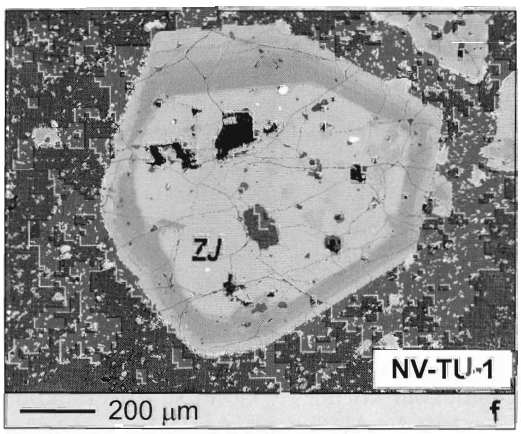

ZJ
NV-BS-1b
200 μm
a

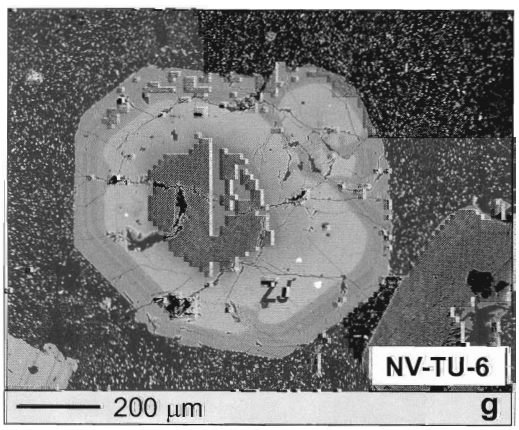

ZJ
NV-BS-4
200 μm
b

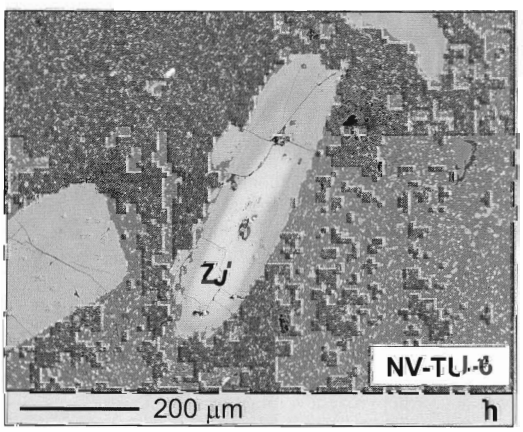

ZJ
NV-BS-7
100 μm
c


ZJ
NV-BS-4
200 μm
d


ZJ
NV-BS-1b
200 μm
e


ZJ
NV-TU-1
200 μm
f


ZJ
NV-TU-6
200 μm
g


ZJ
NV-TU-6
200 μm
h

2. Zelené jadrá vznikli ***rozpadom vrchnoplášťových xenolitov alebo pochádzajú z hornín vrchného plášťa, cez ktoré prechádzala bázická magma, ktorá zelené pyroxény zachytila.***

Barton a Bergen (1981) uvádzajú, že sa vrchnoplášťové xenolity rozpadávajú pod vplyvom infiltrácie magmou. Xenolity, z ktorých pochádzajú zelené jadrá, odrážajú lokálnu metasomatózu alebo kryštalizáciu z magmy neznámeho zloženia pri skoršej magmatickej udalosti.

Úlomkami vrchnoplášťových hornín boli pravdepodobne aj akmitické augity (Duda a Schmincke, 1985) a diopsidy bohaté na Fe (Dobosi a Fodor, 1992), aj keď Duda a Schmincke (l. c.) uvažujú o alternatívnom pôvode akmitických augitov z diferencovanejších tavenín podobne ako fassaitické augity. Diopsidy bohaté na Fe (Dobosi a Fodor, l. c.) vznikli pri skoršom parciálnom tavení a frakcionácii magmy, ako vznikli fassaitové jadrá.

Podľa Ivana a Hovorku (1993) zelené salitové a/alebo ferosalitové jadrá v zmysle Dobosiho (1989) mohli vznikať vo vrchnoplášťovom peridotite metasomaticky obohatenom stúpajúcimi taveninami a fluidami. Fassaitové jadrá sú pravdepodobne disagregovanou výplňou žilných systémov vo vrchnom plášti a možno predpokladať, že sú výsledkom interakcie medzi bazaltovými taveninami migrujúcimi cez žilný systém a okolitým plášťovým peridotitom (porov. Witt a Seck, 1989; Mc Donough a Frey, 1989; Bodinier et al., 1990).

Pôvod z diferencovanejšej magmy sa predpokladá aj pri zelených jadrách v klinopyroxénoch vápenato-alkalických vulkanitov (Nakagawa et al., 1999, 2002). Táto magma mohla mať zloženie kyslejšieho andezitu alebo dacitu a teplotu okolo 1000 °C (Nakagawa et al., 1999). Už rozkryštalizovaná magma sa zmiešala s niekoľkými typmi mafickej vysokoteplotnej magmy (1000–1200 °C) v plytšom magmatickom kozube. Táto magma vnikala do kozuba opakovanými injekciami.

Geologická pozícia a petrografická charakteristika

Banská Štiavnica-Kalvária

Lokalita je *vypreparovaným lávovým nekom* z nefelinického bazanitu. Tento nek bol prívodovým systémom pravdepodobne k vulkánu explozívno-efuzívneho typu menších rozmerov, ktorý potom podľahol denudácii (Konečný et al., 1998).

Bazanit z Banskej Štiavnice-Kalvárie tvorí niekoľko petrografických typov. Má porfyrickú holokryštalickú, zriedkavejšie hemikryštalickú štruktúru a všesmernú, ofitickú alebo trachytickú základnú hmotu. Výrastlice tvoria olivín, klinopyroxén a plagioklas. Základná hmota je z tých istých minerálov ako výrastlice a ďalej z Ti magnetitu, nefelínu, apatitu alebo aj zo skla (Šímová, 1965).

Turček

Zelené jadrá v pyroxénoch sa vyskytujú v bazaltických andezitoch. Tieto horniny vystupujú vo forme lávového prúdu v obci Turček (asi 6 km na S od Kremnice) a stratigraficky patria do turčeckej formácie (Konečný et al., 1983). Lexa et al. (1998) túto formáciu definujú ako litologicky pestrý súbor lávových prúdov, hyaloklastitových brekcií, autochtónnych a redeponovaných pyroklastík a epiklastík bazaltov, bazaltických, pyroxenických a leukokratných andezitov. Ojedinele sa vyskytujú aj dacity.

Skúmali sa dva typy bazaltického andezitu – kyslejší a bázickejší. Obidva majú porfyrickú štruktúru s hemikryštalickou základnou hmotou. Kyslejší typ má základnú hmotu svetlejšej a tmavšej farby a bázickejší jemnozrnnú základnú hmotu tmavej farby. Horninotvornými minerálmi v obidvoch typoch sú plagioklasy, ortopyroxény, klinopyroxény a Ti-magnetit, v bázickejšom type pristupujú drobné iddingsitizované olivíny.

Metodika práce

Preštudoval sa výbrusový materiál vzoriek z obidvoch lokalít. Minerálne fázy sa analyzovali elektrónovým mikroanalyzátorom CAMECA SX-100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra. Použilo sa urýchľovacie napätie 15 kV, merací prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 5 μm a tieto štandardy: Si, Ca – wollastonit, Ti – TiO_2, Al – Al_2O_3, Fe – hematit, Mn – rodonit, Mg – MgO, Na – albit, K – ortoklas, Cr – chromit, Ni – Ni. Nameraná intenzita rtg. žiarenia pri každom prvku bola opravená pomocou PAP korekcie. Obrázky tvorené odrazenými elektrónmi sa snímali pri urýchľovacom napätí 15 kV a prúde 20 nA.

Zelené jadrá v klinopyroxénoch v alkalickom bazalte z Banskej Štiavnice

V pyroxénoch tejto horniny možno rozlíšiť dva typy zelených jadier (Kollárová a Ivan, 2003):

Typ I (obr. 2a, b, c) predstavuje pomerne širokú škálu väčšinou alotriomorfných jadier so zeleno-hnedým pleochroizmom rozličnej intenzity, pričom obidve farby majú rôzne odtiene. Aj intenzita sfarbenia pri jednom nikole je variabilná – od jadier sýtozelenej farby po jadrá nevýrazne odlišné od pyroxénu, ktorý ich obrastá. Rozhranie medzi jadrom a lemom môže byť ostré alebo difúznejšie. Jadrá sú často zaoblené alebo zálivované, čo poukazuje na resorpciu. Niektoré majú tvar pripomínajúci úlomok. Inklúzie sa neviažu iba na jadro, ale zasahujú aj do okolitého pyroxénu.

Typ II (obr. 2d, e) predstavuje nepleochroické až pleochroické jadrá jasnej svetlozelenej farby. Väčšinou sú alotriomorfného, zriedka hypidiomorfného tvaru. Obsahujú drobné uzavreniny. V niektorých prípadoch sú uzavreniny na rozhraní jadra a obrastajúceho pyroxénu, čo môže poukazovať na resorpciu, ktorej odrazom je aj tvorba zálivov a zaobľovanie hrán jadier.

V bazalte z Banskej Štiavnice sa našli aj *klinopyroxény so zložitým jadrom* (obr. 2c, e). V nich jedno zelené jadro obrastá iné, pričom sa v jednom klinopyroxéne identifikoval iba jeden typ jadier (typ I alebo II). Zložité typy jadier opísal napr. Dobosi a Fodor (1992) z Novohradu.

Na zelené jadrá narastá lem a okraj pieskovožltej a/alebo tmavohnedej farby.

Tab. 1a
Chemické zloženie zelených jadier v klinopyroxénoch z bazaltu z Banskej Štiavnice-Kalvárie
Chemical composition of green cores in clinopyroxenes from basalt from Banská Štiavnica-Kalvária

NV-BS-	1b 9/1	4 2/1	7 1/1	7 3/1	1b 2/1	3 2/1	4 4/1
	typ I	typ I	typ I	typ I	typ II	typ II	typ II
SiO_2	44,03	45.57	48,87	49,11	51,44	51,01	51,07
TiO_2	2,71	2,23	1,04	1,38	0,36	0,17	0,26
Al_2O_3	10,20	9,66	3,93	4,61	1,72	1,07	1,49
FeO	9,02	8,21	13,89	12,28	13,02	17,00	13,54
MnO	0,15	0,22	0,65	0,37	0,76	1.11	0.82
MgO	10,40	11,28	9,16	10,60	10,37	9,25	11,04
CaO	22,11	21,85	22,02	21,49	21,84	19,99	20,21
Na_2O	0,88	0,86	0,93	0,90	0,92	0,56	0,65
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Cr_2O_3	0,03	0,33	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
NiO	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.
Suma	99,53	100,21	100,49	100,78	100,43	100,16	99,08
Prepočet na 6 kyslíkov							
Si	1,673	1,708	1,873	1,856	1,957	1,974	1,965
Al	0,457	0,427	0,178	0,205	0,077	0,049	0,067
Ti	0,077	0,063	0,030	0,039	0,010	0,005	0,008
$Fe^{2+}{}_{sum}$	0,287	0,258	0,445	0,388	0,414	0,550	0,436
Mn	0,005	0,007	0,021	0,012	0,025	0,037	0,027
Mg	0,589	0,630	0,523	0,597	0,588	0,533	0,633
Ca	0,900	0,877	0,904	0,870	0,890	0,829	0,833
Na	0,065	0,062	0,070	0,066	0,068	0,042	0,048
K	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,001	0,010	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Ni	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.
Suma	4,054	4,042	4,044	4,034	4,029	4,019	4,017
Koncové členy							
WO	50,68	49,69	48,29	46,90	47,04	43,36	43,80
EN	33,16	35,69	27,94	32,18	31,08	27,88	33,28
FS	16,16	14,62	23,77	20,92	21,88	28,77	22,92
Mg#	0,67	0,71	0,54	0,61	0,59	0,49	0,59
Al^{IV}	0,327	0,292	0,127	0,144	0,043	0,026	0,035
Al^{VI}	0,130	0,135	0,051	0,061	0,034	0,023	0,032
Fe^{3+}	0,159	0,124	0,129	0,103	0,085	0,054	0,052

Všetko Fe sa počítalo ako Fe^{2+} Fe^{3+} bolo vypočítané nábojovou bilanciou, nest. – nestanovené
Total Fe was calculated as Fe^{2+} Fe^{3+} was calculated by charge balance, nest. – non-analyzed

Tab. 1b
Chemické zloženie zelených jadier v pyroxénoch z bazaltického andezitu z Turčeka
Chemical composition of green cores in pyroxenes from basaltic andesite from Turček

NV-TU-	1 3/1	1 8/1	6 3/2	6 5/3	6 2/1
	cpx	cpx	cpx	cpx	opx
SiO_2	52.07	51,66	50.85	51,41	49.26
TiO_2	0.37	0,46	0,72	0,37	0,19
Al_2O_3	1.27	1,70	3.05	1,56	3,52
FeO	10.74	11,47	10,11	11,43	29,30
MnO	0,37	0,39	0.28	0.33	0,48
MgO	14.15	13,70	14,41	13,47	17,43
CaO	20.73	20,11	20.36	20.57	0,17
Na_2O	0,27	0,29	0.30	0,29	0.00
K_2O	0,00	0,01	0.00	0.00	0,00
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,06	0,03	0,00
NiO	0.03	0,07	0.00	0,02	0.02
Suma	100,00	99,86	100,14	99,49	100,37
Prepočet na 6 kyslíkov					
Si	1.955	1.946	1,901	1.947	1.893
Ti	0,010	0,013	0.020	0,011	0.005
Al	0,056	0,075	0,134	0.070	0.159
$Fe^{2+}{}_{sum}$	0,337	0,361	0,316	0,362	0,942
Mn	0.012	0.012	0,009	0.011	0.016
Mg	0.792	0,769	0.803	0,761	0.999
Ca	0.834	0,812	0.815	0.835	0,007
Na	0.020	0,021	0.022	0,021	0.000
K	0,000	0,000	0.000	0.000	0,000
Cr	0.000	0,000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.001	0,002	0.000	0,001	0,001
Suma	4.016	4.012	4.022	4.017	4.021
Koncové členy					
WO	42,48	41,79	42,15	42,64	0,36
EN	40.34	39,61	41,51	38,86	51.28
FS	17.18	18,60	16.34	18,49	48.36
Mg#	0,70	0,68	0,72	0,68	0,51
Al^{IV}	0.045	0,054	0,099	0,053	0.107
Al^{VI}	0.011	0,022	0.035	0.017	0.053
Fe^{3+}	0.047	0,035	0,065	0.051	0,0628

Všetko Fe sa počítalo ako Fe^{2+} Fe^{3+} bolo vypočítané nábojovou bilanciou.
Total Fe was calculated as Fe^{2+} Fe^{3+} was calculated by charge balance.

Zelené jadrá v pyroxénoch v bazaltickom andezite z Turčeka

V skúmaných horninách z Turčeka sa zelené jadrá vyskytujú nie iba v niektorých klinopyroxénoch, ale zriedka aj v ortopyroxénoch.

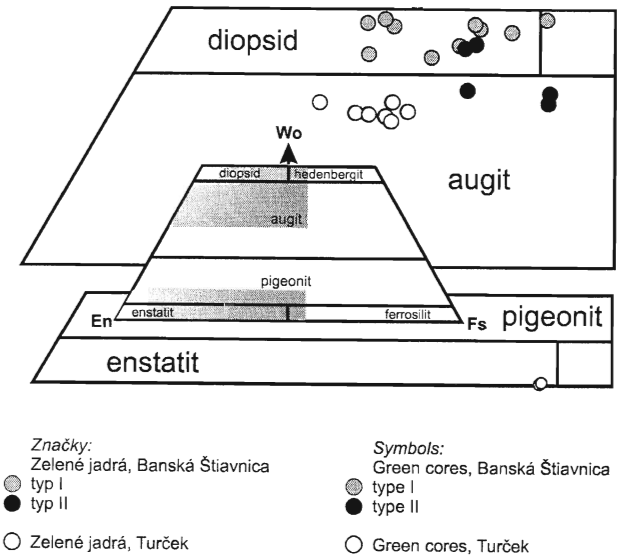
V klinopyroxénoch vystupujú ako nevýrazné zelenkavé jadrá hypidiomorfného až alotriomorfného tvaru (obr. 2f, g; Kollárová, 2000). Pre ich tvar je charakteristické, že väčšinou sleduje tvar celého kryštálu. V malom množstve obsahujú uzavreniny rudných fáz. V niektorých zelených jadrách sú jadrá s vysokým obsahom Mg (Mg# = 0,81–0,87; obr. 2g).

V troch ortopyroxénoch sa našli jadrá alotriomorfného tvaru s *výrazným zeleno- (pieskovo)hnedým pleochroizmom* (obr. 2h).

Chemické zloženie zelených jadier

Banská Štiavnica-Kalvária

Chemické analýzy zelených jadier v klinopyroxénoch z tejto lokality sú v tab. 1a. Podľa klasifikačného diagramu En-Fs-Wo (klasifikácia IMA, Morimoto, 1988; obr. 3)

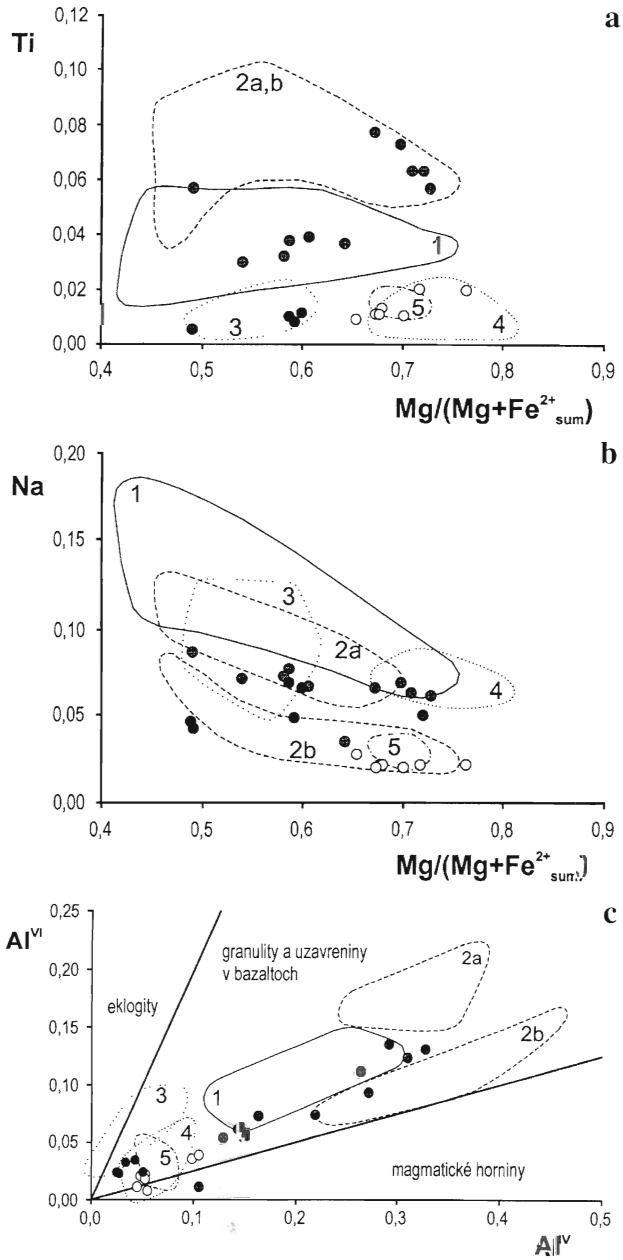


Obr. 3. Klasifikácia zelených jadier v pyroxénoch z Banskej Štiavnice-Kalvárie a Turčeka v klasifikačnom diagrame En – Fs – Wo.

Fig. 3. Classification of green cores in pyroxenes from Banská Štiavnica-Kalvária and Turček in pyroxene quadrilateral En – Fs – Wo.

zodpovedajú jadrá typu I z bazaltu z Banskej Štiavnice diopsidom. Je nutné uviesť, že tieto jadrá obsahujú aj iné komponenty, ktoré tento diagram neberie do úvahy. Je to najmä Al a Fe^{3+} a v menšom množstve Ti a Na. Rozsiahla substitúcia týchto komponentov pravdepodobne zvyšuje hodnoty Wo člena (Bédard et al., 1988). Tieto prvky sa môžu viazať v molekulách esseneitu (Fe-Al tschermakitu) $CaFe^{3+}AlSiO_6$ príp. egirínu $NaFe^{3+}Si_2O_6$, ďalej Ti tschermakitu $CaTiAl_2O_6$, Ca tschermakitu $CaAlAlSiO_6$ alebo jadeitu $NaAlSi_2O_6$. Podľa názvoslovia IMA možno tieto jadrá bližšie označiť ako Fe^{3+}-Al diopsidy a augity (Kollárová a Ivan, 2003).

Jadrá typu I podľa podobných optických vlastností a chemického zloženia zodpovedajú fassaitom a fassaitickým augitom[1] opisovaným v práci Dudu a Schminckeho (1985) a Dobosiho (1989). Dobosi a Fodor (1992) ich opisujú ako Fe-Al-Ti diopsidy *(ferrous aluminious titaniferous diopsides).*



Obr. 4. Variácia v chemickom zložení zelených jadier klinopyroxénov z Banskej Štiavnice-Kalvárie a Turčeka. a – diagram Mg# vs. Ti, b – diagram Mg# vs. Na, c – diagram Al^{IV} vs. Al^{VI} (polia Aoki a Kushiro, 1968). Značky ako na obrázku 3. *Polia:* 1 – zelené klinopyroxénové megakryštály (Wass, 1979), Na-Fe augity (Pilet et al., 2002), Centrálny masív, Francúzsko, 2a – Fe^{3+}-Al diopsidy a augity, Novohrad (Dobosi, 1989; Dobosi a Fodor, 1992), 2b – Fe^{3+}-Al augity, Eifel, Nemecko (Duda a Schmincke, 1985), 3 – na Fe bohaté diopsidy a hedenbergity, Novohrad (Dobosi, 1989; Dobosi a Fodor, 1992), egirín–augity, Eifel (Duda a Schmincke, 1985), 4 – salitické klinopyroxény (diopsidy), Leucite hills, Wyoming, USA (Barton a Bergen, 1981), 5 – jadrá obohatené o Fe, vulkán Ruapehu, Nový Zéland (Nakagawa et al., 1999, 2002).

Fig. 4. Chemical composition variation of green clinopyroxene cores from Banská Štiavnica-Kalvária and Turček. a – Mg# vs. Ti, b – Mg# vs. Na variation diagrams, c – diagram Al^{IV} vs. Al^{VI} (fields from Aoki and Kushiro, 1968). Symbols as in Fig. 3. *Fields:* 1 – green clinopyroxene megacrysts (Wass, 1979), Na-Fe augites (Pilet et al., 2002), Massif Central, France, 2a – Fe^{3+}-Al diopsides and augites, Novohrad (Dobosi, 1989; Dobosi and Fodor, 1992), 2b – Fe^{3+}-Al augites, Eifel, Germany (Duda and Schmincke, 1985), 3 – Fe-rich diopsides and hedenbergites, Novohrad (Dobosi, 1989; Dobosi and Fodor, 1992), aegirine–augites, Eifel (Duda and Schmincke, 1985), 4 – salitic clinopyroxenes (diopsides), Leucite hills, Wyoming, USA (Barton and Bergen, 1981), 5 – Fe-rich cores, Ruapehu volcano, New Zealand (Nakagawa et al., 1999, 2002).

[1] Fe^{3+}-Al diopsidy a augity podľa klasifikácie IMA
[2] akmit = egirín, salit = diopsid, ferosalit = hedenbergit podľa klasifikácie IMA
[3] Mg#; horčíkové číslo

Jadrá typu II z banskoštiavnického bazaltu zodpovedajú diopsidom a augitom (obr. 3). Majú výrazne nižší obsah Al a o niečo nižší obsah Na ako jadrá typu I. Tieto prvky by sa mohli viazať v molekulách Ca tschermakitu $CaAlAlSiO_6$ alebo jadeitu $NaAlSi_2O_6$. Jadrá typu II sa dajú označiť ako diopsidy a augity bohaté na Fe (Kollárová a Ivan, 2003).

V zmysle Dudu a Schminckeho (1985) a Dobosiho (1989) jadrá typu II zrejme zodpovedajú akmitickým augitom, salitom a ferosalitom[2] alebo diopsidom bohatým na Fe (Dobosi a Fodor, 1992).

Turček

Chemické analýzy zelených jadier v pyroxénoch z tejto lokality sú v tab. 1b. Zelenkavé klinopyroxénové jadrá z bazaltických andezitov z Turčeka majú podľa klasifikačného diagramu (Morimoto, l. c.; obr. 3) augitické zloženie. Z prvkov, ktoré tento diagram neberie do úvahy, majú mierne zvýšený obsah Al (1,2–3,5 % Al_2O_3). Al sa môže viazať v molekule Ca tschermakitu $CaAlAlSiO_6$. Tieto jadrá pravdepodobne zodpovedajú zeleným jadrám v klinopyroxénoch L-1 v andezitoch z Nového Zélandu (Nakagawa et al., 2002).

Zelené jadrá v ortopyroxénoch majú enstatitové zloženie (obr. 3).

Variabilita chemického zloženia študovaných zelených jadier

Diagramy $Mg/(Mg+Fe^{2+}_{sum})^3$ *vs. Ti* a *Na a* Al^{IV} *vs.* Al^{VI} (obr. 4a–c) demonštrujú variabilitu v chemickom zložení zelených jadier v klinopyroxénoch. Na porovnanie zloženia študovaných jadier so zelenými pyroxénmi iných oblastí sveta sa vybrali tieto horniny a lokality:

– klinopyroxénové megakryštály z nefelinických bazanitov (Wass, 1979) a Na-Fe augitické zelené jadrá v pyroxénoch z alkalického bazaltu a bazanitov (Pilet et al., 2002) z Centrálneho masívu (Francúzsko)

– Fe^{3+}-Al augity a egiríny–augity z jadier klinopyroxénov z foiditov a tefritu z Eifelu v Nemecku (Duda a Schmincke, 1985)

– Fe^{3+}-Al diopsidy a augity (Fe-Al-Ti diopsidy), hedenbergity a diopsidy bohaté na Fe z jadier klinopyroxénov v alkalických bazaltoch z Novohradu (okolie Lučenca a Salgótarjánu; Dobosi, 1989; Dobosi a Fodor, 1992)

– zelené klinopyroxény tvoriace megakryštály alebo jadrá vo výrastliciach diopsidov vo vulkanických horninách bohatých na K (wyomingity a orendity) z Leucite Hills (Wyoming, USA; Barton a Bergen, 1981)

– zelené jadrá v klinopyroxénoch v andezitovej troske z vulkánu Ruapehu (Nový Zéland; Nakagawa et al., 1999, 2002).

Zelené jadrá typu I z Banskej Štiavnice tvoria dve skupiny, ktoré sú najlepšie odlíšiteľné na diagrame Mg# vs. Ti (obr. 4a). Jedna má vyššie horčíkové číslo a obsah Ti ako druhá. Skupina s vyšším Mg# má na diagrame porovnateľné zloženie ako jadrá z Eifelu a z Novohradu. Projekčné body druhej skupiny sú v poli zelených pyroxénov z Centrálneho masívu.

V obsahu Na (obr. 4b) je skôr opačná situácia. Skupina s vyšším Mg# zasahuje viac do poľa zelených pyroxénov z Centrálneho masívu a navyše aj z Leucite Hills, druhá skupina sa nachádza skôr v poli Fe^{3+}-Al diopsidov a augitov z Novohradu.

Zelené jadrá typu I majú podobný pomer Al^{VI}/Al^{IV} a ležia v poli vyššietlakových granulitov a uzavrenín v bazaltoch (diagram Al^{IV} vs. Al^{VI}, obr. 4c: Aoki a Kushiro, 1968). Projekčné body týchto jadier sú blízko polí zelených pyroxénov z Centrálneho masívu a Eifelu.

Zelené jadrá typu II vo veľkosti Mg# a obsahu Ti (obr. 4a) zodpovedajú egirín–augitom z Eifelu, diopsidom a hedenbergitom z oblasti Novohradu a majú rovnaký až nižší obsah Na ako tieto pyroxény (obr. 4b). V diagrame Al^{IV} vs. Al^{VI} (obr. 4c) sa projekčné body zelených jadier typu II nachádzajú v poli zelených pyroxénov z Leucite Hills.

Zelené jadrá z Turčeka majú podobné zloženie ako zelené jadrá andezitov z Nového Zélandu.

Diskusia

Zelené jadrá typu I – Banská Štiavnica

Zelené jadrá majú prevažne alotriomorfný tvar, často sú zaoblené a zálivované, hoci v niektorých prípadoch sa zachovali pôvodné kryštálové plochy (obr. 2a, b, c), a preto možno predpokladať, že kryštalizovali z magmy. Ich nižšie horčíkové číslo (0,49–0,73) signalizuje kryštalizáciu z diferencovanejšej taveniny (porov. Duda a Schmincke, 1985; Dobosi a Fodor, 1992). Na kryštalizáciu z magmy poukazuje aj zonálne zložité jadro (obr. 2c).

Tieto zelené pyroxény pravdepodobne neskôr zachytila horúcejšia mafická tavenina nedosýtená na pyroxény (Bédard et al., 1988) a jej vplyv spôsobil ich resorpciu (zaoblovanie a zálivovanie). Potom okolo týchto zelených pyroxénov narástol z mafickej taveniny lem pieskovej farby s charakteristicky vyšším horčíkovým číslom (Mg# = 0,78–0,82).

Na diagramoch možno vidieť pomerne širokú variabilitu zloženia jadier typu I. Najmä z diagramu Mg# vs. Ti (obr. 4a) je zrejmé, že tieto jadrá tvoria dve skupiny ako to bolo uvedené vyššie. Môže to poukazovať na dva rozličné typy diferencovanejšej magmy (porov. Duda a Schmincke, 1985). Na druhej strane by väčší počet analýz tento fakt potvrdil, alebo by sa na tomto diagrame vytvoril kontinuálny trend v zložení, ako je to napr. v prípade Fe^{3+}-Al diopsidov a augitov z Novohradu (Dobosi a Fodor, 1992).

Na diagrame Al^{IV} vs. Al^{VI} (obr. 4c) sa projekčné body analýz zelených jadier typu I zobrazili do poľa granulitov a uzavrenín v bazaltoch, čo by mohlo signalizovať kryštalizáciu pri pomerne vysokom tlaku.

Niektoré jadrá typu I tvarom pripomínajú úlomok, preto sa dá uvažovať aj o inej možnosti ich vzniku. Ivan a Hovorka (1993) predpokladajú, že pyroxény tohto typu (Fe^{3+}-Al diopsidy a augity) sú výsledkom interakcie medzi bazaltovými taveninami migrujúcimi cez žilný systém vo vrchnom plášti a okolitým pláštovým peridotitom. Ďalšie dávky bazaltovej magmy môžu výplň žil-

ných systémov (vrátane týchto pyroxénov) rozbiť a jej úlomky zachytiť (porov. Barton a Bergen, 1981). Z bazaltovej magmy potom na zelených pyroxénoch narastá lem, ktorý má v optickom mikroskope pieskovú farbu.

Zelené jadrá typu II – Banská Štiavnica

Vo vzorkách z Banskej Štiavnice sa identifikovali dva druhy takýchto jadier (Kollárová a Ivan, 2003).

Prvým druhom sú alotriomorfné, na okrajoch silne resorbované jadrá (obr. 2d). Majú podobné optické vlastnosti a chemické zloženie ako na Fe bohaté diopsidy, hedenbergity a egiríny–augity v jadrách klinopyroxénov Novohradu a Eifelu (Duda a Schmincke, 1985; Dobosi, 1989), preto možno predpokladať, že ide o úlomky hornín metasomaticky obohateného plášťa (Barton a Bergen, 1981; Ivan a Hovorka, 1993).

Ďalším druhom je zložité jadro (obr. 2e). Obsahuje vnútorné jadro pripomínajúce úlomok obrastený vonkajším zonálnym jadrom hypidiomorfného tvaru, čo svedčí o tom, že vonkajšie jadro kryštalizovalo z magmy. Nízke horčíkové číslo (~ 0,6) poukazuje na diferencovanú taveninu.

Zelené jadrá v klinopyroxénoch a ortopyroxénoch – Turček

Nakagawa et al. (1999, 2002) vo vápenato-alkalických horninách predpokladajú prítomnosť zelených jadier v klinopyroxénoch ako produkt kryštalizácie diferencovanejšej magmy, ktorá sa potom zmiešala s bázickejšou magmou. Kryštalizáciu zelených jadier v klinopyroxénoch z Turčeka z magmy poukazuje ich tvar, ktorý väčšinou sleduje tvar celého kryštálu (obr. 2f, g). Pomerne nízke horčíkové číslo týchto jadier (0,65–0,77) poukazuje na diferencovanejšiu magmu.

Zaoblovanie hrán zelených jadier je výsledkom termálnej erózie vyvolanej horúcejšou bázickou magmou, ktorá vnikla do magmatického rezervoára s už rozkryštalizovanou magmou. Bázická magma neskôr zelené pyroxény zachytila a v magmatickom rezervoári sa magma rozličného druhu zmiešala (Nakagawa et al., l. c.). Výsledkom je reverzná zonálnosť niektorých pyroxénov z Turčeka – zelené jadrá s nižším horčíkovým číslom boli obrastené lemom, ktorý vykryštalizoval z bázickejšej magmy. Dokazuje to vysoké horčíkové číslo lemu (0,80–0,87) a v niektorých prípadoch aj vyšší obsah Cr.

Miešanie magmy rozličného druhu v bazaltických andezitoch z Turčeka potvrdzuje napr. aj narastanie klinopyroxénu na ortopyroxén (porov. Ferguson et al., 1992), ortopyroxénový lem okolo drobných kryštálov olivínu a dva typy základnej hmoty v jednej zo vzoriek.

Podobný pôvod pravdepodobne majú aj zelené ortopyroxénové jadrá (obr. 2h). Dôkazom o prítomnosti diferencovanejších tavenín v magmatickom rezervoári je okrem jadier aj výrastlica ortopyroxénu veľká asi 0,8 mm nájdená v jednej zo vzoriek, s podobným zelenkavo-pieskovohnedým pleochroizmom a horčíkovým číslom 0,52 ako majú ortopyroxénové jadrá.

Záver

Zelené jadrá v pyroxénoch bázických hornín stredoslovenských neovulkanitov vystupujú v alkalickej aj vápenato-alkalickej petrogenetickej sérii. Podľa porovnania ich vlastností s vlastnosťami analogických pyroxénov z rozličných oblastí sveta možno predpokladať, že študované zelené pyroxény väčšinou pochádzajú z magmy alebo sú úlomkami hornín vrchného plášťa príp. výplne žilných systémov v ňom.

Možno predpokladať, že zelené jadrá typu I z Banskej Štiavnice kryštalizovali z magmy (zachované kryštálové plochy niektorých jadier a zonálne zložité jadro), ktorá bola diferencovanejšia (nízke horčíkové číslo). Vylúčiť nemožno ani viac diferencovanejších magiem rozličnej skladby. Je možné a pravdepodobné, že najmä jadrá tvarom pripomínajúce úlomok sú rozbitou výplňou žilných systémov vo vrchnom plášti.

O dvoch alternatívach vzniku možno uvažovať aj pri jadrách typu II z Banskej Štiavnice. Alotriomorfné, na okrajoch silne resorbované jadrá sú pravdepodobne úlomkami hornín metasomaticky obohateného vrchného plášťa a jadrá hypidiomorfného tvaru sa mohli – podobne ako jadrá typu I – tvoriť z diferencovanejšej taveniny.

Z diferencovanejšej taveniny mohli vzniknúť aj zelené jadrá z Turčeka. Pri klinopyroxénoch takýto predpoklad podporuje hlavne hypidiomorfný tvar a nízke horčíkové číslo a pri ortopyroxénoch nízke horčíkové číslo.

Všetky uvedené jadrá (zelené pyroxény) zachytila bázickejšia magma a z nej okolo jadier vykryštalizoval lem s vyšším horčíkovým číslom (reverzná zonálnosť pyroxénov).

Príspevok vznikol v rámci projektu VEGA 1/9213/02.

Poďakovanie. Ďakujem recenzentke článku Monike Huraiovej za rady a pripomienky.

Literatúra

Aoki, K. & Kushiro, I., 1968: Some clinopyroxenes from ultramafic inclusions in Dreiser Weiher, Eifel. *Contr. Mineral. Petrology, 18, 326–337.*

Baker, M. B., Grove, T. L., Kinzler, R. J., Donnely-Nolan, J. M. & Wandless, G. A., 1991: Origin of compositional zonation (high-alumina basalt to basaltic andesite) in the Giant Crater Lava Field, Medicine Lake Volcano, Northern California. *J. geophys. Res. (Washington), 96, B13, 21 819–21 842.*

Barton, M. & Bergen, M. J., 1981: Green clinopyroxenes and associated phases in a potassium-rich lava from the Leucite Hills, Wyoming. *Contr. Mineral. Petrology, 77, 101–114.*

Barton, M., Varenkamp, J. C. & Bergen, M. J., 1982: Complex zoning of clinopyroxenes in the lavas of Vulsini, Latium, Italy: Evidence for magma mixing. *J. Volcanol. and Geotherm. Res., 14, 361–388.*

Bédard, J. H. J., Francis, D. M. & Ludden, J., 1988: Petrology and pyroxene chemistry of Monteregian dykes: The origin of concentric zoning and green cores in clinopyroxenes from alkali basalts and lamprophyres. *Canad. J. Earth Sci., 25, 2041–2058.*

Bodinier, J. L., Vasseur, G., Vernieres, J., Dupuy, C. & Fabries, J., 1990: Mechanism of mantle metasomatism: Geochemical Evidence from the Lherz orogenic peridotite. *J. Petrology, 31, 597–628.*

Brooks, C. K. & Printzlau, I., 1978: Magma mixing in mafic alkaline volcanic rocks: The evidence from relict phenocryst phases and other inclusions. *J. Volcanol. and Geotherm. Res., 4, 315–331*

Dobosi, G., 1989: Clinopyroxene zoning patterns in the young alkali basalts of Hungary and their petrogenetic significance. *Contr Mineral. Petrology, 101, 112–121.*

Dobosi, G. & Fodor, R. V., 1992: Magma fractionation, replenishment, and mixing as inferred from green-core clinopyroxenes in Pliocene basanite, southern Slovakia. *Lithos, 28, 133–150.*

Duda, A. & Schmincke, H. U., 1985: Polybaric differentiation of alkali basaltic magmas: Evidence from greencore clinopyroxenes (Eifel, FRG). *Contr. Mineral. Petrology, 91, 340–353.*

Ferguson, K. M., Dungan, M. A., Davidson, J. P & Colucci, M. T., 1992: The Tatara-San Pedro Volcano, 36°S, Chile: A chemically variable, dominantly mafic magmatic system. *J. Petrology, 33, 1, 1–43.*

Ivan, P & Hovorka, D., 1993: Geochemistry and petrology of the Late Cenozoic alkali basalts of the Western Carpathians (Czechoslovakia). *Mineral. Petrology, 48, 3–16.*

Kollárová, V., 2000: Bazaltoidné andezity turčeckej formácie z Turčeka – mineralogická a petrologická charakteristika. *Mineralia Slov., 2, 115–126.*

Kollárová, V. & Ivan, P., 2003: Zoned clinopyroxenes from Miocene basanite, Banská Štiavnica-Kalvária (Central Slovakia): Indicators of complex magma evolution. *Slov. geol. mag., 9, 4, 217–232.*

Konečný, V., Lexa, J., Halouzka, R., Hók, J., Vozár, J., Dublan, L., Nagy, A., Šimon, L., Havrila, M., Ivanička, J., Hojstričová, V., Miháliková, A., Vozárová, A., Konečný, P., Kováčiková, M., Filo, M., Marcin, D., Klukanová, A., Liščák, P. & Žáková, E., 1998: Geologická mapa Štiavnických vrchov a Pohronského Inovca. 1 : 50 000. *Bratislava, GSSR. I. diel 248 s., II. diel 473 s.*

Konečný, V., Lexa, J. & Planderová, E., 1983: Stratigrafické členenie neovulkanitov stredného Slovenska. *Západ. Karpaty, Sér. Geol., 9, 1–203.*

Lexa, J., Halouzka, R., Havrila, M., Hanzel, V., Kubeš, P., Liščák, P & Hojstričová, V., 1998: Vysvetlivky ku geologickej mape Kremnických vrchov, 1 : 50 000. *Vyd. D. Štúra Bratislava, 310.*

Liotard, J. M., Briot, D. & Boivin, P., 1988: Petrological and geochemical relationships between pyroxene megacrysts and associated alkali-basalts from Massif Central (France). *Contr. Mineral. Petrology, 98, 81–90.*

McDonough, W F & Frey, F. A., 1989: Rare earth elements in upper mantle rocks. *In: B. R. Lippin & G. A. McKay (eds.): Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Mineral. Soc. Amer., 99–145.*

Morimoto, N., 1988: Nomenclature of pyroxenes. *Mineral. Petrology, 39, 55–76.*

Nakagawa, M., Wada, K., Thordarson, T., Wood, C. P & Gamble, J A., 1999: Petrologic investigations of the 1995 and 1996 eruptions of Ruapehu volcano, New Zealand: Formation of discrete and small magma pockets and their intermittent discharge. *Bull. Volcanol., 61, 15–31*

Nakagawa, M., Wada, K. & Wood, C. P., 2002: Mixed magmas, mush chambers and eruption triggers: Evidence from zoned clinopyroxene phenocrysts in andesitic scoria from the 1995 eruptions of Ruapehu volcano, New Zealand. *J. Petrology, 43, 12, 2279–2303.*

Neumann, E. R., Wulff-Pedersen, E., Simonsen, S. L., Pearson, N. J., Martí, J. & Mitjavila, J., 1999: Evidence for fractional crystallization of periodically refilled magma chambers in Tenerife, Canary Islands. *J. Petrology, 40, 7, 1089–1123.*

Pilet, S., Hernandez, J. & Villemant, B., 2002: Evidence for high silicic melt circulation and metasomatic events in the mantle beneath alkaline provinces: The Na-Fe-augitic green-core pyroxenes in the Tertiary alkali basalts of the Cantal massif (French Massif Central). *Mineralogy and Petrology, 76, 39–62.*

Šímová, M., 1965: Petrography and petrochemistry of the final volcanism in the Slovenské stredohorie Mts. *Acta geol. geogr Univ. Comen., Geol., 9, 9–89* (in Slovak).

Tatsumi, Y., Makashima, T & Tamura, Y., 2002. The petrology and geochemistry of calc-alkaline andesites on Shodo-Shima island, SW Japan. *J. Petrology, 43, 1, 3–16.*

Thompson, R. N., 1977: Primary basalts and magma genesis. III. Alban Hills, Roman comagmatic province, Central Italy. *Contr. Mineral. Petrology, 60, 91–108.*

Wass, S. Y., 1979: Multiple origins of clinopyroxenes in alkali basaltic rocks. *Lithos, 12, 115–132.*

Wass, S. Y., Henderson, P & Elliott, C. J., 1980: Chemical heterogeneity and metasomatism in the upper mantle: Evidence from rare earth and other elements in apatite-rich xenoliths in basaltic rocks from eastern Australia. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 297, 222–246.*

Wilkinson, J. F G., 1975: Ultramafic inclusions and high pressure megacrysts from a nephelinite sill, Nandewar Mountains, northeastern New South Wales, and their bearing on the origin of certain ultramafic inclusions in alkaline volcanic rocks. *Contr Mineral. Petrology, 51, 235–262.*

Witt, G. & Seck, H. A., 1989: Origin of amphibole in recrystallized and porphyroclastic mantle xenoliths from the Rhenish Massif: Implications for the nature of mantle metasomatism. *Earth planet. Sci. Lett., 91, 327–340.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 225–235

Metodika datovania monazitu pomocou elektrónového mikroanalyzátora

PATRIK KONEČNÝ[1], PAVOL SIMAN[1], IVAN HOLICKÝ[1], MARIAN JANÁK[2] a VIERA KOLLÁROVÁ[1]

[1]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava
[2]Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Method of monazite dating by means of the electron microprobe

The method of monazite dating on the latest model of electron microprobe – Cameca SX-100, carried out in the laboratory of Geological Survey of Slovak Republic (ŠGÚDŠ) in Bratislava is presented. Operating conditions of 15 kV accelerating voltage, 75–150 nA sample current, 75–130 seconds measuring time and 2–7 μm beam diameter are the most suitable for the determination of the low lead concentrations. PbMα, UMβ, ThMα, YLα lines are measured with large PET crystal. Analyses are corrected for the interference between $PbM\alpha_1 - YL\gamma_1$ and $UM\alpha_1 - ThM\beta_1$. The interference $PbM\alpha_1 - ThM\xi_{1,2}$ was not detected even when pure ThO_2 was measured. Before each monazite measurement session, lasting 1–3 weeks, fresh calibration as well as measurements, necessary for the correction coefficient calculation, are performed. Then five monazites of known age, each at least 20–25 times are analyzed to obtain statistically valid data. If the calculated ages are close to the true ages, the age determination of the unknown monazite is carried out. The age calculation after Montel et al. (1996) is preferred. We developed software that reads the data, calculates the model and weighted averaged ages, constructs the isochrones and histograms, and is able to distinguish up to 5 metamorphic events. The monazites formed during a single event have a model age interval of about 50 Ma. This may limit the recognition of two events, the time gap of which should be at least 25–30 Ma. Microprobe dating of monazite from the metamorphic rocks of the Tatra Mountains reveals a polygenic evolution during Variscan orogeny. The results of the electron microprobe dating of monazite are in a good agreement with those obtained from reliable geochronological dating of zircons, which proves the validity of the presented method.

Key words: dating, CHIME, monazite, microprobe

Úvod

Datovanie hornín je základným predpokladom pre interpretáciu ich pôvodu a vývoja. Jednou z možností je využívať monazit, ktorý sa bežne vyskytuje v kyslých magmatických a metamorfovaných horninách. V monazite sa vyskytuje Th a U, ktoré podliehajú prirodzenému rádiogénnemu rozpadu, pričom produkujú rádiogénne olovo. Počas geologicky významného času akumulácia rádiogénneho Pb dosiahne takú koncentráciu, ktorú možno merať elektrónovým mikroanalyzátorom. To na začiatku 90. rokov 20. stor. umožnilo rozvoj novej techniky označovanej ako mikrogeochronológia resp. mikrodatovanie a v súčasnosti najčastejšie ako CHIME geochronológia. Prvé výsledky a skúsenosti s datovaním monazitu elektrónovým mikroanalyzátorom uvádza viac prác (napr. Suzuki a Adachi, 1991; Suzuki a Adachi, 1994; Suzuki et al., 1994; Montel et al., 1996; Finger et al., 2002), ktoré položili základy metodiky merania a spôsobu výpočtu veku monazitu. Neskôr sa podstatne spresnila metodika merania nízkeho obsahu Pb a tiež sa zahrnuli aj korekcie na rôzne prekryvy budených čiar medzi Th, U, Pb a Y (Suzuki a Adachi, 1998; Fialin et al., 1999; Scherer et al., 2000). Dôslednejšie pochopenie problémov spätých s meraním nízkej koncentrácie Pb a prekryvov budených čiar umožnilo presnejšie zistenie veku monazitu. Jeho datovanie prostredníctvom elektrónového mikroanalyzátora (EMPA) sa postupne stalo akceptovateľnou alternatívou tzv. konvenčných geochronologických metód. Medzi výhody EMPA datovania monazitu patrí: (1) jednoduchá príprava vzorky, na ktorú stačí leštený výbrus alebo nábrus, (2) možnosť kontroly pozície monazitu voči susedným minerálom alebo zistenie jeho viacerých generácií, (3) možnosť zistiť plošnú distribúciu veku podľa mapy vekov v monazite ak monazit podľahol polymetamorfovaným procesom.

Rozvoj prístrojovej techniky za posledných 10 rokov umožnil presnejšie merať nízky obsah Pb v monazite. Nový model elektrónového mikroanalyzátora Cameca SX-100 v oddelení elektrónovej mikroanalýzy v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave ponúka možnosť presne datovať monazit, čo môžu využívať geológovia nielen na Slovensku, ale aj v zahraničí. Predkladaný článok sumarizuje naše poznatky o tomto prístroji a skúsenosti s ním a jeho cieľom je zoznámiť širšiu verejnosť so základnými princípmi datovania monazitu.

Princíp datovania monazitu a spôsoby výpočtu veku

Monazit vo svojom štruktúrnom vzorci popri P a REE obsahuje významné množstvo Th a U, ktoré podliehajú

prirodzenému rádiogénnemu rozpadu za vzniku Pb. Počas geologicky významného času sa v monazite akumuluje rádiogénne olovo. Kedže štruktúra monazitu neumožňuje vstup Pb do kryštálovej mriežky, jeho prvotný obsah možno pokladať za nulový. Parrish (1990) uvádza obsah Pb <1 ppm. Za predpokladu, že iniciálny obsah Pb v monazite bol nulový alebo aspoň zanedbateľný, koncentrácia Pb priamo závisí od času rozpadu Th a U.

Koncentrácia Pb v monazite je pomerne nízka a pohybuje sa tesne nad detekčným limitom elektrónového mikroanalyzátora. Presnosť stanovenia veku závisí hlavne od presnosti merania koncentrácie Pb, ktorého množstvo priamo závisí od obsahu U, Th a od času, počas ktorého prebieha rádioaktívny rozpad. Čím vyšší je iniciálny obsah U a Th a dlhší čas, za ktorý sa tieto prvky rozpadnú, tým vyšší je obsah Pb, tým presnejšie vieme zmerať jeho koncentráciu, a tak získať hodnovernejší údaj o veku monazitu.

Analýza U, Pb a Th získaná na elektrónovom mikroanalyzátore z jedného monogenetického monazitu je zaťažená chybou, ktorá sa premieta do rozptylu veku z individuálnych meraní. Vek získaný len z jednej analýzy nevyjadruje skutočný, ale označuje sa ako zdanlivý vek. Skutočný vek sa získa grafickým alebo štatistickým spracovaním zdanlivých vekov, pričom sa prihliada na chybu merania pri zdanlivých vekoch. Skutočný vek budeme v ďalšom texte označovať iba ako vek.

Zo známeho obsahu Pb, U a Th v monazite sa dá vypočítať jeho vek. Uvádzame tri spôsoby výpočtu veku podľa Suzukiho et al. (1991, 1994), Montela et al. (1996) a Nagya (2002).

Suzuki et al. (1991a, b, 1994) uvádzajú výpočet veku podľa Th-U-Pb izochróny (CHIME) nasledujúcim postupom:

Najprv vypočítame zdanlivý vek (t) z obsahu PbO, ThO_2 a UO_2 podľa rovnice

$$\frac{PbO}{W_{Pb}} = \frac{ThO_2}{W_{Th}}\{\exp(\lambda_2 t)-1\} + \frac{UO_2}{W_U}\left\{\frac{\exp(\lambda_5 t) + 137.88\exp(\lambda_8 t)}{138.88}\right\} - 1 \quad (1)$$

kde W je molekulová hmotnosť daného oxidu a λ polčas rozpadu izotopu ($\lambda_2 = 4{,}947 \times 10^{-11}$, $\lambda_5 = 9{,}8485 \times 10^{-10}$ a $\lambda_8 = 1{,}55125 \times 10^{-10}$ rokov). Potom sa pridá ekvivalentný obsah UO_2 k ThO_2

$$ThO^*_2 = ThO_2 + \frac{UO_2 W_{Th}}{W_U\{\exp(\lambda_2 t)-1}\left\{\frac{\exp(\lambda_5 t) + 137.88\exp(\lambda_8 t)}{138.88} - 1\right\} \quad (2)$$

Rovnaké zdanlivé veky, ale pri rozličnom obsahu Th a U musia ležať na priamke definovanej ako

$$PbO = mThO_2^* + b \quad (3)$$

Rovnica priamky sa získa lineárnou regresiou, ktorá berie do úvahy chybu jednotlivých meraní (York, 1966). Hodnota b by mala byť nulová, pokiaľ nie je nijaké iniciálne Pb. Zo sklonu daného hodnotou m sa vypočíta vek T

$$T = \frac{1}{\lambda_2}\ln\left(1 + m\frac{W_{Th}}{W_{Pb}}\right) \quad (4)$$

Iteratívnou metódou nahrádzania T za t v rovnici (2) získame vek. Metóda zisťovania veku je úspešná iba pri značnom rozsahu Th*, lebo v takom prípade možno nájsť lineárnu závislosť medzi Pb a Th*.

Nagy (2002) vyšiel z predpokladu, že príspevok Th a U do rádiogénneho Pb je po istú vekovú hranicu približne rovnaký, a tak v podstate zjednodušil výpočet zdanlivého veku podľa rovnice (1) na aproximovanú lineárnu závislosť danú ako

$$Pb \approx 446 Th^* 10^{-5} t \quad (5)$$

kde Th* reprezentujúce aj ekvivalent U sa vypočíta podľa lineárnej závislosti

$$Th^* = Th + 3{,}15\ U \quad (6)$$

ktorá pre vek pod 400 mil. rokov dáva zanedbateľnú chybu. Pre 400 mil. rokov a nulový obsah Th je chyba 3 %, a ak je pomer Th/U <6, chyba je menšia ako 1 %. Na diagrame Th* voči Pb sa vek premieta na izochrónu prechádzajúcu nulou. Sklon izochróny priamo zodpovedá veku monazitu.

Montel et al. (1996) na rozdiel od predchádzajúcich autorov navrhol štatistický model, pri ktorom sa najprv vypočíta zdanlivý vek a potom sa štatisticky spracuje. Vzťah medzi U-Pb-Th a zdanlivým vekom vyjadruje rovnica

$$Pb = \frac{Th}{232}(e^{\lambda 232\tau} - 1)208 + \frac{U}{238}\,0.9928\,(e^{\lambda 238\tau} - 1)206 + \frac{U}{238}(e^{\lambda 235\tau} - 1)207 \quad (7)$$

kde τ je vek, Pb, Th a U sú hmotnostné percentá prvkov λ^{232}, λ^{235}, λ^{238} polčasy rozpadu ^{232}Th, ^{235}U a ^{238}U. Rovnica sa rieši iteratívne pri τ a Pb. Zo zdanlivých vekov sa skutočný vek vypočíta podľa rovnice váženého priemeru

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{t_i}{\sigma T_i^2}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sigma T_i^2}} \quad (8)$$

kde T_i sú jednotlivé zdanlivé veky a σ chyba stanovenia veku.

Na porovnanie výpočtu zdanlivého veku podľa uvedených autorov sa vybral súbor 113 analýz zahŕňajúcich zdanlivý vek od 14 po 388 mil. rokov.

Metódy prepočtu veku budeme označovať takto: (***S***) Suzuki et al. (1991, 1994), (***M***) Montel et al. (1996) a (***N***) Nagy (2002).

Za základ porovnávania sa zobral prepočet (***M***), pri ostatných prepočtoch sa vypočítalo percento odchýlky každého zdanlivého veku a ich priemer. Prepočet (***N***) má priemer odchýlok 0,18 % s maximálnou hodnotou 1,34 %, s minimálnou -0,37 % a prepočet (***S***) má priemer 0,55 % s maximálnou hodnotou 2,12 % a s minimálnou -0,37 %. Plusové odchýlky pri (***S***) poukazujú na systematickú odchýlku. Prepočet podľa metódy (***N***) má bližší priemer voči prepočtu (***M***) a aj vyváženejšie plusové a mínusové odchýlky ako (***S***). Kedže prepočet (***M***) je využiteľný aj pri veku >400 mil. rokov, zvolili sme ho ako najvhodnejší na výpočet veku monazitu.

Presnosť stanovenia zdanlivého veku je limitovaná predovšetkým obsahom Pb. Chyba v meraní Pb sa premieta

do výpočtu zdanlivého a potom do celkového veku horniny. Na zníženie chyby Cocherie a Albarede (2000) navrhli iný spôsob spracovania zdanlivých vekov. Používajú závislosť Th/Pb voči U/Pb, kde sa jednotlivé veky premietajú ako priamky. Pre každý zdanlivý vek možno vypočítať vek priesečníkov obidvoch osí $(Th/Pb)_0$ a $(U/Pb)_0$. Obidva pomery sa radikálne menia pre vek do 500 mil. rokov, čo kompenzuje nepresnosť v stanovovaní Pb. Lineárnou regresiou získame izochrónu. Ak sú údaje zdanlivých vekov homogénne, t. j. ak patria do jednej vekovej populácie, potom analýzy musia ležať na izochróne paralelnej s modelovými vekmi. Iný sklon indikuje nekonzistentnosť údajov alebo polymetamorfný vývoj. Cocherie a Albarede (2000) uvádzajú zníženie chyby z ±45–±120 mil. rokov na ±5–±15 mil. rokov. Nám sa bežne podarilo dosahovať presnosť ±12–±20 mil. rokov pre vek 200–500 mil. rokov. Takáto presnosť plne stačí na stanovenie veku, a preto nepovažujeme za potrebné používať uvedenú procedúru na ďalšie znižovanie chyby zdanlivých vekov.

Metodika analyzovania monazitu s ohľadom na jeho datovanie

Analytické podmienky

Zmerať zloženie monazitu pomocou elektrónového mikroanalyzátora na datovanie je náročná úloha. Cieľom je získať čo najpresnejšie výsledky, lebo aj malá odchýlka môže viesť k veľkej nepresnosti. Kvalitu analýzy ovplyvňuje mnoho faktorov – príprava vzorky, výber vhodných čiar a pozadia na meranie prvkov, presnosť kalibrácie až typ korekčného programu na výpočet koncentrácie z nameraných pulzov.

Tab. 1
Zoznam prvkov a štandardov použitých na meranie a datovanie monazitu. Čiary prvkov sú prvého rádu
List of elements and standards used for measurement of monazite composition. Element lines are of the first order

Prvok	Čiara	Kryštál	Štandard
Pb	Mα	LPET	PbS
U	Mβ	LPET	UO_2
Th	Mα	LPET	ThO_2
Y	Lα	LPET	YPO_4
Ce	Lα	LLIF	$CePO_4$
La	Lα	LLIF	$LaPO_4$
Gd	Lα	LLIF	$GdPO_4$
Yb	Lα	LLIF	$YbPO_4$
Sm	Lβ	LLIF	$SmPO_4$
Pr	Lβ	LLIF	$PrPO_4$
Er	Lβ	LLIF	$ErPO_4$
Nd	Lβ	LLIF	$NdPO_4$
Lu	Lβ	LLIF	$LuPO_4$
Ho	Lβ	LLIF	$HoPO_4$
Dy	Lβ	LLIF	$DyPO_4$
Tb	Lα	LLIF	$TbPO_4$
Al	Kα	TAP	Al_2O_3
Si	Kα	TAP	Wollastonit
P	Kα	LPET	Apatit
Ca	Kα	LPET	Wollastonit

Vzorky monazitu sa analyzovali na prístroji Cameca SX-100 vybavenom troma vlnovodisperznými spektrometrami a pridruženým energiovodisperzným systémom Kevex delta IV v oddelení elektrónovej mikroanalýzy ŠGÚDŠ v Bratislave. Na kalibráciu sa používajú prevažne syntetické, ale aj niektoré prírodné minerálne štandardy (sú zoradené v tab. 1). Na kalibráciu REE sú najvhodnejšie fosfáty, pretože zložením sú blízke monazitu.

Na dosiahnutie potrebnej presnosti pri stanovovaní Pb a aj U a Th treba získať čo najviac pulzov. Možno to dosiahnuť predĺžením meracieho času, zvýšením urýchľovacieho napätia a vzorkového prúdu. Všetky tri možnosti sú späté s devastáciou povrchu vzorky v mieste merania, a preto sme radšej zvolili nižšie urýchľovacie napätie (15 namiesto 25 KV), predĺžený merací čas (75–130 s) a vyšší vzorkový prúd (80–150 nA). Na kalibráciu aj vlastné meranie používame elektrónový lúč priemeru 5 μm. Fokusovaný elektrónový lúč je menej vhodný, lebo kvalitu viac ovplyvňuje miesto analýzy (lokálne nerovnosti a pod.), zvyšuje sa devastácia miesta merania, a tak sú analýzy viac zaťažené nesystematickou analytickou chybou. Na kalibráciu sme použili rovnaké podmienky ako pri monazite, ale s dvoma rozdielmi. Pretože štandardy majú vysoký obsah kalibrovaného prvku, musí sa znížiť vzorkový prúd na 40–75 nA tak, aby boli proporčné čítače v lineárnej oblasti, t. j. do 15 000 cps, a tiež možno znížiť merací čas bez straty analytickej presnosti kalibrácie.

Na prepočítanie pulzov na hmotnostné percentá prvkov používame PAP korekciu. Rozdiely medzi rôznymi typmi korekcie sa najmarkantnejšie prejavujú pri meraní prvkov s nízkym a vysokým atómovým číslom alebo prvkov s veľmi rozdielnym excitačným potenciálom. V monazite sa napr. vyskytujú ľahké prvky (P a Si) spolu s ťažkými, ako je Pb, U a Th, ako aj vzácne druhy zeminy.

Výber vhodných čiar a prekrývanie píkov

Na kvalitu analýzy v rozhodujúcej miere vplýva výber vhodných čiar a pozadí (zoznam prvkov aj s vybranými čiarami je v tab. 1). Výber čiary vhodnej na meranie je do značnej miery ovplyvnený tzv. prekrývaním čiar, ktoré vzniká, ak je blízko čiary meraného prvku (P_m) čiara interferujúceho prvku (P_i). Ak je na čiare prvku P_m dostatočná koncentrácia, resp. ak sú obidva prvky dostatočne blízko na to, aby bola čiara prvku P_i v oblasti poľa píku meraného prvku P_m, získa sa na prvku P_i intenzita nesúvisiaca s jeho koncentráciou. Principiálne možno problém prekrývania čiar riešiť tak, že sa zmeria prvok P_i na štandarde s prvkom P_m a získaná koncentrácia sa odpočíta od meranej prvku P_m na neznámej vzorke. Vhodné je používať opravný koeficient K, ktorý sa vyjadruje ako

$$K_{Pi} = \frac{koncP_i}{koncP_m} \qquad (9)$$

kde $koncP_i$ a $koncP_m$ je koncentrácia interferujúceho a meraného prvku meraná na štandarde s prvkom P_m. Výsledná koncentrácia prvku P_i sa na neznámej vzorke potom opraví vzťahom

$$opravené\ P_i = merané\ P_i - K_{Pi}\ merané\ P_m \qquad (10)$$

Pre prvky vzácnych zemín a U a Pb nemožno nájsť vhodné čiary bez toho, aby sa celkom eliminovala interferencia na všetkých prvkoch. Čiary sa vybrali na základe najmenšej možnej interferencie. Pri výbere je nevyhnutné brať ohľad aj na poradie, v akom sa robí oprava. Nemožno opraviť prvok P_i prvkom P_m, ak ešte P_m nebol opravený na interferenciu s iným prvkom (zoznam deviatich najdôležitejších interferencií je v tab. 2). Pri oprave odporúčame zachovať poradie opravy.

Tab. 2
Opravné koeficienty na elimináciu interferencií medzi prvkami
List of correction coefficients used for elimination of interferences between elements

Číslo	Interferencia	Koeficient	Štandard
1	Pb(Y)	0,00946	YPO_4
2	U(Th)	0,00727	ThO_2
3	Gd(La)	0,01766	$LaPO_4$
4	Gd(Ce)	0,07519	$CePO_4$
5	Er(Gd)	0,02846	$GdPO_4$
6	Lu(Yb)	0,03923	$YbPO_4$
7	Lu(Dy)	0,05344	$DyPO_4$
8	Ho(Gd)	0,01727	$GdPO_4$
9	Lu(Ho)	0,06798	$HoPO_4$

Pb(Y) znamená opravu Pb o kontribúciu prvkom Y. Pb sa rovná P_i a Y sa rovná P_m, pričom P_m je meraný a P_i interferujúci prvok. Čiary prvkov sú v tab. 1

Pb(Y) means correction of Pb by contribution of Y. Pb equals to P_i and Y equals to P_m, where P_m is measured element and P_i interferencing element. Lines are in tab. 1

Výpočet veku ovplyvňujú Th, U, Pb a Y, ktoré sa prekrýva s Pb, konkrétne $PbM\alpha_1$ interferuje s $YL\gamma_1$. Čiara Y má nízku intenzitu, ale už aj pri nízkom obsahu Y_2O_3 v monazite (bežne okolo 1–2,5 hmot. %) môže vážne nadhodnotiť obsah PbO a tým aj výsledný vek. Napr. pre štandard Mad je pri Th = 9,0379, U = 0,4154, Pb = 0,2475 a Y = 0,9627 vypočítaný zdanlivý vek bez korekcie o 19 mil. rokov vyšší ako s korekciou, t. j. 531 namiesto 512 mil. rokov. Ďalším prvkom ovplyvneným interferenciou je $UM\alpha_1$, ktorý sa kryje s $ThM\beta_1$. Uránová čiara $M\alpha_1$ aj $M\beta_1$ sa prekrýva s $ThM\beta_1$ a $ThM\gamma_1$. Vybrali sme $UM\beta_1$, lebo γ_1 čiara na Th má radikálne nižšiu intenzitu ako čiara β_1, a preto menej ovplyvňuje meranú koncentráciu U. Ak sa porovná vek pri korigovanom a nekorigovanom U (543 a 351 mil. rokov), zistí sa, že korekcia zvýši vek o 12 mil. rokov. Pri takomto zložení obi-

Tab. 3
Zoznam vekových štandardov monazitu
List of age monazite standards

Štandard	Vek (mil. rokov)	Lokalita	Hornina
fin	1825	Fínsko, Veikola	granit
Mad	498	Madagaskar	pegmatit
J4M	77 ± 4	Japonsko, Nakane	monzogranit
F3	327	Rakúsko, Aalfang	granit
F5	341	Rakúsko, Dürnstein/Wachau	rula/migmatit

dve korekcie posúvajú vek protismerne. Pri sledovaní účinku korekcie na diagramoch izochrón (Pb voči Th*) pri rozličnom zložení, veku a reprezentatívnom súbore meraní jednotlivých vzoriek sa prejaví vplyv obidvoch korekcií. Prvá korekcia Pb(Y) má tendenciu posúvať izochrónu, kým U(Th) korekcia má tendenciu aj meniť sklon izochróny.

Existuje aj ďalšia interferencia medzi $PbM\alpha_1$ a $ThM\xi_{1,2}$. Uvádza ju napr. Pyle et al. (2002) v prehľade o interferenciách (pozri tab. 3; Pyle et al., 2002). Čiara ξ je nízkeho rádu, preto možno očakávať iba minimálny vplyv. Ani pri opakovanom meraní $PbM\alpha_1$ na štandarde ThO_2 sa nepodarilo zistiť aspoň minimálnu koncentráciu Pb, a preto sme o interferencii ďalej neuvažovali.

Pb, U a Th sa merajú na Mα alebo Mβ čiarach, ktoré majú dostatočnú intenzitu aj pri 15 KV. Je to dané ich nižším kritickým excitačným potenciálom oproti Lα čiaram vzácnych zemín. Ale pri datovaní monazitu nie je dôležité presne merať vzácne zeminy, ale Pb, U a Th a to dlhý merací čas. Navyše používame iba jeden kryštál PET, a preto sa Pb, U a Th merajú v uvedenom poradí za sebou. Podľa koncentrácie v monazite sme poradie upravili. Najprv sa meria Pb najdlhším meracím časom, potom U kratším a napokon Th najkratším meracím časom. Je dôležité zdôrazniť, že používame veľké kryštály PET aj LIF špeciálne vyvinuté firmou Cameca, ktoré majú oproti kryštálom štandardných rozmerov niekoľkonásobne vyšší zisk. Veľký LIF kryštál tiež čiastočne eliminuje stratu zisku na Lα a Lβ čiarach vzácnych zemín pri urýchľovacom napätí 15 kV.

Zmena podmienok merania po určitom čase – drift

Staršie elektrónové mikroanalyzátory, napr. JEOL-733 a JEOL-8600, sa vyznačovali vlastnosťou všeobecne označovanou ako drift. Na pracovisku elektrónovej mikroanalýzy sme v rokoch 1982–2000 merali na mikroanalyzátore JEOL-733 a s problémom driftu sme sa stretávali. Drift je v podstate posun v nastavení mikroanalyzátora, ktorý sa prejavuje „stratou" kalibrácie čiže pozvoľnou degradáciou kvality analýz. Príčin driftu je viac. Spektrometre sú konštruované tak, že kryštály aj detektor pohybujúce sa po Rowlandovej kružnici, aby sa splnila Braggova podmienka na difrakciu, sú zavesené na kovových pásikoch, ale tie časom pod vplyvom teploty menia svoje rozmery, pričom kryštál postupne odchádza z pozície píku. Inou príčinou býva nestabilita prúdu pri dlhšom časovom intervale, lebo vlákno ako zdroj elektrónového zväzku má tendenciu časom sa rozlične skrúcať a sklápať, čo má za následok nekonzistentnosť s kalibráciou. Zdrojom driftu je aj vlastná elektronika prístroja, ktorá závisí od teploty a kvality elektronických súčiastok.

Drift možno vylúčiť iba novou kalibráciou. Inou, ale nie celkom spoľahlivou metódou je opakovane merať počet pulzov na stabilnom porovnávacom materiáli za istý čas, napr. 15 min., najlepšie na kovovom štandarde. Po skončení merania treba zhodnotiť pohyb počtu pulzov resp. koncentrácie na štandarde v závislosti od času a analýzy spätne opraviť. Pokiaľ má drift tendenciu ísť iba jed-

ným smerom, možno analýzy opraviť, ale treba robiť záznam o čase každej z nich a príslušnou lineárnou aproximáciou opraviť analýzy medzi dvoma susednými meraniami na opravu driftu. Z praxe je však známe, že ak sa urobia dve analýzy bezprostredne po sebe, a to blízko vedľa seba, málokedy sa získa rovnaká chyba v celkovej sume meraného materiálu resp. kovového štandardu, a preto sa do kontrolných meraní driftu vnáša nepresnosť, ktorá spôsob opravy degraduje. Istou možnosťou je urobiť niekoľko meraní a zobrať ich priemer. Drift je hlavnou príčinou nepresností pri datovaní monazitu, pretože už nepatrná zmena v stanovení obsahu Pb – menej U a ešte menej Th – sa dramaticky prejavuje vo výslednom veku. Drift je hlavnou príčinou, prečo datovanie monazitu na starších elektrónových mikroanalyzátoroch, akým je napr. JEOL-733 a pod., nemusí byť úspešné resp. hodnoverné.

Konštrukcia elektrónového mikroanalyzátora Cameca SX-100 je odlišná. Pohyb kryštálu aj detektora v spektrometri zabezpečuje presný prevod bez závesných kovových pásikov. Pohyb sa sníma optoelektronicky, čo zaručuje presnú polohu kryštálu pri opakovaných meraniach. Stabilita prúdu meraná na tomto prístroji je 1,05 nA za 24 hod. pri vzorkovom prúde 20 nA, čo je výborná stabilita a tá je nevyhnutná pri dlhodobom opakovanom meraní. Na druhej strane netvrdíme, že prístroj nemá nijaký drift, ale je minimálny. Uvedené zlepšenia prístroj Cameca SX-100 na datovanie monazitu priam predurčujú.

Presnosť merania a detekčný limit

Koncentrácia meraného prvku závisí od počtu pulzov na píku zníženom o počet pulzov na pozadí. Informáciu o presnosti merania podáva štandardná odchýlka. Rozdelenie pulzov na píku sa riadi Poissonovým rozdelením, pri ktorom sa štandardná odchýlka počíta ako druhá odmocnina z počtu pulzov. Štandardná odchýlka pri počte pulzov za sekundu (cps) sa potom vyjadruje ako

$$\sigma_N = \frac{\sqrt{N}}{t} \tag{11}$$

kde N je počet pulzov a t merací čas. Ak sa do vzťahu (9) premietne odrátanie počtu pulzov na pozadí, dostane sa štandardná odchýlka

$$\sigma = \sqrt{\frac{N_p}{t_p^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \tag{12}$$

kde indexy p a b označujú pík a pozadie.

Ak počet pulzov na píku významne prekračuje počet pulzov na pozadí, možno ľahko odlíšiť pík od pozadia. Ale pri nízkej koncentrácii odlíšenie píku od pozadia nemusí byť jednoznačné. Aby bola 99-percentná istota, že máme pík, musí počet pulzov na ňom prekročiť trojnásobok štandardnej odchýlky na pozadí. Na takomto základe Scott et al. (1984) definovali minimálny detekčný limit ako

$$CMDL = Cstd \frac{\sqrt[3]{Nb,\ std}}{Np,\ std} \tag{13}$$

kde C je koncentrácia napr. v hmot. %, index *std* vyjadruje štandard, C_{MDL} závisí od koncentrácie na štandarde a od počtu pulzov na pozadí a na píku. Ak sa chce zlepšiť hodnota detekčného limitu na tom istom štandarde, musí sa zvýšiť počet pulzov napr. predĺžením meracieho času, zvýšením vzorkového prúdu alebo urýchľovacieho napätia.

Pri datovaní monazitu je najdôležitejšie presne merať nízku koncentráciu Pb, ktorá sa v monazite bežne pohybuje od 0,2 do 0,02 hmot. %. Aby sa dosiahla nízka štandardná odchýlka, t. j. vysoká presnosť merania, mala by štandardná odchýlka vyjadrená v hmot. % byť aspoň o rád nižšia, ako je meraná koncentrácia Pb. Štandardná odchýlka by nemala byť nižšia, ako je detekčný limit. Na kalibrovanie Pb používame PbS štandard, ktorý má vysoký obsah Pb (86,5983 hmot. %). Máme k dispozícii dva kryštály PET, jeden klasických rozmerov (PET) a druhý so zväčšenou plochou (LPET). Pri čiare PbMα_1 má LPET 3,83-krát lepší rozmer pulzov na píku a na pozadí (N_p/N_b), čo jednoznačne svedčí o jeho vyššej citlivosti. Pri kryštáli LPET, čiare PbMα_1 a podmienky merania 15 kV, 20 nA a čas 130 s je detekčný limit 0,001166 hmot. %, čo stačí na získanie potrebnej presnosti merania nízkej koncentrácie Pb v monazite pri jeho datovaní.

Metodika datovania monazitu

Identifikácia monazitu

Monazit zvyčajne tvorí menšie kryštály, ktoré sa v polarizačnom mikroskope identifikujú ťažko. Ich pozorovanie a identifikáciu v elektrónovom mikroskope uľahčuje to, že v štruktúrnom vzorci majú prevahu prvkov s vysokým atómovým číslom, a preto na obrazoch odrazených elektrónov (BEI) majú svetlejší odtieň ako bežné silikáty, alumosilikáty alebo mnohé oxidy. Podobný odtieň ako monazit majú niektoré sulfidy a sulfáty, ako je pyrit, chalkopyrit alebo barit, ale tie väčšinou tvoria iné minerálne formy. Možná je aj zámena so xenotímom alebo s inými vzácnozeminovými minerálmi. Monazit sa dobre vyhľadáva tak, že sa najprv nájdu zirkóny, ktoré majú tmavší odtieň ako monazit. Malé monazity bývajú väčšinou nezonálne, ale väčšie jedince (> 15 μm) väčšinou zonálne. Na identifikáciu monazitu je ideálne, ak je k dispozícii energiovodisperzný systém (EDS). My používame Kevex Delta IV+, v ktorom podľa spektra energií možno jednotlivé prvky ľahko identifikovať. Pre monazit je charakteristický pík fosforu a viac píkov vzácnych zemín. Pokiaľ možno pozorovať aj zdvojený pík Th, monazit je veľmi pravdepodobne vhodný na datovanie.

Kalibračné vekové štandardy

Datovať monazit je pomerne delikátna úloha, pri ktorej sa už malé chyby v meraní výrazne prejavujú na výslednom veku. Nastavenie elektrónového mikroanalyzátora

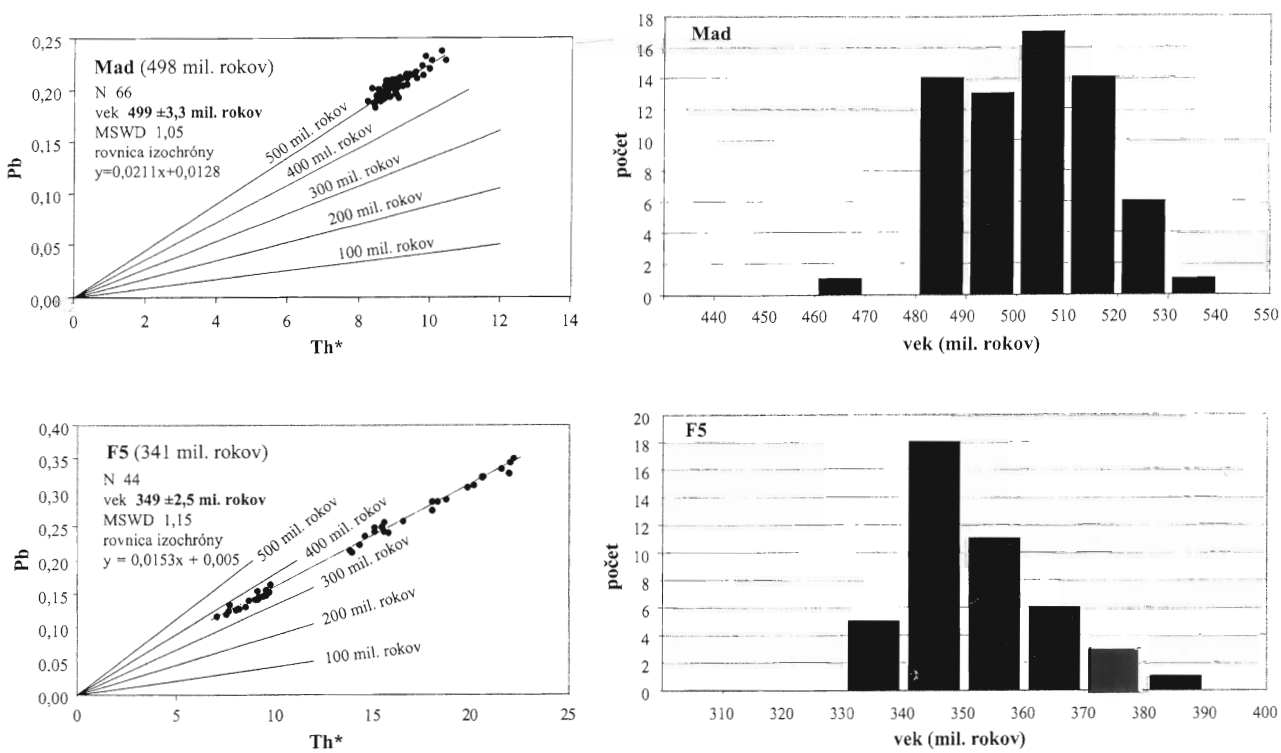
Tab. 4
Odchýlka vo vypočítanom veku podľa Montela et al. (1996), ak sa k pôvodne meraným hodnotám Th, U alebo Pb pripočíta chyba smerodajnej odchýlky. Pripočítané hodnoty sú vyznačené polotučne
Deviation in age calculated after Montel et al. (1996) if we add the standard deviation to the measured Th or U or Pb
Added values have bold designation

	Th	U	Pb	Vek (mil. r.)	odchýlka od 341 mil. rokov
meraná koncentrácia	7.7159	0,4787	0,1536	341	0
štandardná odchýlka 1σ	0,0328	0.014505	0,007307		
Pb + 1σ	7,7159	0,4787	**0,1609**	358	−17,5
Y + 1σ	7.7159	**0,4932**	0,1536	339	2,1
Th + 1σ	**7,7487**	0,4787	0,1536	339	1,6

sa časom mení. Možnou príčinou je nové vlákno, nová kalibrácia, zmena atmosférického tlaku, teploty, kvalita Ar-CH_4 plynu, zmena tlaku vo vysokotlakovom čítači pulzov a pod., a preto je nevyhnutné po istom čase kalibráciu obnovovať. Pred meraním monazitu vždy robíme novú kalibráciu všetkých prvkov, ako aj merania na zistenie koeficientov prekryvu čiar. Potom meriame štandardy monazitov, ktorých vek sa zistil inou, presnejšou metódou. Používame monazity rozličného veku a rôzneho zloženia (prehľad štandardov je v tab. 3). Z každého kalibračného monazitu získame reprezentatívny súbor analýz, ktorý by podľa predchádzajúcich pozorovaní mal mať 15–25 analýz, aby sa mohol kvalitne štatisticky spracovať. Pre každú analýzu treba vykonať opravu na prekrývanie píkov. Modelový vek prepočítavame podľa Montela et al. (1996) a výsledný vek z modelových vekov získavame štatistickým hodnotením s využitím Gaussovho rozdelenia (pozri nasledujúcu kapitolu). Ak je výsledný vek každého monazitového štandardu blízky jeho skutočnému veku, presnejšie, pokiaľ je chyba na každom štandarde ±5 mil. rokov, možno začať merať neznáme monazity.

Štatistické spracovanie modelových vekov

Ako sme už uviedli, jeden modelový vek nie je interpretovateľný, lebo je zaťažený chybou merania. Na získanie objektívneho veku sa musia analýzy štatisticky aj graficky spracovať. Postupujeme podľa prepočtu Montela et al. (1996). Najprv z každej analýzy vypočítame modelový vek, ktorý je zrejme zaťažený chybou merania. Najvýznamnejší vplyv naň má chyba merania Pb, kým chybu v meraní ostatných prvkov možno zanedbať. V tab. 4 je vypočítaný vek pri analyzovanom obsahu Pb, U a Th a pri Pb + 1σ, U + 1σ a Th + 1σ. Z porovnania odchýlok od skutočného veku (341 mil. rokov) vyplýva, že chyba



Obr. 1. Izochróny a histogramy porovnávacích vekových štandardov Mad a F5.
Fig. 1. Isochrones and histograms of the age standards Mad and F5.

veku pri Pb + 1σ je 17 mil. rokov a pri U, Th iba 2,1 a 1,6 mil. rokov, a preto chybu stanovenia veku vypočítame iba pre Pb + 1σ a Pb -1σ, ktorá do prepočtov ďalej vstupuje ako aritmetický priemer absolútnych hodnôt obidvoch vekových údajov.

Z modelových vekov vypočítame vážený priemer a smerodajnú odchýlku a predpokladáme pritom Gaussovo rozdelenie. Veľkosť píku Gaussovho rozdelenia a jeho tvar sú dané smerodajnou odchýlkou a rozložením modelových vekov okolo váženého priemeru. Pokiaľ je k dispozícii dostatočné množstvo modelových vekov, možno Gaussovo rozdelenie pozorovať aj na histograme. Príklad histogramov zo štandardov je na obr. 1. Na zistenie, či máme súbor modelových vekov s príslušnými chybami spĺňajúci kritérium Gaussovho rozdelenia, sa používa štatistická veličina MSWD. Jej hodnota sa vypočíta ako

$$MSWD = \frac{f}{S_{\min}} \tag{14}$$

kde f je počet stupňov voľnosti a $S_{\min}$ suma štvorcov Gaussových chýb. Obidve veličiny sa vypočítajú podľa

$$f = n - m$$

$$S_{\min} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{T_i - t_i}{\sigma_{Ti}} \right) \tag{15}$$

kde n je počet modelových vekov, m počet píkov – v tomto prípade $m = 1$, T_i – a σ_{Ti} modelový vek a jeho smerodajná odchýlka a t_i vážený priemer modelových vekov. Ak sa MSWD = 1, potom máme presné Gaussovo rozdelenie dát, ak je <1, potom máme úzky interval rozdelenia dát, a ak >1, potom sú údaje vzhľadom na smerodajnú odchýlku súboru príliš od seba vzdialené. Ako kritérium na posúdenie, či sa ešte rozdelenie údajov približuje Gaussovmu rozdeleniu, t. j. či údaje nie sú príliš od seba vzdialené vzhľadom na chybu merania, používame (Wendt a Carl, 1991)

$$\mathrm{MSWD} < 2\sqrt{\frac{2}{f}} + 1 \tag{16}$$

ktoré zodpovedá pravdepodobnému limitu 0,05–0,95. Ak súbor modelových vekov spĺňa uvedené kritérium, potom možno vážený priemer modelových vekov pokladať za výsledný vek. Je prirodzené, že čím sa MSWD viac približuje k 1, tým s vyššou pravdepodobnosťou možno tvrdiť, že rozdelenie údajov zodpovedá Gaussovmu rozdeleniu. Pri veľmi malom MSWD musíme byť pri stanovovaní veku opatrní, lebo údaje sú v porovnaní s ich chybou merania príliš zoskupené. Pokiaľ rozdelenie údajov nezodpovedá podmienke, možno uvažovať o vonkajšej chybe merania, ktorá sa dá štatisticky zhodnotiť, no výsledný vek nemožno pokladať za dôveryhodný, a preto sa v takomto prípade ďalšiemu štatistickému modelovaniu nevenujeme. Lepšie je zopakovať merania monazitu alebo pridať nové merania a prepočítať všetky štatistické veličiny.

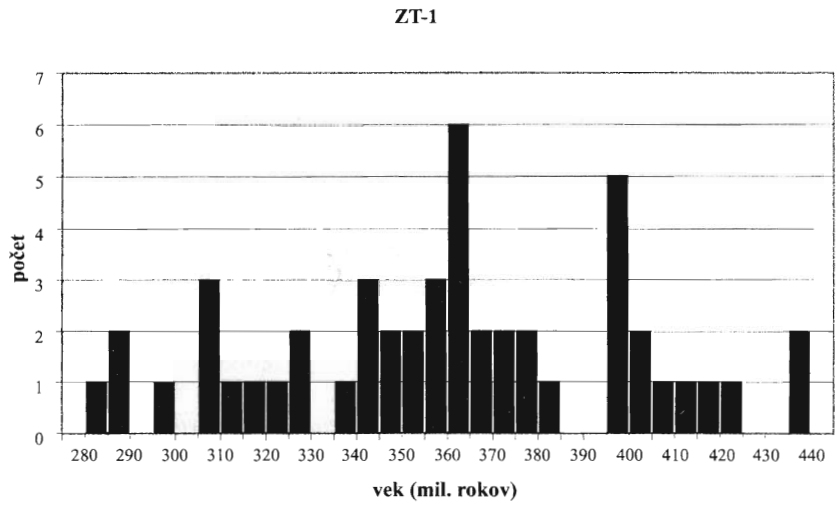
Hodnovernosť zisteného veku možno kontrolovať izochrónou na grafe Pb voči Th*, v ktorom modelové veky musia tvoriť priamku prechádzajúcu nulovým priesečníkom. Podmienkou je, aby monazity mali výrazne rozdielny obsah Th a U, t. j. aby boli zonálne. Iba v takomto prípade možno metódou lineárnej regresie cez údaje preložiť priamku a zistiť, či pretína nulu na obidvoch osiach. Na posúdenie, či máme vhodnú izochrónu, sa ako kritérium používa posun na osi x, ktorý by podľa predchádzajúcich pozorovaní mal byť menší ako ±0,04 a bežne sa pohybuje okolo ±0,02 a menej (príklady izochrón na niektorých vekových štandardoch sú na obr. 1).

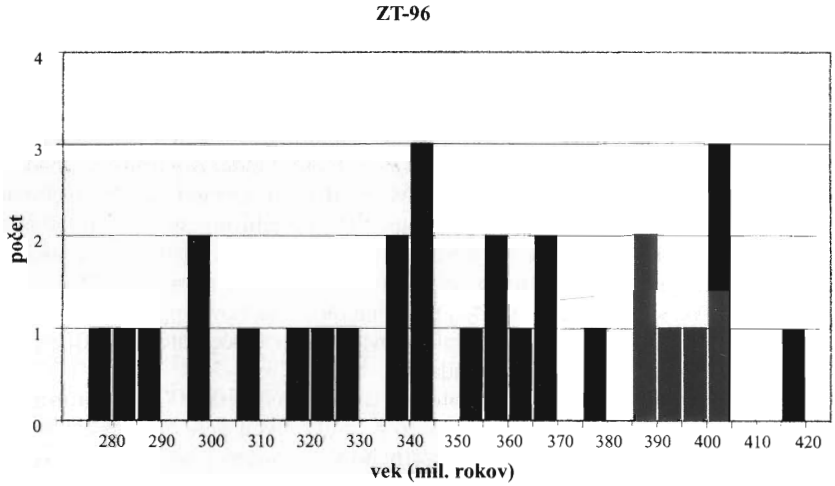
Polymetamorfný vývoj

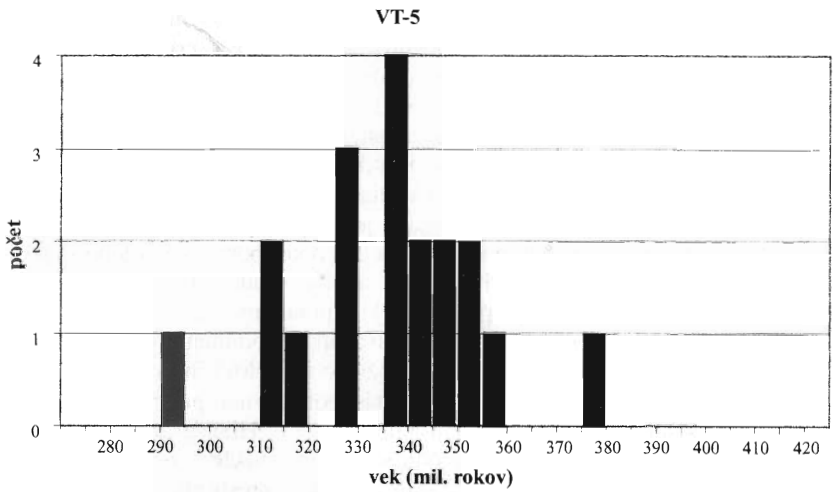
Monazit sa spolu s apatitom a xenotímom vyskytujú v horninách rôzneho metamorfného stupňa, a preto možno očakávať, že majú široký *P-T* interval stability. V prípade monazitu nie je celkom jasné, pri akej teplote prvý raz kryštalizuje. Niektorí autori dokumentujú výskyt metamorfného monazitu v chloritovej zóne (Franz et al., 1966; Pyle et al., 2001), kým protikladom je prechod od allanitu k monazitu v strednej amfibolitovej fácii (napr. Ferry, 2000; Rubatto et al., 2001; Pyle, 2001), a preto spodnú hranicu stability monazitu možno odhadovať na 350–550 °C. Monazit má v anatektických taveninách veľmi nízku rozpustnosť, závislú predovšetkým od obsahu vody v tavenine (Rapp a Watson, 1986). Pri suchých taveninách je rozpúšťanie takmer nemožné. Monazit sa v anatektickej tavenine môže zachovať pri teplote ~700 °C aj niekoľko miliónov rokov a v podstate tak môže prežiť anatektickú udalosť.

Široký teplotný diapazón (350–700 °C) umožňuje vznik dvoch alebo aj niekoľkých generácií monazitu počas polymetamorfného vývoja danej horniny. Za predpokladu, že každý monazit má nulový iniciálny obsah Pb, vekové populácie monazitu možno odlíšiť, ale identifikovať metamorfné udalosti nie je jednoduché.

Podľa predchádzajúcich pozorovaní a priemernej štandardnej odchýlky merania okolo ±15 mil. rokov je šírka základne píku Gaussovej distribúcie približne 50 mil. rokov. Príkladom môže byť 66 analýz na štandarde Mad, ktorý je monogenetický. Na histograme na obr. 1 vidno šírku základne približne 50 mil. rokov. Tá v podstate určuje, kedy možno dve metamorfné udalosti odlíšiť. Pokiaľ sú od seba vzdialené o viac ako 50 mil. rokov, potom je identifikácia jednoduchá a súbor modelových vekov sa dá rozdeliť na dva podsúbory a z každého vypočítať vážený priemer. Ak sú obidve udalosti vekovo bližšie, situácia je podstatne komplikovanejšia. Na histograme by mali byť viditeľné dva píky. Podmienkou použitia histogramu je veľké množstvo modelových vekov. V podstate by to mal byť dvojnásobok dát ako pri monogenetickom monazite, t. j. viac ako 35. Histogram má aj ďalšiu nevýhodu. Je ňou strata informácie o presnosti merania, lebo modelový vek meraný s presnosťou ±15 mil. rokov







Obr. 2. Histogramy veku monazitu z metamorfitov Západných Tatier (ZT-1, ZT-96) a Vysokých Tatier (VT-5).

Fig. 2. Age histograms of monazites from metamorphites of the Západné Tatry Mts. (ZT-1, ZT-96) and Vysoké Tatry Mts. (VT-5)

má celkom inú váhu ako vek s vyššou chybou, a preto na konštrukciu histogramu treba zvoliť vhodný vekový interval, napr. 10 mil. rokov. Tak sa zrovnoprávnia všetky modelové veky spadajúce do jedného intervalu 10 mil. rokov bez ohľadu na presnosť merania alebo pozíciu v intervale. Použitie histogramu je iba prvým krokom na odlíšenie dvoch udalostí, ale na objektívne zhodnotenie sa používajú štatistické metódy. Pritom je dôležité, ako sa súbor modelových vekov rozdelí na dva podsúbory. Montel et al. (1996) uprednostňujú delenie na dva po sebe idúce intervaly (napr. 275–300 mil. rokov a 300–325 mil. rokov). Pre každú z možností sa berie dvojica vekov s najnižším S_{min} a MSWD a za najpravdepodobnejšie rozdelenie sa vezme dvojica vekov s najnižším S_{min}, ktorá zároveň spĺňa podmienku pre MSWD. Druhou možnosťou je vyberať zo súboru údaje o obidvoch metamorfných udalostiach náhodne, t. j. bez ohľadu na poradie. V takom prípade je podstatne viac kombinácií na výber obidvoch súborov. V zásade možno tvrdiť, že prvý spôsob je podmnožinou druhého. Získaný vek môže byť objektívnejší ako v prvom prípade. Ale ak sa zoberie do úvahy smerodajná odchýlka obidvoch vážených priemerov, rozdiely medzi obidvoma spôsobmi nie sú markantné. Pokiaľ sú dva veky od seba vzdialené viac, ako je polovica základne, t. j. približne viac ako 25 mil. rokov, potom – podľa našich pozorovaní – možno údajom pre dva veky dôverovať. Pri viacerých metamorfných udalostiach sa postupuje analogicky ako pri dvoch udalostiach.

Identifikáciu dvoch alebo viacerých metamorfných udalostí sťažuje aj to, že každá udalosť má svoje časové rozpätie. Preto aj monazity vzniknuvšie pri jednej príležitosti nie sú exaktne rovnakého veku, čo vedie k zahmlievaniu metamorfných píkov na histograme. V takomto prípade vidno iba jeden kontinuitný široký interval prekračujúci 50–75 mil. rokov, ale bez možných píkov a jedinou možnosťou je použiť štatistické metódy na modelovanie viacerých metamorfných udalostí.

Program na datovanie monazitu a modelovanie metamorfných udalostí

Na našom pracovisku sme vyvinuli (Patrik Konečný) program DAMON v jazyku Visual Basic fungujúci pod tabuľkovým procesorom Microsoft Excel, ktorý je určený na datovanie monazitu (P. Konečný). Program vie dekódovať textový výstup analýzy z elektrónového mikroanalyzátora Cameca SX-100 a previesť potrebné údaje do tabuľky vhodnej pre program Excel. Vybrané údaje sa korigujú na interferencie a potom sa prepočítavajú na modelový vek. Z vybraných analýz sa počíta vážený priemer, MSWD a podľa podmienky pre MSWD sa vyznačí, či pre vybrané údaje je alebo nie je pík. Z každej skupiny údajov program vytvorí histogram a izochrónový diagram. Pri podozrení na polymetamorfný vývoj môžeme selektované údaje podrobiť obidvom uvedeným testom na zistenie dvoch až piatich metamorfných udalostí.

Program DAMON rozhodujúcim spôsobom uľahčuje analýzu vstupných údajov na datovanie monazitu od ich načítania cez mnohé iteračné výpočty až po konečný grafický výstup a umožňuje modelovať viac metamorfných udalostí.

Príklad datovania polygenetického monazitu z kryštalinika Tatier

Datovanie monazitu elektrónovým mikroanalyzátorom v súčasnosti umožňuje komplexne geochronologicky rekonštruovať orogénny vývoj istého regiónu (napr. Montel et al., 1996; Cocherie et al., 1998; Williams et al., 1999). Táto metóda sa v rámci Západných Karpát použila pri datovaní granitoidov (napr. Finger a Broska, 1999; Finger et al., 2003) a metamorfovaných hornín (napr. Janák et al., 2001).

Ako príklad datovania polygenetického monazitu elektrónovým mikroanalyzátorom uvádzame výsledky nášho štúdia z metamorfovaných hornín kryštalinika Tatier (Janák et al., 2004). Tie sa dajú dobre porovnať s datovaním zirkónu U-Pb metódou (Poller et al., 2000; Poller a Todt, 2000). Analýzy sa vykonali na prístroji CAMECA SX-100 v ŠGÚDŠ v Bratislave za vyššie podrobne opísaných podmienok. Vek monazitu sa vypočítal metodikou Montela et al. (1996).

Na datovanie monazitu sa vybrali tri reprezentatívne vzorky metapelitov zo Západných a Vysokých Tatier. Vzorka ZT-96 je svor vystupujúci v spodnej tektonickej jednotke Západných Tatier v rámci kyanitovo-sillimanitovej zóny regionálnej metamorfózy. Metamorfnú asociáciu tvorí kyanit + fibrolitický sillimanit + granát + biotit + muskovit + plagioklas + kremeň ± staurolit. Fibrolitický sillimanit je relatívne mladšou fázou ako kyanit. Metamorfné P-T podmienky v tejto hornine na základe geotermobarometrie dosiahli 620–660 °C a 6–8 kbar (Janák, 1994; Ludhová, 1999). Dve vzorky sú z vrchnej jednotky kryštalinika Tatier. Vzorka ZT-1 je migmatitizovaná pararula vystupujúca v kyanitovej zóne v Západných Tatrách. Minerálnu asociáciu tvorí granát + kyanit ± sillimanit + biotit + plagioklas + K živec ± muskovit. Kyanit sa čiastočne premenil na sillimanit. Vzorka VT-5 je migmatit vystupujúci v sillimanitovej zóne vo Vysokých Tatrách. Minerálnu asociáciu tvorí granát + sillimanit + biotit + kremeň + plagioklas + K živec ± muskovit. Metamorfné P-T podmienky v týchto horninách dosiahli 735–850 °C a 12–13 kbar resp. 685–825 °C a 5–8 kbar (Janák et al., 1999).

Na zistenie veku sa vybrali kryštály monazitu vystupujúce v rovnovážnej asociácii s uvedenými metamorfnými minerálmi. Niektoré monazity vystupujú ako uzavreniny v biotite a kyanite. V rámci vzorky sa urobili bodové analýzy, pokiaľ možno čo najväčšieho množstva kryštálov monazitu. Niektoré monazity sa podrobili viacerým bodovým analýzam, a to v závislosti od ich veľkosti. Usilovali sme sa analyzovať viac, často opticky nehomogénnych častí monazitu, napr. jadro a okraj. Vypočítaný vek z analýz monazitu sa uvádza v histogramoch (obr. 2). Z výsledkov vyplýva, že monazit vo vzorke ZT-1 (migmatitizovaná pararula) a ZT-96 (svor) zo Západných Tatier zaznamenali dve metamorfné udalosti, a to staršiu metamorfózu pred 415–395 mil. rokov a mladšiu pred 380–345 mil. rokov

(obr. 2a, b). Monazit vo vzorke VT-5 (migmatit) z Vysokých Tatier zaznamenal len jednu metamorfnú udalosť pred 360–335 mil. rokov (obr. 1c). Predchádzajúce výsledky datovania monazitu zo vzorky VT-5 zistené elektrónovým mikroanalyzátorom na Univerzite v Salzburgu poskytli podobný vek (358 mil. rokov).

Naše výsledky datovania monazitu na elektrónovom mikroanalyzátore sú vo veľmi dobrej zhode s publikovanými vekmi zirkónov z metamorfovaných hornín kryštalinika Tatier (Poller et al., 2000). Dva konkordantné veky (406 a 360 mil. rokov) zaznamenali zirkóny ortorúl zo Západných Tatier. Zirkóny migmatitu z Vysokých Tatier (vzorka VT-5) rovnako ako monazity zaznamenali len veky v období pred 360–330 mil. rokov (Poller a Todt, 2000). Tieto údaje jednoznačne poukazujú na dve metamorfné udalosti v kryštaliniku Tatier – staršiu, vysokotlakovú metamorfózu (M1) v spodnom devóne a mladšiu, nižšietlakovú (M2) vo vrchnom devóne až spodnom karbóne. Ojedinele zaznamenaný veľmi starý vek monazitu (900 mil. rokov až 1,43 mld. rokov) môže odrážať vek magmatického protolitu metamorfovaných hornín. Proterozoické veky sa zistili aj z jadier zirkónov (Poller et al., 2000). Svory spodnej jednotky Západných Tatier obsahujú iba klastické zirkóny predkambrického veku (Gurk, 1999). Z toho vychodí, že *P-T* podmienky metamorfózy (<650 °C) v týchto horninách boli príliš nízke na vznik zirkónu, a to na rozdiel od monazitu, podobne ako uvádza napr. Rubatto et al. (2001). Prítomnosť monazitu, ktorého vek je približne 295–325 mil. rokov, svedčí o tom, že monazit mohol rekryštalizovať pod vplyvom retrográdnych fluíd pri exhumácii hornín v závere variského orogénu. Tieto procesy potvrdzuje Ar-Ar datovanie muskovitu a biotitu (Maluski et al., 1993; Janák, 1994).

Dôležitým výsledkom nášho štúdia monazitu je aj zistenie, že distribúcia vekov v rámci jedného kryštálu monazitu je podobná ako v rámci viacerých jedincov danej vzorky. Z toho v súlade s viacerými prácami, napr. DeWolf et al. (1993), Cocherie et al. (1998), Crowley a Ghent (1999) rezultuje, že hlavným faktorom určujúcim vek monazitu je metamorfná rekryštalizácia, a nie difúzia Pb. Monazit tak môže byť záznamom komplexnej histórie orogénneho vývoja príslušného regiónu.

Záver

Metodika datovania monazitov na pracovisku elektrónovej mikroanalýzy v ŠGÚDŠ v Bratislave je výsledkom výskumu a riešenia rozličných otázok analytického charakteru, ako aj prístupu ku korekciám na interferencie až po vytvorenie autorského programu DAMON. Zaznamenali sme výrazný záujem o datovanie monazitu, čo je pre nás stimulom na ďalšie rozvíjanie metodiky. Správnosť metodiky sa overila v praxi meraním známych štandardov, ako aj monazitov v granitoidoch a metamorfovaných horninách, ktorých vek sa predtým stanovil na základe izotopovej geochronológie, najmä zirkónov. Datovanie monazitu elektrónovým mikroanalyzátorom sa preto javí ako veľmi užitočná metóda na zisťovanie veku hornín, ktorá má stále väčšie uplatnenie v geologických vedách.

Poďakovanie. Ďakujeme prof. F. Fingerovi zo Salzburskej univerzity za veľmi cenné rady a pripomienky, ktoré pre nás boli zdrojom motivácie pri riešení ťažkých problémov pri nastavovaní elektrónového mikroanalyzátora na správnu analýzu monazitu, ako aj za poskytnuté vekové štandardy Mad, F5 a F3, bez ktorých by sme metodiku datovania monazitu nemohli rozvíjať. Za poskytnutie štandardov J4M ďakujeme M. Kohútovi, CSc. (ŠGÚDŠ), a fin. RNDr. Ľ. Hraškovi (ŠGÚDŠ).

Práca bola financovaná v rámci projektu MŽP SR 12-01-9/100 a náklady spojené s návštevami prof. Fingera sa hradili z projektu VEGA 1143.

Literatúra

Cocherie, A., Legendre, O., Peucat, J. J. & Kouamelan, A. N., 1998: Geochronology of polygenetic monazites constrained by in situ electron microprobe Th-U-total lead determination: Implications for lead behaviour in monazite. *Geochim. cosmochim. Acta (London), 62, 2475–2497.*

Crowley, J. L. & Ghent, E. D., 1999: An electron microprobe study of the U-Th-Pb systematics of metamorphosed monazite: The role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization. *Chem. Geol. (Amsterdam), 157, 285–302.*

DeWolf, C. P., Belshaw, N. & O'Nions, R. K., 1993: A metamorphic history from micronscale $^{207}Pb/^{206}Pb$ chronometry of Archean monazite. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam), 120, 207–220.*

Ferry, J. M., 2000: Patterns of mineral occurrence in metamorphic rocks. *Amer. Mineralogist, 85, 1573–1588.*

Fialin, M., Rémy, H., Richard, C. & Wagner, Ch., 1999: Trace element analysis with electron microprobe: New data and perspectives. *Amer. Mineralogist, 84, 70–77.*

Finger, F. & Broska, I., 1999: The Gemeric S-type granites in southeastern Slovakia. Late Palaeozoic or Alpine intrusion? Evidence from electron-microprobe dating of monazite. *Schweiz. mineral. petrogr., Mitt., 79, 439–443.*

Finger, F., Broska, I., Haunschmid, B., Hraško, Ľ., Kohút, M., Krenn, E., Petrík, I., Riegler, G. & Uher, P., 2003: Electron-microprobe dating of monazites from Western Carpathian basement granitoids: Plutonic evidence for an important Permian rifting event subsequent to Variscan crustal anatexis. *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rdsch.), 92, 86–98.*

Finger, F., Krenn, E., Riegler, G., Romano, S. & Zulauf, G., 2002: Resolving Cambrian, Carboniferous, Permian and Alpine monazite generations in the polymetamorphic basement of eastern Crete (Greece) by means of the electron microprobe. *Terra Nova, 14, 233–240.*

Franz, G., Andrehs, G. & Rhede, D., 1966: Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *Eur. J. Mineral., 82, 1097–1108.*

Gurk, Ch., 1999: Petrographie, Geochemie und Geochronologie der Unteren Einheit, Tatricum, Westliche Tatra (Slowakei). Unpubl. Diploma thesis, Universität Mainz, 124.

Janák, M., 1994: Variscan uplift of the crystalline basement, Tatra Mts., Central Western Carpathians: Evidence from $^{40}Ar/^{39}Ar$ laser probe dating of biotite and P-T-t paths. *Geol. Carpath., 45, 293–300.*

Janák, M., Hurai, V., Ludhová, L., O'Brien, P. J. & Horn, E. E., 1999: Dehydration melting and devolatilization during exhumation of high-grade metapelites: The Tatra Mountains, Western Carpathians. *J. metamorphic geol., 17, 379–395.*

Janák, M., Cosca, M., Finger, F., Plašienka, D., Koroknai, B., Lupták, B. & Horváth, P., 2001: Alpine (Cretaceous) metamorphism in the Western Carpathians: P-T-t paths and exhumation of the Veporic core complex. *Geol. paläont. Mitt. (Innsbruck), 25, 115–118.*

Janák, M., Konečný, P., Siman, P. & Holický, I., 2004: A metamorphic history from electron microprobe dating of monazite: Variscan evolution of the Tatra Mountains. *Geolines, 17, 47–48.*

Ludhová, L., 1999: Reconstruction of Variscan P-T-t evolution of metapelites in the crystalline of the Western and High Tatra. Ph.D. thesis. Dept. Mineralogy and Petrology, Comenius University, Bratislava, 91.

Maluski, H., Rajlich, P. & Matte, P., 1993: ^{40}Ar-^{39}Ar dating of the Inner Carpathians Variscan basement and Alpine mylonitic overprint. *Tectonophysics, 223, 313–337.*

Montel, J. M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, Ch. & Provost, A., 1996: Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geol. (Amsterdam), 131, 37–53.*

Nagy, G., Draganits, E., Demény, A., Pantó, G. & Árkai, P., 2002: Genesis and transformations of monazite, florencite and rhabdophane during medium grade metamorphism: Examples from the Sopron Hills, Eastern Alps. *Chem. Geol. (Amsterdam), 191, 25–46.*

Nagy, G., 2003: Problems of monazite dating by EMPA. *Acta mineral. petrogr., abstract series, Szeged, 1, 76.*

Parrish, R. R., 1990: U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canad. J. Earth Sci., 27, 1431–1450.*

Poller, U., Janák, M., Kohút, M. & Todt, W., 2000: Early Variscan magmatism in the Western Carpathians: U-Pb zircon data from granitoids and orthogneisses of the Tatra Mts. (Slovakia). *Int. J. Earth Sci., 89, 336–349.*

Poller, U. & Todt, W., 2000: U-Pb single zircon data of granitoids from the High Tatra Mts. (Slovakia): Implications for the geodynamic evolution. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh: Earth Sci., 91, 253–243.*

Pyle, J. M., Spear, F. S., Rudnick, R. L. & McDonough, W. F., 2001: Monazite-xenotime-garnet in equilibrium in metapelites and a new monazite-garnet thermometer. *J. Petrology, 42, 2082–2107.*

Pyle, J. M., Spear, F. S. & Wark, D., 2002: Electron microprobe analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: Protocols and pitfalls. *Rev. mineral. geochem., 48, 337–362.*

Rapp, R. P. & Watson, E. B., 1986: Monazite solubility and dissolution kinetics: Implications for thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contr. Mineral. Petrology, 94, 304–316.*

Rubatto, D., Williams, I. S. & Buick, I. S., 2001 Zircon and monazite response to prograde metamorphism in the Reynolds Range, central Australia. *Contr. Mineral. Petrology, 140, 458–468.*

Scott, V. D., Love, G. & Reed, S. J. B., 1995: Quantitative electron-probe microanalysis (2nd edition). Ellis Horwood Ltd. Chichester, UK.

Suzuki, K. & Adachi, M., 1991 The chemical Th-U-total Pb isochron ages of zircon and monazite from the Gray Granite of the Hida Terrane, Japan. *J. Earth Sci. Nagoya Univ., 38, 11–37*

Suzuki, K. & Adachi, M., 1994: Middle Precambrian detrital monazite and zircon from Hida gneiss on Oki-Dogo Island, Japan: Their origin and implications for correlation of basement gneiss of Southwest Japan and Korea. *Tectonophysics, 235, 277–292.*

Suzuki, K., Adachi, M. & Kajizuka, I., 1994: Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazites. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam), 128, 391–405.*

Suzuki, K. & Adachi, M., 1998: Denudation history of the high T/P Ryoky metamorphic belt, southwest Japan: Constraints from CHIME monazite ages of gneisses and granitoids. *J. metamorphic geol., 16, 23–37.*

Scherer, M., Engi, M., Gnos, E., Jakob, V. & Liechti, A., 2000: Monazite analysis; from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification. *Schweiz. mineral. petrogr., Mitt., 80, 93–105.*

Williams, M. L., Jercinovic, M. J. & Terry, M. P., 1999: Age mapping and dating of monazite on the electron microprobe: Deconvoluting multistage tectonic histories. *Geology, 27, 1023–1026.*

York, D., 1966: Least-square fitting of a strait line. *Canad. J. Physics, 44, 1079–1088.*

Titanit v granitoidoch Západných Karpát – distribúcia a zloženie

IGOR BROSKA[1], KATARÍNA VDOVCOVÁ[2], PATRIK KONEČNÝ[3], PAVOL SIMAN[3] a JOZEF LIPKA[4]

[1]Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava
[2]Katedra geochémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[3]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava
[4]Katedra jadrovej fyziky a techniky STU, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Titanite in the granitoids of the Western Carpathians: Distribution and composition

Titanite in the Western Carpathian granitoids is a common accessory mineral phase of the early magmatic differentiates of the I type granites. Primary titanite is in the paragenesis of magnetite, quartz and locally amphibole and indicates an increased oxygen fugacity of the primary melt (cca $\log fO_2 = -12$). It crystallizes from a relatively oxidized and water enriched melt with ratio Ca/Al with content of TiO_2 (min. 0.4 weight %). Titanite in the I-type granitoids is a principal carrier of Ti because up to 80 weight % of Ti from the bulk rock is in this mineral. Titanite is relatively unstable and during increase of fluid activity breaks down. Natural titanites contain both divalent and trivalent iron. Substitution in titanites are heterovalent when REE and Fe^{2+} substitute to the X(Ca) site, to Y(Ti) site preferentially Al^{3+} and Fe^{3+}

Secondary titanites often produce polycrystalline forms in biotites and cover crystal planes of titanites. Tiny exsolved slender titanite inclusions oriented to the biotite cleavage has been identified in a sagenitic bitotite.

Key words: granite, titanite, sagenite, magnetite, Western Carpathians

Úvod

Titanit je lokálne hojným akcesorickým minerálom vo vyvretých aj metamorfovaných horninách a pokiaľ ide o kyslé magmatity, takmer výlučne sa viaže na granity typu I. Titanit je tam v paragenéze s magnetitom a často aj s amfibolom, čo indikuje zvýšenú aktivitu O resp. H_2O v systéme. Redukčnejšie prostredie naopak umožňuje vznik asociácie Ti magnetit a ilmenit (Wones, 1989). Titanit sa často vyskytuje v granitoidoch so znakmi miešania kyslej a bázickej magmy, a preto aj v Západných Karpatoch na titanit bohaté granitoidné horniny sú prevažne len tonality, v menšej miere granodiority obsahujúce aj mafické mikrogranulárne enklávy vznikajúce pôvodne z bázických tavenín pochádzajúcich z rozhrania plášťa a kôry (Petrík a Broska, 1989; Broska a Petrík, 1993). Treba poznamenať, že titanit v granite vzniká aj sekundárne pri nízkej teplote, čo sa dá výhodne využiť aj na charakteristiku neskorších alteračných procesov, ktoré granitoidy často postihujú (Corfu, 1996).

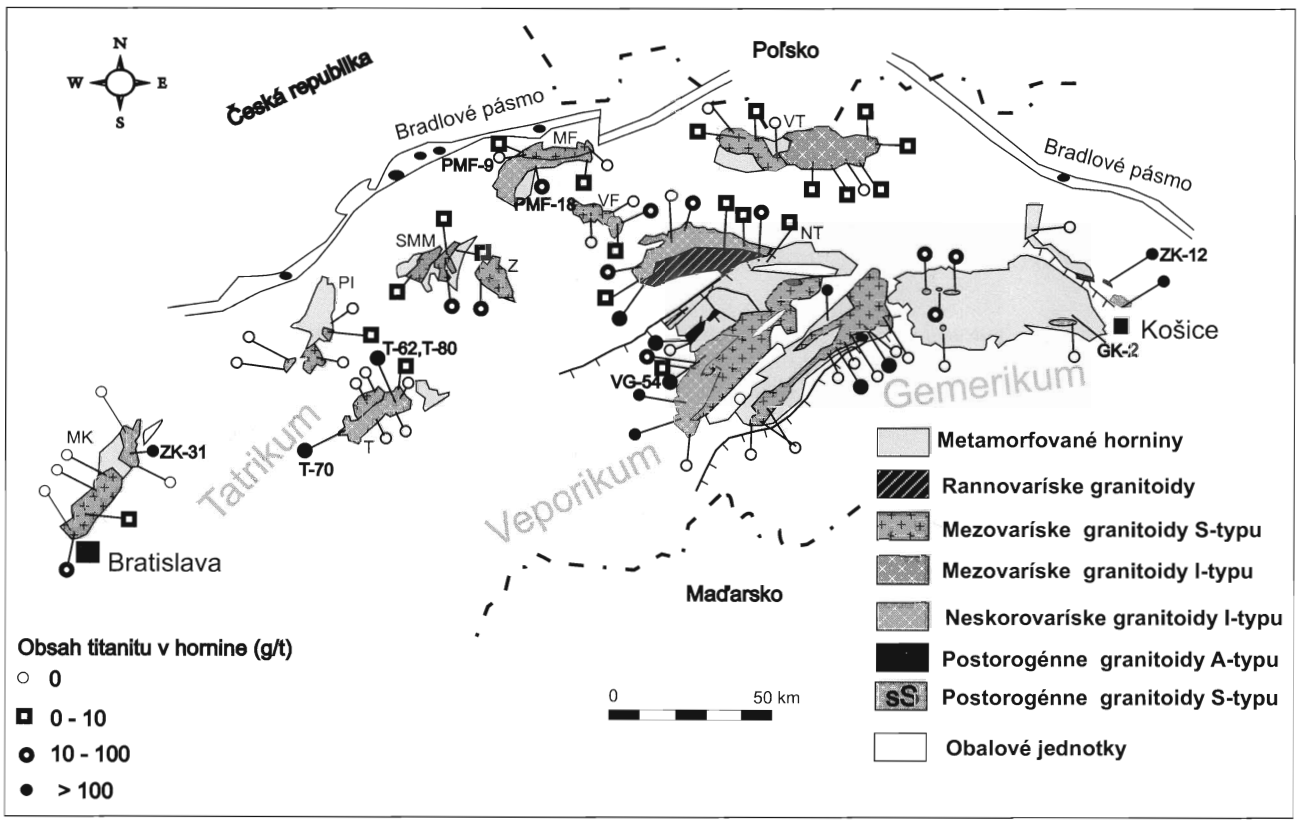
Titanit má schopnosť substituovať mnohé stopové prvky a významným spôsobom aj vzácne zeminy. Aj keď prvky vzácnych zemín v ňom zvyčajne dosahujú len niekoľko hmotnostných % (najčastejšie do 1 %), jeho veľké objemové zastúpenie v hornine z neho v mnohých prípadoch robí významného koncentrátora TR (Ljachovič, 1973; Deer et al., 1982). Titanit viaže na seba aj ďalšie prvky vo vysokom valenčnom stupni včítane U a Th, čo umožňuje úspešne ho využívať aj na geochronologické účely (napr. Corfu a Stone, 1998). Koncentruje napr. aj Sn až po vznik malayaitu ($CaSnSiO_5$; Deer et al., 1982) a Nb, Ta a Zr môžu v titanite dosahovať až niekoľko hmot. % (Sahama, 1946; Seifert a Kramer, 2003). Experimentálne sa zistilo, že zložku Ti v titanite môže substituovať aj Si (Knoche et al., 1998) a naopak v syntetickom titanite Ti aj Si (Hollabauch a Rosenberger, 1993). Známy je aj Al-F analóg titanitu $CaAlFSiO_5$ (Troitzsch a Ellis, 1999), ktorý sa v prírodných podmienkach obyčajne spája s vysokotlakovou metamorfózou (Franz a Spear, 1985; Tropper et al., 2002).

Cieľom našej práce je poukázať na formy vystupovania titanitu v granitových telesách Západných Karpát, osobitosti jeho chemického zloženia, ako aj povahu jeho sekundárnych foriem. V štúdii dokumentujeme základné substitúcie v primárnom titanite granitových telies Západných Karpát a prezentujeme aj formy vystupovania sekundárneho titanitu, najmä v sagenitickom biotite.

Metodika

Titanit sa študoval z leštených výbrusov hornín a zo separovaných kryštálov získaných rozdružením horniny v čeľusťovom mlyne, pomletím vo valcovom mlyne, predkoncentrovaním ťažkej frakcie na Wilfleyho stole a separáciou v bromoforme. Na záver sa titanit na izodynamickom elektromagnete oddelil v koncentráte ťažkých minerálov do nemagnetickej frakcie.

Chemická analýza titanitu sa získala v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave elektrónovým mikroanalyzátorom CAMECA SX 100. Meralo sa pri



Obr. 1. Schematická mapa rozloženia granitoidných hornín v Západných Karpatoch s naznačenou koncentráciou titanitu v týchto horninách (v g/t; Gbelský, 1982). Titanit sa analyzoval v granitoidoch z týchto lokalít: T-70 Tribeč (Nitra, kameňolom pod Zoborom), T-62 Tribeč – Zlatno (v doline na lokalite Žľaby), T-88 Tribeč – Zlatno (300 m pod lokalitou Žľaby), ZK-12 Čierna hora-dolina Sopotnica, ZK-31 Malé Karpaty – Modra-Harmónia (Dolinkovský vrch), VG-14 Slovenské rudohorie – Hriňová, VG-54 Slovenské rudohorie – Sihla, Tlstý javor, GK-2 Slovenské rudohorie (medzi Hýľovom a Zlatou Idkou), PMF-9 Malá Fatra – Višňové, PMF-18 Malá Fatra – Vrútky, Dubná Skala.

Fig. 1. Sketch map of the granite distribution in the Western Carpathians and the indication of titanite concentration in these rocks (in g/t). Titanite from following localities were analysed: T-70 Tribeč Mts. (Nitra, quarry), T-62 Tribeč Mts. – Zlatno (microgranular enclave in the valley), T-88 Tribeč Mts. – Zlatno (300 m below T-62), ZK-12 Čierna hora Mts. – Sopotnica valley, ZK-31 Malé Karpaty Mts. – Dolinkovský vrch, VG-14 Slovenské rudohorie Mts. – Hriňová, VG-54 Slovenské rudohorie Mts. – Sihla, Tlstý javor, GK-2 Slovenské rudohorie Mts. (between Hýľov and Zlatá Idka), PMF-9 Malá Fatra Mts. – Višňové, PMF-18 Malá Fatra Mts. – Vrútky, Dubná skala quarry

urýchľovacom napätí 15 kV a vzorkovom prúde 20 nA. Pri meraní sa použili tieto štandardy: F–BaF_2, Si – wollastonit, Ti – TiO_2, Al – Al_2O_3, Fe – hematit, Ca – wollastonit, P – apatit, Mg–MgO, Er–$ErPO_4$, La–$LaPO_4$, Pr–$PrPO_4$, Nd–$NdPO_4$, Gd–$GdPO_4$, Tb–$TbPO_4$, Dy–Dy-PO_4, Ho–$HoPO_4$, Eu–$EuPO_4$, Sm–$SmPO_4$, Th–ThO_2, Ce–$CePO_4$, Yb–$YbPO_4$, Lu–$LuPO_4$, Y–YPO_4, Hf–HfO_2, Zr–$ZrSiO_4$, Mn – rodonit, U–UO_2, Cl–NaCl, S–FeS_2, Sr–$SrTiO_3$, Pb–PbS a Na – albit. Zhotovili sa aj snímky titanitu v odrazených elektrónoch (BSE).

Na zistenie valencie Fe v titanite sa použila metóda Mössbauerovskej spektroskopie a merania sa urobili na Katedre jadrovej fyziky FEI STU v Bratislave. Všetky vzorky sa odmerali absorpčnou metódou na Mössbauerovom spektrometri pracujúcom v režime konštantného zrýchlenia v spojení s 1024 kanálovým analyzátorom. Ako zdroj fotónov γ sa použilo ^{57}Co v Rh matrici. Žiarenie sa detegovalo scintilačným detektorom s kryštálom NaJ/T1/ hrubým 0,1 mm. Spektrá sa merali do 512 kanálov s celkovým počtom od 1 939 338 do 16 247 520 impulzov v pozadí na kanál. Na meranie sa použili vysparované kryštály titanitu, ktoré sa vkladali do puzdra z plexiskla pri dodržaní plošnej hustoty Fe 7–10 mg Fe/cm^2.

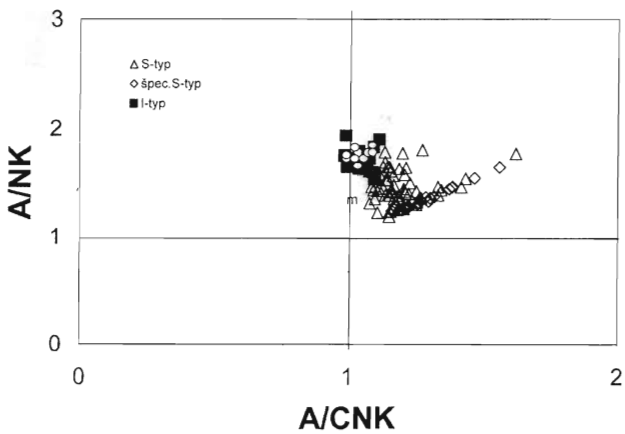
Výsledky

Geochémia Ti v granitoidoch Západných Karpát

Ti v granitoidných horninách vstupuje do viacerých minerálov, pričom najvýznamnejšie Ti fázy predstavuje biotit, titanit, magnetit (ulvöspinel), ilmenit a rutil. V granitoidoch typovej suity S a A sa Ti zvyčajne viaže najmä na biotit, a to na rozdiel od skorých diferenciátov typovej suity I, v ktorých úlohu hlavného koncentrátora Ti plní titanit. Prepočet látkovej bilancie v granitoidoch Tribeča ukázal, že sa takmer 73 hmot. % Ti zložky v hornine viaže na titanit a len 26 hmot. % na biotit a 1 hmot. % na magnetit (T-88). Podobné proporcie sa zistili aj na ďalších lokalitách, pričom v niektorých vzorkách je koncentrácia Ti v magnetite úplne zanedbateľná (obr. 1, tab. 1).

Tab. 1
Rozpočet Ti zložky v granitoidoch a v ich minerálnych zložkách bohatých na Ti (v hmot. %)
Calculation of Ti in the granitic rock and their mineral compounds (in wt. %)

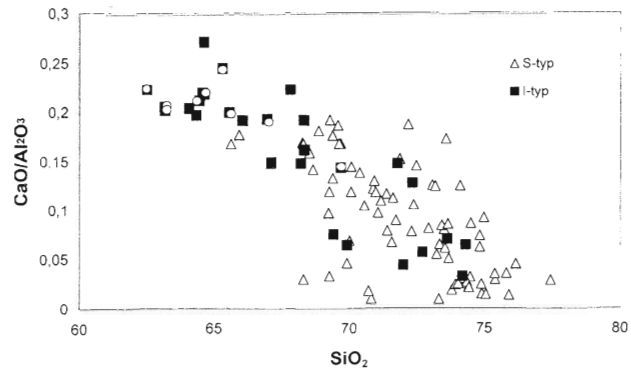
	vstupné údaje		
obj. %	T-88	T-70	T-22
biotit	10,7	8,1	12,3
titanit	2,2	1,5	1,9
magnetit	2,9	2,0	0,6
TiO_2 hmot. %			
hornina	0,75	0,43	0,72
biotit	3,00	3,03	1,69
titanit	35,57	36,26	36,08
magnetit	0,35	0,06	0
	rozpočítané Ti v hornine v obj. %		
biotit	25,6	26,8	20,6
titanit	73,0	72,9	79,4
magnetit	1,4	0,3	0



Obr. 2. Molárny vzťah $Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)$ k $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)$ resp. A/CNK vs. A/NK granitov Západných Karpát a distribúcia titanitu v týchto horninách (údaje Broska a Uher, 2001). Vysvetlivky: Prázdnymi krúžkami sú vyznačené horniny s obsahom titanitu nad 100 g/t, štvorčekmi granitoidy typu I, trojuholníkmi typu S.

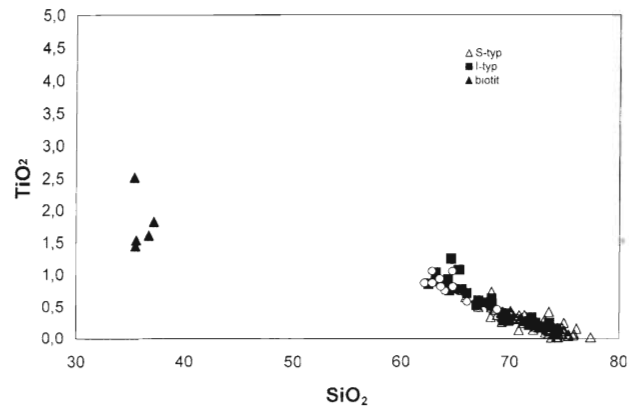
Fig. 2. Shand's index in the granitic rocks of the Western Carpathians and the distribution of titanite in these rocks (data are taken from Broska and Uher, 2001). Open circles – granites with titanite concentration above 100 g/t, squares I type granitoids, triangles S type granitoids.

V kyslých magmatických horninách sa titanit zistil iba v metaluminóznych resp. slabo peraluminóznych granitoidoch, kde Shandov index A/CNK neprekračuje hodnotu 1,08 (obr. 2). Titanit sa teda viaže na horniny s nízkym obsahom Al, ale naopak s vysokou aktivitou Ca, čo je typické práve pre skoršie granitoidné diferenciáty suít typu I. Generálne sa v granitoidoch Západných Karpát masívnejší vznik titanitu viaže na horniny s hranicou pomeru CaO/Al_2O_3 až okolo 0,15 (obr. 3) pri koncentrácii TiO_2



Obr. 3. Pomer SiO_2 ku CaO/Al_2O_3 v granitoidoch Západných Karpát a distribúcia titanitu v týchto horninách (Broska a Uher, 2001). Prázdnymi krúžkami sú vyznačené horniny s obsahom titanitu nad 100 g/t.

Fig. 3. Ratio SiO_2 vs CaO/Al_2O_3 in granitic rocks of the Western Carpathians and titanite distribution (data are taken from Broska and Uher, 2001). Open circles – granites with titanite concentration above 100 g/t.



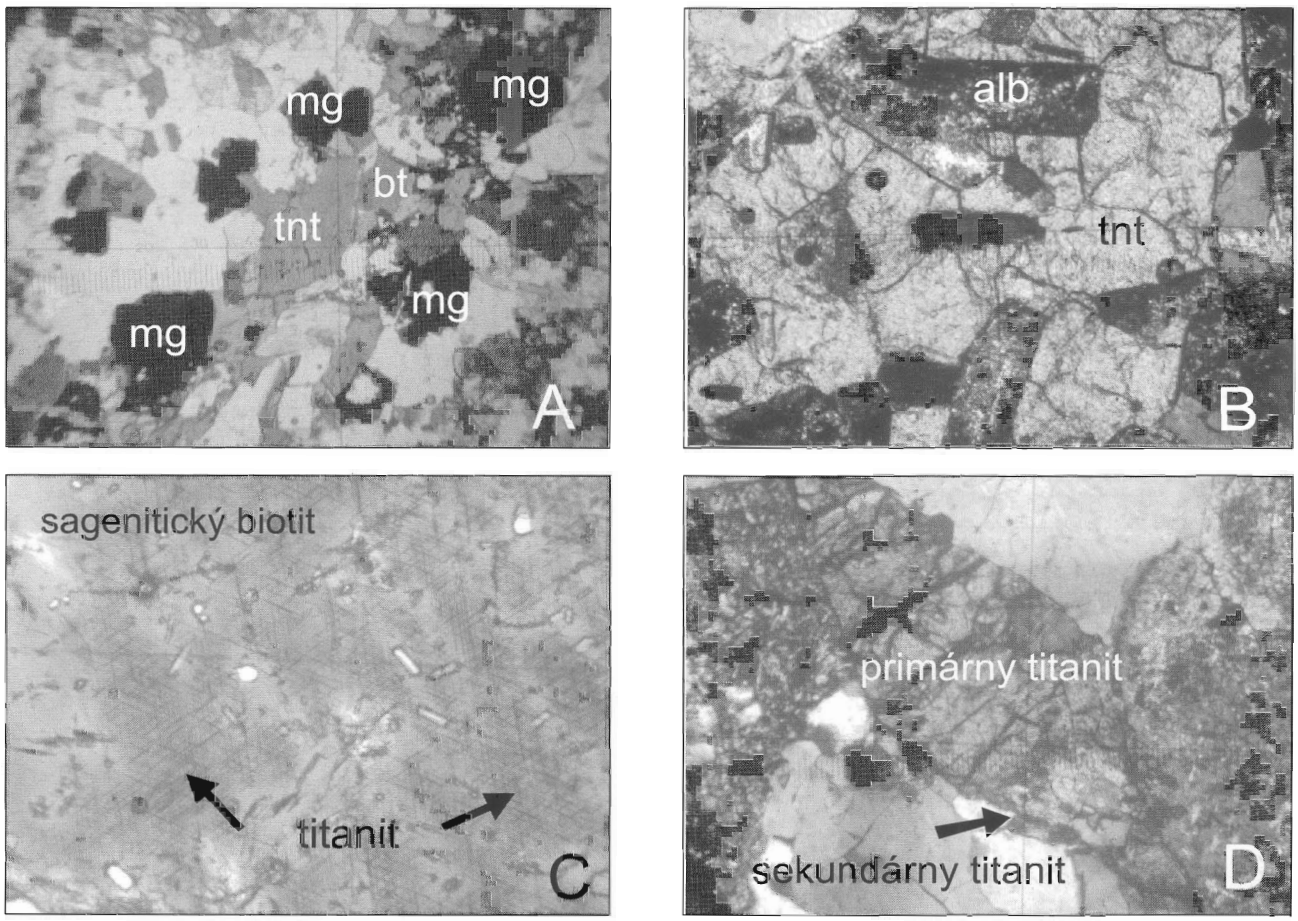
Obr. 4. Vzťah SiO_2 k TiO_2 v granitoidoch Západných Karpát a distribúcia titanitu v týchto horninách (údaje Broska a Uher, 2001). Vysvetlivky: Prázdnymi krúžkami sú vyznačené horniny s obsahom titanitu nad 100 g/t, trojuholníkmi biotity materských hornín.

Fig. 4. Ratio SiO_2 vs TiO_2 in granitic rocks of Western Carpathians and titanite distribution (data are taken from Broska and Uher, 2001). Open circles – granites with titanite concentration above 100 g/t, triangles – biotite composition in the parent rocks.

prevyšujúcej 0,4 hmot. % (obr. 4), čo je už koncentrácia postačujúca na saturáciu titanitu.

Distribúcia titanitu v granitoidoch Západných Karpát

Primárne magmatický titanit je charakteristický minerál granitoidov typu I najmä v raných diferenciátoch týchto suít. Tonality v Tribeči ho obsahujú vyše 3000 g/t, vo veporiku v oblasti Sihly v granitoidoch 1000–3000 g/t a miestami aj viac. V neskorších diferenciátoch suity typu I v granodioritoch, ale aj v granite je už koncentrácia titanitu nižšia, a to len od 1 do 50 g/t, hoci aj tu je v niektorých prípadoch jeho obsah až niekoľko 100 g/t (granodiorit v Nízkych Tatrách ho obsahuje až 380 g/t, biotitický granodiorit veporika dokonca 1500 g/t). Primárny



Obr. 5. Mikrofotografie primárneho a sekundarneho titanitu v granitoidnych horninách. A – titanit v asociacii s magnetitom (Tribeč, Zlatno, T-88), B – Korózia titanitu (?) albitom a kremeňom pravdepodobne produkuje svetlé škvrny veľké 1 až 2 cm v mikrogranulárnej enkláve s reliktmi titanitu (Tribeč, Zlatno; T-62), C – ihlice titanitu v sagenitickom biotite (Tribeč, Kostoľany pod Tribečom; T-22), D – tvorba sekundárneho titanitu na primárnych kryštáloch titanitu (Sihla, VG-54).

Fig. 5. Optical micrographs of primary and secondary titanites of the granitic rocks. A – titanite in association with magnetite (Tribeč, Zlatno; T-88), B – titanite corosion (?) by albite and quartz form light patches in enclaves (Tribeč, Zlatno; T-62), C – slender titanite inclusions in sagenitic biotite (Kostoľany pod Tribečom; T-22), D – formation of secondary titanite on primary titanite planes (Sihla, VG-54).

akcesorický titanit sa v granitoidoch typu A takmer vôbec nevyskytuje, v type S je zriedkavý a jeho koncentrácia tam nikdy neprekračuje 10–20 g/t (obr. 1).

Podiel primárne magmatického titanitu v granitoidoch môže lokálne stúpnuť aj pre kontamináciu pôvodnej felzickej granitovej magmy s okolitými horninami. Napr. kontamináciou kyslej materskej granitovej taveniny s vápencom, čiže najmä s Ca zložkou, sa pri Harmónii v Malých Karpatoch vo vysokej koncentrácii okrem iných minerálnych fáz tvoril i titanit (až 3000 g/t).

Titanit v skúmaných granitoidoch zvyčajne vytvára idiomorfné kryštály rozličných plôch s dominanciou plochy (1 1 1), pričom pozdĺž nej sú kryštály často značne predĺžené. Preto rôzna orientácia rezov titanitmi spravidla tvorí na ploche „diamantové tvary", ktoré sa často označujú aj ako obálkové. Titanit najčastejšie vystupuje v intersticiálnych pozíciách plagioklasu a kremeňa, často v asociácii s magnetitom (obr. 5A). Primárny titanit niekedy pri svojom raste môže v sebe uzavrieť inklúzie a potom ich dokáže účinne oddeliť od okolitej zvyškovej taveniny tak, že zostanú uchránené od nasledujúcej reekvilibrácie s taveninou resp. korózie fluidami. Preto si biotit uzavretý v titanite môže zachovať aj vyššiu koncentráciu MgO ako biotit, ktorý vznikal mimo titanitu (obr. 6A). Niekedy možno v granitoidoch vidieť aj koróziu titanitu mladším plagioklasom.

Rozklad titanitu pod vplyvom hydrotermálnych roztokov môže byť veľmi intenzívny. Napr. v mikrogranulárnych mafických enklávach v Tribeči sú niekedy svetlé škvrny veľké 1 až 2 cm a tvorí ich albit, titanit a kremeň (obr. 5B) ako výsledok rozpadu titanitu, ktorý pôvodne zaberal celý objem týchto škvŕn. Sekundárny titanit vzniká remobilizáciou Ti hlavne z biotitu, a preto je často v asociácii s biotitom, a to alebo ako exsolúcia v sagenitickom biotite (obr. 5C), alebo vo forme retiazkovitých zoskupení drobných kryštálov najmä na plochách štiepateľnosti biotitu. Podobné titanitové polykryštalické agregáty vznikajú aj na plochách primárnych zŕn titanitu (obr. 5D) čiastočne rozpustených vplyvom postmagmatických roztokov. Sekundárny titanit sa však môže tvoriť aj

na žilkách spolu s epidotom a svetlou sľudou resp. ako novotvar okolo apatitov uzavretých v biotite. Výsledkom rozpúšťania alebo rozpadu titanitu môže byť aj pomerne hojný rutil, zistený napr. v alterovaných vysokotatranských granitoidných horninách. V Tribeči sa zistila intenzívna premena titanitu na ilmenit, ktorá môže viesť až k tvorbe pseudomorfóz ilmenitu po titanite.

Chemické zloženie titanitu granitoidov Západných Karpát

Zloženie titanitu na jednotlivých lokalitách je pomerne špecifické, čo čiastočne zastiera substitučné vzťahy medzi prvkami, a preto sa niektoré substitučné závislosti študovali osobitne. V tab. 2 sú niektoré chemické analýzy titanitu a na obr. 6 sú na rezoch titanitových kryštálov vyznačené analyzované miesta dokumentujúce okrem iného aj vyšší obsah prvkov vzácnych zemín v centrálnych častiach jeho primárnych zŕn (obr. 6B, C).

Primárny titanit granitov má v zásade iba mierne vyšší obsah prvkov vzácnych zemín, ktoré normalizované voči chondritom vykazujú plochý priebeh s pomerom La_N/Lu_N blízkym 1. To značí, že titanit západokarpatských granitoidov selektívne nekoncentruje ľahké ani ťažké prvky vzácnych zemín, ale rovnomerne v sebe viaže obidve tieto podskupiny. Priemerná koncentrácia Ce_2O_3 v západokarpatskom titanite je 0.13 hmot. %, ale lokálne sa zistila aj vyššia koncentrácia Nd (0,40 hmot. % Nd_2O_3). Sekundárny titanit má o rád nižšiu koncentráciu prvkov vzácnych zemín (obr. 7).

Obsah FeO v skúmaných vzorkách titanitu kolíše od 0,5 do 1,7 hmot. %, najvyšší sa zistil v biotitickom tonalite v Tribeči (1,8 hmot. %), najnižší v titanite, ktorý vznikol kontamináciou granitoidných derivátov typu I devónskym vápencom (lokalita Dolinkovský vrch, vzorka ZK-31; 0,04 hmot. % FeO).

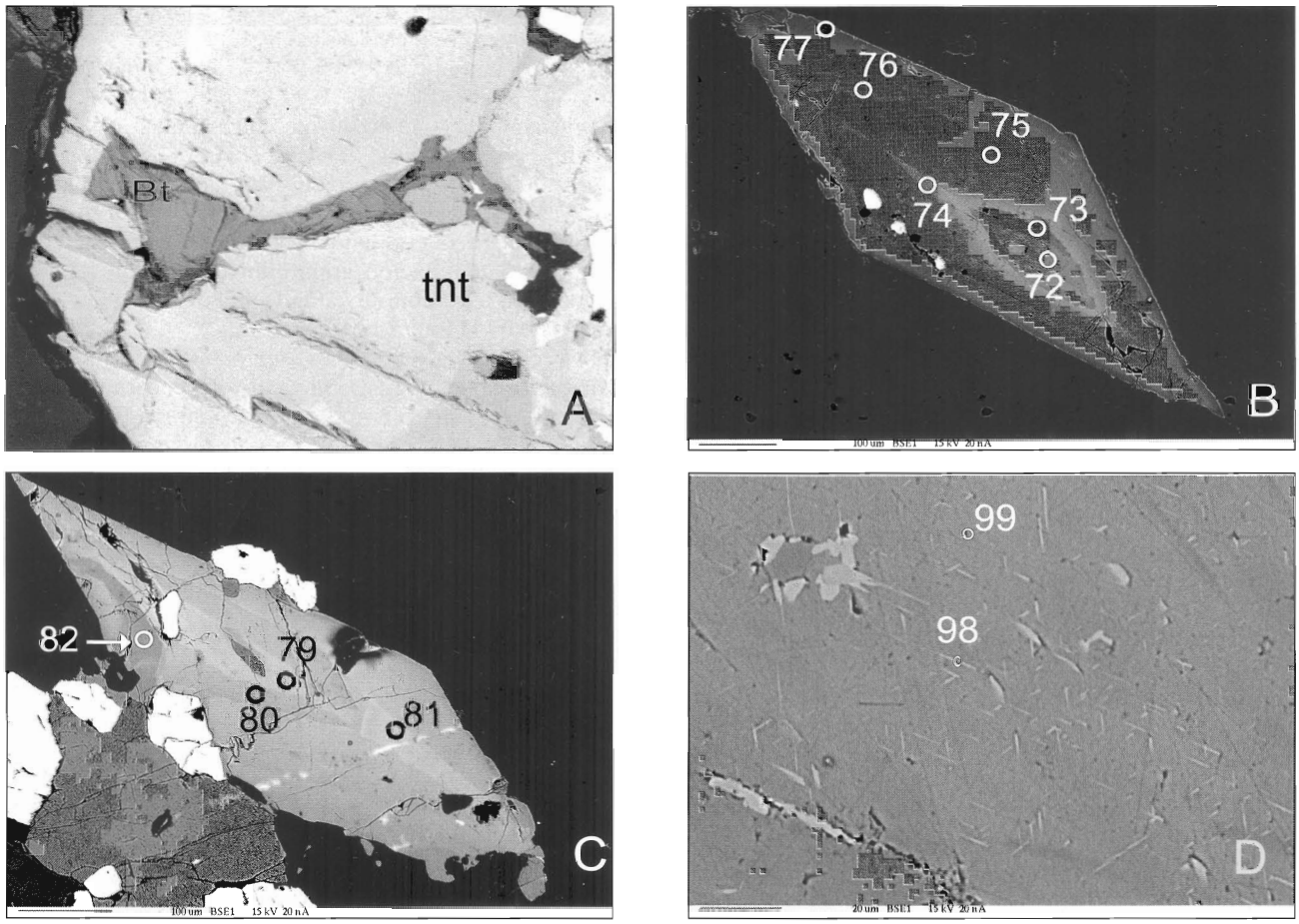
Koncentrácia Al_2O_3 v titanite je od 1 do 1,9 hmot. %. Mierne vyšší obsah Al_2O_3 sa zistil v sekundárnom titanite tonalitov v Tribeči (vzorka T-22 2,3 hmot. %), v Čiernej hore (ZK-12 2,3 hmot. %) a vo vzorke granitu v oblasti Zlatej Idky (vzorka GK-2 až 2,3 hmot. %).

Koncentrácia F v titanite Západných Karpát má tiež pomerne veľký rozptyl. Najnižšia je od 0,3 do 0,5 hmot. % F, ale obyčajne je 1 až 1,5 hmot. %. Najvyšší obsah, a to až 2,5 hmot. % F, sa nameral vo vzorke PMF-9 v Malej Fatre.

Sekundárne titanity sa vo vzorke T-22 zistili aj vo forme ihlicovitých prerastov v biotite, kde sú orientované

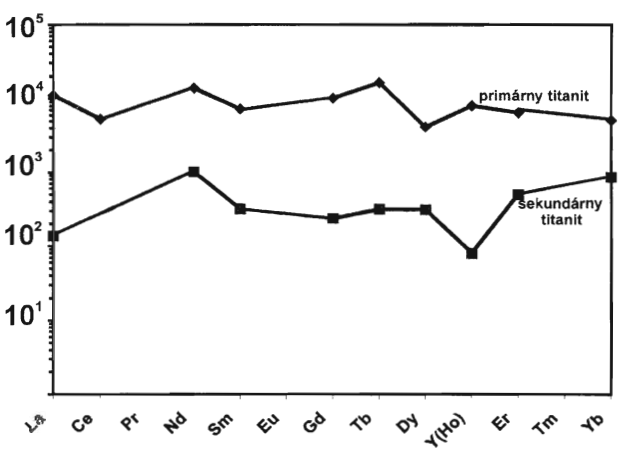
Tab. 2
Reprezentatívne mikrosondové analýzy titanitu z vybratých lokalít granitoidov Západných Karpát (v hmot. %)
Representative microprobe analyses of titanites from the selected granitic rocks of Western Carpathians (in wt. %)

vzorka	T-88	T-88	T-88	T-88	T-88	T-88	T-88	T-88	T-88	T-88
fáza	sv. stred	tmavá	svetlá	tmavá	svetlá	tmavá	sv. stred	tmavá	svetlá	okr. dif. lem
č. analýzy	72	73	74	75	76	77	79	80	81	82
P_2O_5	0,13	0,05	0,11	0,09	0,08	0,10	0,11	0,06	0,11	0,07
SiO_2	29,57	29,28	28,74	29,09	29,27	29,59	29,60	29,85	29,54	30,00
TiO_2	35,53	34,93	34,66	35,26	36,07	36,61	35,11	35,40	35,44	36,69
ZrO_2	0,00	0,04	0,09	0,02	0,10	0,02	0,11	0,03	0,09	0,00
HfO_2	0,00	0,32	0,45	0,56	0,36	0,16	0,51	0,00	0,07	0,02
ThO_2	0,05	0,00	0,04	0,04	0,02	0,03	0,06	0,02	0,05	0,04
UO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	1,10	1,17	1,14	1,21	1,17	1,17	1,09	1,28	1,23	1,26
Y_2O_3	0,49	0,31	0,56	0,25	0,18	0,09	0,68	0,50	0,46	0,14
La_2O_3	0,25	0,22	0,31	0,22	0,17	0,05	0,21	0,18	0,15	0,08
Ce_2O_3	0,36	0,35	0,76	0,37	0,13	0,00	0,44	0,18	0,26	0,00
Pr_2O_3	0,07	0,06	0,25	0,00	0,00	0,07	0,18	0,14	0,13	0,07
Nd_2O_3	0,78	0,46	1,39	0,75	0,34	0,17	1,07	0,49	0,78	0,14
Sm_2O_3	0,21	0,31	0,24	0,00	0,08	0,00	0,41	0,05	0,02	0,03
Eu_2O_3	0,00	0,11	0,00	0,13	0,13	0,00	0,14	0,00	0,21	0,00
Gd_2O_3	0,22	0,10	0,21	0,06	0,18	0,07	0,33	0,21	0,12	0,08
Tb_2O_3	0,08	0,07	0,05	0,02	0,01	0,01	0,10	0,05	0,10	0,00
Dy_2O_3	0,23	0,03	0,26	0,12	0,00	0,00	0,13	0,03	0,12	0,00
Ho_2O_3	0,12	0,01	0,00	0,07	0,03	0,00	0,18	0,06	0,17	0,00
Er_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,38	0,00	0,00	0,08
Tm_2O_3	0,00	0,07	0,07	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
Yb_2O_3	0,05	0,09	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04
Lu_2O_3	0,08	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,27	0,06	0,09	0,00
FeO_{celk}	1,56	1,71	1,52	1,65	1,47	1,29	1,74	1,85	1,74	1,01
MnO	0,14	0,20	0,20	0,20	0,20	0,16	0,10	0,20	0,10	0,16
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	27,65	28,31	27,03	28,57	28,89	29,28	27,23	28,18	28,38	29,68
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	1,39	0,06	0,21	0,12	0,36	0,34	0,63	0,27	0,15	0,44
Cl	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Suma	100,07	98,26	98,39	98,82	99,42	99,24	100,82	99,09	99,56	100,02



Obr. 6. Snímky reprezentatívnych titanitov v odrazených elektrónoch. A – titanit s inklúziou ranomagmatického biotitu s vysokým obsahom MgO, B, C – titanit zo vzorky T-88, D – inklúzie odmiešaného titanitu na ploche biotitu (T-22).

Fig. 6. Representative BSE-images of titanites. A – titanite with an inclusion of early magmatic biotite with increase MgO, B, C – titanites from the sample T-88, D – inclusion of exsolved titanite in the biotite (T-22).



Obr. 7. Porovnanie priemetov normalizovaných prvkov vzácnych zemín voči chondritom v primárnom a sekundárnom titanite v rámci vzorky T-22 (Kostoľany pod Tribečom).

Fig. 7. Comparison of the chondrite normalized REE pattern of both primary and secondary titanite (sample T-22, Kostoľany pod Tribečom).

podľa kliváže biotitu pod uhlom 60° do útvarov podobných Widmanstättovým obrazcom. V literatúre sa takýto titanit označuje ako sagenitický rozpad biotitu. Niektoré z ihlíc exsolvovaného titanitu boli dosť veľké na to, aby sa dostali aj na rezy biotitu, čo umožnilo ich analýzu (obr. 6D). Pretože išlo o veľmi malé objekty, získala sa zmesná analýza biotitovej zložky a odmiešanej minerálnej fázy, ale vysoký obsah Ti, ako aj Ca zložky v biotite dokazoval v týchto rezoch prítomnosť titanitu (tab. 3). Na porovnanie analyzovaný biotit v bezprostrednom susedstve so sagenitom resp. odmiešanou fázou Ti v biotite mal obsah Ti približne v takej koncentrácii ako prebytok Ti v zmesnej analýze po jeho započítaní do titanitovej molekuly. Vzhľadom na to, že Ca a Ti stechiometricky zodpovedajú titanitu, možno prítomnosť titanitu v sagenitickom biotite považovať za uspokojivo dokázanú.

Valenčný stav Fe v titanitoch

V titanite granitoidov Západných Karpát obsah Fe^{2+} a Fe^{3+} značne varíruje, ale prevaha Fe^{3+} je zjavná. Prítomnosť Fe v obidvoch mocenstvách v prírodnom titanite

Tab 3
Mikrosondová analýza inklúzie biotitu v titanite, biotitu v asociácii s titanitom a analýza zmesných zŕn biotitu a titanitu v sagenitickom biotite spolu so sagenitickým biotitom (v hmot. %)
Microprobe analyses of biotite inclusion in titanite, biotite associated with titanite and mixed analyse of biotite and titanite in sagenitic biotite (in wt. %) with analyse of sagenitic biotite

vzorka minerál číslo an.	T-88 biotit v titanite	T-88 biotit mimo titanitu	T-22 sagenit a biotit an98	T-22 biotit an99
SiO_2	36,65	36,82	35,12	36,65
TiO_2	2,03	2,39	16,98	1,70
Al_2O_3	14,88	15,61	10,27	15,60
FeO	13,64	15,21	10,79	19,47
Fe_2O_3***	2,41	2,68	–	–
MnO	0,12	0,28	0,12	0,27
MgO	13,44	11,52	6,57	10,94
CaO	0,81	0,18	12,12	0,07
Na_2O	0,17	0,00	0,03	0,06
K_2O	9,88	9,87	4,99	9,57
Cr_2O_3	0,15	0,00	0,04	0,00
Suma	94,01	94,56	97,38	94,32
Si	5,647	5,714	–	5,661
Ti	0,234	0,279	–	0,197
Al^4	2,353	2,286	–	2,339
Al^6	0,354	0,568	–	0,500
Fe^{2+}	1,762	1,973	–	2,516
Fe^{3+}	0,127	0,039	–	–
Mn	0,012	0,030	–	0,029
Mg	3,082	2,665	–	2,518
Ca	0,132	0,030	–	0,011
Na	0,049	0,000	–	0,018
K	1,966	1,870	–	1,885
Cr	0,018	0,000	–	0,000
Fe/Fe+Mg	0,365	0,425	–	0,500
X_{ann}	0,294	0,329	–	0,437
X_{ph}	0,565	0,483	–	0,437

nie je nezvyčajná (Holényi a Annersten, 1987). Najvyššiu koncentráciu Fe^{3+} (až 86 hmot. %) má primárny titanit z tonalitu v Tribeči (vzorka T-88) a podobnú aj titanit z blízkej asociovanej mikrogranulárnej enklávy (T-62). Vysoký obsah Fe^{3+} má aj magmatický titanit z Čiernej hory, Malých Karpát a Malej Fatry. Naopak najvyšší obsah Fe^{2+} (až 58 hmot. %) sa zistil v titanite z tonalitov na lokalite Sihla (vzorka VG-54). V tomto prípade zvýšený podiel redukovaného Fe v časti kryštálov titanitu môže byť výsledkom alteračných procesov resp. vplyvu alpínskej metamorfózy. Výsledky ^{57}Fe Mössbauerovej spektroskopie s podielom Fe^{2+} a Fe^{3+} v titanite sú v tab. 4.

Substitúcie v titanite

Chemická substitúcia v prírodnom titanite (ideálne $XYZO_5$ resp. $CaTiSiO_5$) nastáva vo všetkých pozíciách s výnimkou pozície Z, z ktorej sú substitúcie doteraz známe len v syntetickom titanite (Hollabaugh a Rosenberger, 1983). V zásade však do pozície X, čo je polyéder s koordinačným číslom 7, vstupujú veľké ióny, do pozície Y s koordinačným číslom 6 menšie, pričom väčšina substitúcii je heterovalentných resp. párových, zahŕňajúcich katiónovú aj aniónovú zložku.

Prehľad hlavných substitúcií v jednotlivých pozíciách:
Ca: REE, Y, Mn, Sr, Ba, Mg, Na, K, Li, U, Th, Pb
Ti: Al, Fe^{3+}, Nb, Ta, Zr, Sn, V, Cr
Si: P, S, 4H
O1: OH, F, Cl
(Deer et al., 1982; Ribbe, 1982).

Substitúcia REE do pozície X resp. za Ca^{2+} katióny sa pozorovala vo všetkých vzorkách primárneho titanitu (obr. 8), hoci v sekundárnom je pre nižší podiel prvkov vzácnych zemín menej výrazná. Táto substitúcia je párová a spätá aj s výmenami v pozícii Y podľa reakcie:

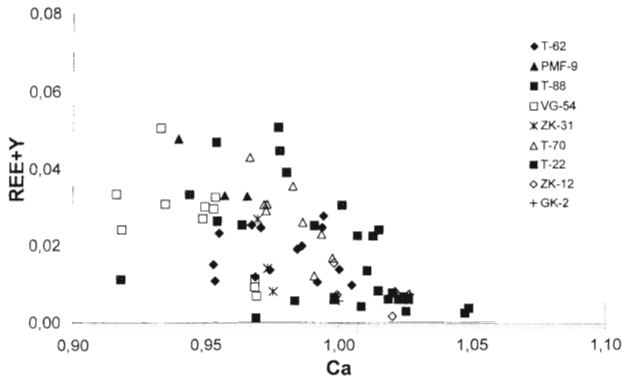
$$Ca^{2+} + Ti^{4+} \Leftrightarrow (REE, Y)^{3+} + (Al, Fe)^{3+}$$
(Green a Peterson, 1986)

Do pozície X okrem prvkov vzácnych zemín vstupuje aj Fe^{2+}, pričom ide o jednoduchú výmenu Fe^{2+} za Ca^{2+} (Speer a Gibbs, 1976; Oberti et al., 1991), hoci Holenyi a Annester (1987) demonštrovali, že Fe^{2+} môže substituovať aj Ti v oktaédrickej pozícii. Podobný stav sa zistil aj v titanitoch vzniknutých v žilách na kontakte vápencových polôh s terciérnymi granitmi na lokalite Adamelo (Gieré, 1992). Tam sa dokonca zistilo, že v titanite je Fe len vo forme Fe^{2+}, celé umiestnené v pozícii Y a zamieňa Ti^{4+} pri uplatnení sa substitučnej reakcie $Fe^{2+}(OH)_2Ti_{-1}O_{-2}$ resp.

$$Fe^{2+} + vak \Leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$$

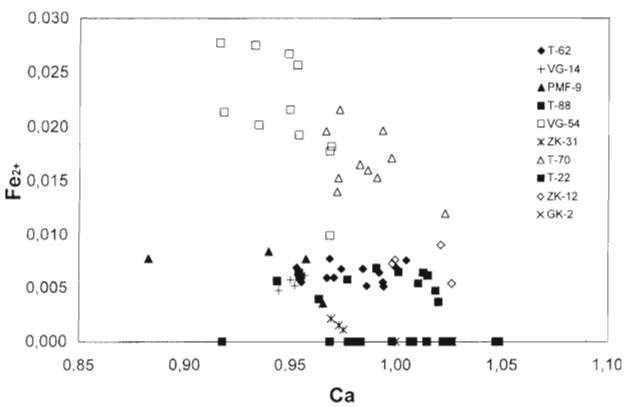
Tab. 4
Výsledky Mössbauerovej analýzy titanitu
Results of Mössbauer analyse of titanite

Vzorka	QS1 mm/s	IS1 mm/s	QS2 mm/s	IS2 mm/s	QS3 mm/s	IS3 mm/s	QS4 mm/s	IS4 mm/s	Fe^{2+} spolu %	Fe^{3+} spolu %
T-88	2,26	3,26	4,26	5,26					13,5	86,5
T62/86	2,68	0,76	1,21	0,26	0,77	0,48			16,0	84,0
T-70	2,93	0,77	2,09	0,24	1,33	0,31	0,90	0,28	43,6	56,4
ZK-1	2,64	0,92	1,09	0,23	0,97	0,58			21,5	78,5
ZK-12	2,55	0,96	1,13	0,24	1,14	0,58			22,0	78,0
ZK-31	2,05	1,08	0,56	0,15					16,2	83,8
PMF-9	2,79	0,78	1,36	0,34	0,70	0,37			20,4	79,6
PMF-18	2,85	1,20	1,34	0,33	0,61	0,35			49,8	50,2
VG-54	2,69	0,95	2,02	0,25	0,83	0,33			58,3	41,7
VG-14/91	2,91	0,75	1,35	0,34	0,64	0,35			15,0	85,0



Obr. 8a, b. Substitúcia REE za Ca v pozícii X. a – granitoidy Západných Karpát typu I, b – granodiorit T-22 (lokalita Kostoľany pod Tribečom). Vysvetlivky: Prázdne symboly – primárny titanit, plné symboly – sekundárny titanit.

Fig. 8a, b. Substitution of REE for Ca in X-site. a – I-type Western Carpathian granitoids, b – granodiorite T-22 (Kostoľany pod Tribečom). Open symbols – primary titanite, full symbols – secondary titanites.



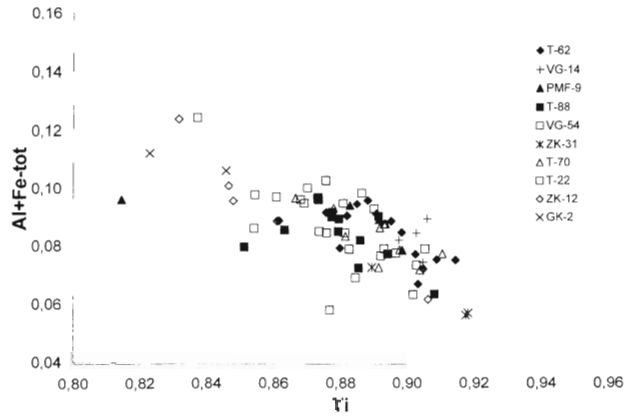
Obr. 9. Substitúcie v pozícii X v titanite západokarpatských granitoidov typu I. Ca nahrádza Fe^{2+}

Fig. 9. Substitution in Y site of titanite of the Western Carpathian I-type granitoids. Ca substitutes for Fe^{2+}

Výsledky zo Západných Karpát substitúciu Fe^{2+} za Ca^{2+} dokazujú dosť jednoznačne. Titanit v granitoch Západných Karpát má Fe^{2+} v pozícii X, resp. nahrádza Ca (obr. 9) a pravdepodobne vôbec nie v pozícii Y. V pozícii Y je Fe^{3+}, pričom ide o kombinovanú substitúciu Al a Fe s výraznou dominanciou Al. Al a Fe^{3+} sú najdôležitejšími iónmi substitúcie na oktaédrickú pozíciu Ti v prírodnom titanite a ich výmenu kontroluje reakcia, pri ktorej v aniónovej časti vstupuje F a OH^-

$$Ti^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow (Al, Fe)^{3+} + (F, OH)^-$$
(Zabavnikova, 1957; Deer et al., 1982)

Táto substitúcia sa plne uplatňuje vo všetkých vzorkách titanitu, ktoré sme skúmali (obr. 10). Substitúcia Al + Fe za Ti sa zistila aj v sekundárnych titanitoch.



Obr. 10. Substitúcie v pozícii Y v titanite západokarpatských granitoidov typu I. Ti je nahrádzaný Al + Fe^{3+}

Fig. 10. Substitution in Y site of titanites of the Western Carpathian I-type granitoids. Ti substitutes for Al + Fe^{3+}

Diskusia

Z chemického zloženia titanitu je zrejmé, že sa najčastejšie vyskytuje v horninách bohatých na Ca. Viac autorov konštatovalo, že pomer Ca/Al v hornine je z hľadiska výskytu titanitu určujúci (Thieblemont et al., 1988; Force, 1991). Ukazuje sa to aj v prípade západokarpatských granitoidov. Priemerné hodnoty CaO/Al_2O_3 sú v granitoidoch typu S, ale aj A, ktoré zvyčajne titanit neobsahujú, okolo 0,02, ale v granitoidoch typu I, ktoré sú na titanit často bohaté, je tento pomer až o rád vyšší a dosahuje hodnotu 0,2. V dioritoch je pomer CaO/Al_2O_3 až 0,40 a aj obsah titanitu v nich býva vyšší. Absencia titanitu v granite bohatom na Si súvisí aj s poklesom CaO pri diferenciácii, pretože tu nie je dosť voľného Ca na saturáciu titanitu. Z toho pohľadu diferenciácia granitov nevytvára vhodné podmienky na jeho vznik.

Titanit v granitoidoch Západných Karpát je často v úzkej asociácii s magnetitom (obr. 5A), čo indikuje ich paragenetický vzťah. Ich súčasnú kryštalizáciu potvrdzuje aj nízky obsah Ti v magnetite granitov vzhľadom na prednostné viazanie Ti na titanitovú fázu. Titanit a magnetit zrejme vznikali reakciou felzickej taveniny s inými skôr kryštalovanými minerálnymi fázami, pričom do úvahy prichádza amfibol a ilmenit. Na to je však nevyhnutná aj vysoká aktivita Ca v primárnej tavenine. Príkladom generovania titanitu je rovnica

$$Ilm + Qtz + CaO = Ttn + Usp$$
alebo
$$Ksf + 3\,Ilm + Qtz + CaO + H_2O = 3\,Ttn + Ann \text{ (Frost, 2000)}$$

Pri vzniku titanitu teda od prípadu po prípad treba počítať s komplexom reakcií už kryštalovaných minerálnych fáz (ilmenit alebo amfibol) a taveniny. V tomto zmysle titanit nemôže byť ranomagmatická fáza, o čom svedčí aj spôsob jeho kryštalizácie, ktorý je niekedy kostrovitý.

Jednoznačne primárne magmatický charakter titanitu možno dokumentovať aj jeho schopnosťou konzervovať

iné minerálne fázy vo forme uzavrenín (obr. 6A). Už sme spomenuli, že v tonalitoch Tribeča (vzorka T-88) titanit obsahuje hojne biotitu a magnetitu. Titanit v tomto prípade zabránil reekvilibrácii v ňom uzavretého biotitu pred účinkom okolitých fluíd, a preto inklúzie biotitu v titanite dosahujú až 16 hmot. % MgO, hoci v hornine je to len 10–12 hmot. % MgO. Aj to svedčí o primárne magmatickej kryštalizácii titanitu, ale tá už aj z textúrneho hľadiska nepatrí medzi ranomagmatické štádiá.

Výskyt idiomorfného magmatického titanitu a magnetitu v kyslých horninách indikuje, že materská magma je relatívne oxidovaná. Pri paragenéze magnetit + titanit + kremeň a prítomnosti amfibolu možno odhadovať aj fugacitu O tejto taveniny podľa rovnice $\log fO_2 = -30930/T + 14{,}98 + 0{,}142(P - 1/T)$ (Wones, 1989), kde P je tlak a T teplota v K. Pri väčšine granitoidných hornín Západných Karpát obsahujúcich titanit možno túto rovnicu aplikovať, lebo granitoidy zvyčajne obsahujúce titanit majú amfibol aspoň akcesoricky, a keď nie, tak niekedy možno nájsť aspoň znaky jeho skoršieho rozpadu, a teda dôkazy o jeho prítomnosti. Pre granitoidy Tribeča vypočítaná fugacita O značí zvýšenú aktivitu O indikujúcu väčšiu koncentráciu juvenilnej vody v pôvodných magmatických rezervoároch ($\log fO_2$ je -12).

Sekundárny titanit vzniká najčastejšie rozpadom biotitu. V takom prípade titanit tvorí drobné kryštály vo forme retiazkovitých útvarov situovaných v šupinách medzi biotitmi v asociácii so sekundárnym epidotom. Pri náhlej dekompresii sa môže vytvárať ihlicovitý titanit v sageneticko m biotite (Shau et al., 1991; Yui et al., 2001) a z tohto hľadiska má prítomnosť sagenitického biotitu aj veľký petrotektonický význam. Možno predpokladať, že novotvorený titanit v sagenitickom biotite bude obsahovať aj ďalšie Ti fázy, ale hlavne rutil. Na to však bude v budúcnosti treba použiť metódu HRTEM.

Okrem biotitu býva zdrojom Ti pre novotvorený sekundárny titanit aj samotný primárny titanit, ktorý pod vplyvom postmagmatických roztokov alebo pri naloženej metamorfóze ľahko koroduje. Pri vysokej aktivite CO_2 sa môže primárny titanit rozpadnúť a utvoriť rutil. Takýto rozpad je možný pri zvýšenej aktivite vody s rozpusteným CO_2 pri rovnováhe titanit + CO_2 = rutil + kalcit + kremeň (Hunt a Kerrick, 1977). Sekundárny titanit sa môže tvoriť pri rozličných Pt podmienkach, ale pretože aj on akumuluje aktinoidy, je potenciálnym nástrojom na datovanie naložených metamorfných udalostí, ktoré ovplyvnili vývoj primárne magmatickej horniny (napr. Corfu a Stone, 1998). Sekundárny titanit môže vznikať aj okolo apatitov viažucich sa na biotit.

Záver

Na základe štúdia titanitu granitoidných hornín Západných Karpát možno konštatovať, že sa titanit viaže na metaluminózny a subaluminózny granit a indikuje oxidovaný stav primárnych tavenín. Na to, aby vznikol titanit, by mal byť pomer CaO/Al_2O_3 v hornine okolo 0,15 a minimálny obsah TiO_2 v hornine potrebný na saturáciu titanitu je 0,4 hmot. %.

Chemické zloženie titanitu v rámci študovaných lokalít bolo dosť premenlivé. Titanit obsahuje Fe^{2+} aj Fe^{3+}, pričom v pozícii X substituuje najmä Fe^{2+}. Prvky vzácnych zemín, ktoré sa tiež viažu na X, sa vo vyššej miere koncentrujú v primárnom a v menšej v sekundárnom titanite a v primárnych v centrálnej časti zŕn majú vyššiu koncentráciu. V pozícii Y substituujú najmä Al a Fe^{3+}.

Sekundárny titanit vzniká v biotite vo forme žiliek alebo môže obrastať titanity uzavreté v biotite. Sagenitický biotit v Západných Karpatoch predstavuje exsolúcie dlhých tyčiniek titanitu uzavretých v biotite pod uhlom 60°, čo predstavuje plochy kliváže biotitu.

Poďakovanie. Práca bola financovaná grantom VEGA 4097

Literatúra

Broska, I. & Petrík, I., 1993: Magmatické enklávy v granitoidných horninách Západných Karpát. *Mineralia Slov., 2, 104–108.*

Corfu, F., 1996: Multistage zircon and titanite growth and inheritance in an Archean gneiss complex, Winnipeg River Subprovince, Ontario. *EPSL, 141, 175–186.*

Corfu, F. & Stone, D., 1998: The significance of titanite and apatite U-Pb ages: Constraints for the post-magmatic thermal-hydrothermal evolution of a batholithic complex, Berens River area, northwestern Superior Province, Canada. *Geochim. cosmochim. Acta (London), 62, 17, 2979–2995.*

Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J., 1982: Rock forming minerals. Orthosilikates, 1 A. *London, Longman*

Force, E. R., 1991: Geology of titanium-mineral deposit. *Spec. Pap. (Geol. Soc. Amer.), 259.*

Franz, G. & Spear, F. S., 1985: Aluminous titanite (sphene) from the eclogite zone, South-central Tauern Window, Austria. *Chem. Geol. (Amsterdam), 50, 33–46.*

Frost, B. R., Chamberlain, K. R. & Schumacher, J. C., 2000: Sphene (titanite): Phase relations and role as a geochronometer. *Chem. Geol. (Amsterdam), 172, 131–145.*

Gbelský, J., 1982: Katalóg akcesorických minerálov vybraných vzoriek granitoidných hornín Západných Karpát. *Bratislava, GÚ SAV, 83.*

Gieré, R., 1992: Compositional variation of metasomatic titanite from Adamello (Italy). *Swiss Bull. Mineral. Petrol., 72, 167–177*

Green, T. H. & Peterson, N. J., 1986: Rare element partitioning between sphene and coexisting silicate liquid at high presssure and temperature. *Chem. Geol. (Amsterdam), 55, 105–119.*

Hunt, J. A. & Kerrick, D. M., 1977: The stability of sphene: experimental redetermination and geologic implications. *Geochim. cosmochim. Acta (London), 41, 279–288.*

Higgins, J. B. & Ribbe, P. H., 1976: The crystal chemistry and space groups of natural and synthetic titanites. *Amer. Mineralogist, 61, 878–888.*

Holenyi, K. & Annersten, H., 1987: Iron in titanite: A Mossbauer-spectroscopic study. *Canad. Mineralogist, 25, 429–433.*

Hollabaugh, C. L. & Rosenberger, P. E., 1983: Substitution of Ti for Si in titanite and new end-member cell dimensions for titanite. *Amer. Mineralogist, 68, 177–180.*

Knoche, R., Angel, R. J., Seifert, F. & Fliervoet, T. F., 1998: Complete substitution of Si for Ti in titanite $Ca(Ti_{1-x}Si_x)^{VI}Si^{IV}O_5$. *Amer. Mineralogist, 83, 1168–1175.*

Ljachovič, V. V., 1973: Trace elements in the accessory minerals of the granitoids. *Moskva, Nauka, 308.*

Oberti, R., Smith, D. C., Rossi, G. & Caucia, F., 1991: The crystal-chemistry of high-aluminum titanites. *Eur. J. Mineral., 3, 777–792*

Petrík, I. & Broska, I., 1989: Mafic enklaves in granitoid rocks of the Tribeč Mts., Western Carpathians. Geochemistry and petrology. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 40, 6, 667–696.*

Ribbe, P. H., 1982: Titanite. *In: P. H. Ribbe (ed.): Orthosilicates. Mineral. Soc. Amer. Rev. Mineral., 5, 137–154.*

Sahama, T. G., 1946: On the chemistry of the mineral titanite. *Bull. Comm. géol. Finl., 24, 88–118.*

Seifert, W. & Kramer, W., 2003: Accessory titanite: An important carrier of zirconium in lamprophyres. *Lithos (Oslo), 71, 81–98.*

Shau, Y. H., Yang, H. Y. & Peacor, D. R., 1991: On oriented titanite and rutile inclusions in sagenitic biotite. *Amer. Mineralogist, 76, 1205–1217.*

Speer, J. A. & Gibbs, G. V., 1976: The crystal structure of synthetic titanite, $CaTiOSiO_4$, and the domain textures of natural titanites. *Amer. Mineralogist, 61, 238–247*

Thieblemont, D., Triboulet, C. & Godard, G., 1988: Mineralogy, petrology and P-T-t path of Ca-Na amfibole assemblages, Saint-Martin des Noyers formation, Vendee, France. *J. metamorph. Geol., 6, 697–690.*

Troitzsch, U. & Ellis, D. J., 1999: The synthesis and crystal structure of $CaAlFSiO_4$, the Al-F analog of titanite. *Amer. Mineralogist, 84, 1162–1169.*

Tropper, P., Manning, G. E. & Essene, E. J., 1992: The substitution of Al and F in titanite at high pressure and temperature: Experimental constrains on phase relations and solid solution properties. *J. Petrology, 43, 1787–1814.*

Wones, D. R., 1989: Significance of the assemblage titanite + magnetite + quartz in granitic rocks. *Amer. Mineralogist, 74, 744–749.*

Yui, T. F., Shen, P. & Liu, H. H., 2001: Titanite inclusions in altered biotite from granitoids of Taiwan: Microstructures and origin. *J. Asian Earth Sci., 19, 165–175.*

Zabavnikova, I. I., 1957: Diadochic substitutions in sphene. *Geochemica, 271–278.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 247–264

Phyllosilicates and carbonates from hydrothermally altered metamorphic rocks in the Pezinok Sb-Au deposit, Western Carpathians, Slovakia

DANIEL MORAVANSKÝ[1] and JOZEF LIPKA[2]

[1]Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; dmoravan@.fns.uniba.sk
[2]Department of Nuclear Physics and Technology, Slovak University of Technology, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

(Received 9. 8. 2004, revised version received 19. 10. 2004)

Abstract

The type of structures, textures and the rock-forming mineral assemblage from studied samples of hydrothermally altered metamorphic rocks (greenschists to amphibolites) from Pezinok Kolársky vrch hill Sb-Au deposit and Pezinok-Trojárová occurrence (Malé Karpaty Mts., Western Carpathians) indicate that CO_2 have been the most significant component of fluids connected with changes of chemical composition of rock-forming minerals. The initial hydrolysis of rock-forming minerals has been gradually substituted by dissolution. Amphiboles from altered rocks belong to calcic amphiboles (magnesio-hornblendes and tschermakites to tschermakites-pargasites). Alteration products of amphiboles are chlorites and calcites. The tri-trioctahedral chlorites are from clinochlore-chamosite isomorphic series and they can be divided into two groups: ferrous clinochlores and magnesium chamosites. Ferrous clinochlore is the dominant type of chlorite. White K-micas (phengitic muscovites and illites) were formed mainly by alteration of plagioclases and also by alteration of chlorites. Fine-grained carbonates from altered rocks belong to dolomite-ankerite isomorphous series and originated from Fe-Mg-phyllosilicates. Calcites are present as remnants of veinlets or as fine-grained calcites after amphiboles with low content of Fe or plagioclases. The study of basic alteration mechanism showed that the reaction sequence in hydrothermally altered rocks at the Pezinok Kolársky vrch hill Sb-Au deposit and Pezinok-Trojárová occurrence can be characterized by existence of at least three relatively independent systems, dominated by chloritization, carbonitization (±sulphidation), and desilicification. Three alteration zones can be recognized on the basis of changes in rock-forming mineral assemblage the outermost chlorite zone (less altered rocks), chlorite-carbonate zone (more altered rocks) and the innermost carbonate (± sulphides and Ti-oxides) zone (strongly altered rocks). Application of chlorite and illite thermometry showed a temperature decrease from external chlorite zone (215–339 °C, chlorite thermometry) toward the inner zone rich in carbonates and partially also illite (185–245 °C, illite thermometry).

Key words: Sb-Au deposit, metabasites, newly formed phyllosilicates and carbonates, basic alteration mechanism

Introduction

The Pezinok-Kolársky vrch hill Sb-Au deposit (Malé Karpaty Mts., next only PKV Sb-Au deposit) has been studied quite often in the last decades (Cambel, 1959; Chovan et al., 1992 and others). Nonetheless, the study of hydrothermal alteration has been given relatively little attention. Some basic information about hydrothermal alterations and processes connected with alteration were published by Andráš (1983). Results from recent research of mineralogy from altered granitoid rocks were published in Moravanský et al. (2001). The aim of the following paper is to define a basic alteration mechanism in altered metamorphic rocks in the Pezinok Sb-Au deposit on the basis of results from mineralogy research. This problem we also studied on the Pezinok-Trojárová occurrence with similar mineralization and nature of wall-rocks.

Both localities are situated in the Malé Karpaty Mts. crystalline complex which forms the westernmost part of the Tatric Unit of the Central Western Carpathians. The PKV Sb-Au deposit is situated in the Hrubá dolina valley (part of the Malé Karpaty Mts.) approximately 7 km to NNW from Pezinok. From 1790 to 1811, and from 1914 to 1991, it was an important source of Sb. Approximately one million ton of Sb ore has been mined from this deposit. The locality Pezinok-Trojárová is situated in the middle part of the Malé Karpaty Mts. on the SW edge of the metabasite complex of the Pernek Unit (Putiš, 1992). The Pezinok-Trojárová has been studied with help of boreholes and exploratory Trojárová adit from 1987 to 1994.

Geological setting and petrology

The Early Paleozoic Malé Karpaty Mts. crystalline complex forms the westernmost part of the Tatric Unit of the Central Western Carpathians. Metamorphosed basic rocks (greenschists to amphibolites) and sedimentary rocks (phyllites to gneisses) are the most widespread rock types of this crystalline basement whereas black schists and limestones are present only sporadically. The basement as a whole was regarded as a single lithostratigraphic unit – the Pezinok-Pernek crystalline complex. Two different occurrence forms are typical for the metamorphosed basic rocks of the Malé Karpaty Mts. basement: (1) compact blocks or slices associated with black schists and lenses of pyrite ores concentrated into several belts and (2) several small bodies surrounded by metasedimentary rocks. Petrographic variability of these rocks is caused by differences in (1) protolith and (2) metamorphic evolution. Poorly preserved original magmatic structures indicate that effusive basalts, dolerites and gabbros were protolith of metamorphosed basic rocks from compact blocks and slices, while the isolated small bodies were originally formed by effusive porphyric basalts or basaltic veins. Following petrographic types can be tentatively discerned according to differences in metamophic evolution: (1) greenstones (greenschists), (2) lower temperature amphibolites, (3) higher temperature amphibolites and (4) hornfelsed amphibolites.

Two different geochemical types of metabasalts have been identified in the Malé Karpaty basement based on immobile trace element distribution. Metabasalts from compact blocks and slices are close to N-MORB (normal mid-ocean ridge basalt) type. They display typical flat chondrite normalised REE patterns (La_N/Yb_N = 0.9–1.4) including typical LREE depletion (La_N/Sm_N = 0.7–0.9). Fractionation effects, not metamorphic alteration, are responsible for some variations in rock composition. Metabasalts of isolated bodies are geochemically close to OIT (oceanic island tholeiites) or CT (continental tholeiites) respectively. Their REE patterns are relatively steeply sloping as a result of LREE enrichment (La_N = 35.2–74.8) and LREE/HREE fractionation (La_N/Yb_N = 4.8–9.6; Ivan et al., 2001).

Metamorphosed sedimentary rocks of the Malé Karpaty Mts. basement alike the basic magmatic rocks occur also in two different geological positions. Fine-grained black schists together with black cherts frequently with pyritic impregnation forming thin belts are closely related to the areas formed by metamorphosed basic magmatic rocks. However, sedimentary rocks of the crystalline basement build up individual blocks and slices without any basic rocks with only one exception in the Harmónia area. Although metamorphosed psammitic sediments are most widespread, alternating metapelitic and metapsammitic layers several mm to cm in thickness are also relatively common. Metapelites locally with organic matter admixture, together with small lenses of marble, are relatively common in the Harmónia area only. Variability of petrographic types (phyllitic rocks to gneisses) reflects not only original granularity but also variation in metamorphic grade.

Two types differing in protolith, sedimentary environment and provenance have been found. Black schists occurring in close relation to basic magmatic rocks were formed in deep-water oceanic environment and their fine-grained protolith was probably a mixture of four components: (1) pelagic chert, (2) organic matter, (3) fine-grained terrigenous material and (4) weathered/hydrothermally altered N-MORB type basalt. Negatively Ce-anomally, $La_N/Yb_N<6$ and $Th/Yb<2$ are typical features. Protolith of all other metasedimentary rocks was probably close to immature greywackes of island arc provenance derived from intermediate/acidic magmatic source material. In contrast to the first type, no Ce-anomaly, negative Eu-

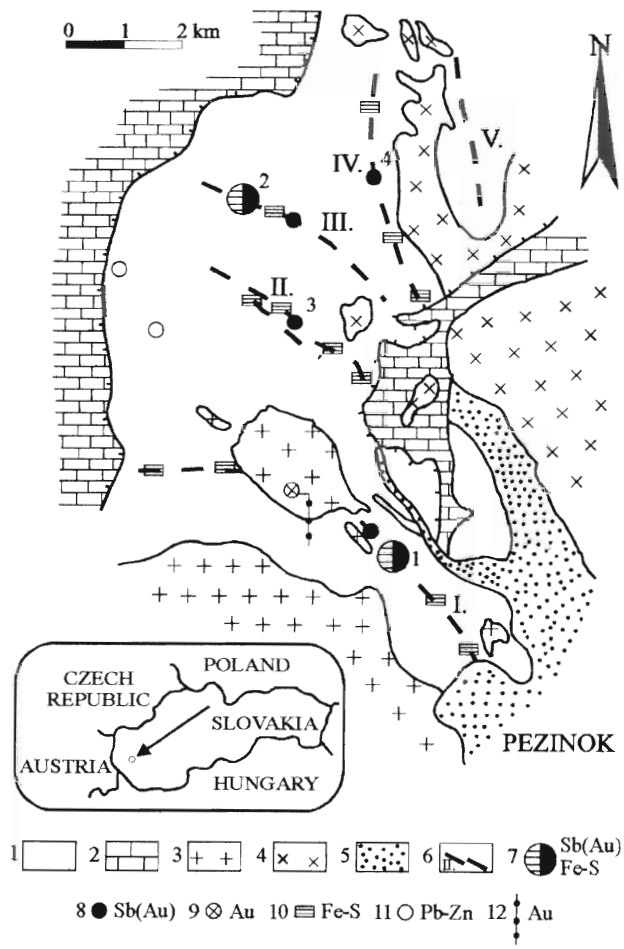


Fig. 1. Schematic geological map of the Pezinok-Pernek deposit crystalline complex with marked deposits and occurrences of raw materials (Chovan et al. 1992). 1 – metamorphic rocks of the central deposit area, 2 – Mesozoic, 3 – granites of the Bratislava Massif, 4 – granodiorites of the Modra Massif, 5 – Quarternary, 6 – productive zones with black schists and stibnite-gold and pyrite mineralization, 7 – deposits of Sb, Au, and Fe ores (1 – Pezinok-Kolársky vrch hill, 2 – Pernek), 8 – occurrences of Sb, Au ores (3 – Trojárová, 4 – Kuchyňa), 9 – gold occurrence (Staré Mesto), 10 – occurrences of pyrite ores, 11 – occurrences of polymetallic and copper ores, 12 – gold placers, 13 – molybdenite in granite.

anomaly (Eu/Eu* = 0.6–0.8), La_N/Yb_N = 6–15 and Th/Yb = 2–9 have been determined in these rocks.

Close space relations of N-MORB-type metabasalts to deep-water oceanic metasedimentary rocks as well as association of CT-type metabasalts with continental sediments of arc provenance argue for existence of two individual rocks complexes in the Malé Karpaty Mts. Early Paleozoic crystalline basement. The Pernek Group is composed of the metamorphosed basalts, dolerites and gabbros together with deep-water oceanic sediments in its upper part. It can be interpreted as incomplete dismembered ophiolite sequence. The Pezinok Group comprising metamorphosed sediments and some metabasalt bodies seems to be represented by fragment of rift-related basin located probably inboard of the ensialic island arc (Ivan et al., 2001; Ivan and Méres, 2003).

The whole Malé Karpaty Mts. crystalline complex experienced a multistage metamorphic alteration. Cambel (1962) described it as a combination of the regional pre-granite metamorphic episode, deep contact (periplutonic) and contact metamorphism. Korikovskij et al. (1984) supposes that during intrusion of Bratislava massif, metamorphic zones originated around it, from thermally lowest biotite, through garnet and staurolite-chlorite, to the highest temperature staurolite-sillimanite zone. Contact metamorphism occurred mainly at the contact between the Modra granitoids and the overlying rocks. Overlapping of contact metamorphism and zones of regional metamorphism led to various types of contact hornfelses (Korikovskij et al., 1985). Geothermometry and geobarometry applied on crystalline schists, by various authors determined temperatures in the range of 350–600 °C and pressure 3.5–5.5 kbar (Cambel et al., 1990). Graphite thermometers applied to black schists yielded the temperature 450 °C and presure 3.5 kbar (Andráš and Horváth, 1985). Metamorphosed pyrite mineralization and hydrothermal mineralization is spatially related mostly to metamorphic rocks of the Pernek Group, less of the Harmónia and Pezinok groups. From the viewpoint of ore deposit occurrence, 4 or 5 productive zones can be distinguished (Cambel, 1959; Polák and Rak, 1980), corresponding to the location of black schists and the related pyrite and stibnite mineralization (Fig. 1).

The mineralization on the Pezinok-Kolársky vrch hill Sb-Au deposit is spatially associated with black quartz in black schists, or it occurs in the surrounding hydrothermaly altered rocks of the schist formation (amphiboles, greenschists, gneisses, phyllites) intersected by vein bodies of Variscian granitoids. The mineralized zone of NW–SE direction, with an inclination of 60–90° to NE or SW, has folded, anticlinal structure (Cambel, 1959). The fault zone is up to 50–70 m thick, with signs of mineralization occurring in a length of up to 1 km. The thickness of mineralization varies from 10 to 40 m, it is 300–500 m long and reaches to a depth of 60–100 m (Cambel, 1959; Polák and Rak, 1980 and others).

Mineral parageneses have been studied by Cambel (1959). On the basis of his results as well as his own studies, Andráš (1983) distinguished four mineralization stages: (1) quartz–arsenopyrite, with invisible gold, (2) quartz–pyrite–arsenopyrite±löllingite, tetrahedrite, chalcopyrite, (3) quartz–carbonate–stibnite±gudmundite, pyrrhotite, pyrite, sphalerite, Pb-Sb sulphosalts, berthierite and (4) stibnite–kermesite±antimony, valentinite, schafarzikite. The principal ore mineral of Sb-mineralization is stibnite, in some zones there was registred an increases content of berthierite, or sometimes gudmundite and primary kermesite (Chovan et al., 1992).

The Pezinok-Trojárová occurrence has similar geological setting and mineral parageneses as PKV Sb-Au deposit, but one difference – mineralization is connected only with greenschists. They, together with amphibolites, form complex of metatuffs and metabasites (Hanas et al., 1989; Chovan et al., 1990, 1994).

Methods

The samples of metamorphic rocks were collected from Pyritová adit, New Alexander adit and Trojárová adit. They represent a profile across all alteration zones (from black schists with mineralization to unaltered rocks). Polished thin sections of the 50 samples were studied by transmitted light and were then prepared for microprobe analysis. Electron microprobe analyses were performed by JEOL 733 Superprobe (Geological Survey of the Slovak Republic) at 15 kV accelerating voltage, 1.1–1.4 mA sample current and following standards: Si – SiO_2, Ti – TiO_2, Al – Al_2O_3, Fe – Fe_2O_3, Mn – rodonite, Mg – MgO, Ca – wollastonite, Na – albite, K – orthoclase and Cr – chromite.

Formulae were calculated on the basis of 15 cations (eNK)/13 cations for amphiboles (eCNK, Robinson et al., 1982; Leake et al., 1997 and Schumacher, 1997), 11 oxygens for micas (Bailey, 1984; Rieder et al., 1998), 14 oxygen atoms for chlorites (Bailey, 1988) and on the basis of 6 oxygens for carbonates (Reeder, 1987) using the software Minfile (Afifi and Essene, 1988). We have applied Mössbauer spectroscopy in the study of samples PYH-4, NAŠH-23, NAŠH-18, TH-33, TH-35 and TH-20 for averaging the ratio of Fe^{3+}/Fe^{2+} and the amount of Fe^{3+} (Lipka, 1999). Mössbauer spectra were measured at room temperature using conventional Mössbauer spectrometer (Department of Nuclear Physics and Technology of the Slovak University of Technology) with source ^{57}Co in Rh matrix. Spectra were fitted using NORMOS program. The accuracy of IS and QS data is 0.04 mm/s and accuracy of relative area is 0.4 %.

X-ray diffraction analyses of clay material were performed on a Phillips PW 1710 diffractometer (Geological Institute of the Slovak Academy of Sciences). Oriented samples were prepared by sedimentation of clay suspension (10 mg/cm^2) on glass plates. They were analyzed in the range 2–50° 2Θ, with CuKα radiation, Ni filter, 35 kV generator voltage, 20 mA tube current and divergence slit, fixed, 1.0 and receiving slit 0.2. Scan step size was 0.02° and scan step time was 0.8 s.

Bulk rock chemistry of 30 representative samples was determined by wet chemical analysis (major oxides) and

Tab. 1
Bulk chemical composition of representative samples and modal abundances of minerals in altered metamorphic rocks from Pezinok Sb-Au deposit

	SAMPLE													
	NAŠH-13 (M.A.)	NAŠH-23 (M.A.)	NAŠH-18 (S.A.)	NAŠH-9 (S.A.)	PYH-14 (M.A.)	PYH-4 (S.A.)	PYH-6 (S.A.)	TH-23 (L.A.)	TH-28 (L.A.)	TH-30 (M.A.)	TH-35 (S.A.)	TH-20 (S.A.)	TH-19 (S.A.)	TH-26 (S.A.)
SiO_2	49.19	49.59	43.22	38.28	34.38	44.54	40.33	46.89	48.78	49.28	11.80	45.42	60.53	41.86
TiO_2	2.217	1.975	1.699	1.326	0.497	1.382	1.448	2.374	1.775	2.206	0.260	2.204	0.659	2.191
Al_2O_3	14.99	15.42	11.72	11.13	12.11	14.19	11.85	15.64	12.79	15.14	3.66	15.49	12.42	15.57
Fe_2O_3	10.02	9.55	9.13	7.62	20.98	14.71	23.96	11.02	7.71	10.11	17.48	7.86	7.36	6.25
CaO	9.99	8.19	11.76	13.81	11.85	5.46	3.58	12.23	15.38	9.92	25.42	7.27	3.82	10.08
MgO	7.98	5.50	4.32	6.26	6.48	7.87	7.29	6.64	4.63	7.31	7.92	5.11	1.87	4.52
MnO	0.149	0.122	0.208	0.137	0.131	0.133	0.129	0.160	0.139	0.152	0.247	0.117	0.073	0.125
P_2O_5	0.22	0.26	0.30	0.14	0.98	0.11	0.24	0.25	0.18	0.24	0.04	0.25	0.14	0.23
Na_2O	3.22	3.49	0.13	0.18	0.59	0.90	0.93	2.78	3.33	2.96	0.07	2.47	2.10	0.25
K_2O	0.37	0.66	2.94	2.73	0.62	1.38	0.33	0.30	0.19	0.27	0.70	2.03	2.12	3.15
S_{celk}	0.26	0.94	1.52	0.74	10.42	4.44	8.02	0.18	0.44	0.08	11.84	2.80	3.48	0.50
SO_3	<0.01	0.01	0.02	0.01	0.42	0.16	0.04	<0.01	0.03	<0.01	0.05	0.10	0.03	0.02
H_2O^+	0.23	0.53	0.27	0.26	0.31	0.48	0.35	0.19	0.19	0.51	0.18	0.50	0.47	0.38
H_2O^-	0.32	0.50	0.31	0.37	0.60	0.32	0.38	0.18	0.23	0.28	0.30	0.49	0.38	0.54
CO_2	0.12	1.81	14.40	18.40	0.59	3.24	1.22	1.06	4.65	0.29	26.00	7.24	6.08	13.10
Total	99.286	98.547	101.817	101.393	100.958	99.315	100.097	99.894	100.444	98.748	105.967	99.351	101.532	98.766
Rb	10	30	126	101	31	55	11	6	5	6	20	64	63	103
Ba	278	365	601	204	3003	189	146	87	104	114	181	321	536	384
Sr	265	323	326	160	122	104	64	451	385	372	65	149	91	103
V	306	276	289	225	188	227	365	331	284	306	180	333	321	312
Cr	261	220	182	211	204	469	447	279	206	258	105	271	64	252
Ni	85	73	116	25	375	185	331	99	70	93	164	72	85	77
Cu	22	72	35	56	183	73	153	85	122	59	130	40	78	98
Y	33	32	50	28	19	23	37	35	28	33	24	33	40	34
Zr	170	158	145	113	28	102	121	185	142	180	27	172	184	178
Nb	8	8	10	4	3	4	6	8	6	8	4	8	11	8
Hf	4	4	4	3	2	3	4	5	4	4	1	4	5	4
As	3	5	1363	73	9	14	51	27	4	2	110	188	3	23
Sb	558	12	2468	182	34	146	249	15	51	98	246	109	33	214
Au	<0.005	<0.005	0.49	0.007	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.008	<0.005
Hg	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.03	0,14	0.01	0.01	0.03	0.12	0.05	0.07	0.05
Th	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6	<1
U	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Co	36	42	20	37	32	57	51	44	35	41	230	41	16	41
B	17	24	105	178	8	25	14,8	6	7	8	15	49	73	365
Mo	0.3	0.7	1.5	0.5	19.4	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	14.0	0.7	19.0	0.9
Ep*	–	–	–	–	–	–	–	1.25	1.25	–	–	–	–	–
Hbl	30.02	17.29	–	–	22.44	–	–	36.23	36.23	18.54	–	–	–	–
Pl	5.41	28.09	–	–	8.47	–	–	30.44	30.44	27.44	–	–	–	–
Ch_K	3.74	8.69	12.61	9.34	0.58	24.42	10.56	16.36	16.36	24.52	32.63	18.26	–	16.94
Ch_{Ch}	–	–	11.91	6.94	–	5.83	9.54	–	–	–	1.01	18.28	–	3.37
Ca	8.55	5.75	–	–	12.70	–	–	6.36	6.36	4.24	–	–	–	–
Dol	22.69	2.35	30.29	42.47	27.02	24.09	38.74	–	–	16.26	11.64	2.71	–	3.64
Ank	–	–	15.39	28.95	–	15.03	25.47	–	–	–	22.96	24.81	–	27.34
Qtz	29.19	28.07	9.50	2.31	24.94	3.29	6.32	–	–	3.11	21.64	6.45	–	22.95
Ms_{Ph}	0.27	2.87	–	–	0.62	–	–	3.82	3.82	1.57	–	–	–	–
Ill	–	–	16.54	7.82	–	14.47	7.26	–	–	–	0.35	18.32	–	20.87
Rt	0.10	4.09	1.76	1.21	0.76	2.49	1.21	5.04	5.04	4.12	0.71	4.25	–	3.65
Py	0.04	2.61	2.0	0.96	2.45	10.38	0.91	0.50	0.50	0.19	9.06	6.91	–	1.25
R.T.	A.	A.	APA	APA	A.	APA	APA	Gs.	Gs.	Gs.	P.Gs.	C.Gs.	B.S.	C.Gs.
A.I.	0.39	0.41	0.65	0.66	0.38	0.66	0.68	0.34	0.34	0.38	0.58	0.60	0.63	0.68

Oxides in wt. %, trace elements in ppm, Au in g/t, modal abundance of minerals in vol. %; R.T – rock type (A. – amphibolite, APA – alteration product after amphibolites, Gs. – greenschist, C.Gs. – carbonatized greenschist, P.Gs. – pyritized greenschist, B.S. – black schist); A.I. = alteration index (see text). Analyses of altered metabasites and metasedimentary rocks are arranged in the order of increasing A.I., **L.A.** – less altered rocks, **M.A.** – more altered rocks, **S.A.** – strongly altered rocks

combination of AAS and ICP OES (trace elements, Geological Survey of Slovak republic). Calculated modal analyses of each sample were obtained from molar abundances of minerals. Molar abundances of minerals were calculated from whole-rock chemical analyses and microprobe analyses of minerals using a variation of methods employed previously (e. g. Villas and Norton, 1977; Brimhall et al., 1984; Ferry, 1984 and Böhlke, 1989). For each rock sample, a solution was found for an inexact equation of the form A x X ≈ B. In this study, the input vectors B contained molar data that were normalized to keep immobile elements constant, so that the solutions X for two samples from different alteration zones yield directly the reaction coefficients for the solid phases involved in the intervening reaction front.

Results

Metamorphic rocks from the PKV Sb-Au deposit and Pezinok-Trojárová occurrence can be divided according to modified alteration index A.I. (Hashiguchi et al. in Vivallo, 1987) evaluated as ratio $(MgO + K_2O + CO_2)/(Na_2O + K_2O + CaO + MgO + CO_2)$ in to three groups: less altered (A.I. < 0.35), more altered (A.I. = 0.35–0.50) and strongly altered rocks (A.I. > 0.50, see Tab. 1).

Less and more altered greenschists have typical heterogranonematoblastic texture. The rock-forming mineral assemblage comprises needle-like to porphyroblastic columnar blue-green to green amphiboles, fine-grained matrix of albitic plagioclase and minerals of epidote group ± quartz and ore minerals (mainly pyrite). Plagioclases are gradually altered to white K-micas (phengitic muscovites and illites) and fine-grained calcites. Amphiboles are gradually altered to chlorites and fine-grained calcites.

Less and more altered amphibolites are the fine-grained to middle-grained rocks with rock-forming mineral assemblage comprising mainly porphyroblastic columnar to needle-like blue-green amphibole, albitic plagioclase and minerals of epidote group ± quartz. Apart from these minerals the fine-grained carbonates, chlorites and white K-micas can be also present (in small portion). The ore minerals (mainly pyrite), sphene, zircone and apatite are typical accessories. Main type of texture is particularly granonematoblastic.

The reliability of petrographic criteria for identication metabasalts in the whole group of metamorphosed basic rocks was verified by testing in the diagram Al_2O_3 vs. TiO_2 (Pearce in Ivan et al., 2001) and agrees with conclusions from Ivan et al. (2001). 2Nb-Zr/4-Y ternary diagram (Meschede, 1986) identified metabasalts from the PKV Sb-Au deposits and Pezinok-Trojárová occurrence as the N-MORB type.

Strongly altered rocks after greenschists or amphibolites have textural pattern identical to unaltered or less altered equivalents. Their rock-forming mineral assemblage comprises mixture of fine-grained chlorites (ferrous clinochlore, magnesian chamosite), fine-grained white K-micas (phengitic muscovites and illites), fine-grained carbonates (calcite, dolomite, ankerite) and ± ore minerals. Apart from these minerals there are also present the allotriomorphic grains of quartz, and veinlets of carbonates (calcite, dolomite, and ankerite). Ore minerals represent mainly pyrite and Ti-oxides.

The degree of alteration estimated from petrographic study correlates well with the A.I. On the basis of the principal alteration products there can be recognized three alteration zones in hydrothermally altered metabasites in the PKV Sb-Au deposit and Pezinok-Trojárová occurrence: the outermost chlorite zone (less altered rocks), chlorite--carbonate zone (more altered rocks) and the innermost carbonate (± sulphides and Ti-oxides) zone (strongly altered rocks).

The bulk chemical composition of selected and representative altered metamorphic rocks from PKV Sb-Au deposit and Pezinok-Trojárová occurrence is given in Tab. 1.

Chemical compositions of amphiboles

Three groups of amphiboles have been identified in less and more altered metamorphic rocks (Fig. 8A) from the PKV Sb-Au deposit and Pezinok-Trojárová occurrence. First group of amphiboles ($(Na + K)^A < 0.50$, Si = 6.5–7.5, calcic amphiboles) has the Mg content ranging from 2.747 to 4.477 a.p. 15 cat./from 2.720 to 4.482 a.p. 13 cat. and the Fe^{2+} content from 0.187 to 1.492 a.p. 15 cat./from 0.302 to 1.093 a.p. 13 cat.. The Mn content is 0.000-0.056 a.p. 15 cat./0.000-0.054 a.p.13 cat.. The ratio of $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg)$ is 0.06–0.39.

Second group of amphiboles ($(Na + K)^A < 0.50$, Si = 6.5–7.5, calcic amphiboles)) has the Mg content ranging from 2.537 to 3.345 a.p. 15 cat./from 2.522 to 3.263 a.p. 13 cat. and the Fe^{2+} content from 2.537 to 1.824 a.p. 15 cat./from 2.522 to 3.263 a.p. 13 cat.. The Mn content is 0.000–0.059 a.p. 15 cat./ 0.000–0.059 a.p. 13 cations. The presence of simple $FeMg_{-1}$-substitution is confirmed by a correlation between $(Fe^{2+} + Mn)$ and Mg and is shown on Fig. 2A. The ratio of $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg)$ is 0.29–0.43.

The Na content ranges from 0.151 to 0.445 a.p. 15 cat./from 0.275 to 0.433 a.p. 13 cations. In the formulae calculated on the basis of 15 cations (15 eNK) all Na is attributed to A site (Na^A = 0.151–0.445 a.p. 15 cat.) and in the formulae calculated on the basis of 13 cations (13 eCNK) part of Na is also attributed to M4 site (Na^{M4} = 0.020–0.368 a.p. 13 cat., Na^A = 0.019–0.416 a.p. 13 cat.). The presence of hastingsite-pargasite substitution according to reaction:

$$\square^A + (Mg^{2+})^{VI} + 2(Si^{4+})^{IV} = (Na^+)^A + (Fe^{3+})^{VI} + 2(Al^{3+})^{IV} \quad (1)$$

and

$$\square^A + (Mg^{2+})^{VI} + 2(Si^{4+})^{IV} = (Na^+)^A + (Al^{3+})^{VI} + 2(Al^{3+})^{IV} \quad (2)$$

(Robinson et al., 1982; Vyhnal et al., 1991 and others) is confirmed and shown on Fig. 2B. Because Al^{3+} is the dominant R^{3+} cation (Al^{VI} = 0.022–0.770 a.p. 15 cat./0.076–0.717 a.p. 13 cat. vs. Fe^{3+} = 0.000–0.392

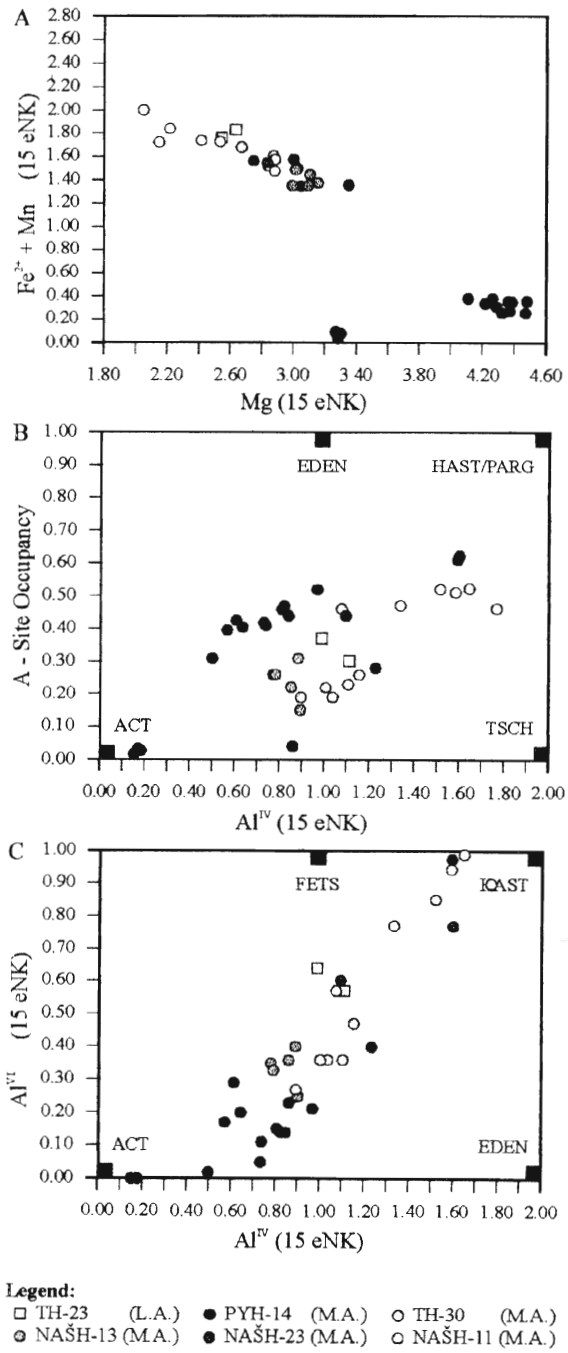


Fig. 2. Main types of substitution mechanisms in amphiboles from Pezinok Sb-Au deposit. A – Simple substitution of Fe^{2+} and Mn for Mg, B – A site occupancy vs. Al^{IV}, C – Al^{VI} vs. Al^{IV}. End-member compositions are: actinolite (ACT), edenite (EDEN), hastingsite (HAST), pargasite (PARG), aluminium tschermakite (ALTS) and ferric-tschermakite (FETS). TSCH refers to all tschermakite-type substitutions.

a.p. 15 cat./0.000–0.686 a.p. 13 cat.), the pargasite component dominates over hastingsite component. The presence of Na in M4 site we explain with low richterite substitution according to reaction:

$$\square^{A} + (Ca^{2+})^{M4} = (Na^{+})^{M4} + (Na^{+})^{A} \qquad (3)$$

We suppose that the Fe^{3+} content indicates small importance of oxy-amphibole component (Phillips et al., 1988, 1989).

The dominant Al-substitution is Tschermak's substitution (Robinson et al., 1982; Vyhnal et al., 1991 and others) according to reaction:

$$2(Si^{4+})^{IV} + 2(Mg^{2+})^{VI} = 2(Al^{3+})^{IV} + 2(R^{3+})^{VI} \qquad (4)$$

and it is confirmed by a positive correlation of Al^{VI} and Al^{IV} (Fig. 2C). According to Leake et al. (1997, see Fig. 3) classification, the chemical composition of these amphiboles from first and second group corresponds to magnesiohornblende.

Third group of amphiboles ($(Na + K)^{A} < 0.50$ / > 0.50, Si = 5.5–6.5, calcic amphiboles)) has the Mg content 2.140 to 2.986 a.p. 15 cat./ 2.118 to 2.857 a.p. 13 cat., while the Fe^{2+} content is only 1.543 to 1.702 a.p. 15 cat./0.000 to 1.524 a.p. 13 cations. Similar as in the previous case, the presence of simple $FeMg_{-1}$-substitution is confirmed and shown in Fig. 2A. The ratio of $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg)$ is 0.34–0.45.

The Na content ranges from 0.414 to 0.619 a.p. 15 cat./ from 0.255 to 0.604 a.p. 13 cations. In the formulae calculated on the basis of 15 cations (15 eNK) all Na is attributed to A site (Na^{A} = 0.414–0.619 a.p. 15 cat.) and in the formulae calculated on the basis of 13 cations (13 eCNK) part of Na is also attributed to M4 site (Na^{M4} = 0.095–0.524 a.p. 13 cat., Na^{A} = 0.074–0.370 a.p. 13 cat.). The positive correlation between $(Na + K)^{A}$ and Al^{IV} (see Fig. 2B) indicates the presence of hastingsite pargasite substitution according to reaction (1 and 2, Robinson et al., 1982; Vyhnal et al., 1991 and others). Because $(Al^{3+})^{VI}$ is the dominant R^{3+} cation (Al^{VI} = 0.773–0.973 a.p. 15 cat./0.467–0.884 a.p. 13 cat.), the

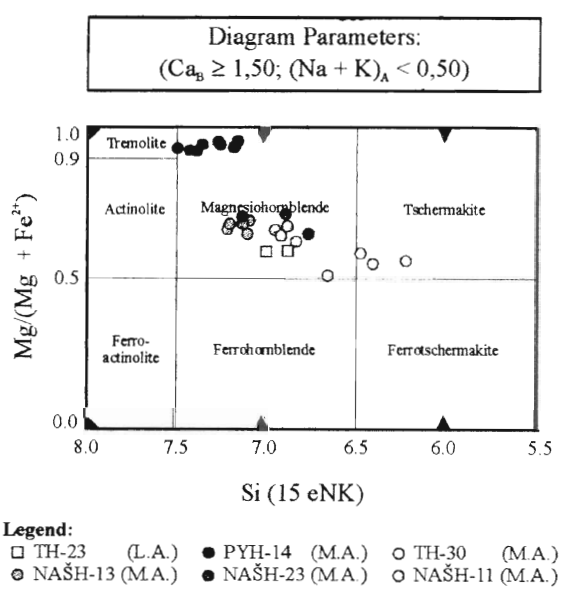


Fig. 3. Classification of calcic amphiboles (Leake, 1997) from Pezinok Sb-Au deposit. The grey arrow shows increasing degree of hydrothermal alteration.

Table 2
Selected electron microprobe analyses of amphiboles from Pezinok Sb-Au deposit

	SAMPLE															
	PYH–14 (M.A.)				NAŠH–13 (M.A.)		NAŠH–23 (M.A.)				NAŠH–11 (M.A.)		TH-23 (L.A.)		TH–30 (M.A.)	
Mineral	Edn		Hbl		Hbl		Hbl		Tsch-Par		Hbl		Hbl		Tsch	
Grain	2		3		1		1		2		1		1		2	
Point	A7		A18		A6		A7		A9		A29		A17		A5	
Calculation	15	13	15	13	15	13	15	13	15	13	15	13	15	13	15	13
	eNK	eCNK	eNK	eCNK	eNK	eCNK	eNK	eCNK	eNK	eCNK	eNK	eCNK	eNK	eCNK	eNK	eCNK
SiO_2	50.28	50.28	52.71	52.71	49.22	49.22	47.49	47.49	43.90	43.90	47.25	47.25	46.70	46.70	43.78	43.78
TiO_2	0.47	0.47	0.00	0.00	0.50	0.50	0.22	0.22	0.90	0.90	0.75	0.75	0.22	0.22	0.65	0.65
Al_2O_3	7.16	7.16	5.48	5.48	6.76	6.76	9.93	9.93	14.94	14.94	8.56	8.56	9.72	9.72	13.57	13.57
Cr_2O3	0.56	0.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe_2O_3	0.81	0.00	0.00	0.00	3.61	5.28	0.13	10.73	0.00	12.47	2.89	7.56	1.75	4.42	0.14	2.98
FeO	2.78	3.51	3.07	3.07	11.08	9.58	11.10	1.56	12.65	1.43	11.54	7.34	14.20	11.79	13.99	11.44
MnO	0.49	0.49	0.00	0.00	0.23	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	19.72	19.72	20.88	20.88	13.91	13.91	15.45	15.45	12.99	12.99	13.24	13.24	11.56	11.56	10.99	10.99
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	14.01	14.01	13.20	13.20	12.61	12.61	10.75	10.75	9.98	9.98	11.88	11.88	12.13	12.13	12.05	12.05
Na_2O	1.68	1.68	1.47	1.47	0.54	0.54	1.58	1.58	2.17	2.17	0.66	0.66	0.97	0.97	1.66	1.66
K_2O	0.32	0.32	0.18	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.23	0.11	0.11	0.21	0.21
Total	98.29	98.20	96.99	96.99	98.46	98.63	96.66	97.71	97.53	98.78	97.88	98.35	97.36	97.62	97.04	97.33
Si^{IV}	7.031	7.085	7.389	7.379	7.100	7.072	6.896	6.727	6.404	6.195	6.887	6.811	6.885	6.841	6.479	6.434
Al^{IV}	0.969	0.915	0.611	0.621	0.900	0.928	1.104	1.273	1.596	1.805	1.113	1.189	1.115	1.159	1.521	1.566
T site	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
Al^{VI}	0.211	0.274	0.294	0.283	0.249	0.217	0.596	0.385	0.973	0.679	0.357	0.265	0.574	0.519	0.845	0.785
Fe^{3+}	0.085	0.000	0.000	0.000	0.392	0.571	0.014	1.144	0.000	1.324	0.317	0.820	0.194	0.487	0.016	0.330
Ti^{VI}	0.049	0.050	0.000	0.000	0.054	0.054	0.024	0.023	0.099	0.095	0.082	0.081	0.024	0.024	0.072	0.072
Cr	0.062	0.062	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.046	0.046	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	4.111	4.142	4.363	4.358	2.991	2.979	3.345	3.263	2.825	2.733	2.877	2.845	2.541	2.525	2.424	2.408
Fe^{2+}	0.325	0.414	0.343	0.359	1.314	1.151	1.021	0.185	1.103	0.169	1.321	0.885	1.667	1.445	1.643	1.405
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.058	0.058	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.058	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.099	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
M123	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe^{2+}	0.000	0.000	0.017	0.000	0.023	0.000	0.327	0.000	0.440	0.000	0.086	0.000	0.084	0.000	0.089	0.000
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.059	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	2.000	2.000	1.983	1.980	1.949	1.941	1.673	1.632	1.560	1.509	1.855	1.835	1.916	1.904	1.911	1.897
Na	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.059	0.000	0.368	0.000	0.491	0.000	0.165	0.000	0.096	0.000	0.103
M4 site	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Ca	0.000	0.115	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.455	0.459	0.400	0.379	0.151	0.092	0.445	0.065	0.614	0.103	0.187	0.019	0.277	0.179	0.476	0.370
K	0.057	0.058	0.032	0.032	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.043	0.042	0.021	0.021	0.040	0.039
A site	0.512	0.632	0.432	0.411	0.151	0.092	0.445	0.065	0.614	0.103	0.230	0.061	0.298	0.200	0.516	0.409
Fe/(Fe+Mg)*	0.09	0.09	0.08	0.08	0.37	0.37	0.29	0.29	0.35	0.35	0.37	0.37	0.43	0.43	0.42	0.42

Oxides in wt. %, analyses are recalculated on the basis of 15 cations (15 eNK) / 13 cations (13 eCNK). Fe/(Fe + Mg)* – Fe as Fe_{tot}. L.A. – less altered rocks, M.A. – more altered rocks.

pargasite component dominates over hastingsite component in these amphibole samples. The exception are only analyses from sample NAŠH-23, where Fe^{3+} is the dominant R^{3+} cation (Fe^{3+} = 1.324–1.536 a.p. 13 cat.) and hastingsite component dominates over pargasite component. The hastingsite-pargasite substitution is a linear combination of edenite substitution and Tschermak's substitution. We suppose that the presence of Na in M4 site can be explained with low richterite substitution according to reaction (3).

Increasing Fe^{3+} content in sample NAŠH-23 is probably connected with the presence of important oxy-amphibole component (Popp et al., 1990). The oxy-amphibole component in igneous and metamorphic rocks was studied by Clowe et al. (1988) and Phillips et al. (1988, 1989) and it arises according to reaction:

$$Fe^{2+} + (OH)^- = Fe^{3+} + O^{2-} + 1/2\ H_2 \qquad (5)$$

The dominant Al-substitution is Tschermak's substitution (Robinson et al., 1982; Vyhnal et al., 1991 and others) according to reaction (4) and it is confirmed by a positive correlation of Al^{VI} and Al^{IV} (Fig. 2C). According to Leake et al. (1997, see Fig. 3) classification, chemical composition of these amphiboles corresponds to tschermakite to tschermakite-pargasite.

The variability of amphibole chemical composition can be connected mainly with different protoliths and also with previous alteration caused by metamorphosed pyrite mineralization. Last changes in amphibole composition can be connected with hydrothermal Sb-Au mineralization. Selected electron microprobe analyses of amphiboles and the ratio of $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg)$ are in Tab. 2.

Chemical composition of chlorites

Identified tri-trioctahedral chlorites from more altered metamorphic rocks ($\sum R$ = 5.916–6.012, $\square^{VI}$ = 0.000–0.084 a.p. f.u.) belong to clinochlore-chamosite series and originated mainly from amphiboles. According to the Wiewióra and Weiss (1990) classification or Weiss

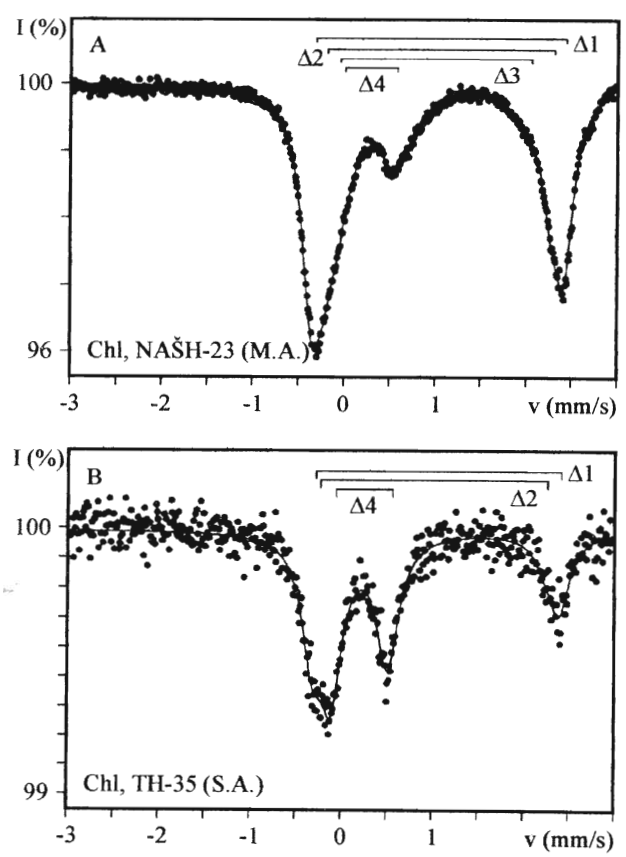


Fig. 4. Room temperature Mössbauer spectra of studied samples from Pezinok Sb-Au deposit. A – chlorite sample NAŠH-23, B – chlorite sample TH-35 (chlorite sample NAŠH–18 is similar to TH–35, chlorite samples PYH–4, TH–20 and TH–33 are similar to NAŠH–23).

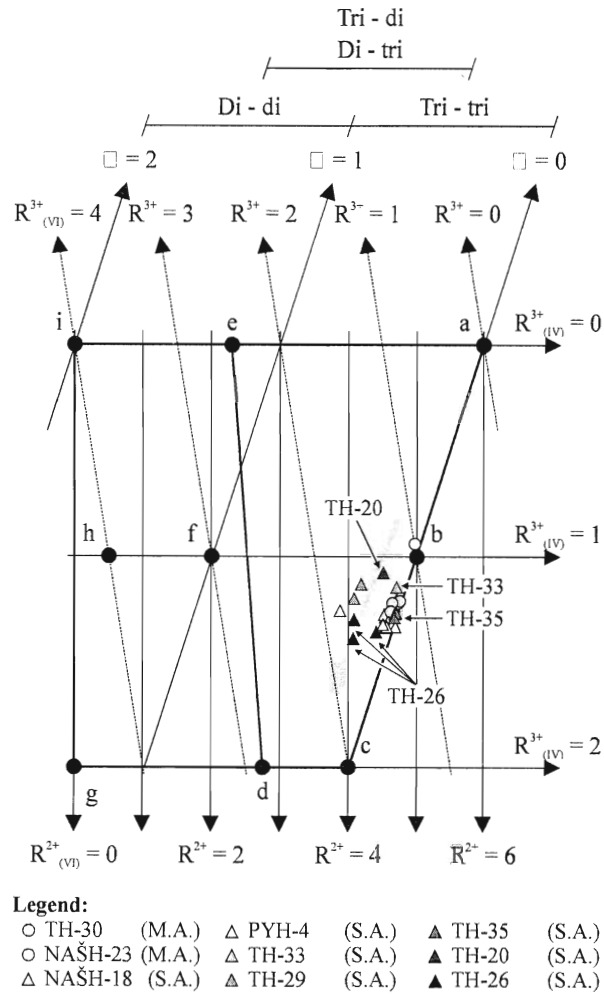


Fig. 5. General representation of chlorite chemical composition from Pezinok Sb-Au deposit based on the octahedral cations R^{2+}, R^{3+}, tetrahedral cations $R^{3+(IV)}$ and vacancy in octahedral position (marked by □). Field confined by thick line represents theoretically possible chemistry of chlorites. Expanations to isoline descriptions: $R^{3+(VI)} = 4$ represents four trivalent octahedral cations and $R^{3+(IV)} = 1$ represent one trivalent tetrahedral cations, etc. Points designated by letters represent the following general chemical composition of chlorites: a – $(R^{2+}_6)(R^{4+}_4)O_{10}(OH)_8$, b – $(R^{2+}_5R^{3+}_1)(R^{4+}_3R^{3+}_1)O_{10}(OH)_8$, c – $(R^{2+}_4R^{3+}_2)(R^{4+}_2R^{3+}_2)O_{10}(OH)_8$, d – $(R^{2+}_{2.8}R^{3+}_{2.8}\square_{0.4})(R^{4+}_2R^{3+}_2)O_{10}(OH)_8$, e – $(R^{2+}_2R^{3+}_{2.4}\square_{1.2})(R^{4+}_4)O_{10}(OH)_8$, f – $(R^{2+}_2R^{3+}_3\square_1)(R^{4+}_3R^{3+}_1)O_{10}(OH)_8$, g – $(R^{3+}_{4.7}\square_{1.3})(R^{4+}_2R^{3+}_2)O_{10}(OH)_8$, h – $(R^{2+}_{0.5}R^{3+}_{4.5}\square_{1.5})(R^{4+}_3R^{3+}_1)O_{10}(OH)_8$, i – $(R^{3+}_4\square_2)(R^{4+}_4)O_{10}(OH)_8$. (Wiewióra and Weiss, 1990; Weiss, 1991). The grey arrow shows increasing degree of hydrothermal alteration.

(1991) they can be classified as ferrous clinochlores (schematic formula $Mg_{45.32-53.65}Fe_{25.84-37.13}X_{18.04-22.95}$).

The Fe_{tot} content ranges from 1.545 to 2.217 a.p.f.u., the Mg content from 2.706 to 3.210 a.p.f.u. and a ratio $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg)$ is 0.33–0.45. The relative amount of Fe^{3+} in the chlorite sample NAŠH-23 is 31.2 %. The ferrous doublets QS_1, QS_2 and QS_3 should be attributed to iron in ideal M1 and M2 sites. Corresponding Mössbauer spectrum is given in Fig. 4A and the quantitative data are summarized in Tab. 6.

Chemical composition of chlorites from more altered rocks is governed by mainly dominant $FeMg_{-1}$-substitu-

Tab. 3
The d spacing data (in nm x 10) and intensites from XRD patterns of clay material from altered metamorphic rocks of Pezinok Sb-Au deposit

REF SAMPLE						OBS. SAMPLE							
$Chl_{(K)}$		Ill_{1M}		Ill_{2M1}		TH–29 (S.A.)		NAŠH–6 (S.A.)		PYH–6 (S.A.)		TH–26 (S.A.)	
$d_{(tab)}$	$I_{(tab)}$	$d_{(tab)}$	$I_{(tab)}$	$d_{(tab)}$	$I_{(tab)}$	$d_{(obs)}$	$I_{(obs)}$	$d_{(obs)}$	$I_{(obs)}$	$d_{(obs)}$	$I_{(obs)}$	$d_{(obs)}$	$I_{(obs)}$
14.300	70	–	–	–	–	14.217	8 (Chl)	14.281	12 (Chl)	14.320	42 (Chl)	14.189	7 (Chl)
–	–	10.000	80	–	–	10.113	100 (Ill)	10.037	60 (Ill)	10.086	8 (Ill)	10.091	100 (Ill)
–	–	–	–	9.900	80	–	–	–	–	–	–	–	–
7.120	100	–	–	–	–	7.097	35 (Chl)	7.110	100 (Chl)	7.116	100 (Chl)	7.084	16 (Chl)
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	5.030	80	–	–	5.019	26 (Ill)	–	–	–	–	5.014	27 (Ill)
–	–	–	–	4.900	60	–	–	4.999	20 (Ill)	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	4.726	19 (Chl)	4.734	23 (Chl)	4.716	5 (Chl)
4.630	70	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	4.520	60	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
–	–	–	–	4.460	100	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	4.290	40	–	–	–	–	4.262	6 (Qtz)	4.257	5 (Qtz)
–	–	–	–	4.110	40	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	4.034	9 (Pl)	3.940	5 (Pl?)	–	–
–	–	–	–	3.880	60	3.880	5 (Ill)	3.860	6 (Pl)	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	3.775	7 (Pl)	–	–	–	–
–	–	3.630	80	3.650	50	–	–	3.668	9 (Ill)	–	–	–	–
3.560	80	–	–	–	–	3.540	16 (Chl)	3.543	44 (Chl)	3.546	46 (Chl)	3.537	9 (Chl)
–	–	3.350	100	3.360	100	–	–	3.333	38 (Ill)	3.345	11 (Ill)	3.337	42 (Ill)
–	–	–	–	–	–	–	–	3.193	16 (Pl)	–	–	–	–
–	–	3.100	80	3.100	50	–	–	–	–	3.188	16 (Pl)	–	–
–	–	2.900	80	–	–	–	–	2.927	6 (Pl)	–	–	–	–
–	–	–	–	2.860	60	–	–	–	–	–	–	–	–
2.834	40	–	–	–	–	–	–	2.825	9 (Chl)	–	–	2.823	6 (Chl)
2.648	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	2.600	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	2.570	100	–	–	–	–	–	–	–	–
2.548	80	–	–	–	–	2.528	6 (Chl)	–	–	–	–	–	–
–	–	2.470	60	–	–	–	–	–	–	–	–	2.510	7 (Ill)
2.435	70	–	–	2.450	50	–	–	–	–	–	–	–	–
2.379	50	2.390	80	2.390	60	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	2.270	40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2.255	50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	2.240	50	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	2.180	40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	2.140	80	2.140	60	–	–	–	–	–	–	–	–
2.000	70	–	–	–	–	2.002	13 (Ill)	–	–	2.002	20 (Ill)	2.002	16(Ill)
–	–	1.990	100	1.992	60	–	–	1.997	20 (Ill)	–	–	–	–
–	–	–	–	1.940	40	–	–	–	–	–	–	–	–

Ref sample: Chl_K – clinochlore, JCPDS table 19 – 749, Ill_{1M} – illite, JCPDS table 2 – 0462 and Ill_{2M1} – illite, JCPDS table 9 – 334. Chl – chlorite, Ill – illite, Qtz – quartz, Pl – plagioclase. L.A. – less altered rocks, M.A. – more altered rocks, S.A. – strongly altered rocks

tion. The largeness of octahedral vacancy ($\square^{VI}$ = 0.000–0.084 a.p.f.u.) indicates only low dioctahedral substitution (Wiewióra and Weiss, 1990; Weiss, 1991; Zane and Weiss, 1998) according to reaction:

$$3(R^{2+})^{VI} = 2(Al^{3+}) + \square^{VI} \quad (6)$$

More important type of substitution appears to be Tschermak's substitution (Foster, 1962) according to reaction (4). The content of octahedral Al ranges from 0.926 to 1.244 a.p.f.u.. Chemical composition of chlorites according to Wiewióra and Weiss (1990) classification or Weiss (1991) is shown in Fig. 5.

Chlorites from strongly altered rocks ($\sum R$ = 5.827–6.075, $\square^{VI}$ = 0.000–0.173 a.p.f.u., Fig. 8B) have Fe_{tot} content from 0.064 to 3.479 a.p.f.u. and the Mg content from 1.108 to 4.655 a.p.f.u.. The ratio of $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg)$ is 0.01–0.73 and contents of impurities (K, Ca) are very low. The relative amount of Fe^{3+} in the chlorite sample PYH-4 is 20.2 %, NAŠH-18 is 52.2 %, TH-33 is 42.0 %, TH-35 is 59.5 % and in the chlorite sample TH-20 is 41.4 %. The ferrous doublets QS_1, QS_2 and QS_3 should be attributed to iron in ideal M1 and M2 sites. Corresponding Mössbauer spectrum is given in Fig. 4B and the quantitative data are summarized in Tab. 6. The worse quality of statistics in chlorite sample NAŠH-18 and TH-35 is connected with a relative little amount of studied samples. According to Wiewióra and Weiss (1990) or Weiss (1991) classifications the chlorites from strongly altered rocks can be classified as ferrous clinochlore (schematic formula

Tab. 4
Selected electron microprobe analyses of chlorite and chlorite-like material from Pezinok Sb-Au deposit

	NAŠH–23 (M.A.)		NAŠH–18 (S.A.)		PYH–4 (S.A.)		TH–30 (M.A.)	TH–29 (S.A.)		TH–33 (S.A.)	TH–35 (S.A.)	TH–20 (S.A.)		TH–19 (S.A.)	TH–26 (M.A.)	
Mineral	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl
Grain	3	4	1	1	2	3	1	2	2	1	1	1	3	4	1	2
Point	A13	A15	A22	A23	A4	A7	A3	A3	A5	A34	A27	A17	A19	A24	A7	A14
SiO_2	28.14	26.46	24.21	24.06	27.78	24.56	28.79	25.51	29.05	26.96	29.03	28.08	34.36	25.00	24.27	23.63
TiO_2	0.32	0.00	0.16	0.42	0.12	0.19	0.00	0.00	0.11	0.09	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	19.01	20.08	21.15	20.05	20.64	21.40	15.18	21.95	20.58	18.87	22.55	19.64	21.41	18.08	22.17	23.92
Fe_2O_3*	5.95	5.66	15.97	16.02	2.39	5.33	0.00	0.00	0.00	10.11	0.48	8.54	6.25	0.00	0.00	0.00
FeO	13.13	12.49	14.63	14.66	9.45	21.07	24.83	24.83	30.67	13.97	0.33	12.08	8.84	32.69	26.75	32.44
MnO	0.00	0.00	0.14	0.17	0.42	0.31	0.43	0.43	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.14
MgO	19.71	20.67	10.08	10.69	24.79	13.29	17.00	17.00	7.64	16.39	33.19	17.61	13.10	10.22	11.39	6.74
CaO	0.00	0.00	0.23	0.18	0.00	0.08	0.22	0.22	0.33	0.00	0.14	0.08	0.00	0.09	1.36	0.00
Na_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.62	0.55	0.00	0.00	0.00	2.49	0.00	0.00	0.19
Total	86.26	85.36	86.57	86.25	85.79	85.23	86.45	86.72	86.41	86.39	86.33	86.09	86.45	86.08	85.94	87.06
Si^{IV}	2.903	2.756	2.668	2.671	2.785	2.656	3.704	2.799	2.866	2.860	2.731	2.923	3.428	2.808	2.643	2.606
Al^{IV}	1.097	1.244	1.332	1.329	1.215	1.344	0.926	1.201	1.134	1.140	1.269	1.077	0.572	1.192	1.357	1.394
T site	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Al^{VI}	1.214	1.221	1.415	1.294	1.224	1.383	0.984	1.637	1.534	1.219	1.231	1.332	1.946	1.202	1.489	1.714
Ti^{VI}	0.025	0.000	0.013	0.035	0.009	0.015	0.000	0.000	0.009	0.007	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe^{3+}	0.514	0.493	1.472	1.487	0.201	0.482	0.000	0.000	0.000	0.897	0.038	0.743	0.521	0.000	0.000	0.000
Fe^{2+}	1.132	1.088	1.348	1.361	0.792	1.905	2.217	2.814	2.801	1.239	0.026	1.052	0.738	3.071	2.436	2.991
Mn^{2+}	0.000	0.000	0.013	0.016	0.036	0.028	0.039	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.013
Mg	3.031	3.210	1.656	1.769	3.705	2.142	2.706	1.250	1.369	2.592	4.655	2.733	1.949	1.711	1.849	1.108
O site	5.916	6.012	5.944	5.983	6.006	5.964	5.971	5.827	5.829	5.954	6.075	5.872	5.471	5.995	5.933	5.853
Ca	0.000	0.000	0.027	0.021	0.000	0.009	0.025	0.039	0.039	0.000	0.014	0.000	0.000	0.011	0.159	0.000
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.039	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.111	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.087	0.077	0.000	0.000	0.000	0.317	0.000	0.000	0.027
Fe/(Fe+Mg)*	0.35	0.33	0.63	0.62	0.21	0.53	0.45	0.69	0.67	0.45	0.01	0.39	0.39	0.64	0.57	0.73

Oxides in wt.%, analyses are recalculated on the basis of 14 oxygen atoms. Fe/(Fe + Mg)* – Fe as Fe_{tot}, Fe_2O_3* – calculated on the basis of data from Mössbauer spectroscopy. L.A. – less altered rocks, M.A. – more altered rocks, S.A. – strongly altered rocks

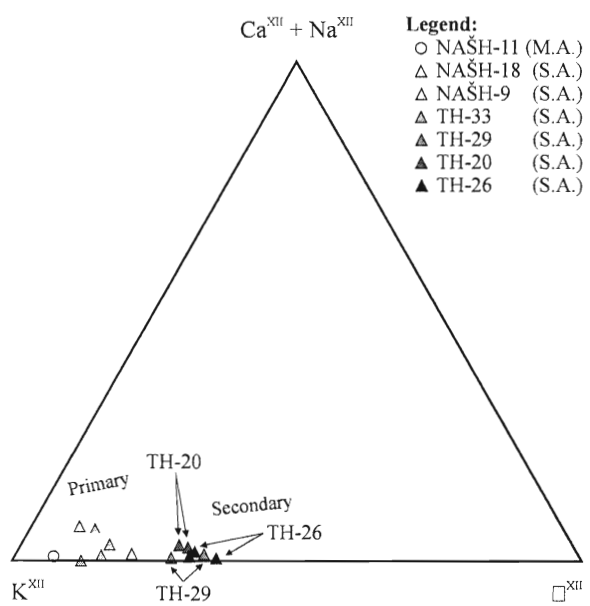


Fig. 6. Distinction between primary and secondary origin of white K-mica from Pezinok Sb-Au deposit by means of $Ca^{XII} + Na^{XII}$, K^{XII} and $\square^{XII}$ (Miller et al., 1981). The grey arrow shows increasing degree of hydrothermal alteration.

$Mg_{35.62-76.63}Fe_{1.05-37.47}X_{21.36-51.03}$) and magnesium chamosite (schematic formula $Mg_{18.93-35.92}Fe_{41.06-57.79}X_{20.12-33.22}$). The ferrous clinochlore is the dominant type of chlorites and magnesium chamosite appears in the proximity of ore minerals. The presence of clinochlore has been also confirmed by X-ray study of clay material (see Tab. 3).

Similar as in the previous case, chemical composition of chlorites from strongly altered rocks is governed by dominant $FeMg_{-1}$-substitution. The content of octahedral vacancy ($\square^{VI}$ = 0.000–0.173 a.p.f.u.) indicates increasing significance of dioctahedral substitution (6). These two substitutions are combined with Tschermak's substitution according to reaction (4). The content of octahedral Al ranges from 1.077 to 1.394 a.p.f.u..

Studied chlorites from strongly altered rocks correspond to tri-trioctahedral chlorites of clinochlore-chamosite isomorphous series (see Fig. 5). Selected electron microprobe analyses of chlorite and chlorite-like material and the ratio $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg)$ are in Tab. 4.

Chemical composition of white K-micas

White K-micas were formed mainly by the alteration of plagioclases and also by alteration of chlorites. The part

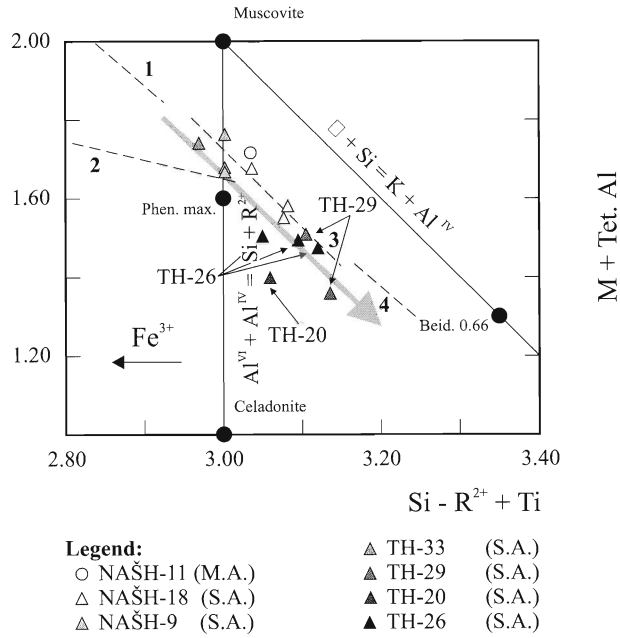


Fig. 7. Principal chemical characteristics of hydrothermal white K-micas from Pezinok Sb-Au deposit. M + Al^{IV} vs. Si - R^{2+} + Ti. M = K + Na + 2.(Ca + Ba + Sr), R^{2+} = Fe + Mg + Mn. Plotted end-members (filled circles) are muscovite (Musc.), celadonite (Cela.), high-charge beidellite (Beid. 0.66), and phengite substitution maximum (Phen. max.). 1 – idioblastic muscovite, 2 – illite-phengitic muscovite, 3 – phengitic muscovite, 4 – illite (Piantone et al., 1994). The grey arrow shows increasing degree of hydrothermal alteration.

of studied white K-micas has a metamorphic origin. First group of white K-micas from more and strongly altered metamorphic rocks has Fe_{tot} content from 0.000 to 0.178 a.p. 11 oxygens and Mg content from 0.128 to 0.352 a.p. 11 oxygens. Phengitic component (Brigatti et al., 2000) evaluated as a percentage of the ratio (Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mg + Ti + Mn)/(Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mg + Ti + Mn + Al) is 0.06–0.14. The content of interlayer vacancy ($\square^{A}$) on A site is 0.000–0.095 a.p. 11 oxygens and this agrees with primary origin of studied micas (Miller et al., 1981; see Fig. 6). According to interlayer occupancy of A site (K + Ca + Na = 0.899–1.029 a.p. 11 oxygens) we can classify this group of white K-micas as phengitic muscovites.

The dominant relation among chemical constituents of phengitic muscovites is given by the Tschermak's substitution $(Si_{+1}Al_{-1})^{IV}(Al_{-1}R^{2+}{}_{+1})^{VI}$ according to reaction (4, Velde, 1965, 1967). The octahedral Al content ranges from 1.635 to 1.872 a.p. 11 oxygens. This substitution is combined with important dioctahedral-trioctahedral substitution according to reaction (6) and with low $A_{-1}(Si_{+1}Al_{-1})^{IV}$-substitution (Konings et al., 1985) according to reaction:

$$(K^{+})^{A} + (Al^{3+})^{IV} = \square^{A} + (Si^{4+})^{IV} \qquad (7)$$

The content of octahedral vacancy ($\square^{VI}$) is 0.877 to 0.988 a.p. 11 oxygens.

Second group of white K-micas from strongly altered metamorphic rocks, illites (Fig. 8B) have lower content of Fe_{tot} and Mg as phengitic muscovites. The Fe_{tot} content is 0.027 to 0.120 a.p. 11 oxygens and the Mg content is 0.074 to 0.306 a.p. 11 oxygens. The content of interlayer vacancy ($\square^{A}$ = 0.116–0.356 a.p. 11 oxygens)

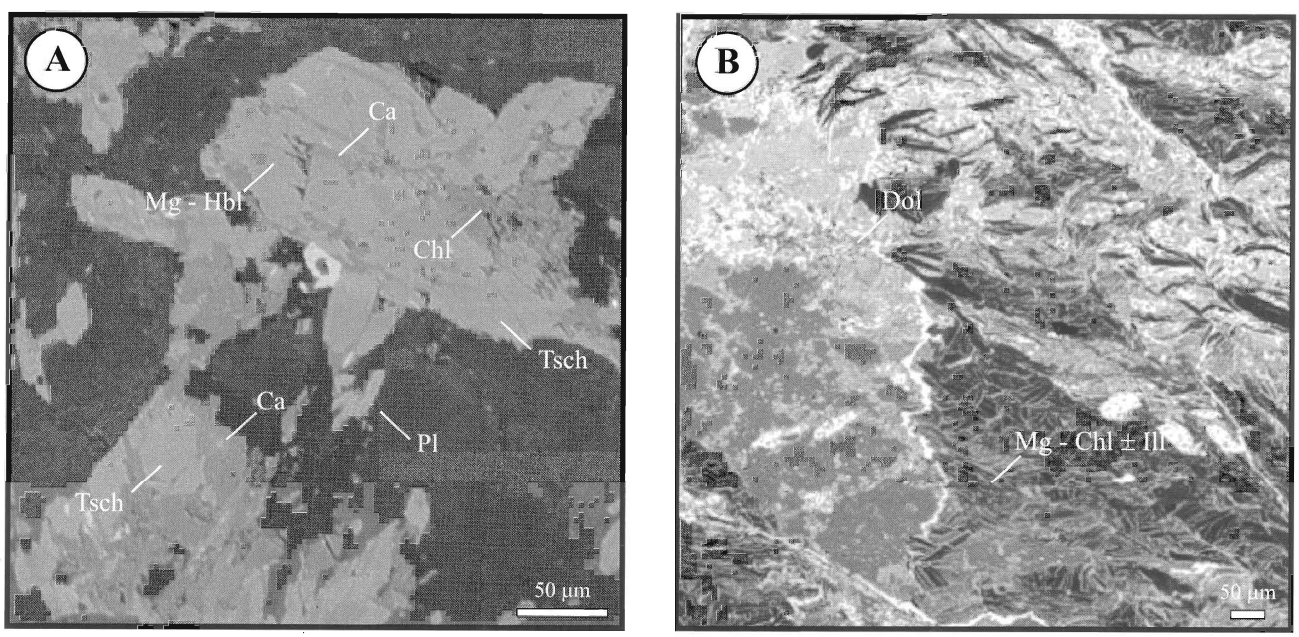


Fig. 8. Back scattered electron images of the thin polished section of amphiboles, phyllosilicates and carbonates from altered metamorphic rocks of Pezinok Sb-Au deposit. A – Back scattered electron image of the thin polished section of altered amphibole (more altered rocks) with newly-formed calcite and chlorite, B – Back scattered electron image of the thin polished section of newly-formed chlorites and carbonates ± illites (strongly altered rocks). Mg-Hbl – magnesiohornblende, Tsch – tschermakite, Chl – chlorite, Ca – calcite, Dol – dolomite, Ill – illite, Pl – plagioclase.

Tab. 5
Selected electron microprobe analyses of mica and mica-like material from Pezinok Sb-Au deposit

	SAMPLE															
	NH–11*	NAŠH–18 (S.A.)			NAŠH–9 (S.A.)			TH–29 (S.A.)		TH–33*	TH–20 (S.A.)		TH–19 (S.A.)		TH–26 (S.A.)	
Mineral	M_{Ph}	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	M_{Ph}	M_{Ph}	III	III
Grain	2	2	3	5	1	1	1	1	3	2	5	6	1	1	1	2
Point	A35	A28	A29	A38	A32	A33	A34	A1	A6	A36	A23	A24	A16	A17	A8	A10
SiO_2	47.66	49.71	50.06	48.76	49.14	48.20	48.80	51.56	49.95	47.72	52.09	49.26	50.02	49.02	49.99	50.71
TiO_2	0.72	0.13	0.24	0.22	0.10	0.11	0.00	0.20	0.00	0.21	0.15	0.00	0.24	0.37	0.00	0.00
Al_2O_3	30.64	34.43	33.74	34.84	35.31	34.89	34.82	34.14	35.68	34.89	32.61	33.09	31.07	31.99	35.92	36.54
Cr_2O_3	0.00	0.46	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.13
Fe_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	3.16	0.58	0.95	1.03	0.86	1.21	1.32	0.66	0.49	1.76	0.77	2.21	0.28	0.76	0.89	0.56
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	2.27	1.23	1.42	1.06	1.24	1.34	1.53	1.39	1.02	0.93	2.41	3.15	3.25	2.40	1.10	0.78
CaO	0.08	0.11	0.16	0.09	0.17	0.42	0.11	0.18	0.09	0.00	0.47	0.39	0.00	0.10	0.26	0.09
Na_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K_2O	10.75	9.56	9.51	10.24	9.86	9.89	10.09	8.02	8.72	10.45	8.49	8.18	11.21	10.48	8.16	7.86
Total	95.28	96.21	96.27	96.24	96.81	96.29	96.67	96.15	95.95	95.96	96.99	96.28	96.15	96.15	96.45	96.67
Si^{IV}	3.206	3.225	3.249	3.183	3.180	3.152	3.175	3.303	3.222	3.144	3.328	3.203	3.282	3.264	3.207	3.226
Al^{IV}	0.794	0.775	0.751	0.817	0.820	0.848	0.825	0.697	0.778	0.856	0.672	0.797	0.718	0.736	0.793	0.774
Ti^{IV}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
T site	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Al^{VI}	1.635	1.857	1.830	1.866	1.872	1.840	1.844	1.881	1.934	1.853	1.782	1.738	1.685	1.735	1.922	1.966
Ti^{VI}	0.037	0.007	0.012	0.011	0.005	0.006	0.000	0.010	0.000	0.011	0.007	0.000	0.012	0.019	0.000	0.000
Cr	0.000	0.024	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.007
Fe^{3+}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe^{2+}	0.178	0.032	0.052	0.056	0.047	0.066	0.072	0.036	0.027	0.097	0.041	0.120	0.016	0.042	0.048	0.030
Mn^{2+}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.228	0.119	0.138	0.103	0.120	0.131	0.149	0.133	0.098	0.092	0.230	0.306	0.235	0.327	0.105	0.074
O site	2.078	2.039	2.042	2.036	2.044	2.043	2.065	2.060	2.059	2.053	2.060	2.165	2.056	2.123	2.082	2.077
Ca	0.006	0.008	0.011	0.007	0.012	0.030	0.008	0.013	0.006	0.000	0.032	0.027	0.000	0.000	0.018	0.006
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.029	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000
K	0.923	0.791	0.788	0.853	0.814	0.825	0.838	0.656	0.718	0.879	0.692	0.679	0.939	0.907	0.668	0.638
A site	0.929	0.799	0.799	0.861	0.843	0.884	0.846	0.669	0.724	0.879	0.724	0.706	0.952	0.907	0.686	0.644
Ph	0.14	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07	0.08	0.07	0.04	0.07	0.10	0.14	0.13	0.11	0.05	0.04

Oxides in wt. %, analyses are recalculated on the basis of 11 oxygen atoms. Ph – phengitic component (see text). L.A. – less altered rocks, M.A. – more altered rocks, S.A. – strongly altered rocks. NH-11* – NAŠH-11 (M.A.), TH-33* – TH-33 (S.A.)

and the interlayer occupancy (K + Ca + Na = 0.644–0.884 a.p. 11 oxygens) on A site indicate secondary origin of studied white K-micas (Miller et al., 1981; Fig. 6).

The main type of substitution involves formation of interlayer vacancy ($A_{-1}(Si_{+1}Al_{-1})^{IV}$) according to reaction (7) where $\square^A$ is interlayer vacancy in the A site (Konings et al., 1985, see Fig. 7). This type of substitution leads to formation of illite $K_{0.65}Al_2\square Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}(OH)_2$ (Cathelineau and Izquierdo, 1988) and later to origin of pyrophyllite end-member $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$. The content of K in more altered rocks ranges from 0.638 to 0.879 a.p.

Tab. 6
Parameters (QS, IS) and relative areas (A_{rel}) of the components from biotite samples and chlorite sample of Pezinok Sb-Au deposit

SAMPLE	Mineral	Fe^{2+}									Fe^{3+}			Fe^{3+}/Fe^{2+}
		QS_1 (mm/s)	IS_1 (mm/s)	A_{rel} (%)	QS_2 (mm/s)	IS_2 (mm/s)	A_{rel} (%)	QS_3 (mm/s)	IS_3 (mm/s)	A_{rel} (%)	QS_4 (mm/s)	IS_4 (mm/s)	A_{rel} (%)	
PYH-4 (S.A.)	Chl	2.81	1.02	16.1	2.64	1.03	54.5	2.35	1.02	9.2	0.62	0.24	20.2	0.253
NAŠH-23 (M.A)	Chl	2.77	1.03	41.5	2.50	1.02	20.8	2.11	0.96	6.5	0.64	0.25	31.2	0.453
NAŠH-18 (S.A.)	Chl	2.80	1.06	28.3	2.64	0.98	19.5	–	–	–	0.64	0.35	52.2	1.092
TH-20 (S.A.)	Chl	2.86	1.01	16.2	2.74	1.04	14.9	2.54	1.02	27.5	0.65	0.21	41.4	0.706
TH-33 (S.A.)	Chl	2.89	0.96	3.3	2.74	1.03	38.2	2.48	1.01	16.5	0.69	0.27	42.0	0.724
TH-35 (S.A.)	Chl	2.71	1.03	33.0	2.50	0.98	7.5	–	–	–	0.62	0.20	59.5	1.469

L.A. – less altered rocks, M.A. – more altered rocks, S.A. – strongly altered rocks

Tab. 7
Selected electron microprobe analyses of carbonates from Pezinok Sb-Au deposit

	SAMPLE															
	NAŠH–18 (S.A.)		NAŠH–9 (S.A.)		PYH–4 (S.A.)		TH–30 (M.A.)		TH–29 (S.A.)		TH–35 (S.A.)				TH–26 (S.A.)	
Mineral	Ca	Ank	Ank	Ank	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Dol	Dol	Dol	Dol	Ank	Ank
Grain	1	4	2	2	1	2	1	2	1	2	2	2	2	2	3	3
Point	A27	A30	A35	A36	A2	A3	A4	A6	A2	A4	A28	A29	A32	A33	A9	A12
CaO	53.51	29.40	30.37	29.46	54.35	54.40	55.49	56.06	54.84	53.64	32.89	32.20	33.19	31.02	30.01	30.24
MgO	0.34	10.17	12.87	12.70	0.45	0.41	0.00	0.00	0.40	0.53	14.44	14.17	13.37	17.28	14.58	12.53
FeO	1.77	15.50	12.22	12.21	0.67	0.67	0.67	0.18	0.61	1.26	6.77	7.87	7.54	5.35	10.04	12.51
MnO	0.87	0.74	0.26	0.32	0.79	0.77	0.00	0.00	0.43	0.51	0.00	0.30	0.24	0.35	0.21	0.21
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	56.49	55.81	55.72	54.69	56.26	56.25	56.16	56.24	56.28	55.94	54.10	54.54	54.34	54.00	55.49	55.49
Ca	1.909	1.046	1.047	1.035	1.937	1.939	1.981	1.995	1.951	1.951	1.129	1.105	1.147	1.042	1.032	1.050
Mg	0.017	0.503	0.617	0.621	0.022	0.020	0.00	0.000	0.020	0.020	0.690	0.676	0.643	0.808	0.698	0.605
Fe	0.049	0.430	0.329	0.335	0.019	0.019	0.019	0.005	0.017	0.017	0.181	0.211	0.203	0.140	0.270	0.339
Mn	0.025	0.021	0.007	0.009	0.022	0.022	0.000	0.000	0.012	0.012	0.000	0.008	0.007	0.009	0.000	0.009
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
X_{Ca}	0.95	–	–	–	0.97	0.97	0.99	0.99	0.98	0.96	–	–	–	–	–	–
X_{Fe}	–	0.22	0.16	0.17	–	–	–	–	–	–	0.09	0.11	0.11	0.07	0.14	0.17

Oxides in wt. %, analyses are recalculated on the basis of 6 oxygens. L.A. – less altered rocks, M.A. – more altered rocks, S.A. – strongly altered rocks, X_{Ca} – Ca/(Ca + Mg + Fe +Mn), X_{Fe} – Fe/(Ca + Mg + Fe +Mn)

11 oxygens and it is close to ideal content of K in illite (Cathelineau and Izquierdo, 1988). The presence of illite has been also confirmed by X-ray study of clay material (see Tab. 3). Another important substitution is dioctahedral-trioctahedral substitution according to reaction (6), which causes octahedral vacancy ($\square^{VI}$) from 0.835 to 0.964 a.p. 11 oxygens. These substitutions are combined with low Tschermak's substitution according to reaction (4). The octahedral Al content ranges from 1.738 to 1.966 a.p. 11 oxygens. Selected electron microprobe analyses of phengitic muscovites, illites and the percentage value of the phengitic component are given in Tab. 6.

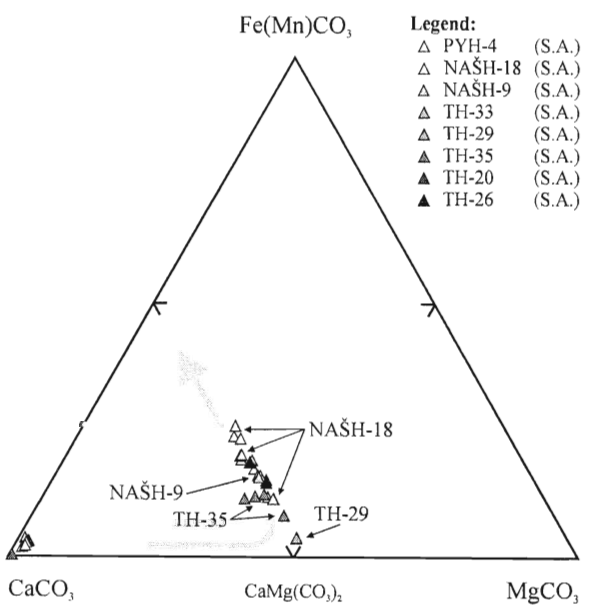


Fig. 9. $Fe(Mn)CO_3$-$CaCO_3$-$MgCO_3$ ternary diagram showing compositions of coexisting carbonates from Pezinok Sb-Au deposit. The grey arrow shows increasing degree of hydrothermal alteration.

Chemical composition of carbonates

The main part of fine-grained carbonates from altered metamorphic rocks according to $Fe(Mn)CO_3$-$CaCO_3$-$MgCO_3$ ternary diagram (Fig. 9.) belongs to dolomite-ankerite isomorphous series and originated from Fe-Mg-phyllosilicates. Calcites from more and strongly altered rocks are present as remnants of veinlets or as fine-grained calcites after amphiboles with low content of Fe or plagioclases.

Fine-grained dolomites and ankerites have decreasing Mg content (0.393–0.889 a.p.f.u.) and increasing Fe content (0.058–0.542 a.p.f.u.). Their chemical composition is governed by the presence of ore minerals (mainly pyrite). We suppose that dominance of carbonates in more and strongly altered metamorphic rocks are connected with influx of hydrothermal fluids extremely enriched by CO_2. Carbonatization appears to be the most significant process of hydrothermal alteration.

Newly formed carbonate veinlets comprise calcite, dolomite and ankerite. Their chemical composition is similar to fine-grained carbonates, which represent matrix of altered rocks. Selected electron microprobe analyses of calcites, dolomites and ankerites are given in Tab. 7.

Thermometry

The temperature conditions of formation for hydrothermal phyllosilicates were studied with help of chlorite and illite thermometers. Application of chlorite thermometers (Cathelineau and Nieva, 1985; Kranidiotis and MacLean, 1987; Cathelineau, 1988; Jowet, 1991 and Zang and Fyfe, 1995, see Tab. 8) to the less altered (chlorite zone) and more altered rocks (chlorite-carbonate zone) gives range of formation temperatures from 215 °C to 339 °C.

Relicts of chlorite from strongly altered rocks (carbonate (± sulphides and Ti-oxides) zone) give similar range of formation temperatures from 140 °C to 339 °C. Lower temperatures from Kranidiotis & MacLean's thermometer (1987, see Tab. 8) are connected with a calibration for different mineral assemblage. The application of Kranidiotis and MacLean's thermometers is not appropriate for above-mentioned reasons.

The application of illite thermometer Cathelineau (1988, based on the data by Bishop and Bird, 1987) to strongly altered rocks gives range of formation temperatures from 185 °C to 245 °C. The content of K ranges from 0.638 $K/O_{10}(OH)_2$ to 0.879 $K/O_{10}(OH)_2$. The presented data indicate a temperature decrease from external chlorite zone (215–339 °C, chlorite thermometry) toward the inner zone rich in carbonates and partially also illite (185–245 °C, illite thermometry).

Conclusions

The type of structures, textures and the rock-forming mineral assemblage from studied samples of altered metamorphic rocks (greenschists to amphibolites) from PKV Sb-Au deposit and Pezinok-Trojárová occurrence indicate that CO_2 have been the most significant component of fluids connected with changes of chemical composition of rock-forming minerals. The initial hydrolysis of rock-forming minerals has been gradually substituted by dissolution.

The first change in the metabasites was alteration of chemical composition in amfiboles. These changes have to be connected with metamorphosed pyrite mineralization. Last changes in amphiboles can be connected with hydrothermal Sb-Au mineralization and they are accompanied with formation of chlorites and calcites according to reaction (8), Fig. 10. Amphiboles from altered metamorphic rocks in the PKV Sb-Au deposit and Pezinok-Trojárová occurrence belong to three groups of calcic amphiboles. The first and second group of amphiboles ($(Na + K)^A$ = 0.042–0.468 a.p. 15 cat./ 0.041–0.471 a.p. 13 cat., Si = 6.664–7.429 a.p. 15 cat./ 6.624–7.379 a.p. 13 cat.) according to Leake et al. (1997) can be classified as magnesiohornblendes. The third group of amphiboles ($(Na + K)^A$ = 0.457–0.619 a.p. 15 cat. / 0.074–0.410 a.p. 13 cat., Si = 6.230–6.479 a.p. 15 cat. /6.166–6.434 a.p. 13 cat.) can be classified as tschermakites to tschermakites-pargasites. In all studied amphiboles Mg dominates over Fe^{2+}. Chemical composition of these amphiboles is governed by mainly simple $FeMg_{-1}$-substitution and hastingsite-pargasite substitution (Robinson et al., 1982; Vyhnal et al., 1991 and others). Another substitutions are not so important. We suppose that tremolites-actinolites/magnesiohornblendes are gradually altered into magnesiohornblend/tschermakites to tschermakites-pargasites with increasing degree of hydrothermal alteration.

The tri-trioctahedral chlorites belong to clinochlore-chamosite isomorphic series and according to Wiewióra and Weiss (1990) classification or Weiss (1991), they can be divided into two groups: ferrous clinochlores (schematic formula $Mg_{35.62-76.63}Fe_{1.05-37.75}X_{18.04-51.03}$) and magnesium chamosites (schematic formula $Mg_{18.93-35.92}Fe_{41.06-57.79}X_{20.12-33.22}$). Ferrous clinochlore is the dominant type of chlorite. Magnesian chamosites appear with increasing degree of

Tab. 8
Estimated temperatures of origin for chlorites and phengitic muscovites to illites from Pezinok Sb-Au deposit

SAMPLE	TEMPERATURES OF ORIGIN FOR CHLORITES AND PHENGITIC MUSCOVITES TO ILLITES											
	CN (1985)		KMcL (1987)		C (1988)		J (1991)		ZF (1995)		C (1988)	
	T.I.	P	T.I.	P	T.I.	P	T.I.	P	T.I	P	T.I	P
NAŠH-23 (M.A)	251–283	266	160–174	167	291–339	313	292–338	313	–	–	–	–
NAŠH-11 (M.A)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	275–275*	275
NAŠH-18 (S.A.)	290–304	300	205–214	208	349–370	364	361–380	374	252–276	268	225–245*	233
NAŠH-9 (S.A.)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	230–243*	236
PYH-4 (S.A.)	277–304	287	162–200	177	329–371	345	325–377	345	–	–	–	–
TH-29 (S.A.)	259–274	267	188–197	192	303–325	314	314–336	325	228–240	234	193–215*	204
TH-30 (M.A.)	215–215	215	150–150	150	236–236	236	241–241	241	–	–	–	–
TH-29 (S.A.)	259–274	267	188–197	192	303–325	314	314–336	325	228–240	234	193–215*	204
TH-33 (S.A.)	261–261	261	172–172	172	305–305	305	309–309	309	–	–	250–250*	250
TH-35 (S.A.)	288–292	290	153–157	155	347–352	350	336–343	339	–	–	–	–
TH-20 (S.A.)	140–247	193	108–161	134	122–285	204	126–287	206	–	–	198–205*	202
TH-26 (S.A.)	307–315	311	204–220	212	375–387	381	382–399	391	277–284	281	185–200*	193

Temperatures in °C, chlorite thermometers: CN (1985) – Cathelineau and Nieva (1985), KMcL (1987) – Kranidiots and MacLean (1987), C (1988) – Cathelineau (1988), J (1991) – Jowett (1991), ZF (1995) – Zang and Fyfe (1995), illite thermometers: C (1988)* – Cathelineau (1988, based on the data from Bishop and Bird, 1987). T.I. – temperature interval, A.T – average temperature, M.A. – more altered rocks, S.A. – strongly altered rocks

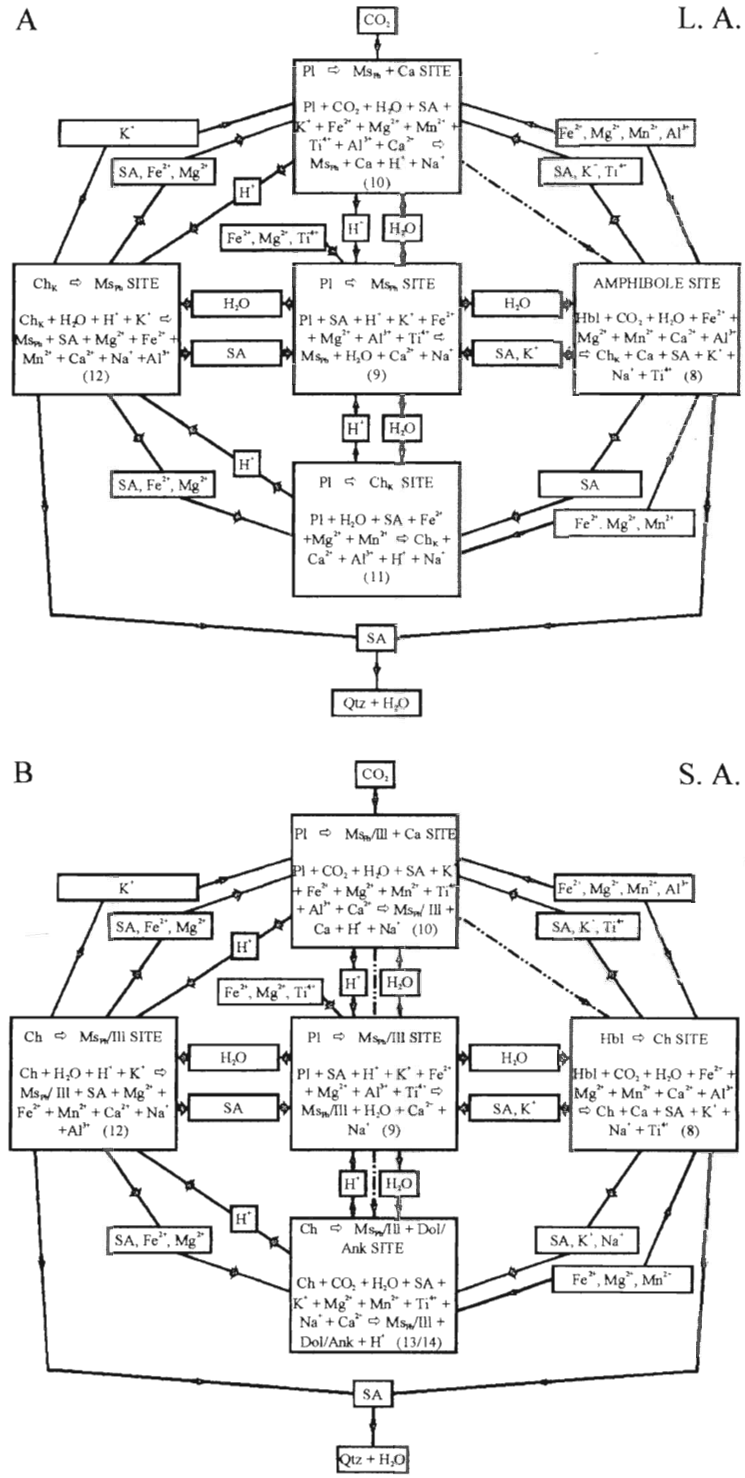


Fig. 10. Schematic flow chart diagram illustrating ion exchange among reactants (plagioclase, chlorite and amphibole) in less and strongly altered metabasites from Pezinok Sb-Au deposit. Ank – ankerite, Ca – calcite, Dol – dolomite, Hbl – magnesiohornblende, Ch – chlorite, Ill – illite, Ms_{Ph} – phengitic muscovite, Pl – plagioclase, Qtz – quartz, SA – silicic acid.

hydrothermal alteration and they are abundant in the presence of ore minerals. The increasing amount of Fe in chlorites can be connected with remobilized Fe from metamorphosed pyrite mineralization and also with a chemical nature of altered amphiboles. Chemical composition of chlorites is governed by dominant $FeMg_{-1}$-substitution and also by Tschermak's substitution and dioctahedral substitution. Content of impurities (K, Ca, and Na) is very low. The relative amount of Fe^{3+} (from 20.2 % to 59.5 %) indicates an increasing degree of oxidation with increasing degree of hydrothermal alteration. The Fe^{3+} is removed from chlorites and during alteration is gradually leached from altered rocks. Similar results found Komada et al. (1982) and Townsend et al. (1986) who studied

chlorite samples that had been altered through chemical oxidation to vermiculite. They found Fe^{3+} content of 15, 25 and 34 % Fe_{tot} prior to alteration and values of 78, 58, 51 % (respectively) after alteration. Although chlorites originate mainly during alteration of amphiboles we suppose that the part of chlorites could originate by alteration of plagioclases according to reaction 11, Fig. 10. The application of chlorite thermometry showed temperature ranges for formation and stability of chlorites from 215 °C to 339 °C.

White K-micas were formed mainly by alteration of plagioclases and also by alteration of chlorites according to reactions 9, 10, 11, 12, Fig. 10. It is evident that for these reaction is necessary a significant amount of K. Because studied metabasites contain only negligible amount of K_2O (see Tab. 1), the source of K have to be surrounding metasedimentary rocks. The part of studied white K-micas has a metamorphic origin. Phengitic muscovites from altered metamorphic rocks have the phengitic component (Brigatti et al., 2000) ranging from 0.06 to 0.14. The content of interlayer vacancy ($\square^A$) on A site is 0.000–0.095 a.p. 11 oxygens and agrees with primary metamorphic origin of studied micas (Miller et al., 1981). The interlayer occupancy (K + Ca + Na) is 0.899–1.029 a.p. 11 oxygens. This agrees with data by Robert and Brown (1986), Schmidt (1988) and others. Chemical composition of phengitic muscovites is governed by Tschermak's substitution, dioctahedral-trioctahedral substitution and $A_{-1}(Si_{+1}Al_{-1})^{IV}$-substitution.

Illites from strongly altered metamorphic rocks have similar amount of phengitic component (0.04–0.14) as phengitic muscovites. The content of interlayer vacancy ($\square^A$) on A site is 0.116–0.356 a.p. 11 oxygens and together with an interlayer occupancy (K + Ca + Na = 0.644–0.884 a.p. 11 oxygens) indicate secondary hydrothermal origin of illites (Miller et al., 1981). Content of K ranges from 0.638 to 0.879 a.p. 11 oxygens and agrees with data from Cathelineau and Izquierdo (1988), Aja et al. (1991a, b), Środron and Erbel (1984) and others. Chemical composition of illites is governed by $A_{-1}(Si_{+1}Al_{-1})^{IV}$--substitution, dioctahedral-trioctahedral substitution and Tschermak's substitution. Illites are more abundant than phengitic muscovites with increasing degree of hydrothermal alteration. The presence of illites in the strongly altered rocks has been confirmed by X-ray study of clay material (see Tab. 2). The application of illite thermometry showed temperature range for formation and stability of white K-micas from 185 °C to 245 °C. The content of K ranges from 0.638 $K/O_{10}(OH)_2$ to 0.879 $K/O_{10}(OH)_2$.

Newly formed carbonates belong to dolomite-ankerite isomorphous series and originated from Fe-Mg-phyllosilicates according to reactions 13, 14, Fig. 10. The increasing amount of Fe in carbonates can be connected with remobilized Fe from metamorphosed pyrite mineralization and also with a chemical nature of altered Fe-Mg--phyllosilicates. Calcites are present as remnants of veinlets or as fine-grained calcites after amphiboles with low content of Fe or plagioclases.

On the basis of the previous results there can be recognized three alteration zones in hydrothermally altered metamorphic (greenschist to amphibolites) rocks at the the PKV Sb-Au deposit and Pezinok-Trojárová occurrence (Malé Karpaty Mts., Western Carpathians): the outermost chlorite zone (less altered rocks), chlorite-carbonate zone (more altered rocks) and the innermost carbonate (± sulphides and Ti-oxides) zone (strongly altered rocks).

Chemical changes across hydrothermally altered metabasites showed a gradual depletion in content of SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO and Na_2O (chlorite and chlorite-carbonate zone) and their addition into carbonate (± sulphides and Ti-oxides) zone. The depletion of these components can be explained by alteration of amphibolites, plagioclases and minerals of epidote group into chlorites, white K-micas and carbonates. Changes in chemical composition of studied rocks correlate well with results of petrographic study and calculated modal analyses (see Tab. 1, for example sample TH-28 > TH-30 > TH-35). The redundant Si can be locally deposited as quartz, but later is redistributed from altered metabasites into quartz vein connected with hydrothermal mineralization. The increasing amount of CO_2 in chlorite-carbonate and carbonate (± sulphides and Ti-oxides) zone is connected with newly formed carbonates of dolomite-ankerite isomorphous series and the increasing amount of S can be connected with redistributed pyrite. The behaviour of Al_2O_3 refers to only local redistribution of Al among mineral pairs as amphibole-chlorite, plagioclase-phengitic muscovite/illite and chlorite/illite.

The study of a basic alteration mechanism showed that the reaction sequence in altered metabasites is characterized by existence of at least three relatively independent systems, dominated by chloritization, carbonatization (±sulphidation), and desilicification.

Acknowledgements The financial support, obtained from Slovak Grant Agency for Science (VEGA No. 1/5218/98), Grant of Comenius University No. 30/2001UK as well as from the Geological Survey of Slovak Republic (ŠGÚDŠ) No. 0599160, is gratefully acknowledged. We would like to thank Mgr Daniel Ozdín (ŠGÚDŠ) for microprobe analyses of phyllosilicates, RNDr Lubica Puškelová, CSc. (Geological Institute of the Slovak Academy of Sciences) for X-ray diffraction analyses of clay material and Ing. Ignác Tóth, CSc. (Department of Nuclear Physics and Technology of the Slovak University of Technology) for Mössbauer spectroscopy of phyllosilicates. Thanks are extended also to doc. RNDr Pavel Fejdi, CSc. for reviewing an early version of the manuscript and to all reviewers.

References

Afifi, A. M. & Essene, E. J., 1988: MINFILE: A microcomputer program for storage and manipulation of chemical data on minerals. *Amer. Mineralogist, 73, 446–448.*

Aja, S. U., Rosenberg, Ph. E. & Kittrick, J. A., 1991: Illite equilibria: I. Phase relationships in the system K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O between 25 and 250 °C. *Geochim. cosmochim. Acta, 55, 1353–1364.*

Aja, S. U., Rosenberg, Ph. E. & Kittrick, J. A., 1991: Illite equilibria in solutions: II. Phase relationships in the system K_2O-MgO-Al_2O_3--SiO_2-H_2O. *Geochim. cosmochim. Acta, 55, 1365–1374.*

Andráš, P., 1983: Problems of the genesis of stibnite and gold minerali-

zation at the Pezinok. PhD thesis. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 159.*

Andráš, P. & Horváth, I., 1985: Thermoanalytical study of the metamorphism grade in the Malé Karpaty Mts. region. *Geol. Zbor. Geol. carpath., 36, 1, 75–84.*

Bailey, S. W., 1984: Crystal chemistry of true micas. *In: S. W. Bailey (ed.): Micas. Mineral. Soc. Amer. Rev. Mineralogy, 13, 13–60.*

Bailey, S. W., 1988: Chlorites: Structure and crystal chemistry. *In: S. W. Bailey (ed.): Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas). Mineral. Soc. Amer. Rev. Mineralogy, 19, 347–403.*

Bishop, B. P. & Bird, D. K., 1987: Variation in sericite compositions from fracture zones within the Coso hot spring geothermal system. *Geochim. cosmochim. Acta, 51, 1245–1256.*

Bölhke, J. K., 1989: Comparison of metasomatic reactions between a common CO_2-rich vein fluid and diverse wall rocks: Intensive variables, mass transfers, and Au mineralization at Alleghany, California. *Econ. Geol., 84, 291–327.*

Brigatti, M. F., Frigieri, P., Ghezzo, C. & Poppi, L., 2000: Crystal chemistry of Al-rich biotites coexisting with muscovites in peraluminous granites. *Amer. Mineralogist, 85, 436–448.*

Brimhall, G. H., Jr., Cunningham, A. B. & Stoffregen, R., 1984: Zoning in precious metal distribution within base metal sulfides: A new lithologic approach using generalized inverse methods. *Econ. Geol., 79, 209–226.*

Cambel, B., 1959: Hydrothermal deposits in the Malé Karpaty Mts., mineralogy and geochemistry of their ores. *Acta geol. geogr Univ. Comen., Geol., 3, 538.*

Cambel, B., 1962: Pre-Mesozoic complexes of the Malé Karpaty Mts. *In: Explanations to the geological map of Czechoslovakia 1 · 200 000, sheet Wien–Bratislava, Geofond Publ., 28–73.*

Cambel, B., Mikloš, J., Khun, M. & Veselský, J., 1990: Geochemistry and petrology of the clayey-quartzy metamorphic rocks of the Malé Karpaty Mts. crystalline schists. *Geol. Inst. SAV, Bratislava, 267.*

Cathelineau, M. & Nieva, D., 1985: A chlorite solid solution geothermometer from the Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contr. Mineral. Petrology, 91, 235–244.*

Cathelineau, M., 1988: Cation site occupancy in chlorites and illites as function of temperature. *Clay Miner. (Oxford – Edinburgh), 23, 471–485.*

Cathelineau, M. & Izquierdo, G., 1988: Temperature-composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contr. Mineral. Petrology, 100, 418–428.*

Chovan, M., Oružinský, V., Vilinovič, V. & Ženiš, P., 1990: Mineralogical, geochemical and petrographic study of the drill-core from Pezinok-Trojárová. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 119.*

Chovan, M., Rojkovič, I., Andráš, P. & Hanas, P., 1992: Ore mineralizations of the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians). *Geol. Carpath., 43, 5, 257–286.*

Chovan, M., Khun, M., Vilinovič, V., Šucha, V. & Trtíková, S., 1994: Mineralogy, petrology and geochemistry of Au-As-Sb mineralization in the Trojárová adit. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 83.*

Clowe, C. A., Popp, R. K. & Fritz, S. J., 1989: Experimental investigation of the effect of oxygen fugacity on ferric-ferrous ratios and unit-cell parameters of four natural clinoamphiboles. *Amer Mineralogist, 73, 487–499.*

Ferry, J. M., 1984: A biotite isograde in south-central Maine, U. S. A.: Mineral reactions, fluid transfer, and heat transfer. *J. Petrology, 25, 871–893.*

Foster, M. D., 1962: Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. *U. S. Geol. Surv. Profess. Pap., 414 – A, 33.*

Hanas, P., Stupák, J. & Tréger, M., 1989: Partial report Pezinok-Trojárová. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 101.*

Ivan, P., Méres, Š., Putiš, M. & Kohút, M., 2001: Early paleozoic metabasalts and metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): Evidence for rift basin and ancient oceanic crust. *Geol. Carpath., 52, 2, 67–78.*

Ivan, P. & Méres, Š., 2003: Pre-Visen nappe structure in the Malé Karpaty Mts. crystalline basement: Evidence from the geochemical study of metamorphosed basic magmatic and sedimentary rocks. *J. Czech Geol. Soc., 48, 1–2.*

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

Jowet, E. C., 1991: Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. GAC/MAC/SEG Joint annual meeting (Toronto, May 27–29, 1991), Program with Abstracts 16, A62.

Komada, H., Longworth, G. & Townsend, M. G., 1982: A Mössbauer investigation of some chlorites and their oxidation products. *Canad. Mineralogist, 20, 585–592.*

Konings, R. J. M., Boland, J. N., Vriend, S. P. & Jansen, J. B. H., 1988: Chemistry of biotites and muscovites in the Abas granite, northern Portugal. *Amer. Mineralogist, 73, 754–765.*

Korikovskij, S. P., Cambel, B., Mikloš, J. & Janák, M., 1984: Metamorphism of the crystalline basement of the Malé Karpaty Mts., Stages, zonality and relation to granitoid rocks. *Geol. Zbor Geol. carpath., 35, 4, 437–462.*

Korikovskij, S. P., Cambel, B., Boronichin, V. A., Putiš, M. & Mikloš, J., 1985: Phase equilibria and geothermometry of metapelitic hornfelses around the Modra granitoid Massif (Malé Karpaty Mts.). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 36, 1, 51–74.*

Kranidiotis, P. & Maclean, W. H., 1987: Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulphide deposits, Matagami, Quebec. *Econ. Geol., 82, 1898–1911*

Leake, B. E., Woolley, A. R., Arps, Ch. E. S., Birch, W. D., Gilbert, M. Ch., Grice, J. D., Hawthorne, F. C., Kato, A., Kisch, H. J., Krivovichev, V. G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J. A., Maresch, W. V., Nickel, E. H., Rock, N. M. S., Schumacher, J. C., Smith, D. C., Stephenson, N. C. N., Ungaretti, L., Whittaker, E. J. W. & Youzhi, G., 1997: Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. *Canad. Mineralogist, 35, 219–237*

Lipka, J., 1999: Mössbauer spectroscopy in mineralogy and petrology. *In: M. Miglierini & D. Petridis (eds.): Mössbauer spectroscopy in materials science. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 97–106.*

Meschede, M., 1986: A method of discriminating between different types of midocean ridge basalts and continental tholeiites with Nb-Zr-Y diagram. *Chem. Geol., 56, 3–4, 207–218.*

Miller, C. F., Stoddard, E. F., Bradfish, L. J. & Dollase, W. A., 1981: Composition of plutonic muscovite: Genetic implications. *Canad. Mineralogist, 19, 25–34.*

Moravanský, D., Chovan, M. & Lipka, J., 2001: Phyllosilicates from hydrothermally altered granitoid rocks in the Pezinok Sb-Au deposit, Western Carpathians, Slovakia. *Geol. Carpath., 52, 3, 127–138.*

Phillips, M. W., Popp, R. K. & Clowe, C. A., 1988: Structural adjustments accompanying oxidation-dehydration in amphiboles. *Amer Mineralogist, 73, 500–506.*

Phillips, M. W., Draheim, J. E., Popp, R. K., Clowe, C. A. & Pinkerton, A. A., 1989: Effects of oxidation-dehydrogenation in tschermakitic hornblende. *Amer Mineralogist, 74, 764–773.*

Piantone, P., Wu, X. & Touray, J. C., 1994: Zoned hydrothermal alteration and genesis of the gold deposit at le Châtelet (French Massif Central). *Econ. Geol., 89, 757–777*

Polák, S. & Rak, D., 1980: Prognostic problem of antimony metalogeny in the Malé Karpaty Mts. *In. Antimony ores of Czechoslovakia. Geol. Inst. D. Štúr, Bratislava, 1978, 69–87*

Popp, R. K., Phillips, M. W. & Harrell, J. A., 1990: Accommodation of Fe^{3+} in natural, Fe^{3+}-rich, calcic and subcalcic amphiboles: Evidence from published chemical analyses. *Amer Mineralogist, 75, 163–169.*

Putiš, M., 1992: Variscan and Alpidic nappe structures of the Western Carpathian crystaline basement. *Geol. Carpath., 43, 6, 369–380.*

Reeder, J., 1987: Carbonates: Mineralogy and chemistry. *Mineral. Soc. Amer. Rev. Mineralogy, 11, 496.*

Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y. S., Frank-Kamenetski, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval', P. V., Müller, G., Neiva, A. M. R., Radoslovich, E. W., Robert, J. L., Sassi, F. P., Takeda, M., Wiess, Z. & Wones, D. R., 1998: Nomenclature of the micas. *Canad. Mineralogist, 36, 41–48.*

Robert, F. & Brown, A., 1986: Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma Mine, Abitibi Greenstone Belt, Quebec: Part II. Vein paragenesis and hydrothermal alteration. *Econ. Geol., 81, 593–616.*

Robinson, P., Spear, F. S., Schumacher, J. C., Laird, J., Klein, C., Evans, B. W. & Doolan, B. L., 1982. Phase relations of metamor-

phic amphiboles: Natural occurrences and theory *Mineral. Soc. Amer. Rev. Mineralogy, 9B, 227*

Schmidt, J. M., 1988: Mineral and whole-rock compositions of seawater-dominated hydrothermal alteration at the Arctic volcanogenic massive sulfide prospect, Alaska. *Econ. Geol., 83, 822–842.*

Schumacher, J C., 1997: The estimation of the proportion of ferric iron in the electronmicroprobe analysis of amphiboles. *Canad. Mineralogist, 35, 238–246.*

Środron, J. & Erbel, D. D., 1984: Illite. *In: S. W Bailey (ed.): Micas. Mineral. Soc. Amér. Rev. Mineralogy, 13, 495–544.*

Townsend, M. G., Longworth, G. & Komada, H., 1986: Magnetic interaction at low temperature in chlorite and its products of oxidation: A Mössbauer investigation. *Canad. Mineralogist, 24, 105–115.*

Velde, B., 1965: Phengite micas: Synthesis, stability and natural occurrence. *Amer. J. Sci., 263, 886–913.*

Velde, B., 1967: Si^{+4} content of natural phengites. *Contr Mineral. Petrology, 14, 250–258.*

Villas, R. N. V. & Norton, D. L., 1977: Irreversible mass transfer between circulating hydrothermal fluids and the Mayflower stock. *Econ. Geol., 72, 1471–1504.*

Vivallo, W., 1987: Early Proterozoic bimodal volcanism, hydrothermal activity, and massive sulphide deposition in the Boliden-Langdal area, Skellefte district, Sweden. *Econ. Geol., 82, 440–456.*

Vyhnal, Ch. R., McSween, H. Y & Speer, J A., 1991 Honblende chemistry in southern Appalachian granitoids: Implications for aluminium hornblende thermobarometry and magmatic epidote stability *Amer. Mineralogist, 76, 176–188.*

Weiss, Z., 1991 Interpretation of chemical composition and X-ray diffraction patterns of chlorites. *Geol. Carpath., 42, 2, 93–104.*

Wiewióra, A. & Weiss, Z., 1990: Crystallochemical classification of phyllosilicates based on the unitied system of projection of chemical composition: II The chlorite group. *Clay Miner (Oxford – Edinburgh), 25, 83–92*

Zane, A. & Weiss, Z., 1988: A procedure for classification of rock-forming chlorites based on microprobe data. *Rend. Fis. Accad. Lincei, 9, 9, 51–56.*

Zang, W & Fyfe, W S., 1995: Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarape Bahia gold deposit, Carajas, Brazil. *Mineralium Depos., 30, 30–38.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 265–272

Hydrotermálna mineralizácia ložiska Lom, Nízke Tatry

BRONISLAVA LALINSKÁ[1], MILOŠ KYSELICA[2] a MARTIN CHOVAN[1]

[1]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; lalia@centrum.sk; chovan@fns.uniba.sk
[2]Rudinka 40, 023 31 Rudina

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Hydrothermal mineralization in the Lom deposit, Nízke Tatry Mts.

The Sb-Au vein deposit Lom is situated in the metamorphic rocks in the southern part of the Nízke Tatry Mts. We studied samples from the wells and from the dumps. The middle and high levels of alteration were defined in surrounding of the ore zones. On the basis of detailed paragenetic relations study, the succession of the studied minerals was defined. The oldest mineral stage of the Lom deposit is: 1st arsenopyrite-pyrite stage with Au. The younger one is stibnite stage with zinckenite and jamesonite. We have also described hematite-magnetite paragenetic association.

Key words: stibnite, gold, hydrothermal alteration, Lom deposit, Western Carpathians

Úvod

Ložisko Lom sa nachádza asi 7–8 km na SSV od Dolnej Lehoty na južnom svahu Bukovského grúňa v nadmorskej výške okolo 1000 m n. m. (Hak, 1966) a patrí medzi najvýznamnejšie rudné výskyty južných svahov Ďumbierskych Tatier. Prvá písomná zmienka o ňom je z roku 1882, keď bolo banské pole Karol Jozef pridelené Karolovi Demutovi, ktorý v tom čase vlastnil skoro všetky antimonitové bane na Slovensku. Z roku 1901 sa zachovala banská mapa so zakreslenými dobývkami značného rozsahu. Najväčšia ťažba Sb rúd bola počas druhej svetovej vojny (1939–1945). Z ložiska sa vtedy vyťažilo 8000 t Sb rudy ročne (Čekovský, 1948). V roku 1957 sa urobil geologický prieskum ložiska a na jeho základe ložisko zatvorili (Michálek et al., 1988).

V 90. rokoch 20. stor. sa v oblasti ložiska vykonal geologický prieskum a zhodnotil sa záverečnou správou (Michálek et al., 1988). V roku 1998 bolo prieskumné územie pridelené na vyhľadávanie Au, Ag, Sb rúd Horná Lehota, ktoré zahŕňa aj ložisko Lom, Prvej kanadsko-slovenskej spoločnosti, s. r. o., so sídlom v Banskej Bystrici.

Vrtné jadrá na mineralogické štúdium poskytol š. p. Geologický prieskum Spišská Nová Ves a Prvá kanadsko-slovenská spoločnosť, s. r. o. Zrudnenie zachytil vrt Hl-3 v hĺbke 62–69,7 m a vo vrte Hl-4 v hĺbke 120–125 m.

V štúdii sa na základe detailného výskumu žilných minerálov a hydrotermálnych premien rekonštruuje vývoj mineralizácie ložiska.

Geologicko-ložiskové pomery

Študované ložisko je v oblasti južných svahov Ďumbierskych Tatier. Mineralizácia sa vyvinula v biotitických a dvojsľudných pararulách a v migmatitoch oftalmitického aj stromatitického typu (Michálek et al., 1988) a v ich blízkosti sa vyskytujú aj ortorulové telesá (Biely, ed., 1992). Na variskom kryštaliniku leží obalové mezozoikum, ktoré tvoria kremencové vrstvy lúžňanského súvrstvia a vrstvy gutensteinského aj dachsteinského vápenca (Biely a Bezák, 1997). Geologická mapa okolia je na obr. 1.

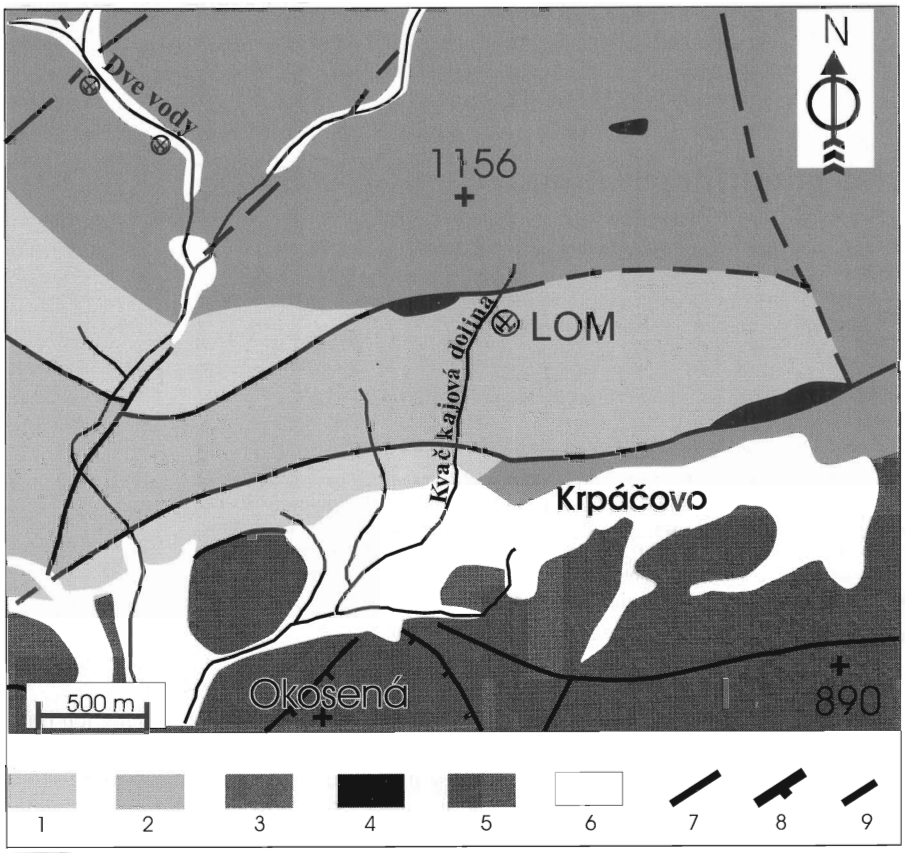
Zrudnenie sa viaže na zlomovú líniu prebiehajúcu v smere SSZ (350°) so sklonom 60–70° na Z (obr. 2) a preskúmané je v dĺžke okolo 600 m (Slávik et al., 1967). Má veľmi nepravidelný priebeh a reprezentuje ho viac šošoviek (Hak, 1959). Zrudnenie žily sa koncentruje do vertikálnych rudných stĺpov s hĺbkovým dosahom asi 200 m. V spodnej časti ložiska je viac odžilkov, ale tie vo vzdialenosti 10–15 m od hlavnej žily vyklinujú (Slávik et al., 1967). Rez ložiskom je na obr. 2.

Priemerná hrúbka dobývaných žíl bola 1,2 m. Horniny blízko rudných žíl sú hydrotermálne premenené a mylonitizované (Slavkay et al., 1988).

V celej južnej časti Nízkych Tatier sa prieskumom zistila veľmi zložitá medzirudná a porudná tektonika, ktorá ložisko rozdelila na dve časti – Lom a Prašovňa (Hak, 1959), s ktorými pravdepodobne geneticky súvisí aj výskyt Riavka, lokalizovaný asi 300 m na JV od Lomu (Hak, 1966).

Metodika práce

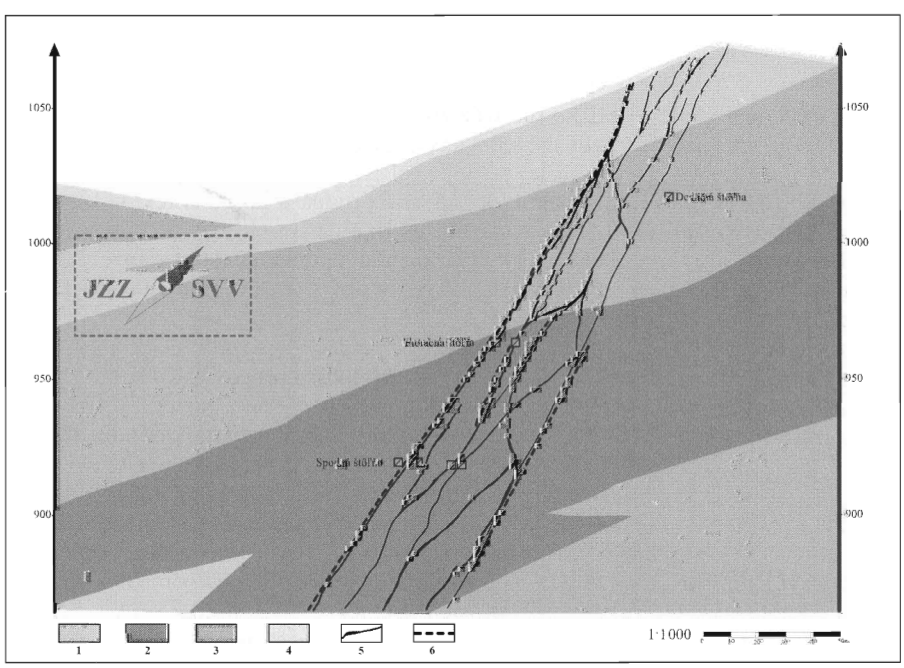
Študijný materiál sa skúmal v polarizačnom mikroskope JENAPOL na Prírodovedeckej fakulte UK v odrazenom aj prechádzajúcom svetle, vybrané rudné minerály sa analyzovali elektrónovým mikroanalyzátorom JEOL Superprobe 733 a karbonáty sa pripravili na prístroji CAMECA SX (ŠGÚDŠ v Bratislave). Podmienky merania boli: urýchľovacie napätie 20 kV, prúd 15 nA a veľkosť lúča 5–10 μm. Pri *sulfidoch* sa použili tieto štandardy:



Obr. 1. Geologická mapa Lomu a okolia (upravené podľa Bieleho, ed., 1992). 1 – ortorula struhárskeho typu, 2 – biotitická a dvojsľudná pararula s okatou textúrou, 3 – biotitická a dvojsľudná pararula s páskovanou textúrou, 4 – kremencové vrstvy lúžňanského súvrstvia, 5 – vrstvy gutensteinského a dachsteinského vápenca triasu, 6 – kvartér (nečlenený), 7 – zlomy, tektonické rozhrania, 8 – príkrovové plochy, 9 – predpokladané zlomy.

Fig. 1. Geological map of the Lom deposit and its surrounding (after Biely, ed., 1992). 1 – Struhár-type orthogneisses, 2 – biotite and two-mica gneisses with eyed structure, 3 – biotite and two-mica gneisses with banded structure, 4 – Lúžna Beds: quartzites, 5 – Triassic Gutenstein and Dachstein limestones, 6 – quarternary sediments (undivided), 7 – faults and tectonic boundaries, 8 – nappe overthrust planes, 9 – faults approximated.

ZnS pri Zn, Ag-Ag, PbS-Pb, Sb-Sb, $CuFeS_2$-Cu, Fe, S, Hg-HgS, Au-Au, Ni-Ni, Cd-Cd, Bi-Bi_2Se_3; pri *sľude* BaF_2-F, albit-Na, wollastonit-Si, Ca, Al_2O_3-Al, MgO-Mg, NaCl-Cl, ortoklas-K, TiO_2-Ti, hematit-Fe, rodonit-Mn, chromit-Cr; pri *karbonátoch* MgO-Mg, wollastonit-Ca, hematit-Fe, rodonit-Mn a $SrTiO_3$. Rastrovacia elektrónová mikroskopia sa použila na sledovanie inhomogenity a vzájomných vzťahov minerálov, prevažne sulfosolí. Vybrané dokumentačné objekty sa potom fotografovali. Na to sme použili prístroje Elektrotechnického



Obr. 2. Rez ložiskom Lom (upravené podľa Michálka et al., 1988). 1 – biotitická a dvojsľudná pararula, 2 – migmatity oftalmitického typu, 3 – migmatity stromatitického typu, 4 – kvartér, 5 – žily s rudnou mineralizáciou, 6 – mylonitové zóny.

Fig. 2. Cross-section through the Lom deposit (after Michálek et al., 1988). 1 – biotite and two-mica gneisses, 2 – ophtalmitic migmatites, 3 – stromatitic migmatites, 4 – quarternary sediments (undivided), 5 – veins with ore mineralization, 6 – mylonite zones.

ústavu SAV v Bratislave (analytik Šmatko), CLEOM Prírodovedeckej fakulte UK (analytik Stankovič) a ŠGÚDŠ (analytik Ozdín).

Opis rudných minerálov

Arzenopyrit je na študovanej lokalite bežným minerálom. Jeho zrná sú veľké od 0,X do 1 mm a majú kosoštvorcový a stĺpčekovitý prierez. Ojedinele možno pozorovať aj zrasty. Arzenopyrit vystupuje vo forme zhlukov idiomorfných aj hypidiomorfných kryštálov prevažne priamo v hornine v asociácii s pyritom a výnimočne sa vyskytuje aj v kremennej žilovine. Býva kataklázovaný (obr. 5A). Pukliny potom vyhojujú mladšie minerály, hlavne antimonit a zinkenit. Pre arzenopyrit je charakteristická rastová zonálnosť s tmavým jadrom a so svetlými okrajmi.

Chemickú zonálnosť arzenopyritu spôsobuje nerovnomerná koncentrácia prvkov. V svetlých zónach sa zistil vyšší obsah As na úkor S a nulová hodnota Sb (tab. 1, analýza 5), kým tmavé zóny sú bohatšie na Sb a S (tab. 1, analýza 1–4). Elektrónové mikroanalýzy arzenopyritu (n = 5) z lokality Lom sme použili na odhad teploty kryštalizácie podľa termometra Ketschmara a Scotta (1976). Vypočítaný priemerný obsah As je 29,32 at. %, čo zodpovedá teplote kryštalizácie 330 °C.

Tab. 1
Elektrónové mikroanalýzy arzenopyritu ložiska Lom
Electron microprobe analyses of arsenopyrite from the Lom area

anal. číslo		1	2	3	4	5
S		23,46	22,31	23,94	23,59	21,38
Fe		35,64	35,69	35,55	35,63	34,54
As		40,11	40,29	40,22	39,01	44,53
Sb		0,54	0,59	0,57	0,65	0
Cu	wt. %	0	0	0	0	0
Au		0	0	0	0	0
Co		0	0	0	0	0
Ni		0	0	0,01	0,007	0,01
Spolu		90,76	98,88	100,29	98,89	100,46
S		38,32	37,06	38,78	38,72	35,47
Fe		33,41	34,04	33,07	33,59	32,90
As		28,03	28,64	27,89	27,40	31,62
Sb	at. %	0,23	0,26	0,00	0,28	0
Cu		0	0	0	0	0
Au		0	0	0	0	0
Co		0	0	0	0	0
Ni		0,01	0	0	0,01	0,01

Pyrit je hojný minerál študovanej lokality. Býva prevažne v podobe idiomorfných, hlavne pentagonálne dodekaédrických, redšie hypidiomorfných kryštálov veľkých do 2 mm priamo v hornine a v menšej miere v žilnom kremeni. Pri mikroskopickom štúdiu sme vyčlenili jeho tri generácie. Pyrit I sa vyskytuje hlavne v asociácii s arzenopyritom (obr. 5A) a nezriedka sa navzájom prerastajú. Často je kataklázovaný a pukliny potom vyhojuje zlato, no najmä minerály mladšej periódy – zinkenit a antimonit (obr. 5B a 5C). Zastúpenie As v tomto type pyritu, ktorý je homogénny, je 0–4,042 hmot. % (tab. 2). Pyrit II je zastúpený podradne, vystupuje vo forme idiomorfných kryštálov v antimonite a pyrit III má podobu idiomorfných aj hypidiomorfných zŕn v paragenéze s hematitom, ktorý po puklinách často zatláča.

Tab. 2
Elektrónové mikroanalýzy pyritu ložiska Lom
Electron microprobe analyses of pyrite from the Lom area

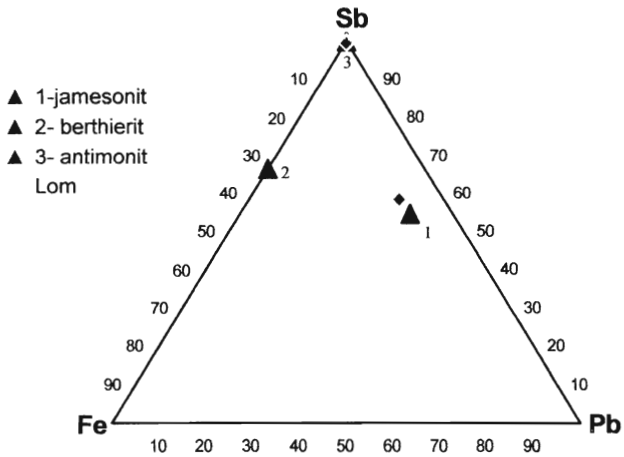
anal. číslo		1	2	3	4	5
S		57,8	51,73	51,82	54,26	53,41
Fe		42,87	44,37	44,67	44,4	44,42
As		4,04	1,81	2,44	0	0
Sb	wt. %	0	0	0	0	0
Cu		0	0	0	0	0
Au		0	0	0	0	0
Co		0,08	0	0	0	0
Ni		0,1	0,04	0	0,01	0
Spolu		99,89	97,94	98,93	98,66	97,83
S		66,63	66,32	66,01	68,03	67,68
Fe		31,06	32,66	32,66	31,96	32,32
As		2,13	0,99	1,33	0	0
Sb	at. %	0	0	0	0	0
Cu		0	0	0	0	0
Au		0	0	0	0	0
Co		0,05	0	0	0	0
Ni		0,07	0,03	0	0,01	0

Zlato sa identifikovalo len v dvoch vzorkách vo forme žiliek v kataklázovanom pyrite (obr. 5B). Jednotlivé zlatinky sú veľké 10–20 μm. Ide o zlato vysokej rýdzosti, čo je charakteristické pre arzenopyritovo-pyritové štádium nízkotatranských Sb-Au ložísk. Obsah Ag sa pohybuje v rozmedzí od 1,36 do 2,07 hmot. % (tab. 3). Zvýšený obsah Fe si vysvetľujeme chybou pri analýze drobných inklúzií zlata v pyrite.

Antimonit je najhojnejším minerálom lokality. Pri mikroskopii v odrazenom svetle a štúdiom chemického zloženia (tab. 4, obr. 3) sme rozlíšili dva typy tohto

Tab. 3
Elektrónové mikroanalýzy zlata ložiska Lom
Electron microprobe analyses of gold from the Lom area

anal. číslo		1	2	3	4
Ag		2,07	1,81	1,36	1,4
Au		97,03	93,38	97,15	96,42
Hg		1,4	1,21	1,42	1,24
Cu	wt. %	0,31	0,34	0,33	0,33
Fe		0,63	1,72	1,37	1,69
Sb		0	0,28	0	0
Spolu		101,43	98,74	101,67	101,78
Ag		3,6	3,14	2,32	2,39
Au		92,11	88,57	90,91	89,97
Hg	at. %	1,3	1,13	1,31	1,14
Cu		0,9	0,99	0,95	0,95
Fe		2,09	5,74	4,51	5,55
Sb		0	0,44	0	0



Obr. 3. Trojuholníkový diagram elektrónových mikroanalýz jamesonitu a antimonitu (at. %) z lokality Lom.

Fig. 3. Ternary diagram of microprobe analyses of jamesonite and stibnite (at. %) from the Lom deposit.

minerálu. Prvý vystupuje vo forme hniezd a žiliek cm veľkosti v kremeni, často s väzbou na rozhranie kremeň/alterovaná hornina. Vyskytuje sa hlavne v asociácii so zinkenitom, ale ich vzájomný vekový vzťah nie je zo študovaných vzoriek jasný. Vypĺňa pukliny v kataklázovaných mineráloch staršej minerálnej paragenézy – v pyrite a v arzenopyrite (obr. 5C). Druhý typ antimonitu sa identifikoval iba v jednej vzorke. Tvorí ihličkovité kryštály mm veľkosti v kremeni a od prvého typu sa okrem morfológie mierne odlišuje aj chemickým zložením, hlavne neprítomnosťou Pb, vyšším obsahom Cu a sčasti aj Fe (tab. 4).

Tab. 4
Elektrónové mikroanalýzy antimonitu ložiska Lom
Electron microprobe analyses of stibnite from the Lom area

		typ 1	typ 1	typ 1	typ 2	typ 2
S		26,01	30,15	27,98	28,92	29,01
Pb		0,44	0,13	0,30	0	0
Sb		71,25	70,82	72,37	72,05	69,46
Ag	wt. %	0,29	0,22	0,27	0,1	0,1
Fe		0,03	0,00	0,04	0,14	0,14
Bi		0	0	0	0	0
Cu		0,10	0,13	0,03	0,37	0,42
Spolu		98,12	101,44	101,05	101,57	99,13
S		57,81	61,59	59,24	60,01	60,91
Pb		0,15	0,04	0,10	0	0
Sb		41,70	38,11	40,36	39,38	38,41
Ag	at. %	0,19	0,13	0,17	0,06	0,06
Fe		0,04	0	0,05	0,17	0,17
Bi		0,00	0	0	0	0
Cu		0,11	0,13	0,09	0,39	0,45

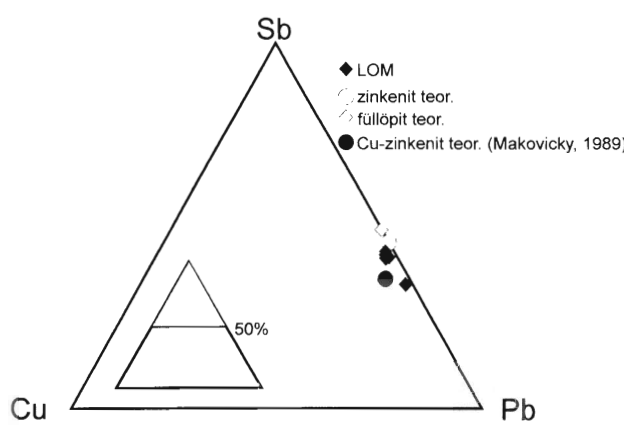
Jamesonit sa zistil iba v jednej vzorke. Tvorí ihličky a hniezda mm veľkosti v kremeni. Identifikoval sa na základe elektrónovej mikroanalýzy. Zastúpenie jednotlivých prvkov zodpovedá teoretickému zloženiu (tab. 5, obr. 3).

Tab. 5
Elektrónové mikroanalýzy jamesonitu ložiska Lom
Electron microprobe analyses of jamesonite from the Lom area

anal. číslo		1	2	3	4
Cu		0	0	0	0
S		22,04	22,4	22,44	27,78
Pb		39,48	38,06	38,8	37,36
Bi		0,06	0,05	0	0
Ag	wt. %	0	0	0	0
Sb		37,49	36,72	37,66	36,85
Fe		2,48	2,53	2,73	2,79
Spolu		101,54	99,7	101,64	99,79
Cu		0	0	0	0
S		55,87	56,82	56,2	57,13
Pb		15,49	14,94	15,04	14,5
Bi	at. %	0,02	0,02	0	0
Ag		0	0	0	0
Sb		25,02	24,53	24,84	24,34
Fe		3,6	3,69	3,93	4,02

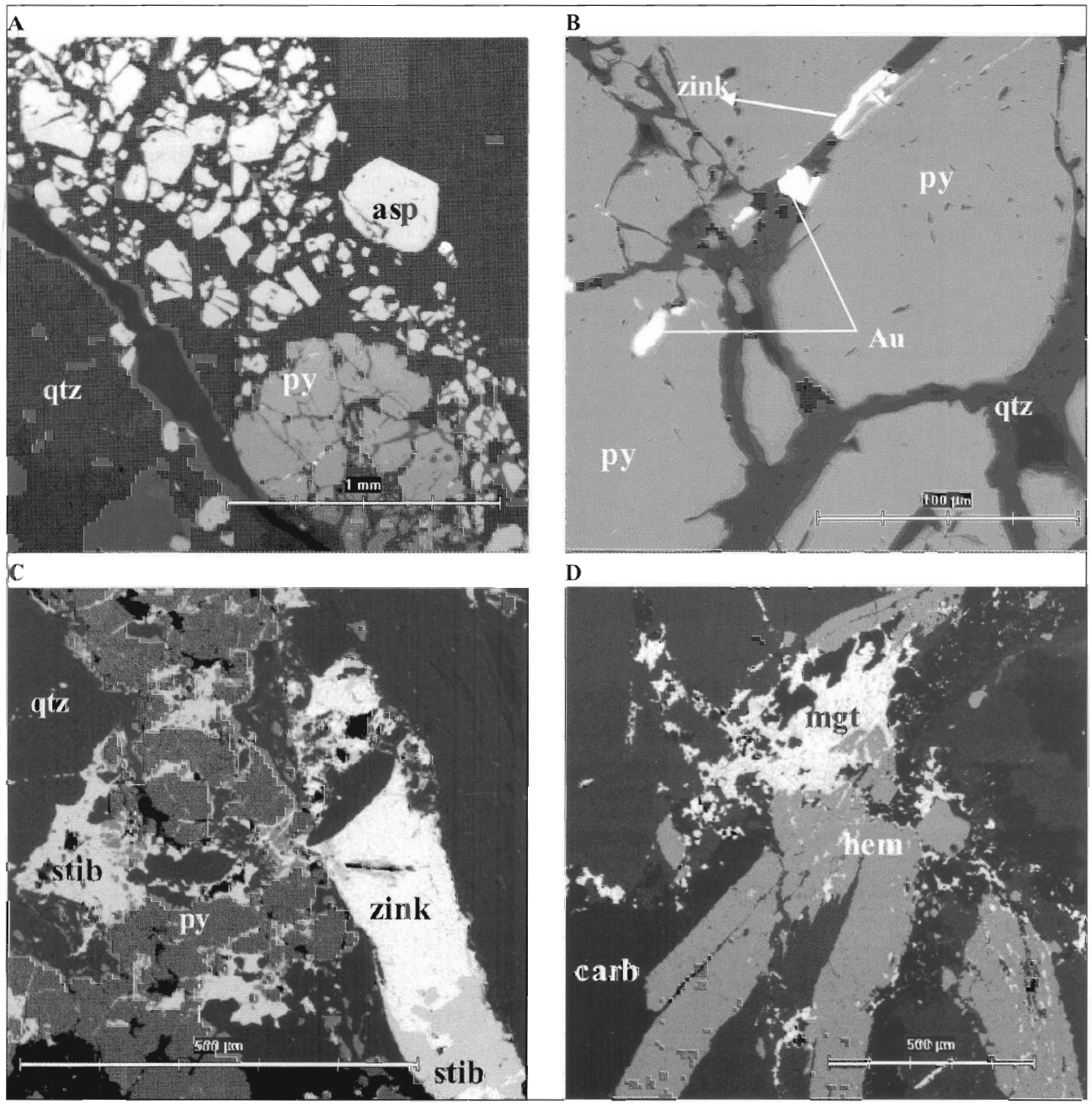
Tab. 6
Elektrónové mikroanalýzy zinkenitu ložiska Lom
Electron microprobe analyses of zinckenite from the Lom area

anal. číslo		1	2	3	4
S		21,40	23,66	25,23	23,09
Pb		31,01	30,94	30,53	31,68
Sb		45,42	45,45	44,74	45,51
Ag	wt. %	0,48	0,41	0,30	0,36
Fe		0,08	0,06	0,09	0,08
Bi		0	0	0	0
Cu		0,45	0,39	0,32	0,35
Spolu		98,84	100,92	101,19	101,07
S		55,48	58,03	60,02	57,28
Pb		12,44	11,74	11,24	12,17
Sb		31,01	29,35	28,03	29,48
Ag	at. %	0,37	0,30	0,21	0,26
Fe		0,12	0,09	0,12	0,11
Bi		0	0	0	0
Cu		0,59	0,49	0,39	0,44



Obr. 4. Trojuholníkový diagram elektrónových mikroanalýz zinkenitu (at. %) z lokality Lom.

Fig. 4. Ternary diagram of microprobe analyses of zinckenite (at. %) from the Lom deposit.



Obr. 5. A – Kataklázovaný arzenopyrit (asp) a pyrit (py) v kremeni (qtz). B – Detail predchádzajúceho obrázka, zlato (Au) a zinkenit (zink) vypĺňa pukliny v pyrite (py). C – Antimonit (stib) vypĺňa pukliny v prítomnom pyrite (py) + vzájomné prerastanie zinckenitu (zink) s antimonitom v kremeni (qtz). D – Magnetit (mgt) zatláčajúci hematit (hem), okolie tvoria karbonáty.

Fig. 5. A – Cataclased arsenopyrite (asp) and pyrite (py) in quartz (qtz). B – Detail from the previous picture, cataclased pyrite (py) filled by gold (Au) and zinckenite (zinc). C – Cataclased pyrite filled by stibnite (stib) + contact of stibnite (stib) and zinckenite (zinc) in quartz (qtz). D – Magnetite (mgt) replacing hematite (hem) in carbonates.

Zinkenit je pomerne hojným minerálom lokality. Tvorí drobnokryštalické kompaktné agregáty aj žily a ojedinele sa vyskytuje i vo forme samostatných ihličiek. Agregáty majú prevažne prúdovitú textúru. Vyskytuje sa na puklinkách kataklázovaných zŕn pyritu I (obr. 5B), prerastá sa s antimonitom, ale ich vzájomný vekový vzťah nie je z analyzovaných vzoriek jednoznačný. Zinkenit má vyšší obsah Ag a Cu. Obsah Ag je od 0,3 do 0,45 hmot. % a Cu od 0,31 do 0,45 hmot. % (tab. 6, obr. 4).

Hematit je častým minerálom ložiska Lom. Vyskytuje sa alebo v podobe alotriomorfných zŕn v pokročilom štádiu korózie, alebo idiomorfných tabuľkovitých kryštálov. Alotriomorfné kryštály hematitu sa vyskytujú prevažne

priamo v alterovanej pararule a jeho lištovité kryštály v žilkách Fe karbonátov. Pukliny vypĺňa aj pyrit.

Magnetit tvorí uzavreniny v hematite. Častá je muškétovitizácia, pri ktorej vzniká na úkor hematitu (obr. 5D).

Opis nerudných minerálov

Kremeň je dominantným nerudným minerálom študovanej lokality. Je prevažne biely, zriedkavejšie sivý. Vystupuje v hydrotermálne premenených horninách a je 0,5 cm, ktoré sú často intenzívne zonálne (obr. 8A, 8B). Mladší *dolomit II* je mikrokryštalický, alotriomorfný a vypĺňa pukliny v dolomite I (obr. 8A). *Ankerit* je zastúpený v menšej miere, tvorí tenké zóny v kryštáloch súbežne vznikajúceho dolomitu I a tiež vypĺňa stred niektorých jeho kryštálov (obr. 8A a 8B). *Siderit* (tab. 7, anal. 1–8, obr. 6) je bohato zastúpený a tvorí ho varieta sideroplessitu. Často býva intenzívne zvetraný. *Kalcit* (tab. 7, anal. 9–11, obr. 6) je zastúpený len v malom množstve, je mikrokryštalický a voľne sa prerastá s dolomitom II.

Tab. 7
Elektrónové mikroanalýzy karbonátov ložiska Lom
Electron microprobe analyses of carbonates from the Lom area

anal. číslo	1	2	3	4	5	6	7	8
FeO	48,14	45,32	53,89	46,05	50,08	47,33	50,14	53,58
CaO	0,63	0,16	0,19	0,73	0,69	0,51	0,74	0,22
SrO	0	0	0,04	0	0	0	0,01	0,02
MgO	8,49	11,43	2,18	10,02	6,99	9,19	6,9	2,8
MnO	1,05	0,72	3,55	1,148	1,11	0,92	1,07	3,39
CO_2	39,97	40,8	37,8	40,4	39,5	40	39,5	38,15
Spolu	98,22	98,45	97,62	98,37	98,4	97,94	98,35	98,15
	9	10	11	12	13	14	15	16
FeO	9,08	10,5	8,25	18,15	7,68	7,31	12,08	1,27
CaO	28,9	28,93	28,84	27,79	30,46	30,02	31,59	55,26
SrO	0	0,02	0	0	0,02	0	0	0
MgO	14,42	12,84	15,83	7,9	15,12	15,24	10,57	0,15
MnO	1,54	1,79	1,25	2,29	1,88	1,6	0,9	0,67
CO_2	44,94	44,28	45,75	42,97	46,29	45,67	44,29	44,72
Spolu	98,88	98,37	99,91	99,09	101,44	99,84	99,42	102,07
	17	18	19	20	21	22	23	24
FeO	1,15	14,02	1,64	0,93	12,43	12,2	11,33	14,78
CaO	56,02	30,07	55,73	55,79	30,94	31,59	28,6	28,45
SrO	0	0,03	0	0	0	0,03	0	0
MgO	0,15	8,97	0,15	0,19	9,72	10,5	13,3	10,55
MnO	0,69	2,28	1,23	0,22	1,6	0,82	1,02	1,43
CO_2	45,26	43,44	45,67	44,7	43,5	44,25	44,54	43,79
Spolu	103,26	98,77	104,42	101,83	98,18	99,39	98,79	99,01
	25	26	27	28	29	30	31	32
FeO	6,44	14,01	15,16	16	15,72	12,93	14,33	18,99
CaO	30,26	29,28	28,81	28,73	28,28	28,6	28,41	27,08
SrO	0,02	0	0,01	0	0,01	0	0,05	0
MgO	16,59	10,46	9,09	10,07	9,84	12,73	11,52	6,53
MnO	1,64	1,46	1,96	1,09	1	0,27	0,33	3,08
CO_2	46,83	43,88	43,05	44,02	43,19	44,44	43,87	41,93
Spolu	101,78	99,09	98,09	99,91	98,04	98,97	98,51	97,6

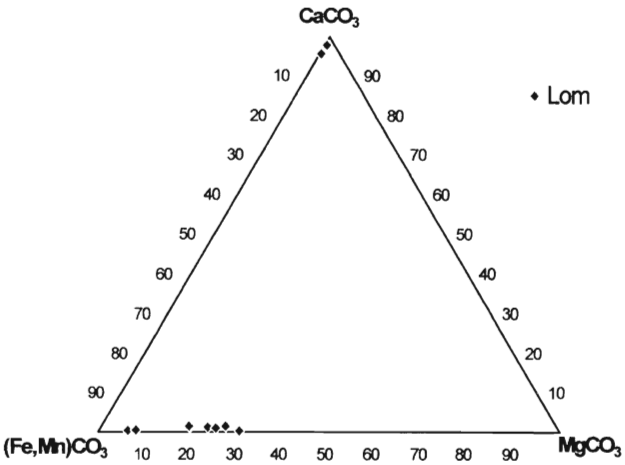
Analýza 1–8 – siderit, 9–13 – kalcit, 14–32 – dolomit – ankerit
Analyses 1–8 – siderite, 9–13 – calcite, 14–32 – dolomite – ankerite

prevládajúcim nerudným minerálom hydrotermálnych žíl, na ktoré sa viaže Au-Sb mineralizácia. Identifikoval sa mikroskopicky v prechádzajúcom svetle. Zistené fluidné inklúzie v ňom nie sú vhodné na kryotermometrické štúdium.

Karbonáty zastupuje prevažne dolomit, v menšej miere ankerit (chemické zloženie je v tab. 7, analýza 13–32, obr. 7). Starší *dolomit I* tvorí kryštálové jedince veľké

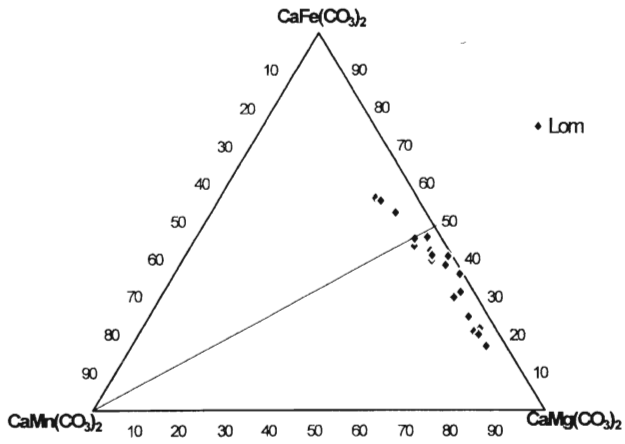
Hydrotermálne premeny okolitých hornín

Biotitické až dvojsľudové pararuly a migmatity v okolí rudných žíl a polôh postihla intenzívna hydrotermálna aktivita. Mikroskopickým štúdiom sme rozlíšili stredný a vysoký stupeň alterácie horniny. Slabo alterované horniny sme nevyčlenili, lebo vzorky z vrtných jadier sa odobrali z bezprostredného okolia rudných žíl.



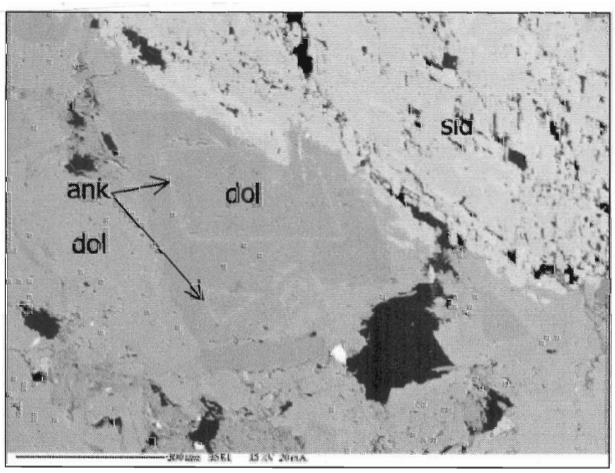
Obr. 6. Pozícia elektrónových mikroanalýz siderítu a kalcitu z lokality Lom v ternárnom diagrame.

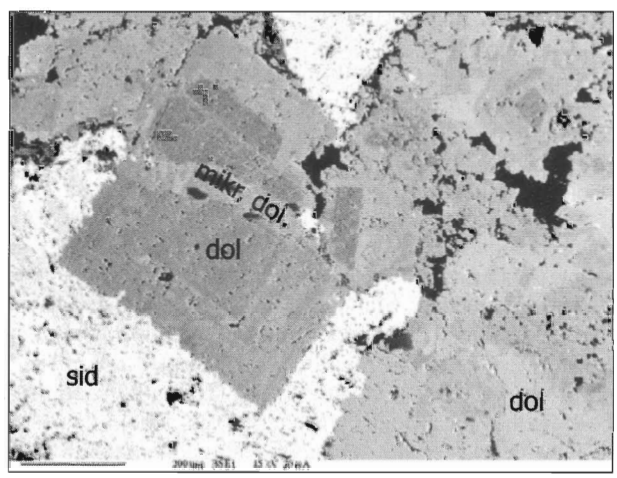
Fig. 6. Position of microprobe analyses of siderite and calcite from the Lom deposit in ternary diagram.



Obr. 7. Pozícia elektrónových mikroanalýz ankeritu a dolomitu z lokality Lom v ternárnom diagrame.

Fig. 7. Position of microprobe analyses of ankerite and dolomite from the Lom deposit in ternary diagram.





Obr. 8. A – Styk siderítu (sid) s dolomitom (dol), svetlé zóny v dolomite tvorí ankerit (ank). B – Mikrokryštalický dolomit (mikr. dol.) vniká po pukline do zonálneho dolomitu (dol), styk so sideritom (sid), čierny je kremeň.

Fig. 8. A – Contact of siderite (sid) and dolomite (dol), light zones in dolomite are formed by ankerite (ank). B – Fracture in zonal dolomite filled up by microcrystallic dolomite (mikr. dol.), contact with siderite (sid), black one is quartz.

Stredne alterované biotitické až dvojsľudné pararuly sú tmavosivej až zelenej farby, makroskopicky sú jemnozrnné, majú páskovanú textúru a lepidoblastickú štruktúru. Jednotlivé zrná sú veľké okolo 1 mm. Pri strednom stupni alterácie sa rozkladá draselný živec a plagioklasy a vzniká muskovit a kalcit. Biotit je chloritizovaný. Vedľajším produktom tejto alterácie je TiO_2, čo sa prejavuje výskytom rutilu v hornine. Rozpad silikátov uvoľňuje do prostredia zvýšené množstvo SiO_2 aq., ktoré neskôr kryštalizuje vo forme jemnozrnného kremeňa.

Silne alterované biotitické až dvojsľudné pararuly sú sivozelené, aj naďalej si zachovávajú páskovanú textúru a sčasti aj lepidoblastickú štruktúru. Hlavným alteračným produktom je svetlá draselná sľuda (jemnozrnný muskovit až illit?), kremeň a lokálne aj karbonáty pravdepodobne z izomorfného radu dolomit – ankerit. Vysoký modálny podiel kremeňa poukazuje na dlhodobé pretrvávanie mierne kyslého prostredia. Pri tomto stupni alterácie zanikli plagioklasy a vznikol z nich jemnozrnný muskovit až illit(?). Dominantným alteračným minerálom je kremeň, ktorý sa do prostredia uvoľňoval pri väčšine reakcií v systéme. Bežným rudným minerálom alterovaných hornín je pyrit.

Vývoj mineralizácie

Na základe štúdia textúr rúd a hydrotermálnych podmienok okolitých hornín, počas ktorých vznikli hydrotermálne minerály chlorit, muskovit, illit, rutil, kremeň, karbonáty a z rudných hlavne pyrit, predpokladáme nasledujúci vývoj mineralizácie:

1. Pyritovo-arzenopyritové. Do tohto štádia sme podľa chemického zloženia a analógie s ďalšími nízkotatranský-

mi ložiskami zaradili aj zlato. Táto minerálna paragenéza sa vyčlenila aj na ostatných výskytoch Sb-Au mineralizácie v Ďumbierskych Tatrách, napr. Dúbrava (Chovan, 1990), Mlynná dolina (Majzlan a Chovan, 1997), Magurka (Bakos et al., 2000) a Nižná Boca (Smirnov, 2000). Podľa arzenopyritového termometra (Ketschmar a Scott, 1976) teplota kryštalizácie arzenopyritu zodpovedá 300–400 °C (obsah As 27,40–31,62 at. %) a priemerný obsah As 29,3 at. % teplote okolo 330 °C. Teplotu pokladáme za približnú, pretože rozptyl hodnôt As at. % bol veľký a počet analýz príliš nízky. Táto minerálna paragenéza je na ložisku zastúpená v hojnom množstve a najbežnejší z nej je pyrit. Podľa elektrónovej mikroanalýzy zlata (tab. 3) konštatujeme, že ide o zlato vysokej rýdzosti, čo je pre zlato tejto paragenézy v Nízkych Tatrách typické. Podľa Chovana (2002) sa táto mineralizačná etapa viaže na neohercýnske tektonometamorfné štádium (340–290 Ma).

2. Antimonitové štádium. Aj toto štádium je dobre známe zo všetkých Sb-Au nízkotatranských ložísk (Chovan et al., 1996, 2002) a zaraďujeme doň aj zinkenit a jamesonit a z nerudných minerálov dolomit a kremeň. Nezistili sme vzájomné vekové vzťahy medzi antimonitom, zinkenitom a jamesonitom. Antimonit je najhojnejšie zastúpeným minerálom na celom ložisku. Zinkenit sa vyskytuje v pomerne hojnom množstve, jamesonit je zriedkavý a prítomnosť iných Pb-Sb (± Fe, Cu) sulfosolí sa nepotvrdila.

3. Hematitovo-magnetitová paragenéza. Pri štúdiu sa nám nepodarilo nájsť presvedčivé dôkazy umožňujúce túto paragenézu minerálov vekovo zaradiť medzi vyčlenené štádiá mineralizácie. Majzlan a Chovan (1997) v Mlynnej doline zaraďujú hematit do magnetitovo-tetraedritovej mineralizácie. Na ložisku Dúbrava sa zaradil do najmladšej, baritovej periódy (Chovan, 1990). Hematit bol opísaný z kremenných žíl ložiska Magurka, ale nedokázala sa časová ani priestorová súvislosť s hlavnou mineralizáciou ložiska (Chovan et al., 1995). Bakos et al. (2000) opísali hematitovú mineralizáciu na SV od Magurky v okolí Mestskej hory. Hematit tam v podobe tenkého povlaku a žiliek vypĺňa pukliny v granitoidoch. Ide o mladšiu hydrotermálnu mineralizáciu prenikajúcu do obalového mezozoika. Hematitové štádium ako najmladšie na ložisku Soviansko vyčlenila Luptáková (1999).

Záver

Vo vrtných jadrách z lokality Lom sme identifikovali tieto hydrotermálne minerály: pyrit, arzenopyrit, zlato, antimonit, zinkenit, jamesonit, magnetit, hematit, siderit, dolomit, ankerit, kalcit a kremeň.

Vyčlenili sme tri štádiá mineralizácie. Pyritovo-arzenopyritové so zlatom pokladáme za najstaršie, antimonitové je mladšie a na korektné vekové zaradenie hematitovo-magnetitovej paragenetickej asociácie sme nenašli dostatok dôkazov.

Opísali sme stredný a vysoký stupeň hydrotermálnej alterácie okolitých hornín.

Poďakovanie. Analytické práce sa vykonali v rámci projektu VEGA 1/8318/01 a 1/1027/04. Ďakujeme RNDr. D. Moravanskému, PhD., za pomoc pri štúdiu hydrotermálnych alterácií, Mgr. J. Pršekovi za pomoc pri identifikácii sulfosolí a recenzentovi Dr. D. Ozdínovi za podnetné pripomienky.

Literatúra

Bakos, F., Chovan, M. & Michálek, J., 2000: Minerálne zloženie hydrotermálnej Sb, Cu, Pb, Zn, As mineralizácie na SV od Magurky v Nízkych Tatrách. *Mineralia Slov., 5, 497–506.*

Biely, A. (ed.), 1992. Geologická mapa Nízkych Tatier 1 : 50 000. *Bratislava, GÚDŠ.*

Biely, A. & Bezák, V., 1997: Vysvetlivky ku geologickej mape Nízkych Tatier. *Bratislava, GÚDŠ, 232.*

Čekovský, V., 1948: Baníctvo na horehroní. *Ban. svet, Informačný obežník (Spišská Nová Ves), 8–10, 20–23.*

Hak, J., 1959: Příspěvek k mineralogii a geochemii antimonitových ložisek jižního svahu Nízkých Tater. *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geogr., 2, 89–95.*

Hak, J., 1966: Mineralogie a geochemie nízkotatranských antimonových ložisek. *Sbor. geol. Věd. Geol., 71–144.*

Chovan, M., 1990: Mineralogical-paragenetical relationships on the Dúbrava Sb-deposit and their significance for metallogenesis of the Nízke Tatry Mts. *Acta geol. geogr. Univ. Comen., 45, 89–101.*

Chovan, M., Póč, I., Jancsy, P., Majzlan, J. & Krištín, J., 1995: Rudná mineralizácia Sb-Au (As-Pb) na ložisku Magurka, Nízke Tatry. *Mineralia Slov., 6, 397–406.*

Chovan, M., Slavkay, M. & Michálek, J., 1996: Ore mineralizations of the Ďumbierske Tatry Mts., Western Carpathians. *Geol. Carpath., 47, 371–382.*

Chovan, M., Hurai, V., Pršek, J. & Ozdín, D., 2002: Metalogenéza mineralizácií v kryštaliniku Západných Karpát. Záverečná správa za úlohu VTP GP č. 160. Bratislava, 80.

Ketschmar, U. & Scott, S. D., 1976: Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their applications. *Canad. Mineralogist, 14, 364–386.*

Majzlan, J. & Chovan, M., 1997: Hydrotermálna mineralizácia v Mlynnej doline, Nízke Tatry. *Mineralia Slov., 2, 149–158.*

Michálek, J., Arvensis, M., Haurerová, J., Mudráková, M., Linkešová, M., Halásová, A., Dvoršťák, J. & Minko, J., 1988: Nízke Tatry Mts. Záverečná správa, surovina antimonit – Au, vyhľadávací prieskum. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 163.*

Slavkay, M., Pecho, J., Gubač, J., Pulec, M., Badár, J., Čillík, I. & Ďuďa, R., 1988: Regionálna mapa ložísk a prognóz nerastných surovín Nízke Tatry (1 : 50 000). Čiastková záverečná správa. *Manuskript – archív GSSR Bratislava, 349.*

Slávik, J. et al., 1967: Nerastné suroviny Slovenska. *Bratislava, SVTL, 510.*

Smirnov, A., 2000: Sb-Au mineralizácia v okolí Nižnej Boce. *Manuskript – archív Kat. min. a petr. PFUK, Bratislava, 131.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 273–278

Nuffieldit $Pb_2Cu(Pb,Bi)Bi_2S_7$ z hydrotermálnych mineralizácií Nízkych Tatier

JAROSLAV PRŠEK a DANIEL OZDÍN

Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, ozdin@fns.uniba.sk

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Nuffieldite $Pb_2Cu(Pb,Bi)Bi_2S_7$ from the hydrothermal mineralizations of the Nízke Tatry Mts.

We report three new occurrences of nuffieldite from the Nízke Tatry Mts., Slovakia. Nuffieldite forms a part of quartz-sulphide mineralization at some sulphide deposits in the Western Carpathians. Cu + Pb = Bi, Sb + vac. substitution in nuffieldite and general formula $Cu_{1+x}Pb_2Bi_2(Pb_xSb_yBi_{1-x-y})S_7$ were confirmed. Nuffieldite from the Hviezda locality has smallest degree of substitution, whereas nuffieldite from Zingoty has highest content of antimony. On the other side, unusual Fe rich nuffieldite was identified at the Bruchatý grúnik with possible Pb = Fe substitution.

Key words: sulphosalts, nuffieldite, siderite mineralization, Nízke Tatry Mts., Slovakia

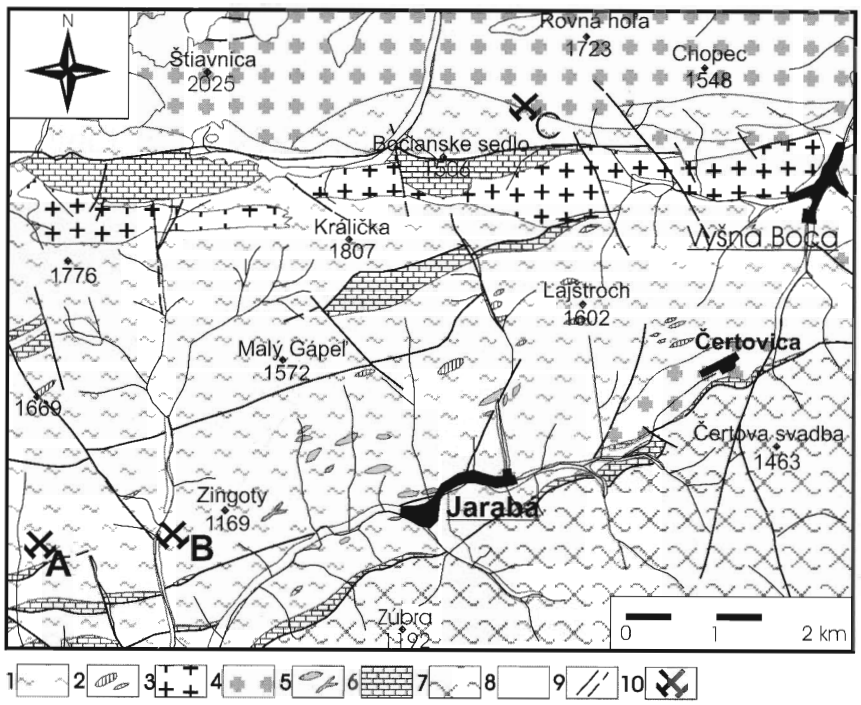
Úvod

Nuffieldit, komplexná Pb-Bi-Cu sulfosoľ, bol objavený na Mo ložisku Lime Creek v Kanade (Kingston, 1968). Kingston určil jeho chemický vzorec $Pb_{10}Bi_{10}Cu_4S_{27}$ a jeho kryštálovú symetriu ako rombickú s týmito mriežkovými parametrami: a = 14,61 Å, b = 21,38 Å a c = 4,03 Å. Kohatsu a Wuensch (1973) vyriešili kryštálovú štruktúru pri použití analýz Kingstona (1968) a navrhli štruktúrny vzorec nuffielditu $Pb_2Cu(Bi, Pb)Bi_2S_7$. Moëlo et al. (1989) zistili v nuffieldite malý obsah Sb, ktorý môže stabilizovať túto fázu v prírode vo vzorke z Les Houches (Francúzsko). Tento predpoklad potvrdil Maurel a Moëlo (1990), ktorí synteticky pripravili nuffieldit pri 435 °C s obsahom Sb do 4,1 at. %. Moëlo (1989) navrhol nový vzorec nuffielditu $Pb_2Cu_{1+x}(Pb_xBi_{1-x-y}Sb_y)Bi_2S_7$, pričom vzal do úvahy štruktúrnu úlohu Sb. Podľa tohto vzorca je pre nuffieldit typický „aikinitový" typ substitúcie Bi^{3+} + vac. = Pb^{2+} + Cu^{+}. Obsah Sb v nuffieldite sa potvrdil aj na iných lokalitách (Judovskaja et al., 1992; Harris, 1993; Mozgova et al., 1994). Naproti tomu Ciobanu a Cook (2000) opísali presubstituovaný *(oversubstitued)* nuffieldit z Ocna de Fier bez Sb, ale s vysokým obsahom Cu (do x = 0,65). Pozíciu extra Cu v štruktúre z lokality Les Houches vyriešil Moëlo et al. (1997). Na Slovensku bol opísaný nuffieldit v Spišsko-gemerskom rudohorí, v tom čase ako druhý výskyt na svete (Hurný a Krištín, 1978). Ďalší výskyt na lokalite Slovinky, ako aj štúdium chemického zloženia a substitúcie minoritných prvkov v nuffieldite uvádza Pršek et al. (in press).

Nuffieldit sme identifikovali na troch lokalitách sideritovej mineralizácie v tatrickej časti Nízkych Tatier. Ide o karbonátové žily s kremeňom a sulfidmi na lokalite Vyšná Boca-Bruchatý grúnik, kremenné žily so sulfidmi Cu a sulfosoľami Bi na lokalite Brezno-Hviezda a o karbonátové žily s kremeňom a sulfidmi na lokalite Brezno-Zingoty v Mlynnej doline.

Geologická pozícia

Hydrotermálne (Fe karbonátovo-)kremenno-sulfidické žily vystupujú v okolí Vyšnej Boce a Mýta pod Ďumbierom v horninách kryštalinika tatrika na Z od čertovickej línie. Všetky lokality nuffielditu sú v metamorfovanom komplexe kryštalinika (obr. 1), v ktorom sú zastúpené najmä biotitické až dvojsľudné pararuly s páskovanou textúrou, v menšej miere granaticko-biotitické a iné typy pararúl a metakvarcity. V centrálnej časti tohto komplexu sa v študovanej oblasti vyskytujú aj ortoruly struhárskeho typu (Biely et al., 1992). Svetlosivé ortoruly s porfyroblastmi kremeňa a mikroklínu z okolia Vyšnej Boce opísal Maheľ (1986). Okrem acidných metamorfovaných hornín najmä v okolí Lajštrochu, Rovienok a Kumštovej doliny vystupujú aj málo hrubé polohy amfibolitu. Granitoidné horniny sú v sledovanom území zastúpené ďumbierskym a králičianskym typom. Ďumbiersky typ tvoria biotitické tonality až granodiority a je najčastejšie sa vyskytujúcou granitoidnou horninou vo východnej časti ďumbierskeho kryštalinika (Biely et al., 1992). Petrík et al. (1993) zaraďujú tento typ metaaluminóznych granitoidných hornín medzi granitoidy typu I. Cambel et al. (1990) stanovili teplotu kryštalizácie na 670–700 °C a Rb/Sr metódou vek 368 ± 22 mil. rokov. Peraluminózne biotitické až dvojsľudné granity až granodiority králičianskeho typu (Dupej a Siegl, 1984) zaraďuje Petrík et al. (1993) medzi granitoidy typu S. Teplota kryštalizácie bola 670–690 °C a vek tohto granitu na základe pomeru izotopov Rb/Sr určil Cambel et al. (1990) na 365 ± 17 mil. rokov (vrchný devón – spodný karbón). Horniny kryštalinika niekedy pretínajú až niekoľko desiatok centimetrov hrubé pegmatitové a aplitové žily (napr. v Kliesňovej alebo Staro-



Obr. 1. Geologická mapa východnej časti Nízkych Tatier *Tatrikum* 1–6: 1 – rula, 2 – amfibolity, 3 – granit kráľovianskeho typu, 4 – granodiority až tonality dumbierskeho typu, 5 – porfýry, porfyrity, lamprofýry, 6 – triasové sedimenty (dolomit, vápenec, rauvaky, bridlica, pieskovec, kremenec a droba), 7 – metamorfované horniny (fylity, rula, svory, amfibolity atď.) veporika, 8 – kvartérne sedimenty, 9 – prešmyky, zlomy, tektonické hranice a alpínske príkrovové plochy, 10 – miesta nálezu hydrotermálnej mineralizácie: A – Hviezda, B – Zingoty, C – Bruchatý grúnik.

Fig. 1. Geological map of eastern part of Nízke Tatry Mts. (after Biely et al., 1992). *Tatricum* 1–6: 1 – gneisses, 2 – amphibolites, 3 – Králička type granites, 4 – Ďumbier type granodiorites and tonalites, 5 – porphyries, porphyrytes and lamprophyres, 6 – sediments of Triassic (dolomites, limestones, shales, sandstones, quartzites and greywackes, 7 – metamorphosed rocks of Veporicum (phyllites, gneisses, schists, amphibolites etc.), 8 – Quaternary sediments, 9 – upthrusts, faults, tectonic boundary and Alpine nappe surface, 10 – locality of hydrothermal veins: A – Hviezda, B – Zingoty, C – Bruchatý grúnik.

bocianskej doline). Pomerne zriedka v tejto oblasti vystupuje obalové mezozoikum a miestami je zavrásnené do kryštalinika. Hojnejšie je na hrebeni Nízkych Tatier medzi Štefánikovou chatou pod Ďumbierom a Bocianskym sedlom a na JZ od Mlynnej doliny. Zastupujú ho najmä vrstvy spodnotriasového kremenca lúžňanského súvrstvia, pieskovca a droby. V menšej miere sa vyskytujú rauwaky, pestré bridlice a pieskovce verfénskych vrstiev.

Ložisková charakteristika územia

Lokalita Hviezda sa nachádza asi 500 m pod kótou Hviezda na západnom svahu rázsochy Veľkého Gápľa asi 3 km na S od Mýta pod Ďumbierom v katastri Brezna. Ide o žilný ťah, ktorý s malým prerušením pravdepodobne nadväzuje na žilný ťah Valachovo, tiahnuci sa do Mlynnej doliny. Najvýznamnejšia časť starých banských prác je medzi výškou 1118 m n. m. a 1188 m n. m., kde sa nachádzajú rudné vzorky. Kým na najspodnejších haldách možno nájsť minerály antimonitovej mineralizácie (najmä antimonit), na vrchnejších haldách tohto úseku (súradnice: 48°53.148', EO 19°32.708') je žilovina mliečnobieleho kremeňa so zhlukmi chalkopyritu, tetraedritu a sulfosolí. Podľa textúrnych vzoriek z háld kremenno-sulfidická žila (žily?) nevytvára brekciovité textúry, typické pre podobné žily v celej tejto oblasti. Ložiskové údaje o lokalite nie sú známe, len Slavkay et al. (1988) uvádzajú pravdepodobný smer žíl 80–90°. Niektoré sulfidické minerály tejto žily spomína Andrusov et al. (1951), Stankovič (1976), a najmä Majzlan a Chovan (1997).

Lokalita Zingoty je v strednej časti Mlynnej doliny na ľavom, veľmi strmom svahu doliny pod rovnomennou kótou (1169,6 m n. m.) okolo 2,7 km od ústia Mlynnej doliny do potoka Štiavnička. Najspodnejšia a zároveň najväčšia halda žilného ťahu je v nadmorskej výške 839 m n. m. okolo 25 m nad dobre zjazdnou lesnou cestou (824 m n. m.) ústiacou do Mlynnej doliny nedaleko odbočky do dolinky Valachovo. Žilný ťah má niekoľko 100 m, ale presný rozsah starých banských prác sa pre zarastenosť terénu nedal zistiť. Žilný ťah prejavuje významnú mineralogickú zonálnosť. Kým v sv. časti sa na haldách často nachádzajú minerály typické pre sideritovo-kremenno-sulfidickú mineralizáciu (siderit, ankerit, dolomit, kalcit, tetraedrit, chalkopyrit, pyrit, hematit atď.), v jz. na najspodnejšej halde nad lesnou cestou prevláda kremenná žilovina s rozptýlenými sulfidmi, najmä s arzenopyritom. Na tejto halde sa našiel aj nuffieldit a ďalšie sulfidy a sulfosoli. V externej sv. časti, kde sa žily strácajú, sa zvyčajne nachádzajú len silno hydrotermálne alterované zóny s pyritom (často rozloženým na minerály skupiny jarositu). Podľa analógie s ostatnými podobnými žilami v tejto oblasti možno predpokladať, že žila má strmý sklon na J a jej maximálna hrúbka môže byť ~ 1,5–2 m. Brekciovitú povahu žiloviny dokumentujú aj vzorky z háld. Miestami je charakteristická prítomnosť galenitu a sfaleritu. Mineralógiou lokality, ktorú Majzlan a Chovan (1997) a Majzlan et al. (2001) mylne označujú ako Brestová, sa zaoberal aj Andrusov et al. (1951), Stankovič (1976) a Turan (1961).

Lokalita Bruchatý grúnik sa nachádza približne 3,5 km na ZSZ od Vyšnej Boce na ľavom svahu v závere Starobocianskej doliny na strmom južnom svahu Rovnej hole

v nadmorskej výške 1435 m n. m. (súradnice: N 48°55.948', EO 19°42.340') a tvorí ju jedna väčšia halda so zavaleným vstupom do štôlne. Podľa Zoubka a Rusa (1951), ale aj podľa mapy Bieleho et al. (1992) žila vystupuje v granodioritoch až tonalitoch ďumbierskeho typu, ale nie je vylúčené, že je na styku rulových telies s týmito granitoidnými horninami. Žila je brekciovitá, charakteristická hojným vystupovaním karbonátov a prítomnosťou najhojnejších sulfidov – galenitu a tetraedritu. Rozšírená je tam aj Ni-Co mineralizácia. Z karbonátov je hojný siderit aj ankerit, zriedkavejší čiernosivý dolomit. Mineralógiu čiastočne spracoval Ozdín a Chovan (1998).

Metodika

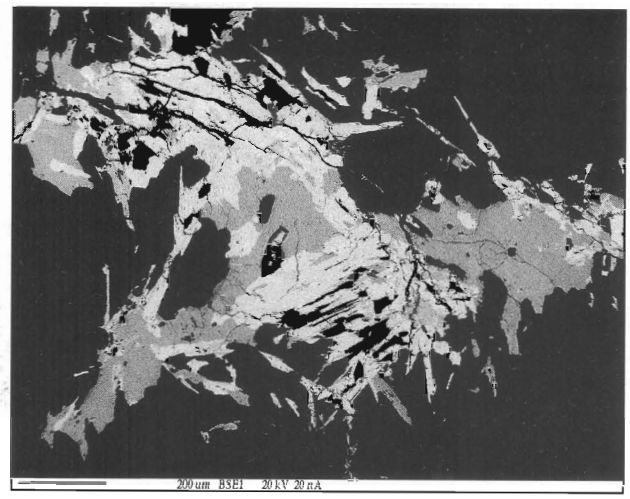
Bodové elektrónové mikroanalýzy sulfosolí sa zmerali vlnovodisperznou analýzou na elektrónovom mikroanalyzátore CAMECA SX100 (ŠGÚDŠ v Bratislave) pri urýchľovacom napätí 20 kV, vzorkovom prúde 20 nA a priemere elektrónového lúča 0,75–2 μm. Použili sa tieto štandardy: PbS (Pb Mα), $CuFeS_2$ (Cu, Fe, S Kα), Sb alebo Sb_2S_3 (Sb Lβ), Cd (Cd Lα), Bi_2Se_3 (Bi Lα), Ag (Ag Lα) a NaCl (Cl Kα) a JEOL Superprobe 733 (Kodanská univerzita): urýchľovacie napätie 20 kV, vzorkový prúd 20 nA priemer lúča 5 μm a nasledujúce prírodné (n) a syntetické (s) štandardy: s Ag (AgLα), s Sb (SbLα), s PbS (PbMα), s Bi_2S_3 (BiLα), n $CuFeS_2$ (CuKα, FeKα, SKα). BSE fotografie sa robili za rovnakých podmienok ako elektrónové mikroanalýzy pri maximálne zaostrenom lúči (~ 0,5–0,75 μm).

Cu-Pb-Bi sulfosoli majú v mikroskope veľmi podobné optické vlastnosti. Väčšina má sivobielu až bielu farbu, slabú až strednú anizotropiu a dvojodraz. Veľmi často sa prerastajú, ťažko sa od seba rozoznávajú, a preto sme na rozlíšenie ich minerálnych fáz vo zvýšenej miere používali elektrónový mikroanalyzátor s obrazom v spätne odrazených elektrónoch (BSE).

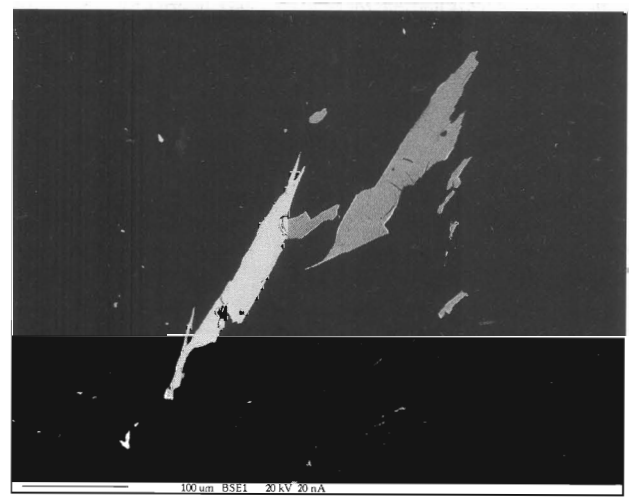
Výsledky

Nuffieldit sme identifikovali na troch lokalitách v oblasti čertovickej línie Ďumbierskych Tatier. Najhojnejší je na lokalite Hviezda a tvorí drobné ihličkovité kryštáliky veľké niekoľko mm v kremeni v asociácii s kobellitom, tetraedritom, chalkopyritom a s fázami bizmutinitovo-aikinitovej série (obr. 2). V podobnej asociácii vystupuje aj na lokalite Zingoty v Mlynnej doline a vytvára ihlicovité kryštály rozptýlené v kremeni, zriedkavejšie v karbonáte spolu s tetraedritom, kobellitom, s fázami radu izoklakeitovo-giessenitovej a bizmutinitovo-aikinitovej série (obr. 3). Na lokalite Bruchatý grúnik (Vyšná Boca) spolu s heyrovskýitom, galenitom a tetraedritom tvorí ihličky veľké do 50 μm (obr. 4).

Elektrónové mikroanalýzy nuffielditu z nízkotatranských lokalít (tab. 1) majú široký interval „aikinitového" typu substitúcie Pb + Cu = (Bi, Sb) + vac. Iné prvky – s výnimkou Fe – sa vo vyššej koncentrácii nezistili. Všetky analýzy sa sústreďujú okolo substitučnej línie Cu + Pb = (Bi, Sb) v Pb-(Bi, Sb) diagrame (obr. 5). Pri použití



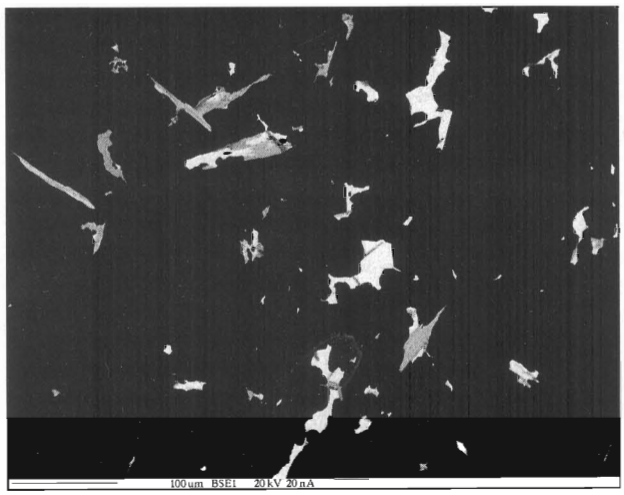
Obr. 2. Ihlicovité a xenomorfné kryštály nuffielditu (tmavosivý) prerastajúce sa s kobellitom (svetlosivý) v kremeni z lokality Hviezda.
Fig. 2. Needle-like and xenomorf crystals of nuffieldite (dark grey) intergrowth with kobellite (light grey) in quartz from the locality of Hviezda.



Obr. 3. Ihlicovitý kryštál nuffielditu (tmavosivý) v asociácii s giessenitom (svetlosivý) v kremeni (čierny) z lokality Zingoty.
Fig. 3. Needle-like crystal of nuffieldite (dark grey) in association with giessenite (light grey) in quartz (black) from the locality of Zingoty.

vzorca nuffielditu $Cu_{1+x}Pb_2Bi_2(Bi_{1-(x+y)}Pb_xSb_y)S_7$ (Moëlo, 1989), sa hodnota substitúcie Pb + Cu = (Bi, Sb) + vac. (x) nuffielditov začína pri 0,06 (Hviezda), čo reprezentuje takmer nesubstituovaný nuffieldit blízky vzorcu, ktorý navrhol Kohatsu a Wuensch (1971). Aj pre tento nuffieldit je charakteristický vysoký obsah Sb, a to až do y = 0,5, pričom priemer je 0,45. Priemerný vzorec možno napísať ako $Cu_{1.06}Pb_2Bi_2(Pb_{0.02}Fe_{0.01}Sb_{0.45}Bi_{0.52})_1S_{7.09}$ počítaného na sumu Pb + Ag + Bi + Sb + Fe rovných 5. Hodnota koeficientov x = 0,06 extra Cu a 0,03 (Fe + Pb) sú takmer identické.

Nuffieldit z lokality Hviezda a Zingoty má vyšší stupeň substitúcie (Sb, Bi) za Pb (Bruchatý grúnik 0,15 a Zingoty 0,14). Zaujímavosťou nuffielditu zo Zingot je jeho vysoký obsah Sb. Priemer je y = 0,5, čo je najvyššia doteraz známa nameraná priemerná hodnota.



Obr. 4. Ihlicovité kryštáliky nuffielditu (tmavosivý) v asociácii s galenitom (biely) a heyrovskýitom (sivá úzka ihlica vľavo na kraji obrázka) v siderite a kremeni (obidva čierne) z lokality Bruchatý grúnik.

Fig. 4. Needle-like crystal of nuffieldite (dark grey) in association with galena (white) and heyrovskýite (needle-like narrow crystal of grey colour in the rim, left of the figure) in siderite and quartz from the Bruchatý grúnik lokality.

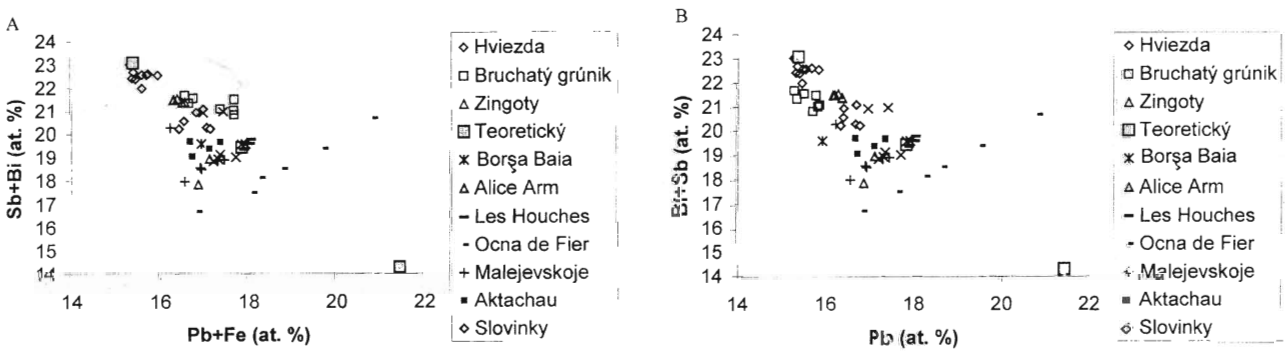
Kryštalochemický vzorec nuffielditu zo Zingot je $Cu_{1.14}Pb_2Bi_2(Pb_{0.15}Fe_{0.02}Sb_{0.50}Bi_{0.33})_{1.00}S_{7.07}$. Hodnoty koeficienta x = 0,14 substitučnej (extra) Cu a 0,17 (Fe + Pb) sú takmer identické.

Kryštalochemický vzorec nuffielditu z Bruchatého grúnika počítaný rovnakým spôsobom ako vyššie je $Cu_{1.15}Pb_2Bi_2(Ag_{0.01}Pb_{0.03}Fe_{0.18}Sb_{0.37}Bi_{0.40})_{0.99}S_{6.89}$. Hodnoty x (Cu) a (Pb + Fe) sú veľmi podobné. Súčtom Fe + Pb sa dosiahne vyššia hodnota substitúcie Pb (x_{Pb}) 0,21 ako substitúcie Cu (x_{Cu}) 0,15, čo indikuje, že časť Fe v nuffieldite môže pochádzať z okolitého sideritu. Vysoký obsah Fe v nuffieldite z Bruchatého grúnika môže signalizovať aj fázu kobellitovej homologickej série. Pri prepočte za použitia vzorca na výpočet N: $[N = x = T^+/(T^+ + T^{2+})$ a $1\text{-}x = T^{2+}/(T^+ + T^{2+})$, potom $Nx = xN_{T+} + (1\text{-}x)\ N_{T2+} = x\ (6M^{2+} + 3M^{3+}) / (4M^{3+} - M^{2+}) + (1\text{-}x)(5M^{2+} + 2M^{3+})/(4M^{3+} - M^{2+})$, kde M^{2+} = Pb a M^{3+} = Sb + Bi] pre kobellitovú homologickú sériu (Zakrzewski a Makovicky, 1986) s Cu^+ (T^+) a Fe^{2+} (T^{2+}) ako tetraedricky koordinované katióny dostaneme N = 2,2. Túto hodnotu možno porovnať s N zo vzoriek z Lime Creek (Harris, 1993), kde N = 2,38, a Les Houches (Moëlo, 1989), kde N = 2,68. Naša hodnota sa teda od hodnôt typových lokalít nuffielditu neodlišuje. Aby sa definitívne vylúčil kobellit, možno použiť aj pomer tetraedricky koordinovaných (T) a veľkých katiónov (M). Pri prepočte na dve tetraedricky koordinované miesta v štruktúre dostaneme pri vzorke z Bruchatého grúnika hodnotu $T_2M_{7.02}S_{10.45}$, ktorá je vzdialená pomeru pri kobellite – $T_2M_{26}S_{35}$. Pozícia Fe v nuffieldite sa skúmala v páre kompozičných diagramoch na obr. 5a a b. Na obr. 5a sa Fe pripočítava k Pb, kým v druhom prípade (obr. 5b) sa zanedbáva. Obr. 5a a 5b ukazujú, že väčšia časť Fe substituuje za Pb s minimálnou rolou Fe tetraedricky koordinovanou pozíciou.

Diskusia a záver

Nuffieldit sa v Západných Karpatoch doteraz identifikoval iba v severnej časti Spišsko-gemerského rudohoria (Hurný a Krištín, 1978). Výsledky tejto štúdie potvrdili všeobecný vzorec nuffielditu $Cu_{1+x}Pb_2Bi_2(Pb_xSb_yBi_{1-x-y})S_7$ a „aikinitový" typ substitúcie navrhnutý Moëlom (1989). Aj naše výsledky potvrdili, že Sb je potrebný na stabilizáciu nuffielditu v prírodných podmienkach. Na to, že nuffieldit na stabilizáciu svojej štruktúry potrebuje Sb, poukázal Maurel a Moëlo (1990), ktorí syntetizovali nuffieldit v teplotnom intervale 435–545 °C pri rozličnom obsahu Sb a rozličnej fugacite S spolu s heyrovskýitom a friedrichitom. Nuffieldit spolu s friedrichitom s nízkym obsahom Sb identifikoval Moëlo (1989) na lokalite Les Houches (Francúzsko).

Obsah Sb v a. p. f. u (y) v nuffieldite z rozličných svetových lokalít je rozdielny a pohybuje sa od 0,15 (Harris, 1993) do 0,48 (Cook, 1997). Doteraz ešte nebol opísaný nuffieldit, v ktorom by obsah Sb_y prekročil hodnotu 0,5. Obsah Sb_y z Hviezdy a Bruchatého grúnika spadajú do



Obr. 5. Graf závislosti Sb + Bi (at.%) vs Pb + Fe (at. %) resp. Pb (at. %) analýz nuffielditu.

Fig. 5. The dependency diagramme Sb + Bi (at. %) vs. Pb + Fe (at. %) resp. Pb (at. %) of nuffieldite.

Vysvetlivky/Explanations: Borsa Baia – Cook (1997), Alice Arm – Harris (1993), Les Houches – Moëlo (1989), Ocna de Fier – Ciobanu a Cook (2000), Malejevskoje – Mozgova et al. (1994), Judovskaja et al. (1992), Aktachau – Jefimov et al. (1990), Slovinky – Pršek (2004). Uvádzajú sa teoretické hodnoty nesubstituovaného, plne substituovaného nuffielditu a podľa Moëla et al. (1997) / Theoretical values are for unsubstituted, fully substituted nuffieldite and after Moëlo et al. (1997).

Tab. I
Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy nuffielditu s kryštalochemickým vzorcom počítaným na Ag + Bi + Sb + Pb + Fe = 5
Representative electron microprobe analyses of nuffieldite with crystallochemical formula calculated on the basis of Ag + Bi + Sb + Pb + Fe = 5

	hm. %							
	S	Fe	Cu	Ag	Sb	Pb	Bi	Total
Hviezda	17,17	0,01	5,29	0,01	4,07	32,58	40,38	99,50
	17,73	0,01	5,31	0,05	3,92	32,64	40,20	99,86
	17,57	0,01	5,30	0,01	3,84	32,14	40,51	99,38
	17,47	0,02	5,25	0,01	3,96	32,18	40,75	99,65
	17,33	0,03	5,42	0,01	3,71	33,17	39,92	99,59
n=24	17,62	0,02	5,21	0,03	4,22	32,35	40,80	100,27
Bruchatý grúnik	17,31	0,67	5,93	0,05	3,65	32,45	40,24	100,3
	17,5	0,72	5,53	0,13	3,44	33,77	39,62	100,71
	17,19	1,02	5,51	0,02	3,32	33,3	38,96	99,32
n=6	17,42	0,81	5,79	0,06	3,59	33,22	39,63	100,50
Zingoty	17,69	0,07	5,68	0,00	4,85	34,56	37,96	100,86
	17,77	0,07	5,67	0,00	4,80	34,64	38,17	101,13
n=6	17,86	0,07	5,69	0,00	4,84	35,10	38,38	101,98
	Kryštalochemický vzorec nuffielditu							
Hviezda	6,97	0,00	1,08	0,00	0,44	2,05	2,51	
	7,22	0,00	1,09	0,01	0,42	2,06	2,51	
	7,20	0,00	1,10	0,00	0,41	2,04	2,55	
	7,11	0,00	1,08	0,00	0,42	2,03	2,54	
	7,07	0,01	1,12	0,00	0,40	2,09	2,50	
n=24	7,09	0,01	1,06	0,00	0,45	2,02	2,52	
Bruchatý grúnik	6,89	0,15	1,19	0,01	0,38	2,00	2,46	
	6,91	0,16	1,10	0,02	0,36	2,06	2,40	
	6,82	0,23	1,10	0,00	0,35	2,05	2,37	
n=6	6,89	0,18	1,15	0,01	0,37	2,03	2,40	
Zingoty	7,08	0,02	1,15	0,00	0,51	2,14	2,33	
	7,10	0,02	1,14	0,00	0,50	2,14	2,34	
n=6	7,07	0,02	1,14	0,00	0,50	2,15	2,33	
	n je priemerná hodnota z uvedeného počtu analýz							

publikovaného intervalu. Na lokalite Zingoty je obsah Sb 0,5, čo je doteraz najvyššia známa hodnota. Maurel a Moëlo (1990) a Moëlo (1989) predpokladali, že Sb vstupuje do štruktúry jednoduchou Sb = Bi substitúciou, ale nevedie k jasnej zápornej korelácii medzi Bi a Sb. Sb môže obsadzovať časť zmiešanej pozície, ako to predpokladá Moëlo et al. (1997), a tiež sa môže zahrnúť do párovej Pb + Cu substitúcie ako časť Bi.

Klesajúci obsah Sb s rastúcim stupňom substitúcie môže signalizovať prítomnosť nuffielditu bez obsahu Sb. Tento jav predpokladali Ciobanu a Cook (2000), ktorí uvádzajú nuffieldit bez Sb z Ocna de Fier s hodnotou x 0,65. Ale pozícia analýz nuffielditu z Ocna de Fier (obr. 5a, b) prezrádza odlišný substitučný trend. To znamená, že údaje publikované v práci Ciobanuovej a Cooka (2000) môžu reprezentovať zmes nuffielditu s ďalšími minerálmi alebo indikovať novú minerálnu fázu. Analýzy publikované v prácach Moëla (1989), Maurela a Moëla (1990), Harrisa (1993) a Jefimova et al. (1990) podporujú teóriu, že obsah Sb môže s vyšším stupňom substitúcie klesať. Analýzy v prácach Judovskej et al. (1992), Mozgovej et al. (1994) a Cooka (1997) sú veľmi rôznorodé, a tak nimi nemožno tento trend komentovať. Naproti tomu analýzy nuffielditu zo Zingot – s doteraz najvyšším obsahom Sb (y = 0,5) a stupňom substitúcie x = 0,14 – túto teóriu spochybňujú. V prírode nie je vylúčený ani výskyt nuffielditu bez Sb. Doteraz sa v prírode nenašiel nesubstituovaný nuffieldit, čiže nuffieldit bez dodatkovej Cu + Pb = Bi+vac. substitúcie. Najnižšia hodnota (x = 0,09) sa zistila na lokalite Borsa Baia (Cook, 1997). Na lokalite Hviezda sme identifikovali nuffieldit s priemernou hodnotou x = 0,06, pričom niektoré analýzy majú túto hodnotu

nulovú, čiže ide o nuffieldit s doteraz najmenšou až nulovou hodnotou substitúcie. Výsledky analýzy nuffielditu zo Zingot a Bruchatého grúnika sa hodnotou x od doteraz publikovaných údajov neodlišujú.

Pestrá substitúcia medzi katiónmi v nuffieldite spôsobuje ťažkosti s písaním kryštalochemického vzorca. Kingston (1968) pri prvoopise minerálu použil vzorec $Pb_{10}Bi_{10}Cu_4S_{27}$. Po vyriešení kryštálovej štruktúry (Kohatsu a Wuensch, 1973) sa kryštalochemický vzorec nuffielditu modifikoval na $Pb_2Cu(Bi, Pb)Bi_2S_7$. Moëlo po zistení vstupu Sb do štruktúry navrhol štruktúrny vzorec $Pb_2Cu_{1+x}(Pb_xBi_{1-x-y}Sb_y)Bi_2S_7$. V zozname Medzinárodnou mineralogickou asociáciou (IMA) schválených, redefinovaných, premenovaných a diskreditovaných minerálov, ktorý na svoje účely tvorí a používa IMA (Nickel a Nichols, 2004), má nuffieldit vzorec $Pb_2Cu_{1.4}(Pb, Bi, Sb)_2S_7$, no väčšina autorov používa vzorec $Pb_2Cu(Pb, Bi)Bi_2S_7$ a použil ho aj Mandarino (1999) a Ozdín a Uher (2002) v zozname minerálov schválených komisiou pre nové minerály a názvy minerálov Medzinárodnej mineralogickej asociácie. Rovnako sa tento vzorec používa aj v novšej literatúre encyklopedickej povahe (Bernard a Rost, eds., 1992; Szakáll, ed., 2002, a i.). Výsledky analýzy z Hviezdy a Zingot poukazujú na vzorec $Pb_2Cu(Bi, Sb)Bi_2S_7$, a to na rozdiel od výsledkov z Bruchatého grúnika, kde zjednodušený kryštalochemický vzorec možno napísať ako $Pb_2Cu(Sb, Bi, Pb)Bi_2S_7$ a je pravdepodobne najbližšie vzorcu, ktorý uvádza Nickel a Nichols (2004), ale s dominantným zastúpením Sb v jednej z pozícií.

Poďakovanie. Práca bola financovaná z grantového projektu VEGA 1/8318/01 a z projektu grantu 9901772 Crystal chemistry of complex sulphides Štátnej výskumnej rady prírodných vied Dánska.

Literatúra

Andrusov, D., Koutek, J. & Zoubek, V. et al., 1951: Výsledky základního a montanisticko-geologického výskumu v jižní a severozápadní části nízkotatranského krystalinického jádra v roce 1950. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 251.*

Bernard, J. H. & Rost, R., ed., 1992: Encyklopedický přehled minerálů. *Praha, Academia, 704.*

Biely, A., ed., 1992: Geologická mapa Nízkych Tatier 1 : 50 000. *Bratislava, SGÚ – GÚDŠ.*

Cambel, B., Kráľ, J. & Burchart, J., 1990: Isotopy geochronology of crystalline complexes in the Western Carpathians. *Bratislava, Veda, 183.*

Ciobanu, C. L. & Cook, N. J., 2000: Intergrowths of bismuth sulphosalts from the Ocna de Fier Fe-skarn deposit, Banat, Southwest Romania. *Eur. J. Miner., 12, 4, 899–917*

Cook, N. J., 1997: Bismuth and bismuth antimony sulphosalts from Neogene vein mineralization, Baia Borsa area, Maramures, Romania. *Miner. Mag., 61, 387–409.*

Dupej, J. & Siegl, K., 1984: Geology of the Králička granite and its environment (Nízke Tatry Mts., Western Carpathians). *Geol. Carpath., 35, 3, 395–411.*

Harris, D. C., 1993: Confirmation of antimony in co-type nuffieldite, Lime Creek, British Columbia and a second occurrence at Izok Lake, Northwest territories. *Geol. Survey of Canada Paper, 93 – 1E, 9–10.*

Hurný, J. & Krištín, J., 1978: Chemical composition of bismuth minerals from some deposits of the northern part of the Spišsko-gemerské rudohorie Mountains (Eastern Slovakia). *Int. Mineral. Assoc., XIth General Meet. (Novosibirsk), Abstr., Vol., 142.*

Jefimov, A. V., Borodajev, Ju. S., Mozgova, N. N. & Nenaševa, S. N., 1990: Peculiarities of bismuth mineralization at the Akchatau molybdenum-tungsten deposit (central Kazakhstan). *Geol. rud. Mestorožd. (Moskva), 4, 64–75.*

Judovskaja, M. A., Bryzgalov, I. A., Jeremin, N. I., Petrova, I. V. & Pozdnjakova, N. V., 1992: Novyje dannyje o surmjanovo-vizmutovoj mineralizacii na rudnike Malejevskogo mestoroždenia (Rudnyj Altaj). *Vest. Mosk. Univ., Ser. Geol., 2., 53–65.*

Kingston, P. W., 1968: Studies of mineral sulphosalts. XXI. Nuffieldite, a new species. *Canad. Mineralogist, 9, 439–452.*

Kohatsu, I. & Wuensch, B. J., 1971: The crystal structure of nuffieldite $Pb_2Cu(Pb, Bi)Bi_2S_7$. *Z. Kristallogr. (Frankfurt a. M.), 138, 343–365.*

Maheľ, M., 1986: Geologická stavba československých Karpát. *Bratislava, Veda, 503.*

Majzlan, J., Hurai, V. & Chovan, M., 2001: Fluid inclusion and mineralogical study on hydrothermal As-Au-Sb-Cu-Pb-Zn veins in the Mlynná dolina valley (Western Carpathians, Slovakia). *Geol. Carpath., 52, 2, 277–286.*

Majzlan, J. & Chovan, M., 1997: Hydrotermálna mineralizácia v Mlynnej doline, Nízke Tatry. *Mineralia Slov., 2, 149–158.*

Mandarino, J. A., 1999: Fleischer's Glossary of Mineral species 1999. *Tucson, The Mineral. Record, 1–225.*

Maurel, C. & Moëlo, Y., 1990: Synthese de la nuffieldite dans le systeme Bi-Pb-Sb-Cu-S. *Canad. Mineralogist, 28, 745–749.*

Moëlo, Y., 1989: Antimoine dans la nuffieldite associée a de la friedrichite (commune des Hauches, Alpes de Haute-Savoie); redefinition cristallochimique de la nuffieldite. *C. R. Acad. Sci. (Paris), 309, 2, 1659–1664.*

Moëlo, Y., Meerschaut, A. & Makovicky, E., 1997: Refinement of the crystal structure of nuffieldite, $Pb_2Cu_{1.4}(Pb_{0.4}Bi_{0.4}Sb_{0.2})Bi_2S_7$: Structural relationships and genesis of complex lead sulfosalt structures. *Canad. Mineralogist, 35, 1497–1508.*

Mozgova, N. N., Nenaševa, S. N., Borodajev, Y. S. & Judovskaja, M. A., 1994: Nuffieldite from the Maleevskoe massive sulfide deposit, Russia. *Canad. Mineralogist, 32, 359–364.*

Nickel, E. & Nichols, M., 2004: Mineral names, redefinitions & discreditations passed by the CNMMN of the IMA, 161. (http://sheba.geo.vu.nl/users/ima-cnmmn/IMA-list.pdf)

Ozdín, D. & Chovan, M., 1999: New mineralogical and paragenetic knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. *Slov. geol. mag., 5, 4, 255–271.*

Ozdín, D. & Uher, P., 2002: Slovenské názvy minerálov. Minerály schválené Medzinárodnou mineralogickou asociáciou do konca roku 2001. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 195.*

Petrík, I., Broska, I., Uher, P. & Kráľ, J., 1993: Evolution of the Variscan granitoid magmatism in the Western Carpathian realm. *Geol. Carpath., 44, 4, 265–266.*

Pršek, J., 2004: Chemické zloženie a kryštalochémia sulfosolí zo sulfidických mineralizácií Západných Karpát. *Manuskript – archív Kat. miner. a petr. PFUK, Bratislava, 176.*

Pršek, J., Makovicky, E., Chovan, M. & Smirnov, A. (in press): A note on chemical composition of nuffieldite solid-solution from sulphide mineralizations (Western Carpathians, Slovakia). *Neu. Jb. Mineral., Abh.; Mh.*

Slavkay, M., Pecho, J., Hubač, J., Pulec, M., Biely, A., Čillík, I., Ďuďa, R. & Badár, J., 1988: Regionálna mapa ložísk a prognóz nerastných surovín Nízke Tatry (1 : 50 000). Čiastková záverečná správa. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 352.*

Stankovič, J., 1976: Nerastné suroviny na liste Mýto pod Ďumbierom 1 : 25 000. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.*

Szakáll, S., ed., 2002. Minerals of the Carpathians. *Praha, Granit, 480.*

Turan, J., 1961. O zrudnení na Trangoške a o niektorých výskytoch v údolí Bystrej a Mlynnej dolíny na južnom svahu Nízkych Tatier. *Geol. Práce, Zpr., 23, 85–114.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 279–285

Sulfosoli homologického radu lillianitu z hydrotermálnych mineralizácií Nízkych Tatier

DANIEL OZDÍN a JAROSLAV PRŠEK

Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK. Mlynská dolina G. 842 15 Bratislava; ozdin@fns.uniba.sk

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Sulphosalts of lillianite homologous series from the hydrothermal mineralizations of Nízke Tatry Mts.

On the three occurrences from the Ďumbierske Tatry Mts. we described 5 sulphosalts of lillianite homologous series. These sulphosalts occur on the hydrothermal quartz-sulphidic veins ± Fe-carbonates mostly in the orthogneisses of the Proterozoic ages. These Ag-Bi sulphosalts represented lillianite, heyrovskite, gustavite, matildite and unnamed N5 lillianite homologue. They occur from individual microscopic needles in the quartz, rarely in the siderite, mainly in the association with the nuffieldite, izoklakeite, giessenite, kobellite, tetrahedrite, galena, sphalerite, chalcopyrite, pyrite, arsenopyrite, cobaltite and krutovite. Chemical composition of gustavite and N5 homologue from locality Veľká Trojica is characteristic with high concentration of Sb content – up to 5.8 and 7.1 wt. % respectively. Cd content of matildite crystal is up to 0.5 wt. %. Heyrovskite from the Bruchatý grúnik locality is characteristic with high AgBi substitution and run into 43–47 mol. % AgBi. On the base of mineral assemblages and some theoretical study these sulphosalts were formed in temperature higher than 400–500 °C.

Key words: sulphosalts, lillianite, heyrovskite, gustavite, matildite, siderite mineralization, Vyšná Boca, Jarabá, Nízke Tatry Mts., Slovakia

Úvod

Prvú sulfosoľ zo skupiny lillianitu matildit opísal už v roku 1883 D'Achiardi (in Gaines et al., 1997) z Matilda Mine (Morococha district, Peru). Odvtedy sa dodnes opísal lillianit (Lillian Mines, Leadville, Colorado, USA; Keller, 1889, in Dana, 1915), heyrovskýit (Hůrky u Čisté, ČR; Klomínsky et al., 1971), gustavit (Ivigtut, Grónsko; Karup-Møller, 1977), vikingit a treasurit (Treasury, Colorado, USA; V – Karup-Møller, 1977, Makovický a Karup-Møller, 1977b; T – Karup-Møller, 1977). Klasifikáciou týchto (Ag, Cu)-Pb-Bi sulfosolí sa zaoberal Makovický a Karup-Møller (1977a, b), Makovický (1977) a iní a vyčlenili deväť homológov (N = 3–11), z ktorých sa v prírode doteraz našli iba N4 (gustavit, lillianit), usporiadaný N4, 7 (vikingit), neusporiadaný N4, 7 schirmerit, N4, 8 treasurit, N5, 9 eskimoit, N7 heyrovskýit, N11 (ourayit) a N (matildit).

V Západných Karpatoch sa fázy lillianitovej homologickej série vyskytujú zriedka. Zo Slovenska sulfosoľ z homologického radu lillianitu prvý opísal Varček (1955) zo žily Aurélia pri Rožňave. Podľa jeho opisu išlo o lillianit. Neskôr ho odtiaľ opísal aj Kupčík et al. (1961), ktorí ho identifikovali na základe čiastkovej chemickej analýzy, rtg. a opticky v odrazenom svetle. Lillianit a gustavit z Hnúšte-Mútnika opísal Ragan (1989) a Ragan a Caňo (1991), vikingit, gustavit a schirmerit z Bacúcha Pršek a Chovan (2001), vikingit a ourayit (?) Kovalenker et al. (1992, 1993) a matildit a schirmerit (Szakáll, ed., 2002) z Banskej Štiavnice, heyrovskýit z Hodruše-Hámrov (Jeleň a Kalinaj, 1992). Heyrovskýit a lillianit z metasomatického skarnu z Dlhej doliny pri Gemerskej Polome opisuje Szakáll (ed.), (2002) a drobné kryštáliky v asociácii s digenitom, boulangeritom a pyritom z Byšty Koděra et al. (1998).

Lillianitové homológy sa najčastejšie vyskytujú v štyroch genetických typoch mineralizácie. Sú to 1. kremenné zlatonosné žily, často najmä s galenitom, 2. Sn ložiská viažuce sa na acidné magmatické intrúzie, 3. hydrotermálne polymetalické žily vo vulkanických horninách a 4. sideritové žily s kremenno-sulfidickou mineralizáciou (Bernard a Rost et al., 1992).

Geologická pozícia

Hydrotermálne (Fe-karbonátovo)-kremenno-sulfidické žily vystupujú v okolí Vyšnej Boce a Jarabej v horninách kryštalinika tatrika na Z od čertovickej línie. Lokalita Bruchatý grúnik a Veľká Trojica sú v metamorfovanom komplexe a Chopec v granitoidoch. Z metamorfovaných hornín je v nich zastúpená najmä biotitická až dvojsľudná pararula s páskovom textúrou, v menšej miere granaticko-biotitické a iné typy pararuly a metakvarcity. Maheľ (1986) z okolia Vyšnej Boce opísal aj svetlosivé ortoruly

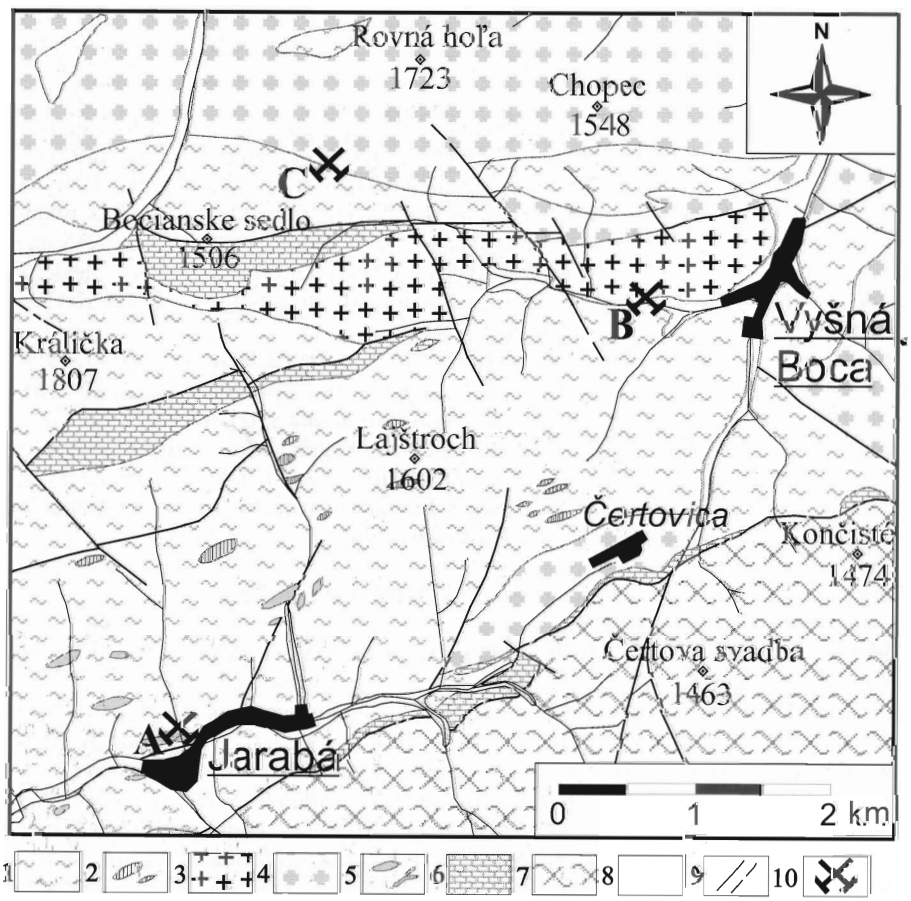
s porfyroblastmi kremeňa a mikroklínu. Okrem acidných metamorfných hornín tu niekedy vystupujú aj tenšie polohy amfibolitov. Granitoidné horniny v sledovanom území reprezentuje dumbiersky a králičiansky typ. Ďumbiersky typ tvoria biotitické tonality až granodiority a je najčastejšie zastúpenou granitoidnou horninou vo východnej časti dumbierskeho kryštalinika (Biely et al., 1992). Petrík et al. (1993) zaraďujú tento typ metaaluminóznych granitoidných hornín medzi granitoidy typu I. Cambel et al. (1990) stanovil teplotu kryštalizácie na 670–700 °C a Rb/Sr metódou vek 368 ± 22 mil. rokov. V menšej miere je zastúpený granit králičianskeho typu (Biely et al., 1992), v ktorom leží aj ložisko Chopec. Peraluminózny biotitický až dvojsľudný granit až granodiorit králičianskeho typu (Dupej a Siegl, 1984) zaraďuje Petrík et al. (1993) medzi granitoidy typu S. Teplota kryštalizácie bola 670–690 °C a vek tohto granitu na základe pomeru izotopov Rb/Sr určil Cambel et al. (1990) na 365 ± 17 mil. rokov (vrchný devón – spodný karbón). Granitoidnými, ako aj metamorfovanými horninami miestami prenikajú pegmatitové a aplitové žily hrubé až niekoľko desiatok cm. V tejto oblasti zriedkavo vystupuje obalové mezozoikum miestami zavrásnené do kryštalinika, ktoré tvoria najmä vrstvy spodnotriasového kremenca lúžňanského súvrstvia, pieskovca a droby. V menšom množstve sa vyskytujú rauvaky, pestré bridlice a pieskovec verfénskych vrstiev.

Ložisková charakteristika územia

V skúmanej oblasti vystupujú dva hlavné typy hydrotermálnych žíl – (Fe-karbonátovo)-kremenno-sulfidické a kremenno-zlaté.

Sideritové zrudnenie vystupuje najmä v okolí Vyšnej Boce, Jarabej a Mýta pod Ďumbierom v mylonitových zónach vo vysokometamorfovaných horninách kryštalinika. Väčšina žíl má smer SV–JZ, obyčajne veľmi strmý (45–80°) a premenlivý smer sklonu na J až JV alebo JZ (Juriga, 1958; Ozdín a Chovan, 1999; Čillík, 1955). Maximálna hrúbka žíl je do 3–4 m. Žily majú šošovkovitý vývoj. Charakteristické pre tieto žily sú kokardovité, brekciovité a hrebeňovité textúry a slabo vyvinutá oxidačná zóna (Ozdín a Chovan, 1999).

Lokalita Bruchatý grúnik je okolo 1,5 km na SZ od ložiska Pod Štefanom asi 3,5 km na ZSZ od Vyšnej Boce na južnom svahu Rovnej hole v nadmorskej výške 1435 m n. m. Podľa Zoubka a Rusa (1951), ako aj mapy Bieleho et al. (1992) žila vystupuje v granodioritoch až tonalitoch dumbierskeho typu, ale nie je vylúčené, že je na styku rúl s týmito granitoidnými horninami. Žila má brekciovitý charakter a je charakteristická hojným vystupovaním karbonátov a výskytom najčastejších sulfidov – galenitu a tetraedritu. Rozšírená je aj Ni-Co mineralizácia. Z karbonátov je hojný siderit aj ankerit, zriedkavejší čiernosivý dolomit.



Obr. 1. Geologická mapa východnej časti Nízkych Tatier *Tatrikum* 1–6 – 1 – ruly, 2 – amfibolity, 3 – granity králičianskeho typu, 4 – granodiority až tonality dumbierskeho typu, 5 – porfýry, porfyrity, lamprofýry, 6 – triasové sedimenty (dolomit, vápenec rauvaky bridlica, pieskovec, kremenec a droba), 7 – metamorfované horniny (fylity, rula, svory, amfibolity atď.) veporika, 8 – kvartérne sedimenty, 9 – preśmyky, zlomy, tektonické hranice a alpínske príkrovové plochy, 10 – miesta nálezu hydrotermálnej mineralizácie A – Veľká Trojica, B – Chopec, C – Bruchatý grúnik.

Fig. 1. Geological map of eastern part of Nízke Tatry Mts (after Biely et al., 1992) *Tatricum* 1–6 – 1 – gneisses, 2 – amphibolites, 3 – Kráľička type granites, 4 – Ďumbier type granodiorites and tonalites, 5 – porphyres, porphyrites and lamprophyres, 6 – Triassic sediments (dolomites, limestones, shales, sandstones, quartzites and greywackes, 7 – metamorphosed rocks of Veporicum (phyllites, gneisses, schists, amphibolites etc.), 8 – Quaternary sediments, 9 – upthrusts, faults, tectonic boundary and Alpine nappe surface, 10 – locality of hydrothermal veins with lillianite homologous: A – Veľká Trojica, B – Chopec, C – Bruchatý grúnik.

Vzorky z doliny Veľkej Trojice pri Jarabej sme našli pri potoku asi 200 m na S od posledného domu v ústí dolinky. Tvoril ich najmä mliečnobiely kremeň so žilkami pyritu, na ktorých sú akcesoricky zastúpené ďalšie sulfidy a sulfosoli.

Au zrudnenie reprezentujú kremenné žily so sulfidmi a zlatom. Vystupuje v granitoidoch králičianskeho typu na Z od Vyšnej Boce na južnom svahu Chopca, kde je veľa starých banských prác. V haldovom materiáli možno miestami vidieť aj časti Fe-karbonátovo-kremenno-sulfidickej žiloviny, v ktorej sulfidy reprezentuje pyrit, galenit a tennantit. Z karbonátov prevláda ankerit, ale častý je aj siderit. Podľa textúrnych znakov žilovina vystupuje na kataklázovaných resp. mylonitových zónach podobne ako žila vejárovitého baritu nachádzajúca blízko ústia prístupnej štôlne na východnom svahu Chopca neďaleko od chaty Barbora. Okolité granitoidné horniny sú hojne alterované a silicifikované, s častými impregnáciami pyritu a arzenopyritu. Na lokalite Chopec sa v paragenéze s lillianitom vyskytuje aj kobellit, izoklakeit, giessenit, pyrit a arzenopyrit.

Metodika

Bodové elektrónové mikroanalýzy sulfosolí boli zmerané vlnovodisperznou analýzou na elektrónovom mikroanalyzátore CAMECA SX100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava) pri urýchľovacom napätí 20 kV, vzorkovom prúde 20 nA a priemere elektrónového lúča 0,75–2 μm. Použité štandardy: PbS (Pb Mα), $CuFeS_2$ (Cu, Fe, S Kα), Sb alebo Sb_2S_3 (Sb Lβ), Cd (Cd, Lα), Bi_2Se_3 (Bi Lα), Ag (Ag Lα) a NaCl (Cl Kα) a JEOL Superprobe 733 (Kobenhavn Universitet – Kodanská univerzita), urýchľovacie napätie 20 kV, vzorkový prúd 20 nA, priemer lúča 5 μm. Použili sa tieto prírodné a syntetické štandardy: Ag (AgLα) a Sb (SbLα), PbS (PbMα), Bi_2S_3 (BiLα) a $CuFeS_2$ (CuKα, FeKα, SKα). BSE fotografie boli robené pri rovnakých podmienkach ako elektrónové mikroanalýzy pri maximálne zaostrenom lúči (~ 0,5–0,75 μm).

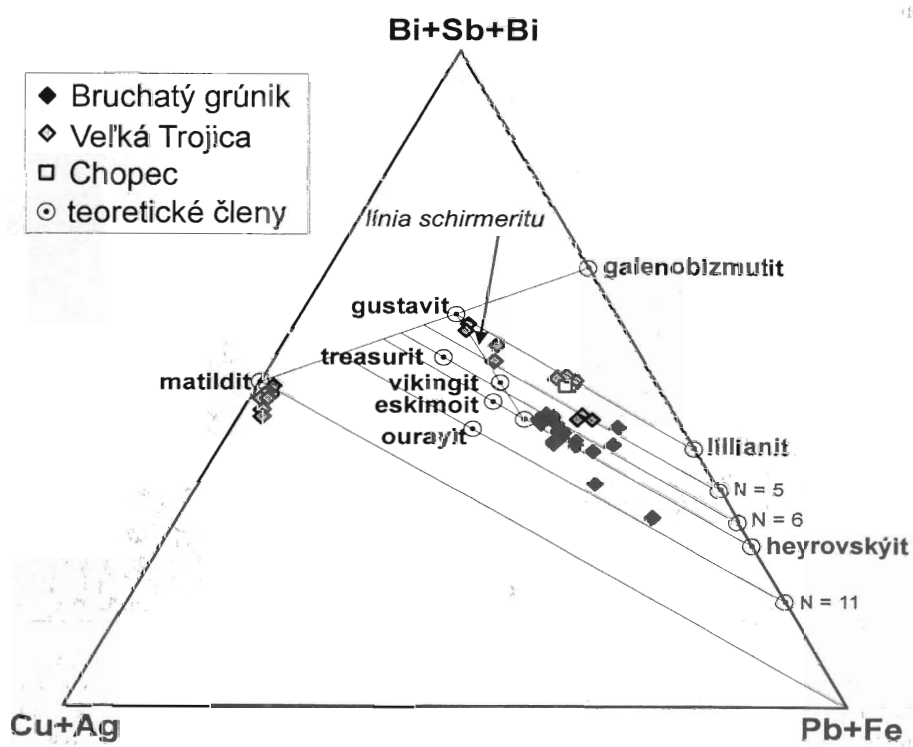
Číslo homológu (N) sa vyjadruje prepočtom z elektrónových mikroanalýz pomocou vzorca N = -1+1/Bii + + Pbi/2-1/2), kde sa Bii a Pbi vypočíta z Ag + Bi + Pb = 1 (i je percentuálny pomer Bi alebo Pb vo vzorci). Ostatné parametre (mol. %, hodnota substitúcie x) sa vypočítajú z týchto vzorcov mol. % = [1-(2Bii-Pbi-1)/6(Bii+Pbi/2-5/6)]*100, a x = (mol. % NLAgBi)*(N-2)/200 Makovicky a Karup-Møller, 1977a).

Výsledky

Na lokalitách, ktoré sme skúmali, sme identifikovali tieto členy lillianitovej homologickej série: na Chopci lillianit, na Bruchatom grúniku heyrovskýit a ďalšie bližšie nešpecifikované fázy a na Veľkej Trojici lillianit, gustavit, neznámu fázu (N = 5) a matildit (obr. 2).

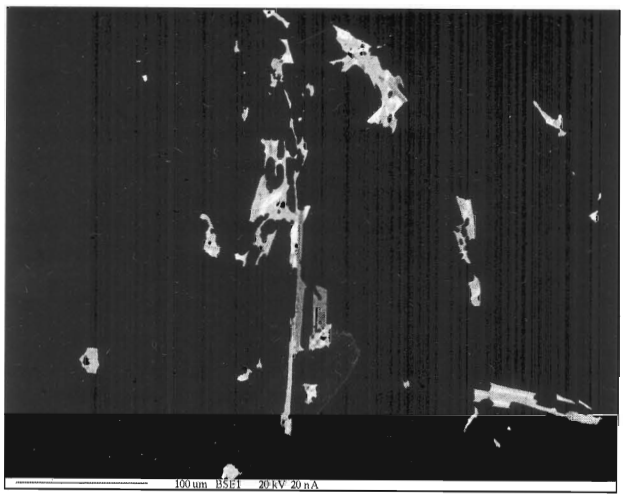
Heyrovskýit

Heyrovskýit je na lokalite Bruchatý grúnik najhojnejším členom lillianitovej homologickej série. Na iných skúmaných lokalitách sa doteraz neidentifikoval. Tvorí drobné ihličkovité kryštáliky v úzkej paragenéze s nuffielditom, galenitom, tetraedritom a inými doteraz presnejšie neurčenými fázami lillianitovej homologickej série uzatváranými v siderite alebo v kremeni (obr. 3).



Obr. 2. Trojuholníkový diagram lillianitovej homologickej série.

Fig. 2. Triangular diagram of lillianite homologous series.



Obr. 3. Ihlicovité kryštály lillianitu (svetlosivý) v asociácii s nuffielditom (tmavosivý) a galenitom (biely) v kremenno-karbonátovej žilovine (čierny) z lokality Bruchatý grúnik.

Fig. 3. Needle-like crystals of lillianite (in association with nuffieldite (dark grey) and galena (white) in the quartz-carbonate gangue (black) from the Bruchatý grúnik locality.

Z chemického hľadiska je heyrovskýit zaujímavý vyšším obsahom AgBi koncového člena, pričom sa molárne percento AgBi tohto člena pohybuje od 48 do 56 mol. %, čo zodpovedá 1,04 až 1,38 a. p. f. u. Ag vo vzorci (tab. 1). Chemicky počítané N je od 6,5 do 7,08, čo zodpovedá siedmemu členu lillianitovej homologickej série. Heyrovskýit, ako aj ďalšie bližšie nešpecifikované členy majú zvýšený obsah Fe (až do 5 at. %), Cu (2,3 at. %) a Sb (4,1 at. %). Najvyšší obsah týchto prvkov je vždy v bližšie nešpecifikovaných fázach, ktorých hodnota N kolíše od 5 do 10 (obr. 2), čo by zodpovedalo niekoľkým novým fázam. Vzhľadom na tento fakt, ako aj na to, že sa doteraz neidentifikovali fázy v tejto oblasti, možno uvedené analýzy považovať za zmiešané, čo sa v prípade tenučkých ihličiek lillianitových homológov spoločne s nuffielditom a galenitom veľmi ľahko mohlo prihodiť. Pokiaľ sa nepodarí získať viac analýz s podobným chemickým zložením, nemožno analýzy s takým širokým rozptylom N pokladať za nové minerálne druhy. Napriek tomu aj sám heyrovskýit obsahuje vyšší obsah Cu, Fe a Sb. Najvyšší obsah v heyrovskýite je: Fe 2,5 at. %, Cu 1,96 at. % a Sb 2,18 at. %.

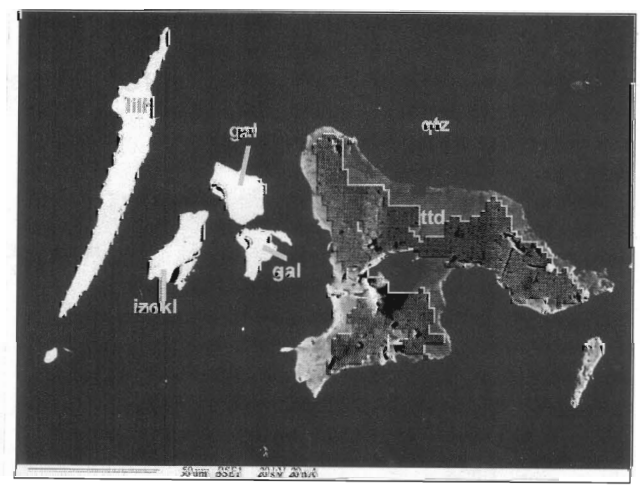
Pri štúdiu substitúcie sme sa zamerali najmä na Fe. Sb vystupuje do štruktúry na pozíciu Bi, čiže obsah Sb výpočty N vôbec neovplyvňuje. Cu môže vstupovať do štruktúry tromi spôsobmi, ako ich opísal Makovicky a Karup-Møller (1977a). My sme na zjednodušenie obsah Cu pripočítavali k Ag, lebo hodnoty Cu nie sú také významné, aby prepočty výrazne ovplyvnili. Obsah Fe sme pripočítavali k Pb, čo zo štruktúrneho hľadiska nie je najsprávnejšie. Pri porovnávaní výpočtu N po ignorovaní Fe vo výpočte a po jeho prirátaní k Pb sa N zvýšilo v priemere o 0,5 v prospech výpočtu Pb+Fe. Z uvedeného sa dá predpokladať, že časť Fe môže byť substitučného charakteru, ale časť pochádza z okolitého sideritu.

Naše tvrdenie potvrdilo aj štúdium chemického zloženia nuffielditu, pri ktorom po prepočítaní vychádzajú lepšie analýzy, keď sa Fe pripočíta k Pb, ako keď sa Fe priráta k Cu, podobne ako je to bežné napr. v kobellitovej homologickej sérii. Je prirodzené, že presnejšiu identifikáciu spôsobu substitúcie Fe, ako aj Cu v štruktúre uvedených fáz by poskytla štruktúrna analýza, ale tá pre intímne prerastanie viacerých fáz nie je možná. Prepočet chemických analýz na vzorec heyrovskýitu je v tab. 1.

Lillianit

Lillianit sme identifikovali na dvoch lokalitách sideritovej mineralizácie, a to Chopec a Veľká Trojica (obr. 4). Na Chopci tvorí ihličkovité kryštáliky veľké do 30 μm v paragenéze s galenitom, tetraedritom a sulfosoľami kobellitovej homologickej série (N = 4, N = 2) uzatvárané v kremeni: na Veľkej Trojici tvorí tiež drobné ihličkovité kryštáliky v kremeni a vystupuje vo veľmi podobnej paragenéze. Spoločne s lillianitom sa identifikovali fázy izoklakeitovo-giessenitovej série, kobellit, tetraedrit, galenit, matildit a ďalšie fázy lillianitovej homologickej série. Vo všeobecnosti je lillianit vzácny a našiel sa iba v niekoľkých ihličkách.

Z chemickej stránky je lillianit výrazne obohatený o AgBi koncový člen. Na Veľkej Trojici obsah tohto člena kolíše od 50 do 58 mol. % a na Chopci je 54,5 mol. % (tab. 1, obr. 2). N vypočítané z mikrosondovej analýzy sa pohybuje od 4 do 4,31 na Veľkej Trojici a 4,44 až 4,5 na Chopci, čiže blízko teoretickej hodnoty 4. Odchýlky od teoretickej hodnoty môžu súvisieť s chybami v analýze, ako aj s obsahom Cu, ktorý sa dá prepočítať viacerými spôsobmi, ale pri nízkom obsahu sme ich nebrali do úvahy. Z ostatných prvkov má lillianit vyšší obsah Cu a Sb. Lillianit z Chopca obsahuje až 2,3 at. % Sb a 1,6 at. % Cu a z Veľkej Trojice 2 at. % a 1,3 at. % Cu.



Obr. 4. Ihlicovitý kryštál lillianitu v kremeni v asociácii s galenitom, tetraedritom a izoklakeitom z lokality Veľká Trojica

Fig. 4. Needle crystal of lillianite in quartz in association with galena, tetrahedrite and izoklakeite from Veľká Trojica locality

Tab. 1
Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy členov lillianitovej homologickej série (v hm. %) s uvedenými prepočtami N, x a mol. %
Representative electron microprobe analyses of the members of lilianite homologous series (in wt. %) with conversion of N, x and mol. %

vzorka	Pb	S	Cl	Fe	Cu	Ag	Cd	Sb	Bi	Zn	As	Suma	N1	N2
staroboc	34,83	16,85	0,02	0,10	0,96	4,00	0,09	2,69	39,74	n. d.	n. d.	99,27	4,44	4,42
staroboc	35,07	16,79	0,03	0,07	0,97	4,02	0,11	2,62	39,73	n. d.	n. d.	99,43	4,50	4,47
BG-4/2	35,72	16,30	n. d.	0,23	1,20	6,62	n. d.	1,38	38,60	n. d.	n. d.	100,04	6,74	6,87
BG-4/2	34,77	16,58	n. d.	0,25	1,01	7,01	n. d.	1,35	39,06	n. d.	n. d.	100,03	6,62	6,70
BG-4/2	39,71	16,46	n. d.	0,61	0,17	6,89	n. d.	1,38	36,18	n. d.	n. d.	101,40	6,52	6,70
BG-4/2	35,58	16,76	n. d.	1,42	0,76	6,91	n. d.	1,46	37,75	n. d.	n. d.	100,64	6,56	7,02
VT-0/4	33,79	16,07	n. d.	0,06	0,41	4,38	n. d.	1,69	41,85	n. d.	n. d.	98,25	4,08	4,10
VT-0/4	35,23	16,43	n. d.	0,05	0,37	4,29	n. d.	1,53	40,67	n. d.	n. d.	98,56	4,23	4,26
VT-5/1	37,88	17,20	0,04	1,24	1,08	4,06	0,13	6,60	32,46	n. d.	n. d.	100,69	4,83	5,06
VT-5/1	39,14	17,30	0,03	1,26	1,11	3,45	0,04	7,10	30,68	n. d.	n. d.	100,10	4,72	4,99
VT-5/1	37,18	17,11	0,06	1,23	1,13	4,37	0,09	6,91	31,06	n. d.	n. d.	99,14	5,07	5,33
VT-5/2	19,83	17,69	0,08	0,52	0,30	9,43	0,18	5,78	45,12	n. d.	1,30	99,95	4,34	4,13
VT-5/2	19,17	17,42	0,04	0,53	0,26	9,62	0,13	5,77	43,77	0,05	0,64	97,40	4,49	4,35
VT-5a3	1,05	17,28	0,09	0,46	1,78	28,89	0,41	0,19	51,56	n. d.	n. d.	101,70	–	–
VT-5a3	0,00	17,46	0,09	0,20	0,41	28,93	0,50	0,09	53,72	n. d.	n. d.	101,40	–	–
VT-5a3	0,04	17,32	0,14	0,15	0,37	29,51	0,49	0,00	52,82	n. d.	n. d.	100,85	–	–

Kryštalochemické vzorce lillianitových homológov z Nízkych Tatier
Crystallochemical formula of the lillianite homologous from the Nízke Tatry Mts.

	Pb	S	Cl	Fe	Cu	Ag	Cd	Sb	Bi	Zn	As	Minerál	x	mol. %
staroboc	2,00	6,26	0,01	0,02	0,18	0,44	0,01	0,26	2,26	0,00	0,00	lillianit	0,66	54,48
staroboc	2,01	6,23	0,01	0,02	0,18	0,44	0,01	0,26	2,26	0,00	0,00	lillianit	0,68	54,29
BG-4/2	3,18	9,37	n. d.	0,08	0,35	1,13	n. d.	0,21	3,41	n. d.	n. d.	heyrovskýit	1,38	58,34
BG-4/2	3,08	9,51	n. d.	0,08	0,29	1,19	n. d.	0,20	3,44	n. d.	n. d.	heyrovskýit	1,38	59,69
BG-4/2	3,40	9,11	n. d.	0,19	0,05	1,13	n. d.	0,20	3,07	n. d.	n. d.	heyrovskýit	1,13	50,09
BG-4/2	3,03	9,22	n. d.	0,45	0,21	1,13	n. d.	0,21	3,18	n. d.	n. d.	heyrovskýit	1,30	57,27
VT-0/4	1,95	5,98	n. d.	0,01	0,08	0,48	n. d.	0,17	2,39	n. d.	n. d.	lillianit	0,56	54,20
VT-0/4	2,03	6,13	n. d.	0,01	0,07	0,48	n. d.	0,15	2,33	n. d.	n. d.	lillianit	0,56	50,54
VT-5/1	2,42	7,10	0,01	0,29	0,22	0,50	0,01	0,72	2,06	n. d.	n. d.	N = 5	0,72	51,27
VT-5/1	2,53	7,21	0,01	0,30	0,23	0,43	0,00	0,78	1,96	n. d.	n. d.	N = 5	0,64	47,23
VT-5/1	2,40	7,14	0,02	0,30	0,24	0,54	0,01	0,76	1,99	n. d.	n. d.	N = 5	0,81	52,65
VT-5/2	1,01	5,81	0,02	0,10	0,05	0,92	0,02	0,50	2,27	n. d.	0,18	gustavit	1,10	94,52
VT-5/2	1,01	5,93	0,01	0,10	0,04	0,97	0,01	0,52	2,28	0,01	0,09	gustavit	1,17	94,27
VT-5a3	0,02	2,02	0,01	0,03	0,10	1,00	0,01	0,01	0,93	n. d.	n. d.	matildit	–	–
VT-5a3	0,00	2,04	0,01	0,01	0,02	1,00	0,02	0,00	0,96	n. d.	n. d.	matildit	–	–
VT-5a3	0,00	2,03	0,02	0,01	0,02	1,03	0,02	0,00	0,95	n. d.	n. d.	matildit	–	–

Lokality: Chopec (staroboc), Bruchatý grúnik (BG-4/2), Veľká Trojica (VT-0/4, VT-5/1, VT-5/2, VT-5a3), n. d. – nestanovované, N1 – do výpočtu nebol zahrnutý obsah Fe, N2 – pri výpočte čísla homológu bol obsah Fe pripočítaný k obsahu Pb

Gustavit

Gustavit sa identifikoval iba v jednej vzorke z Veľkej Trojice, kde vystupuje spolu s členmi izoklakeitovo-giessenitovej série, galenitom a tetraedritom. Tvorí veľmi drobné ihličkovité kryštáliky veľké do 20 µm rozptýlené v kremeni. Pre gustavit je typický vysoký obsah Ag, pričom obsah AgBi koncového člena dosahuje 94,5 mol. %, čo je takmer koncový AgBi člen lillianitovo-gustavitovej série (N = 4), ako aj Sb (do 4,7 at. %) a Fe (do 4 at. %). Obsah Cu je naproti tomu výrazne nižší ako v ostatných identifikovaných členoch lillianitovej homologickej série a dosahuje iba 0,5 at. %. Zaujímavý je vysoký obsah As v niektorých analýzach gustavitu (až 2 at. %). Chemicky počítané N sa pohybuje od 4,3 do 4,5, keď je Fe vylúčené z prepočtu, a od 4,1 do 4,9, keď sa Fe priráta k Pb. Z uvedených hodnôt nemožno presne identifikovať úlohu Fe v štruktúre. Elektrónové mikroanalýzy gustavitu spolu s prepočtami chemických parametrov sú v tab. 1.

Neznáma fáza N = 5

Pri analýze vzoriek obsahujúcich Bi sulfosoli sme zistili fázu chemickým zložením blízku členom lillianitovej homologickej série. Po prepočte elektrónových mikroanalýz sa nám predpoklad potvrdil. Neznáma fáza tvorí ihlicovitý do 30 µm veľký kryštál v kremeni v asociácii s gustavitom, galenitom, pyritom a tetraedritom. Po prepočte podľa vzorca pre lillianitové homológy vyšla hodnota blízka 5, čo by patrilo doteraz neznámemu členu lillianitovej homologickej série. Táto fáza má vysoký podiel AgBi koncového člena ~ 50 mol. %, parameter x okolo 0,7 a percentom AgBi koncového člena je veľmi blízka

lillianitu vystupujúcemu na tej istej lokalite. Zaujímavá je aj zvýšeným obsahom Cu (okolo 1,7 at. %) a Fe (okolo 2,2 at. %) a veľmi vysokým Sb (až do 6 at. %). Pri prepočtoch Fe spoločne s Pb chemické N padá bližšie k 5, ako keď sa s Fe vo výpočtoch neráta. Obsah Ag a alebo Fe + Cu je veľmi vysoký, a tak nemôže ísť o minerál kobellitovej homologickej série, a aj obsah Fe a Cu je podobný ako v asociujúcom gustavite.

Matildit

Zriedkavý matildit sme identifikovali v jednej vzorke na Veľkej Trojici. Tvorí maximálne 50 µm dlhé drobné ihličkovité kryštáliky v bielom kremeni s galenitom, tetraedritom a sulfosoľami kobellitovej homologickej série. Je homogénny a neobsahuje väčšie množstvo stopových prvkov (tab. 1). Maximálny obsah je 0,15 at. % Sb, 0,5 at. % Pb, 2,5 at. % Cu (zvyčajne do 1 at. %) a 0,75 at. % Fe. Prekvapujúci je mierne zvýšený konštantný obsah Cd, priemerne 0,4 at. %, najvyšší 0,43 a najnižší 0,33 at. %.

Diskusia a záver

Fázami lillianitovej homologickej série sú Bi sulfosoli typické pre ložiská s vyšším obsahom Ag. Často asociujú s galenitom, fázami série PbSss-matilditom a množstvom iných Bi sulfosolí (Karup-Møller, 1970; Klomínsky et al., 1971; Czamanske a Hall, 1975; Makovicky a Karup-Møller, 1977b, 1984; Paar et al., 1980; Karup-Møller a Makovicky, 1981; Moëlo et al., 1987; Ragan, 1989; Kovalenker et al., 1993; Ertl et al., 1994; Marcoux et al., 1996; Cook, 1997, 1998, a i.). Z lillianitovej homologickej série sa v prírode najčastejšie vyskytujú fázy tuhého roztoku lillianit – gustavit. Analýzy sa veľmi často koncentrujú do dvoch polí. Jedno sa sústreďuje okolo plne substituovaného člena – gustavitu so substitúciou do 80 mol. % AgBi člena (Moëlo et al., 1987; Marcoux et al., 1996; Karup-Møller, 1969). Mnohí autori uvádzajú z týchto lokalít aj druhú generáciu gustavitu s nižšou substitúciou až do 50 mol. % (Moëlo et al., 1987; Marcoux et al., 1996; Cook, 1998). Nesubstituovaný lillianit je v prírode veľmi zriedkavý a takmer vždy obsahuje malú mieru substitúcie, ktorá kontinuitne prechádza do 50 mol. % AgBi člena (Karup-Møller a Makovicky, 1977a; Paar et al., 1980; Moëlo et al., 1987; Marcoux et al., 1996; Cook, 1998; Ciobanu a Cook, 2000). Analýzy z tohto príspevku sú v intervale od 10 do 60 mol. % AgBi koncového člena a tvoria kontinuitnú sériu analýz, takže všetky možno považovať za lillianit. Časť analýz môže patriť gustavitu, ale bez štruktúrnych údajov sa tieto dve fázy N = 4 lillianitovej homologickej série nedajú odlíšiť.

Z ďalších členov lillianitovej homologickej série sa v prírode častejšie vyskytuje heyrovskýit, vikingit a schirmerit (Makovicky a Karup-Møller, 1977b; Karup-Møller a Makovicky, 1981; Ertl et al., 1994; Moëlo et al., 1987; Marcoux et al., 1996; Cook, 1998; Ciobanu a Cook, 2000, a i.). Analýzy vikingitu sa koncentrujú okolo bodu na línii N = 5,5, ako ho definoval Makovicky a Karup-Møller (1977b). Aj analýzy schirmeritu sa koncentrujú na línii spájajúcej teoretickú projekciu gustavitu s projekciou vikingitu a bodu na línii N = 7 (Makovicky a Karup-Møller, 1977b). Analýzy heyrovskýitu sa sústreďujú okolo línie N = 7 a vykazujú rozličný stupeň substitúcie AgBi koncového člena. Napr. 8 mol. % AgBi člena má heyrovskýit z lokality Ocna de Fier v Rumunsku (Ciobanu a Cook, 2000), 10 mol. % na lokalite Moaralm (Oberpinzgau, Rakúsko; Paar et al., 1980), 40–55 mol. % (La Roche Balue, Francúzsko; Moëlo et al., 1987), do 60 mol. % (Rauriser Goldberg, Rakúsko; Ertl et al., 1994), ale môže dosahovať až 70 mol. % (Castlegar, Kanada; Karup-Møller a Makovicky, 1981). Na lokalite Bruchatý grúnik sa vyskytuje heyrovskýit so silnou substitúciou AgBi (43–47 mol. % AgBi). Je to iný typ heyrovskýitu ako na nedalekej sideritovej lokalite Bacúch (Pršek, 2004), odkiaľ bol opísaný nízkosubstituovaný heyrovskýit s 8 až 18 mol. % AgBi koncového člena.

Všeobecne platí, že pri trende poklesu obsahu AgBi substitúcií smerom od gustavitu cez vikingit po vysoko substituovaný heyrovskýit nemožno očakávať nové fázy lilianitovej homologickej série. Takýto trend je opísaný z lokality La Roche Balue (Moëlo et al., 1987) alebo Bacúch (Pršek a Chovan, 2001). Na lokalite Ivignut je opačný trend, a preto sa tam našli všetky doteraz známe členy lillianitovej homologickej série (Makovicky a Karup-Møller, 1977b, 1984).

Z chemickej stránky sú lillianitové homológy zaujímavé obsahom Cu a Sb. Možným spôsobom substitúcie Cu do štruktúry lillianitu sa zaoberal Makovicky (1977) a Makovicky a Karup-Møller, 1977b, 1984). Moëlo et al. (1987) uvádzajú nulový obsah Sb a Cu vo fázach lillianitovej homologickej série, no ich analýzy obsahujú až do 1 hm. % Cd, ktoré substituuje za Pb. Obsah Cu v ourayite z Ivigtutu dosahuje až 1 hm. % (Makovicky a Karup-Møller, 1984), v lillianite z Ria Tinta až 3 hm. % (Marcoux et al., 1996), v lillianite z Ocna de Fier až 5 hm. % (Ciobanu a Cook, 2000), v heyrovskýite 1,3 hm. % (Ertl et al., 1994) a 1 hm. % uvádza aj Cook (1998). Kovalenker et al. (1993) uvádzajú 1,3 hm. % Cu vo vikingite a Ragan (1989) gustavit bez Cu, ale s 1,7 % Sb. Cook (1997) identifikoval dve variety lillianitových homológov s nerovnakým obsahom Cu a Sb. Jedna skupina neobsahuje Cu a obsah Sb je do 5 hm. %, druhá do 1,5 hm. % Cu a do 9 hm. % Sb. Analýzy lillianitových homológov lokalít, ktoré sme skúmali, majú stabilný obsah Cu do 1,8 hm. % a obsah Sb závisí od lokality a minerálu, pričom až 7,1 hm. % je v gustavite z Veľkej Trojice. Obsah Sb v lillianitových homológoch rastie pri vysokej teplote ~ 500 °C (Chang et al., 1988) a rozsah tuhého roztoku Sb a Bi analógov prudko klesá na teplotu 400 °C. Takmer celá séria medzi gustavitom a lillianitom je aj pri teplote nad 400 °C (Hoda a Chang, 1975). Tieto experimentálne práce a vyšší obsah Sb (> ~ 4–5 at. %) iba potvrdzujú predpoklad o vysokej teplote vzniku asociácie heyrovskýit – nuffieldit – galenit na Bruchatom grúniku a lillianit – gustavit – matildit – N5 lillianitový homológ – galenit – izokrakeit – giessenit na lokalite Veľká Trojica.

Poďakovanie. Práca bola financovaná z grantového projektu VEGA 1/8318/01 a z projektu *Crystal chemistry of complex sulphides*, State Research Council (Natural Sciences), grantu 9901772.

Literatúra

Bernard, J. H. & Rost, R. et al., 1992: Encyklopedický přehled minerálů. *Praha, Academia, 704.*

Biely, A., ed., 1992: Geologická mapa Nízkych Tatier 1 : 50 000. *Bratislava, SGÚ – GÚDŠ.*

Cambel, B., Kráľ, J. & Burchart, J., 1990: Isotopy geochronology of crystalline complexes in the Western Carpathians. *Bratislava, Veda, 183.*

Ciobanu, C. L. & Cook, N. J., 2000: Intergrowths of bismuth sulphosalts from the Ocna de Fier Fe-skarn deposit, Banat, Southwest Romania. *Eur. J. Miner., 12, 899–917*

Cook, N. J., 1997: Bismuth and bismuth-antimony sulphosalts from Neogene vein mineralization, Baia Borsa area, Maramures, Romania. *Miner. Mag., 61, 387–409.*

Cook, N. J., 1998: Bismuth sulphosalts from hydrothermal vein deposits of Neogene age, N W Romania. *Mitt. Österr. Miner. Gesell., 143, 19–39.*

Czamanske, G. K. & Hall, W. E., 1975: The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of the Darwin lead-silver-zinc deposit, Southern California. *Econ. Geol., 70, 1092–1110.*

Čillík, I., 1955: Záverečná správa a výpočet zásob Vyšná Boca, siderit. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 56.*

Dana, J. D., 1915: A system of mineralogy (6th edition). *New York, Wiley, Rewritten by E. S. Dana, 1090.*

Gaines, R. V., Skinner, H. C. W., Foord, E. E. & Rosenzweig, A., 1997: Dana's new mineralogy 8th ed. *New York, John Wiley & Sons, 819.*

D'Achiardi, A., 1883: I metalli loro minerali e miniere. *U. Hoepli Ed. Milano, Italia.*

Dupej, J. & Siegl, K., 1984: Geology of the Králička granite and its environment (Nízke Tatry Mts., Western Carpathians). *Geol. Carpath., 35, 3, 395–411.*

Ertl, A., Libowitzky, E. & Pertlik, F., 1994: Chemische und röntgenkristallographische Untersuchungen an Eskimoit (~ $Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}$) und heyrovskýit (~$AgPb_{10}Bi_5S_{18}$) von "Rauriser Goldberg", Hüttwinkeltal, Land Salzburg. *Mitt. Österr. Miner. Gesell., 139, 135–142.*

Hoda, S. N. & Chang, L. L. Y., 1975: Phase relations in the systems PbS – Ag_2S – Sb_2S_3 and PbS – Ag_2S – Bi_2S_3. *Amer. Mineralogist, 60, 621–633.*

Chang, L. L. Y., Wu, D. & Knowles, C. R., 1988: Phase relations in the system Ag_2S – Cu_2S – PbS – Bi_2S_3. *Econ. Geol., 83, 405–418.*

Jeleň, S. & Kalinaj, M., 1992: Strieborné minerálne asociácie na ložiskách Banská Štiavnica a Banská Hodruša. *In. Stříbrné minerální asociace v Československu, Donovaly, 51–59.*

Juriga, F., 1958: Geologické a metalogenetické pomery sideritových ložísk okolia Vyšnej Boce. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 58.*

Karup-Møller, S., 1970: Gustavite, a new sulfosalt from Greenland. *Canad. Mineralogist, 10, 173–190.*

Karup-Møller, S., 1977: Mineralogy of some Ag-(Cu)-Pb-Bi sulphide associations. *Bull. Geol. Soc. Denmark, 26, 41–68.*

Karup-Møller, S. & Makovicky, E., 1981: Ag and Bi rich heyrovskýite from the Bi-W-Mo mineralization at Castlegar, British Columbia. *Canad. Mineralogist, 19, 349–353.*

Klomínsky, J., Rieder, M., Kieft, C. & Mráz, L., 1971: Heyrovskýite $6(Pb_{0.86}Bi_{0.08}$-$(Ag,Cu)_{0.04}S.Bi_2S_3)$ from Hůrky, Czechoslovakia, a new mineral of genetic interest. *Mineral. Deposita, 6, 133–147*

Koděra, P., Rojkovičová, Ľ. & Košárková, M., 1998: Mineralogická správa Byšta. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 68.*

Kovalenker, V., Jeleň, S. & Sandomirskaja, S., 1993: Minerals of the system Ag–Cu–Pb–Bi–S from the polymetallic veins of the Štiavnica-Hodruša ore field (Slovakia). *Geol. Carpath., 44, 6, 409–419.*

Kovalenker, V. A., Rusinov, V. L. & Levin, K. A., 1992: Mineralogy and geochemistry of ores and wall-rock metasomatites of the gold-silver base metal and tungsten-bearing deposits of Slovakia. *Moskva, Final report IGEM RAN, 435.*

Maheľ, M., 1986: Geologická stavba československých Karpát. *Bratislava, Veda, 503.*

Makovicky, E., 1977: Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part III. Crystal chemistry of lillianite homologues. Related phases. *Neu. Jb. Miner. Abh., 131, 2, 187–207.*

Makovicky, E. & Karup-Møller, S., 1977a: Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part I. General properties and definitions. *Neu. Jb. Miner. Abh., 130, 3, 264–287*

Makovicky, E. & Karup-Møller, S., 1977b: Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part II. Definition of new minerals: Eskimoite, vikingite, ourayite, and treasurite. Re definition of schirmerite and new data on the lillianite-gustavite solid. solution series. *Neu. Jb. Miner. Abh., 131, 1, 56–82*

Makovicky, E. & Karup-Møller, S., 1984: Oyrayite from Ivigtut, Greenland. *Canad. Mineralogist, 22, 565–575.*

Marcoux, E., Moëlo, Y. & Leistel, J. M., 1996: Bismuth and cobalt minerals as indicators of stringer zones to massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Depos. (Berlin), 31, 1–26.*

Moëlo, Y., Marcoux, E., Makovicky, E., Karup-Møller, S. & Legendre, O., 1987: Homologues de la lillianite (gustavite, vikingite, heyrovskyite riche en Ag et Bi.) de l'indice a W-As-(Pb, Bi, Ag) de La Roche-Balue (Loire Atlantique, France). *Bull. Mineral., 110, 43–64.*

Ozdín, D. & Chovan, M., 1999: New mineralogical and paragenetic knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. *Slov. geol. mag., 5, 4, 255–271.*

Paar, W. H., Chen, T. T. & Meixner, H., 1980: Pb-Bi-(Cu)-sulfosalts in Paleozoic gneisses and schists from Oberpinzgau, Salzburg Province, Austria. *Tschermaks mineral. petrogr. Mitt. TMPM, 27, 1–16.*

Petrík, I., Broska, I., Uher, P. & Kráľ, J., 1993: Evolution of the Variscan granitoid magmatism in the Western Carpathian realm. *Geol. Carpath., 44, 4, 265–266.*

Pršek, J., 2004: Chemické zloženie a kryštalochémia sulfosolí zo sulfidických mineralizácií Západných Karpát. *Manuskript – archív Kat. miner. a petr. Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, 176.*

Pršek, J. & Chovan, M., 2001: Hydrothermal carbonate and sulphide mineralization in the Late Paleozoic phyllites (Bacúch, Nízke Tatry Mts.). *Geolines, 13, 27–34.*

Ragan, M., 1989: Mineralogická, geochemická a paragenetická charakteristika sulfidickej mineralizácie v oblasti Hnúšte (veporikum). [Kandidátska dizertačná práca.] *Manuskript – archív SAV Bratislava, 199.*

Ragan, M. & Caňo, F., 1991: Prvé údaje o dvoch nových sulfosoliach (CuPbSbBi a AgPbBiSb) so selénom z mastencového ložiska Hnúšťa. *Mineralia Slov., 23, 4, (Geovestník) 368.*

Szakáll, S., ed., 2002. Minerals of the Carpathians. *Praha, Granit, 480.*

Zoubek, V. & Rus, V., 1951: Zpráva o zpracování výzkumného problému Železné rudy v okolí Vyšné Boce. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 56.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 286–290

Sulfosoli z Pb-Zn mineralizácie na ložisku Jasenie-Soviansko (Nízke Tatry)

JARMILA LUPTÁKOVÁ[1] a JAROSLAV PRŠEK[2]

[1]Geologický ústav SAV, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica
[2]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

(Doručené 1. 10. 2004)

Sulphosalts from Pb-Zn mineralization at Jasenie-Soviansko deposit (Nízke Tatry Mts.)

Meneghinite, boulangerite, freibergite, bournonite and tetrahedrite were identified on the hydrothermal veins of the quartz-sulphide (Pb-Zn) mineralization at the Jasenie-Soviansko deposit (Nízke Tatry Mts., Western Carpathians). They occur in small amount in the association with galena, quartz, sphalerite, pyrite, chalcopyrite and marcasite. Boulangerite and meneghinite are close to theoretical compositions and show only negligible contents of impurities. Homologue number N of meneghinite, counted from chemical composition, varies between 4.94 and 5.13. Freibergite contains up to 29.5 wt. % Ag and shows increased content of Fe (3–4 wt. %). Content of Ag and Zn in tetrahedrite varies from 1.57 to 5.65 wt. % and 4.87 to 7.02 wt. %, respectively. While boulangerite (bournonite, tetrahedrite) are rather common in different types of hydrothermal mineralizations of Western Carpathians, freibergite and especially meneghinite are quite scarce.

Key words: meneghinite, freibergite, boulangerite, bournonite, tetrahedrite, Nízke Tatry Mts., Jasenie-Soviansko

Úvod

Ložisko Jasenie-Soviansko sa nachádza v Ďumbierskych Tatrách 7 km na S od obce Jasenie. Jeho hydrotermálne žily sú uložené v biotitovej a dvojsľudnej rule s páskovanou textúrou, ktorá je v okolí rudných žíl hydrotermálne premenená. Geologická pozícia ložiska je na obr. 1. Vo výplni hydrotermálnych žíl (v haldovom materiáli) sa vyskytujú tieto charakteristické minerálne asociácie: 1. kremeň + chlorit ± epidot, 2. kremeň + pyrit ± arzenopyrit, 3. ankerit – dolomit, pyrit ± siderit, kalcit, hematit, magnetit, chlorit, 4. galenit, kremeň, sfalerit, pyrit ± tetraedrit, bournonit, chalkopyrit, markazit, Pb-Sb sulfosoli, freibergit, zlato, 5. barit ± kalcit, 6. hematit ± kremeň (Pouba a Vejnar, 1955; Lisý a Sobolič, 1959; Luptáková, 1999).

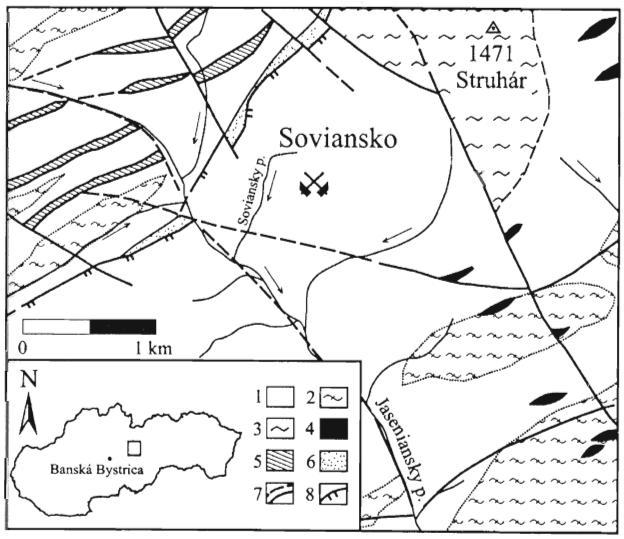
Mineralizácia sa skúmala pre zvýšený obsah Ag. V polovici 20. stor. prebiehal rozsiahly ťažobný prieskum ložiska. V prácach z tohto a neskoršieho obdobia sa uvádza, že galenit je striebronosný (Andrusov et al., 1951; Lisý a Sobolič, 1959; Slavkay et al., 1988). Výskyt sulfosolí na lokalite prvýkrát uviedol Pouba a Vejnar (1955) a boli identifikované ako semseyit a jamesonit. Kedže Pb-Sb sulfosoli, a najmä zriedkavý semseyit neboli dobre preskúmané, venujeme sa im v tomto príspevku.

Metodika

Rudné minerály sa skúmali v odrazenom svetle mikroskopom Zeiss Jena Jenapol a ich optické vlastnosti sa porovnávali s údajmi z literatúry (Uytenbogaardt a Burke, 1971; Čvileva et al., 1988). Na štúdium vzájomných vzťahov minerálov pomocou spätne odrazených elektrónov (BSE) a na zistenie ich chemického zloženia sa použil elektrónový mikroanalyzátor JEOL Superprobe 733 (Geological Institute University of Copenhagen, Dánsko), JEOL Superprobe 733, CAMECA SX100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava) a JEOL JSM 840 (CLEOM, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského) pri týchto podmienkach merania a štandardoch: 20 kV, 15 a 20 nA, priemer lúča 5–10 μm, Pb (PbS), Cu (Cu, Cu_3AsS_4, $CuFeS_2$), Ag (Ag), Sb (Sb, Cu_3SbS_4, Sb_2S_3), Fe (FeS_2, $CuFeS_2$), As (FeAsS, Cu_3AsS_4), Bi (Bi_2S_3, Bi_2Se_3), Cd (CdS), Zn (ZnS), Hg (HgS), S (FeS_2, Cu_3AsS_4, $CuFeS_2$), Cl (NaCl).

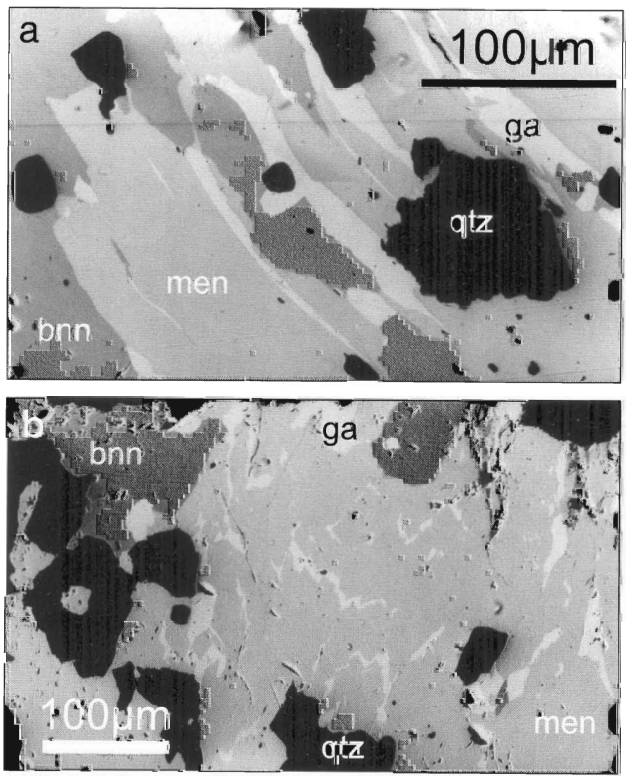
Výsledky

Meneghinit sa vyskytuje v asociácii s galenitom, bournonitom, boulangeritom, pyritom, kremeňom, tetraedritom a sfaleritom. Prítomnosť meneghinitu makroskopicky indikujú sivobiele kovovoleskłé šmuhy, ktoré sa dajú pomerne ľahko odlíšiť od modrosivého kovovolesklého galenitu, ale ťažko od bournonitu, ktorý je tiež sivobiely, s kovovým leskom a navyše sa s galenitom vždy prerastá. V odrazenom svetle je meneghinit biely a v porovnaní s galenitom má modrastý a s bournonitom žltkastý odtieň. Má vysokú odraznosť, blízku galenitu, silný dvojodraz a pri čiastočne skrížených nikoloch silnú anizotropiu (béžovej, hnedej až modrosivej farby). Jeho zrná sú hypidiomorfne ohraničené, ihličkovitého a tabuľkovitého tvaru, niekedy oválne, alotriomorfne ohraničené. Zrasty me-



Obr. 1. Geologická mapa okolia ložiska Jasenie-Soviansko (podľa Bieleho, ed., 1992). 1 – biotitická až dvojsľudná rula s páskovanou textúrou, 2 – biotitická až dvojsľudná rula s okatou textúrou, 3 – ortorula struhárskeho typu, 4 – amfibolity, 5 – metasedimenty a metavulkanoklastiká, 6 – kremenec, kremenný, arkózový a drobový pieskovec lúžňanského súvrstvia, 7 – zlomy a tektonické hranice, 8 – prešmyky.

Fig. 1. Geological map of the Jasenie-Soviansko deposit area (after Biely, ed., 1992). 1 – biotite and two-mica gneiss with banded structure, 2 – biotite and two-mica gneiss with eyed structure, 3 – "Struhár" type ortogneiss, 4 – amphibolites, 5 – metasediments and metavolcanoclastics, 6 – quartzities, quartzy, arcosic and graywacke sandstones of Lúžna Formation, 7 – faults and tectonic boundaries, 8 – upthrusts.



Obr. 2. Lištovité (a) a sutúrovité (b) prerastanie meneghinitu (men), galenitu (ga) a bournonitu (bnn). qtz – kremeň. (SEM).

Fig. 2. Intergrowths of meneghinite (men), galena (ga) and bournonite (bnn), forming lath (a) and suture (b) textures; qtz – quartz. (SEM).

Tab. 1
Elektrónové mikroanalýzy meneghinitu z ložiska Jasenie-Soviansko (hm. %)
Electron microprobe analyses of meneghinite from Jasenie-Soviansko deposit (wt. %)

n	1	2	3	4	5	6	7
Pb	61,51	62,01	60,90	61,30	61,44	61,65	61,33(0,88)
Sb	19,27	18,90	19,43	18,98	19,66	18,92	19,44(0,32)
Cu	1,35	1,37	1,51	1,33	1,.31	1,35	1,39(0,06)
Fe	0,03	0,03	0,03	0,05	0,.03	0,03	0,03(0,02)
Ag	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03(0,03)
Bi	0,01	0,22	0,08	0,09	0,26	0,01	0,10(0,19)
S	17,66	17,56	18,02	17,58	17,54	17,25	17,76(0,26)
Spolu	99,83	100,09	99,99	99,33	100,24	99,22	100,08(0,99)
N	5,07	5,13	4,95	5,11	5,01	5,13	5,02(0,07)

1–7 – meneghinit, 7 – priemer z 24 analýz, číslo v zátvorke reprezentuje štandardnú odchýlku, N – číslo homológu

1–7 – meneghinite, 7 – mean from 24 analyses, numbers in parenthesis represent standard deviations, N – number of homologue

Kryštalochemické vzorce meneghinitu (prepočet na 21 katiónov)
Crystallochemical formula of meneghinite (calculation to 21 cations)

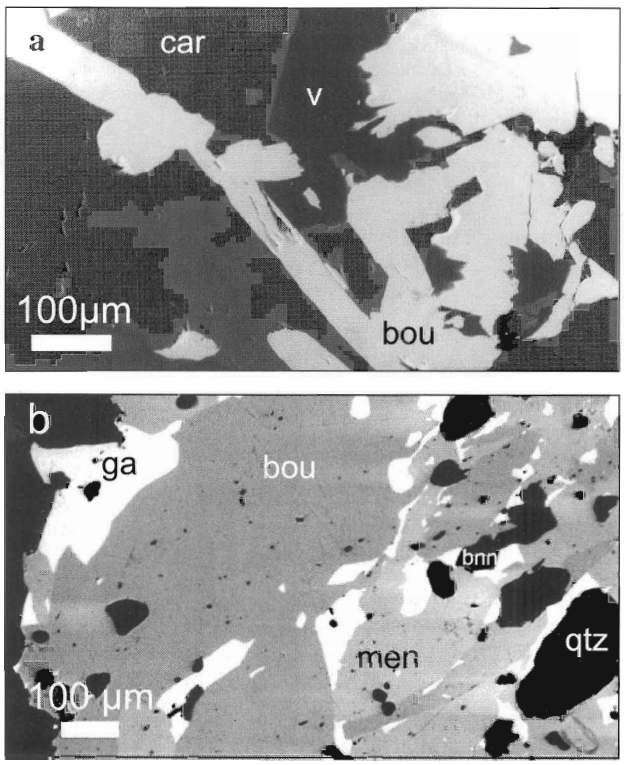
1. $(Pb_{13,00}Fe_{0,02})_{13,02}Cu_{0,93}Sb_{6,93}S_{24,12}$
2. $(Pb_{13,14}Fe_{0,02})_{13,16}Cu_{0,95}(Sb_{6,81}Bi_{0,05})_{6,86}S_{24,04}$
3. $(Pb_{12,94}Fe_{0,02})_{12,96}(Cu_{1,05}Ag_{0,01})_{1,06}(Sb_{7,03}Bi_{0,02})_{7,05}S_{24,75}$
4. $(Pb_{13,08}Fe_{0,04})_{13,12}Cu_{0,93}(Sb_{6,89}Bi_{0,02})_{6,91}S_{24,25}$
5. $(Pb_{12,91}Fe_{0,02})_{12,93}Cu_{0,90}(Sb_{7,03}Bi_{0,05})_{7,08}S_{23,82}$
6. $(Pb_{13,13}Fe_{0,02})_{13,15}Cu_{0,94}Sb_{6,86}S_{23,75}$
7. $(Pb_{12,97}Fe_{0,03})_{13,00}(Cu_{0,96}Ag_{0,01})_{0,97}(Sb_{7,00}Bi_{0,02})_{7,02}S_{24,27}$

neghinitu, bournonitu, galenitu a boulangeritu vytvárajú lištovité štruktúry (obr. 2a). Meneghinit sa miestami sutúrovite prerastá s galenitom (obr. 2b). Chemické zloženie je blízke teoretickému meneghinitu (obr. 4) a obsah mikroprvkov zväčša nízky (tab. 1). Číslo homológu N sa počítalo z chemického zloženia a pohybuje sa od 4,94 do 5,13.

Boulangerit sa vyskytuje v podobe ihličkovitých kryštálov oceľovosivej farby spolu so sfaleritom, galenitom, chalkopyritom, karbonátmi, zlatom, kremeňom, chloritom a markazitom (obr. 3a). Ihličky sú všesmerne usporiadané a zriedka tvoria koncentrické agregáty. V odrazenom svetle je biely so sivastým odtieňom, má vysokú odraznosť a výraznú anizotropiu. Ihličky sú hypidiomorfne ohraničené. Pomocou BSE sa pozoroval aj v podobe alotriomorfne ohraničených (obr. 3b) zŕn v agregáte meneghinitu, bournonitu a galenitu. Obsahuje malé množstvo prímesí (tab. 2, obr. 4).

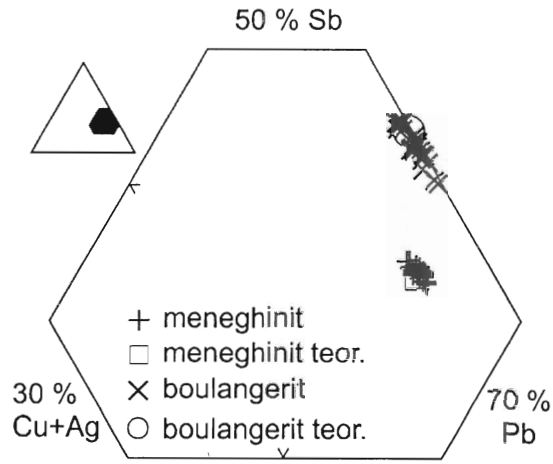
Freibergit sa nachádzal iba v spätne odrazených elektrónoch v podobe submikroskopických uzavrenín (veľkých do 10 µm) v kremeni vo vzorke s meneghinitom. Obsah Ag je od 22,81 do 29,47 hm. % (tab. 3). Má mierne vyšší obsah Cd (do 0,5 hm. %). Závislosť medzi obsahom Ag a Cu znázorňuje obr. 5.

Tetraedrit sa vyskytuje hlavne spolu s bournonitom a galenitom. Makroskopicky je sivočierny a má kovový lesk. Na povrchu sa často vyskytujú zelené sekundárne Cu minerály. V odrazenom svetle má sivú farbu, na rozdiel od galenitu a bournonitu hnedozelenkastý odtieň a nižšiu odraznosť ako galenit. Jeho alotriomorfne ohra-



Obr. 3. a – Ihličkovité kryštály boulangeritu (bou) prenikajúce do starších karbonátov (car), v – dutina, b – agregát meneghinitu (men), galenitu (ga), bournonitu (bnn) a boulangeritu (bou), qtz – kremeň (SEM).

Fig. 3. a – Boulangerite (bou) needle-like crystals growing through older carbonates (car), v – void, b – intergrowth of meneghinite (men), galena (ga), bournonite (bnn) and boulangerite (bou), qtz – quartz (SEM).



Obr. 4. Chemické zloženie sulfosolí z ložiska Jasenie-Soviansko.

Fig. 4. Chemical composition of sulphosalts from the Jasenie-Soviansko deposit.

ničené zrná sa prerastajú s bournonitom a galenitom, inokedy s chalkopyritom alebo so sfaleritom. S týmito minerálmi tvorí emulziovité štruktúry. Má vysoký obsah Zn (do 7 hm. %) a Ag (do 5,65 hm. %; tab. 3). Závislosť Cu a Ag znázorňuje obr. 5.

Bournonit sa okrem asociácií opísaných pri iných mineráloch vyskytuje spolu s galenitom, v ktorom tvorí inklúzie okrúhleho až nepravidelného tvaru samostatne alebo s tetraedritom, sfaleritom a pyritom. V odrazenom svetle je biely, na rozdiel od galenitu má modrozelenkastý a od meneghinitu alebo tetraedritu modrastý odtieň. Jeho odraznosť je nižšia ako pri galenite. Slabý dvojodraz je pozorovateľný hlavne na hraniciach zŕn. Anizotropia

Tab. 2
Elektrónové mikroanalýzy boulangeritu a bournonitu z ložiska Jasenie-Soviansko (hm. %)
Electron microprobe analyses of boulangerite a bournonite from Jasenie-Soviansko deposit (wt. %)

n	1	2	3	4	5	6	7	8
Pb	56,10	55,56	55,09	55,77	54,93	42,49	41,82	41,65
Sb	24,89	25,14	25,61	24,61	25,21	24,74	24,50	24,46
Cu	0,01	0,08	0,10	0,03	0,00	13,65	13,47	13,65
Fe	0,01	0,03	0,19	0,04	0,36	0,01	0,01	0,02
Ag	0,01	0,01	0,05	0,00	0,00	0,03	0,01	0,04
Bi	0,01	0,31	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Cd	n.a.	n.a.	n.a.	0,01	0,02	n.a.	n.a.	n.a.
Cl	n.a.	n.a.	n.a.	0,32	0,27	n.a.	n.a.	n.a.
S	18,69	19,00	18,42	18,42	18,34	19,88	19,84	19,69
Spolu	99,72	100,12	99,47	99,19	99,15	100,82	99,66	99,31

1–5 – boulangerit, 6–8 – bournonit, n. a. – neanalyzované
1–5 – boulangerite, 6–8 – bournonite, n. a. – not analysed

Kryštalochemické vzorce boulangeritu a bournonitu (prepočet na 9 resp. na 3 katióny)
Crystallochemical formula of boulangerite and bournonite (calculation for 9 resp. 3 cations)

1. $Pb_{5,12}Sb_{3,87}S_{11,03}$
2. $(Pb_{5,05}Fe_{0,01}Cu_{0,02})_{5,08}(Sb_{3,89}Bi_{0,03})_{3,92}S_{11,16}$
3. $(Pb_{4,97}Fe_{0,06}Cu_{0,03})_{5,06}Sb_{3,93}S_{10,74}$
4. $(Pb_{5,13}Fe_{0,01}Cu_{0,01})_{5,15}Sb_{3,85}S_{10,95}$
5. $(Pb_{4,98}Fe_{0,12})_{5,10}Sb_{3,89}S_{10,76}$
6. $Pb_{0,99}Cu_{1,01}Sb_{0,98}S_{2,98}$
7. $Pb_{0,47}Cu_{1,05}Sb_{0,98}S_{2,99}$
8. $Pb_{0,98}Cu_{1,03}Sb_{0,98}S_{3,02}$

Tab. 3
Elektrónové mikroanalýzy minerálov skupiny tetraedritu z ložiska Jasenie-Soviansko (hm. %)
Electron microprobe analyses of minerals of tetrahedrite group from Jasenie-Soviansko deposit (wt. %)

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	27,36	26,47	24,72	22,81	2,76	3,93	4,02	1,57	3,21(1,2)	29,47
Cu	18,18	18,87	19,66	21,13	36,28	35,19	36,16	37,77	36,19(1,11)	16,39
Sb	26,64	26,55	26,13	26,85	25,88	25,83	27,36	24,92	26,53(1,25)	25,65
Bi	0,43	0,43	0,54	0,69	0,00	0,00	0,06	0,08	0,03(0,04)	0,67
Hg	0,07	0,01	0,01	0,03	0,00	0,05	0,00	0,06	0,03(0,04)	0,16
As	0,10	0,01	0,05	0,07	1,19	1,68	1,63	2,02	1,47(0,36)	0,05
Zn	3,00	2,26	3,18	3,53	6,98	6,72	6,17	6,39	6,38(0,73)	2,82
Fe	3,41	4,05	3,28	3,03	0,51	0,64	0,66	0,46	0,81(0,66)	3,64
Cd	0,32	0,49	0,43	0,43	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,34
S	21,06	21,58	21,71	22,17	24,43	24,68	24,44	25,53	24,78(0,65)	20,49
Spolu	100,56	100,72	99,72	100,73	98,01	98,73	100,50	98,81	99,42(1,59)	99,68

1–8 – tetraedrit, 9 – priemer z 9 analýz, 10 – freibergit, n. a.– neanalyzované

1–8 – tetrahedrite, 9 – mean from 9 analyses, 10 – freibergite, n. a.– not analysed

Kryštalochemické vzorce freibergitu a tetraedritu (prepočet na 16 katiónov)

Crystallochemical formula of freibergite and tetrahedrite (calculation to 16 cations)

1 $(Cu_{5,25}Ag_{4,65})_{9,90}(Fe_{1,12}Zn_{0,84}Cd_{0,05}Hg_{0,01})_{2,02}(Sb_{4,01}As_{0,02}Bi_{0,04})_{4,07}S_{12,05}$

2. $(Cu_{5,44}Ag_{4,49})_{9,93}(Fe_{1,33}Zn_{0,63}Cd_{0,08})_{2,04}(Sb_{3,99}Bi_{0,04})_{4,03}S_{12,32}$

3. $(Cu_{5,71}Ag_{4,23})_{9,94}(Fe_{1,08}Zn_{0,90}Cd_{0,07})_{2,05}(Sb_{3,96}As_{0,01}Bi_{0,05})_{4,02}S_{12,49}$

4. $(Cu_{6,04}Ag_{3,84})_{9,88}(Fe_{0,99}Zn_{0,98}Cd_{0,07})_{2,04}(Sb_{4,01}As_{0,02}Bi_{0,06})_{4,09}S_{12,56}$

5. $(Cu_{9,57}Ag_{0,43})_{10,00}(Cu_{0,14}Fe_{0,16}Zn_{1,82})_{2,12}(Sb_{3,61}As_{0,27})_{3,88}S_{12,96}$

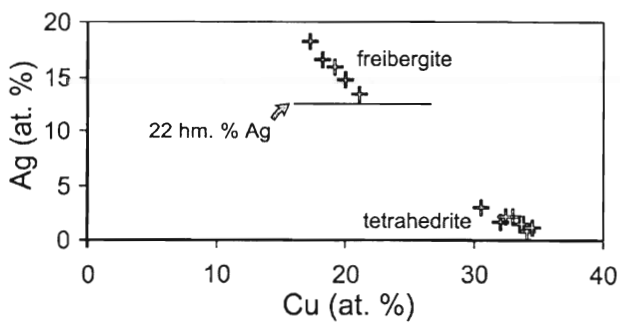
6. $(Cu_{9,38}Ag_{0,62})_{10,00}(Cu_{0,05}Fe_{0,20}Zn_{1,75})_{2,00}(Sb_{3,61}As_{0,38})_{3,99}S_{13,11}$

7. $(Cu_{9,38}Ag_{0,62})_{10,00}(Cu_{0,11}Fe_{0,20}Zn_{1,57})_{1,88}(Sb_{3,75}As_{0,36})_{4,11}S_{12,71}$

8. $(Cu_{9,75}Ag_{0,25})_{10,00}(Cu_{0,29}Fe_{0,14}Zn_{1,65})_{2,08}(Sb_{3,46}As_{0,46})_{3,92}S_{13,45}$

9. $(Cu_{9,50}Ag_{0,50})_{10,00}(Cu_{0,10}Fe_{0,25}Zn_{1,64})_{1,99}(Sb_{3,67}As_{0,33})_{4,00}S_{13,03}$

10. $(Cu_{4,81}Ag_{5,10})_{9,91}(Fe_{1,22}Zn_{0,80}Cd_{0,06}Hg_{0,01})_{2,09}(Sb_{3,93}As_{0,01}Bi_{0,06})_{4,00}S_{11,92}$



Obr. 5. Závislosť obsahu Cu a Ag v tetraedrite a freibergite ložiska Jasenie-Soviansko.

Fig. 5. Relationship between Cu and Ag contents in tetrahedrite and freibergite of Jasenie-Soviansko deposit.

je slabá. Pri čiastočne skrížených nikoloch získava od béžovej cez oranžovohnedú až modrozelenú farbu. Pomerne časté je typické dvojčatné lamelovanie. Chemickým zložením je blízky teoretickému členu (tab. 2).

Diskusia

V kremenno-sulfidickej (Pb-Zn) mineralizácii sa na skúmanej lokalite zistili doteraz neopísané sulfosoli – meneghinit, boulangerit a freibergit.

Meneghinit sa v Západných Karpatoch okrem Sovianska doteraz našiel iba na dvoch lokalitách. V asociácii s galenitom ho z lokality opisuje Ozdín, Maťo a Maťová (1994) a v asociácii s Bi boulangeritom z mastencového ložiska Samo pri Hnúšti Ragan a Caňo (1991). Meneghinit vzniká pri teplote nad 300 °C (Pruseth et al., 1995), čiže poskytuje cenný údaj o teplotnom režime pri vzniku mineralizácie. Pri nižšej teplote je nestabilný a rozpadá sa na galenit a bournonit. Pouba a Vejnar (1955) uvádzajú, že semseyit je zatláčaný galenitovo-bournonitovým myrmekitickým agregátom, čo by mohlo znamenať, že v skutočnosti pozorovali meneghinit. Títo autori (l. c.) ho identifikovali diagnostickým leptaním a pomocou práškovej rtg., čo vzhľadom na pozorované štruktúry nestačí.

Sulfosoli s vysokým pomerom Pb/Sb, ako je boulangerit, sa okrem Jasenia-Sovianska vyskytujú v žilách s kremenno-sulfidickou (Pb-Zn) mineralizáciou napr. na Dvoch Vodách (Majzlan et al., 2002), kým v antimonitových ložiskách sú zriedkavé. V nich prevládajú sulfosoli s nízkym pomerom Pb/Sb, napr. zinkenit (Chovan et al., 1995). Chemickým zložením sa boulangerit z Jasenia-Sovianska od boulangeritu lokalít antimonitovej mineralizácie výrazne neodlišuje (Chovan et al., 1998; Pršek, 2004; Bakos et al., 2000). Obsah Cl je variabilný a jeho presnejšiu pozíciu v štruktúre ani možnú substitúciu nevieme detailne vysvetliť. Môže to súvisieť s kvalitou nábrusu alebo s tým, že do štruktúry boulangeritu môže vstupovať podobným spôsobom ako do štruktúry dawsonitu. Pouba a Vejnar (1955) opísali steblovité kryštály jamesonitu(?) vyskytujúce sa pri báze semseyitovo-bournonitových tabuliek. Jamesonit(?) sa určil iba opticky a diagnostickým leptaním, ale optické vlastnosti boulangeritu a jamesonitu sú dosť podobné. Sami autori (l. c.) pripúšťajú možnosť zámeny s inou opticky blízkou „plstnatou rudou".

Tetraedrit sa bežne vyskytuje v rôznych typoch mineralizácie, čo sa prejavuje rozdielmi v jeho chemickom zložení. V ložisku Jasenie-Soviansko má zvýšený obsah Ag a Zn (tab. 3). V Sb-Au mineralizácii lokality Magurka obsahuje do 2,4 hm. % (Chovan et al., 1995; Bakos et al., 2000) a v Sb ložisku Dúbrava do 3,8 hm. % Ag (Chovan et al., 1992). Vyšší obsah Ag (v priemere 6,5 hm. %) má z výskytu kremenno-zlatej mineralizácie Pezinok-Staré Mesto (Bakos et al., 2002). András et al. (1990) uvádzajú do 17 hm. % Ag, čo Bakos et al. (l. c.) vysvetľujú prerastaním s polybazitom. Okrem toho má zvýšený obsah Zn (4–8 hm. %). Vo výskytoch sideritovej mineralizácie (s nízkym zastúpením Pb-Zn sulfidov) v okolí Vyšnej Boce obsah Ag v tetraedrite kolíše od 0,05 do 1,6 hm. %, vo výskytoch s vyšším podielom Pb-Zn sulfidov (Bruchatý grúnik, Pod Štefanom) od 0,8 do 7,8 hm. %. (Ozdín a Chovan, 1999).

Hranica medzi tetraedritom a freibergitom sa definuje rozlične. Mozgova a Cepin (1983) konštatujú, že freibergit má ≥ 3,7 a. p. f. u. Ag, čo je 22 hm. %. Podľa Bernarda et al. (1992) je freibergit so stechiometrickou prevahou Ag > Cu od 32 do 42 % a iba 13–15 % Cu. Oficiálna hranica podľa IMA (Nickel, 1992) je 50 %. V tatriku je zriedkavý a okrem Sovianska sa vyskytuje v polymetalických (Pb-Zn) žilách v Čavoji, Chvojnici (Mikoláš et al., 1995; Mikuš, 2001) a v Perneku-Pod Babou (Luptáková, nepubl.). Na ložisku Jasenie-Soviansko je hlavným nositeľom Ag tetraedrit spolu s freibergitom. Okrem nich sa nijaký Ag minerál nezistil. Naproti tomu sa na lokalite Čavoj a Pernek-Pod Babou vyskytujú aj ďalšie Ag minerály, a to stephanit alebo pyrargyrit a polybazit (Luptáková, nepubl.; Mikuš, 2001). V galenite je obsah Ag veľmi nízky až nijaký. V Sovianskom je to od 0,00 do 0,21 (Luptáková, 1999), v Čavoji 0,01 (Mikuš, 2001) a v Perneku-Pod Babou 0,01 hm. % (Luptáková, nepubl.).

Záver

Pri štúdiu Pb-Zn hydrotermálnej mineralizácie v Jasení-Soviansku v Nízkych Tatrách sa v asociácii s galenitom, sfaleritom, pyritom a s ďalšími minerálmi zistili doteraz neopísané sulfosoli, a to meneghinit, boulangerit a freibergit, kým v starších prácach opísaný výskyt semseyitu a jamesonitu sa nepotvrdil. Je možné, že autori použitím menej spoľahlivých identifikačných metód dospeli k chybným záverom. Prítomnosť iných sulfosolí sa vzhľadom na malé množstvo, v akom sa vyskytujú, nedá vylúčiť.

Poďakovanie. Práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/1027/04, grantu Research Council of Denmark (Natural Sciences) 9901772 a úlohy MŽP SR 0503 Zdroje rudonosných fluíd v metalogenéze ZK.

Literatúra

András, P., Jeleň, S. & Caňo, F., 1990: Paragenetické vzťahy zlato-kremenného zrudnenia s antimónovými rudami ložiska Pezinok. *Mineralia Slov., 5, 429–435.*

Andrusov, D., Koutek, J. & Zoubek V., 1951: Výsledky základního a montanisticko-geologického výskumu jižní a severozápadní části nízkotatranského krystalinického jádra v roce 1950. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 251*

Bakos, F., Chovan, M. & Michálek, J., 2000: Minerálne zloženie hydrotermálnej Sb, Cu, Pb, Zn, As mineralizácie na SV od Magurky v Nízkych Tatrách. *Mineralia Slov., 5, 497–506.*

Bakos, F., Pršek, J. & Tuček, P., 2002. Variscan granitoid hosted hydrothermal gold deposit Pezinok-Staré Mesto (Malé Karpaty Mts., Western Carpathians): Mineralogy, paragenesis, fluid inclusion study. *Slov. geol. mag., 8, 37–47*

Bernard, J. H. & Rost, R. (eds.), 1992: Encyklopedický přehled minerálů, *Praha, 701*

Biely, A., ed., 1992. Geologická mapa Nízkych Tatier 1 : 50 000. *Bratislava, SGÚ – GÚDŠ.*

Čvileva, T. N., Bezsmertnaja, M. S. & Spiridonov, E. M. et al., 1988: Spravočnik – opredelitel' rudnych mineralov v otraženom svete. *Moskva, Nedra, 504.*

Chovan, M., Arvensis, M. & Ragan, M., 1992: Strieborná mineralizácia na ložisku Dúbrava Sb. Stříbrné minerální asociace v Československu. *ČSVTS, Ústí nad Labem, 43–50.*

Chovan, M., Póč, I., Jancsy, P., Majzlan, J. & Krištín, J., 1995: Sb-Au(As, Pb) mineralizácia ložiska Magurka, Nízke Tatry. *Mineralia Slov., 6, 397–406.*

Chovan, M., Majzlan, J., Ragan, M., Siman, P. & Krištín, J., 1998: Pb-Sb and Pb-Sb-Bi sulfosalts and associated sulphides from Dúbrava antimony deposit, Nízke Tatry Mts. *Acta geol. Univ. Comen., 53, 37–49.*

Lisý, E. & Sobolič, P., 1959: Záverečná správa s výpočtom zásob Jasenie – Pb so stavom k 1. 1. 1959. *Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 261*

Luptáková, J., 1999: Pb, Zn, Cu, Sb hydrotermálna mineralizácia na lokalite Jasenie-Soviansko (Nízke Tatry). [Diplomová práca.] *Manuskript – archív Kat. miner. a petr. Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, 74.*

Majzlan, J., Chovan, M. & Michálek, J., 2002. Mineral and chemical composition of the ores at the Dve Vody Sb-Au deposit, Western Carpathians. *Slov. geol. mag., 8, 21–36.*

Maťo, Ľ. & Maťová, V., 1994: Mineralizácia v okolí Ozdína, výskyt zlata s obsahom Sb-Ni v tmavých bridliciach, jz. časť veporického kryštalinika, stredné Slovensko. *Mineralia Slov., 1, 30–37*

Mikoláš, S., Komora, J., Kandera, K., Sandanus, M., Šlepecký, T., Januš, J., Staňa, Š., Očenáš, D. & Stupák, J., 1995: Čavoj-Gápel – Ag, Pb, Zn rudy. *Manuskript – archív Progeo, Žilina, 114.*

Mikuš, T., 2001: Mineralógia rudných výskytov v Malej Magure a Suchom. [Diplomová práca.] *Manuskript – archív Kat. miner. a petr. Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, 128.*

Mozgova, N. N. & Cepin, A. I., 1983: Bleklyje rudy (Ossobennosti chimičeskogo sostava i svojstv). *Moskva, Nauka, 280.*

Nickel, E. H., 1992: Solid solutions in mineral nomenclature. *Canad., Mineralogist, 30, 231–234.*

Ozdín, D. & Chovan, M., 1999: New mineralogical and paragenetical knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. *Slov. geol. mag., 5, 4, 255–271*

Pouba, Z. & Vejnar, Z., 1955: Polymetalické rudní žíly u Jasenie v Nízkých Tatrách. *Sbor. Ústř. Úst. geol., 485–556.*

Pršek, J., 2004: Chemické zloženie a kryštalochémia sulfosolí z hydrotermálnych mineralizácií Západných Karpát. [Dizertačná práca.] *Manuskript – archív Kat. miner. a petr. Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, 135.*

Pršek, J. & Chovan, M., 2000: Hydrothermal carbonate and sulphide mineralization in the Late Paleozoic phyllites (Bacúch, Nízke Tatry Mts.). *Geolines, 13, 27–34.*

Pruseth, K. L., Mishra, B. & Bernhardt, H., 1995: Phase relations in the Cu_2S-PbS-Sb_2S_3 System: An experimental appraisal and application to natural polymetallic sulfide ores. *Econ. Geol., 720–732.*

Ragan, M. & Caňo, F., 1991: Prvé údaje o dvoch nových sulfosoliach (Cu-Pb-Sb±Bi a Ag-Pb-Bi-Sb) so selénom z mastencových ložísk pri Hnúšti. *Mineralia Slov., 4, 368.*

Slavkay, M., Pecho, J., Gubač, J., Pulec, M., Badár, J., Čillík, J. & Ďuďa, R., 1988: Regionálna mapa ložísk a prognóz nerastných surovín Nízke Tatry (1 : 50 000). Čiastková záverečná správa. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 349.*

Uytenbogaardt, W. & Burke, E. A. J., 1971: Tables for microscopic identification of ore minerals. 2nd ed. *Elsevier, Amsterdam, 430.*

Hydrotermálna Au mineralizácia v Harmanci (Starohorské vrchy)

FRANTIŠEK BAKOS[1], TOMÁŠ MIKUŠ[2], ADRIAN BIROŇ[2] a JANA VAVROVÁ[3]

[1]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 01 Bratislava; bakos@gssr.sk
[2]Geologický ústav SAV, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica; mikus@savbb.sk, biron@savbb.sk
[3]Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, Kynceľovská 10, 974 01 Banská Bystrica, vavrova@gssrbb.sk

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 25. 10. 2004)

Hydrothermal Au mineralization near Harmanec (Starohorské vrchy Mts., Western Carpathians)

On the example of Harmanec locality (Staré Hory Unit) this paper documents paragenetic and age relationships between most widespread types of hydrothermal ore deposits in the Tatric Unit: Au-(Sb) and siderite mineralizations. Using metallogenetic criteria, paper argues in favour of idea of Tatric resemblance of Staré Hory crystalline basement. Hydrothermal Au-mineralization in Harmanec is developed in NE–SW tectonic zones located in orthogneisses. Quartz veins contain low amounts of pyrite and arsenopyrite, visible gold is present only locally. Vein zone is approximately 400 m long and 30 m wide, with confirmed vertical range up to 50 m. Younger faults of NW–SE and N–S direction strongly affect the zone. These structures are filled with siderite + quartz ± Cu-sulphidic mineralization, which represents a continuation of Špania dolina and Staré Hory ore districts. Vein-hosted orthogneisses show strong chloritization and illitization. The youngest clay mineralization is connected with reactivation of NE–SW trending tectonic structures and infiltration of meteoric waters.

Key words: hydrothermal veins, ore mineralization, paragenesis, metallogeny, gold, clay minerals

Úvod

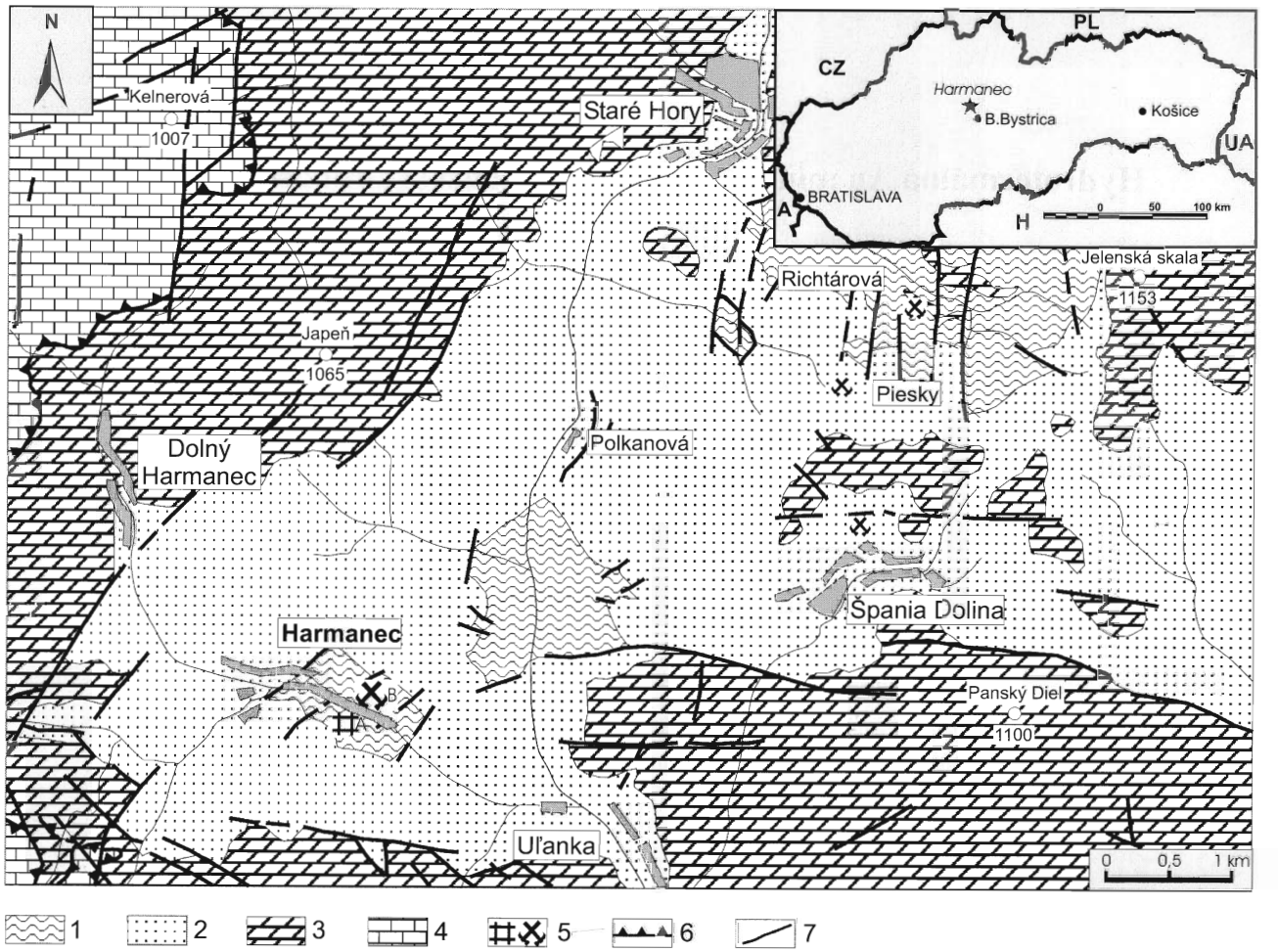
Aktuálnou a veľmi častou otázkou geologickej stavby Starohorských vrchov je pozícia a zaradenie kryštalinika do príslušnej geotektonickej jednotky, čo zásadne vplýva aj na metalogenetickú interpretáciu vývoja typov mineralizácie. Základné informácie o geologickoložiskových pomeroch na lokalite podľa výsledkov geologického prieskumu (Hynie, 1926; Paulinský a Čechura, 1927; Hynie a Koutek, 1929; Kuthan, 1942; Jaroš a Losert, 1957) uverejnil Galvánek (1999). Mineralogicky sa skúmali len archívne vzorky z Národného múzea v Prahe (Galvánek et al., 2000). Napriek tomu, že mineralizácia na lokalite je pomerne jednoduchá a jednotvárna, na základe nových výsledkov a prehodnotenia doterajšieho výskumu v práci spresňujeme poznatky o Au mineralizácii v Harmanci, prinášame nové údaje o metalogenéze zlata v tatriku Západných Karpát a netradičný pohľad na geologickú stavbu Starohorských vrchov z pozície rudnej mineralógie.

Metodika

Vzorky na mineralogický výskum a suché šlichy sa odobrali z reliktov háld zlikvidovanej šachty a z prieskumnej štôlne (obr. 1), kde sa zdokumentovali aj mineralizované a tektonické štruktúry. V rámci mineralogického štúdia ťažkej frakcie suchých šlichov sa zhodnotilo 0,15 g zlata. Na výskum sa použil aj archívny vzorkový materiál zo Slovenského národného múzea v Bratislave a z Národného múzea v Prahe.

Chemické zloženie rudných minerálov a zlata sa zistilo elektrónovou mikroanalýzou (EPMA) v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Vlnovodisperzná analýza sa vykonala elektrónovým mikroanalyzátorom CAMECA SX-100 pri urýchľovacom napätí 20 kV, čítacom čase 10 s, prúde 19,9 nA s fokusovaným lúčom (ϕ lúča 2–10 μm). Prístroj bol kalibrovaný na týchto štandardoch: zlato (Au – Au, Ag – Ag, Hg – HgS, Fe, Cu – $CuFeS_2$, Sb – Sb_2S_3, Bi, Te – Bi_2Te_3), tetraedrit, chalkopyrit, pyrit, arzenopyrit (S, Cu, Fe – $CuFeS_2$, Sb – Sb_2S_3, Ag – Ag, Cd – Cd, As – FeAsS, Hg – HgS, Zn – ZnS, Bi – Bi_2Se_3, Ni – Ni, Co – Co, Au – Au). Štandardizované EDS analýzy karbonátov sa urobili v oddelení EMMA Prírodopisného múzea v Londýne na prístroji JEOL 5900LV pri urýchľovacom napätí 20kV, prúde 2nA a použití nasledujúcich štandardov: Mn – Mn(s), Sr – celestín(s), Ca – wollastonit(n), Fe – FeS(n), Mg – forsterit(n); s – syntetický, n – prírodný.

Na identifikáciu ílových minerálov rtg. difrakčnou práškovou analýzou sa použili len vzorky odobraté v prieskumnej štôlni a pred analýzou sa upravili podľa modifikovanej Jacksonovej metódy (Šucha et al., 1991). Zrnitostné frakcie pod 2 μm sa získali sedimentáciou vodnej suspenzie v sklených valcoch a frakcie pod 0,2 μm centrifugáciou. Homoiónové Ca formy boli pripravené trojnásobným zaliatím odseparovaných frakcií 1 M roztokom



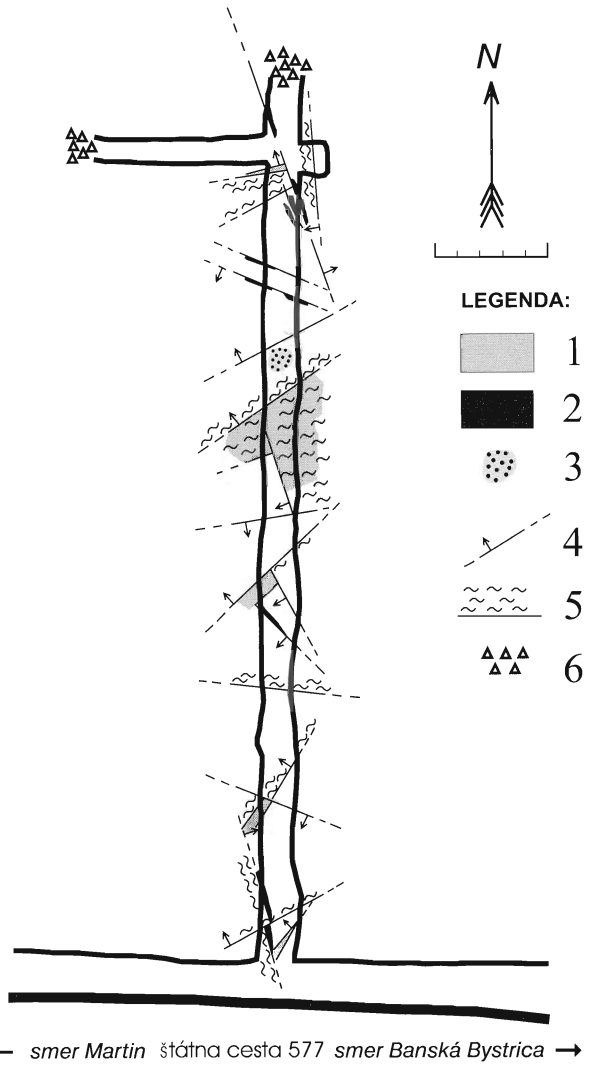
Obr. 1. Geologická mapa okolia Harmanca (upravené podľa Poláka, ed., 2003). 1 – ortorula s páskovanou textúrou (tzv. starohorské kryštalinikum), 2 – pestrý zlepenec, hrubozrnný pieskovec (špaňodolinské súvrstvie, perm), 3 – nečlenené mezozoikum krížňanského príkrovu, 4 – nečlenené mezozoikum hronickej jednotky, 5 – staré banské diela (na lokalite Harmanec: A – zlikvidovaná šachta a zvyšky háld, B – prieskumná štôlňa), 6 – príkrovové línie, 7 – zlomové systémy.

Fig. 1. Geological map of the vicinity of Harmanec (according to Polák, ed., 2003). 1 – orthogneisses with banded structure (so-called Staré Hory crystalline rocks Group), 2 – Permian Špania dolina Formation: variegated conglomerates, coarse-grained sandstones, 3 – undivided Mesozoic sedimentary cover of Krížna nappe, 4 – undivided Mesozoic sedimentary cover of Hronic Unit, 5 – non-operating mine workings (A – destructed shaft and relicts of the waste dumps, B – old exploration adit), 6 – lines of main nappes, 7 – faults.

$CaCl_2$. Dialýzou sa nakoniec odstránili prebytočné ióny Cl^-. Orientované preparáty pripravené sedimentáciou suspenzie na sklené platničky (10 mg vzorky na 1 cm^2) sa analyzovali v tzv. prírodnom stave a po sýtení parou etylénglykolu (60°/8 hod.). Na rtg. difrakčnú analýzu sme použili difraktometer Philips PW 1710 (CuKα, grafitový monochromátor, Geologický ústav SAV Bratislava).

Ložiskovo-geologická charakteristika a geologická stavba okolia

Lokalita Harmanec sa nachádza asi 8 km na SZ od Banskej Bystrice v Harmaneckej doline v Starohorských vrchoch. Harmanecké ložisko bolo v 20. rokoch 20. stor. otvorené prieskumnou šachtou do hĺbky 50 m situovanou v dnešnom areáli Harmaneckých papierní na pravej strane doliny (obr. 1). Mineralizované štruktúry sa rozfárali na dvoch obzoroch v hĺbke 20 a 50 m a sledovali sa v dĺžke 167 m na prvom a 143 m na druhom obzore. Pokračovanie ložiska na ľavej strane doliny sa overovalo prieskumnou štôlňou zarazenou do svahu oproti vchodu do areálu papierní (obr. 2). Historický prehľad banských prác z prvej polovice 20. stor., ako aj základné parametre ložiska uvádza Galvánek et al. (op. cit.). Žilná zóna bola zmapovaná v dĺžke 1250 m a má smer S–J až SZ–JV so strmým sklonom na V. Mineralizáciu tvoril systém niekoľkých (spravidla 5–6) subparalelných kremenných žiliek s početnými odžilkami do podložia a nadložia. Sumárna hrúbka žiliek dosahovala 30 cm a priemerná hrúbka žilného pásma okolo 45 cm. V žilnej výplni sa zistil pyrit, arzenopyrit, chalkopyrit a lokálne aj makroskopicky viditeľné zlato. Priemerný obsah Au v žilovine dosahoval 15–30 g/t, maximálne až 150 a 48 g/t Ag. Spolu sa z ložiska vyťažilo 20 kg zliatiny AuAg s rýdzosťou 500 až 800.



Obr. 2. Priebeh mineralizovaných a tektonických štruktúr v prieskumnej štôlni v Harmanci. 1 – žilné zóny s arzenopyritom, pyritom ± zlatom, 2 – kremenno-karbonátové žily s Cu mineralizáciou, 3 – impregnácie Cu sekundárnych minerálov, 4 – zlomy s udaním smeru a veľkosti sklonu, 5 – zlomy s ílovou výplňou, 6 – základka, zával.

Fig. 2. Schematic sketch of development of the mineralized and tectonic structures in the exploration adit in Harmanec. 1 – vein zones with arsenopyrite, pyrite ± gold, 2 – quartz-carbonate veins with Cu mineralization, 3 – impregnation of Cu secondary minerals, 4 – faults with measured strikes and dips, 5 – faults filling with clay-minerals, 6 – backfill, devolution.

Asi 4 km na SV od študovanej lokality sa nachádza špaňodolinsko-starohorské rudné pole. Cu mineralizácia je vyvinutá v 4 km dlhom a 1,5 km širokom pruhu smeru S–J situovanom medzi Panským dielom (1100 m) a obcou Staré Hory. Karbonátové a kremenné žily s dominantným chalkopyritom a tetraedritom vystupujú v starohorskom kryštaliniku, vo vrstvách permského drobového pieskovca a spodnotriasového lúžňanského kremenca. Slabé prejavy rudnej mineralizácie sú známe aj z iných súvrství mezozoika krížňanského príkrovu (Koděra, ed., 1986).

Au mineralizácia sa vyvinula v prostredí staropaleozoických ortorúl s páskovanou textúrou, ktoré sú hlavnou zložkou starohorského kryštalinika a podľa členenia Poláka et al. (2003) patria do veporika. V oblasti Starých Hôr vystupujú ako spodný element krížňanského príkrovu a podľa Plašienku (2003) toto kryštalinikum patrí do prechodného typu (tzv. fatrický fundament) medzi tatrickým a veporickým kryštalinikom. Ortoruly tvoria dva typy – strednozrnné až hrubozrnné (okaté alebo páskované) a drobnozrnné s častými polohami metamorfovaného plášťa. Petrograficky sú porovnateľné s ortorulami z južnej časti Ďumbierskych Tatier. Chemické zloženie poukazuje na granitovú, monzogranitovú, ale aj granodioritovú až tonalitovú povahu ortorúl s peraluminóznym charakterom. Najnovším datovaním muskovitu a biotitu ortorúl z oblasti Balážov sa zistil variský vek (331,4 ± 8,3 Ma, stanovený metódou $^{40}Ar/^{39}Ar$) penetratívnej deformácie pôvodných granitoidných hornín (Polák et al., 2003). Ortoruly v blízkosti rudných žíl postihla hydrotermálna alterácia (sericitizácia a silicifikácia). Základným minerálom ortorúl je kremeň, plagioklas, K živec, biotit a muskovit. Plagioklas je často úplne sericitizovaný až saussuritizovaný a biotit chloritizovaný (Polák et al., 2003).

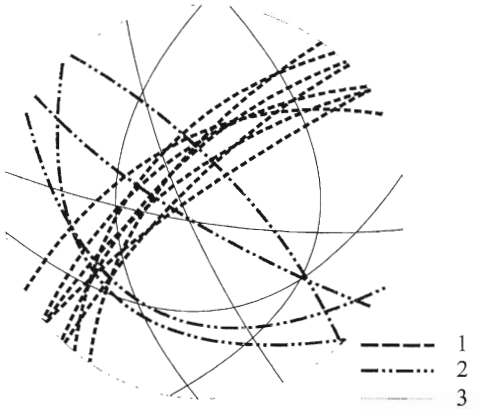
Na podložnom kryštaliniku diskordantne leží permské špaňodolinské súvrstvie starohorskej skupiny, ktoré tvoria vrstvy pestrého zlepenca a hrubozrnného pieskovca. Zlepencové alebo pieskovcové vrstvy sa nad sebou mnohonásobne striedajú s ostrými alebo erozívnymi kontaktmi (Vozárová a Vozár, 1988).

Mezozoické sekvencie majú v oblasti Starých Hôr charakteristickú náplň zliechovskej sekvencie krížňanského príkrovu (Maheľ, 1964). Blízko študovaného územia je trias zastúpený lúžňanským súvrstvím, pestrými bridlicami, telesami gutensteinského vápenca a ramsauského dolomitu. Juru resp. kriedu zastupuje ždiarske a mraznické súvrstvie. Príkrov hronika na SZ od Harmanca tvoria vrstvy a polohy gutensteinského vápenca a dolomitu, steinalmského vápenca a wettersteinského dolomitu (Polák et al., 2003).

Výsledky

Na študovanej lokalite vystupujú tri typy hydrotermálnej mineralizácie odlišujúce sa minerálnym zložením, vekom aj štruktúrnym postavením.

1. Najstarším typom je Au mineralizácia viažuca sa na tektonické zóny smeru SV–JZ so strmým sklonom na SZ (obr. 2, 3). Reprezentujú ju kremenné žily chudobné na sulfidy a typické prejavy sericitizácie a silicifikácie v okoložilných horninách. Podľa polohy starých banských diel, úlomkov v sutine a situácie v prieskumnej štôlni vystupujú v pruhu širokom približne do 30 a dlhom do 400 m, ale súčasný štruktúrny plán Au mineralizácie značne skreslila mladšia tektonika. Žilné pásmo je z viacerých paralelných žíl hrubých 5–40 cm, lokálne až 1–3 m. Silne rozblokované žily sú šošovkovité, majú premenlivú hrúbku a na krátkych úsekoch vyklinujú. V žilnej výplni dominuje biely až tmavosivý kremeň s impregnáciami a hniezdami pyritu a arzenopyritu. Lokálne sa vyskytuje aj viditeľné zlato.



Obr. 3. Diagram priemetov mineralizovaných a tektonických štruktúr podľa meraní v prieskumnej štôlni v Harmanci. 1 – Au mineralizácia, 2 – karbonátové a kremenné žily s Cu sulfidmi, 3 – tektonické štruktúry bez hydrotermálnej rudnej mineralizácie.

Fig. 3. Plot of mineralized and tectonic structures according to measurements in exploration adit in Harmanec. 1 – Au mineralization, 2 – quartz and carbonate veins with Cu sulphides, 3 – tectonic structures without hydrothermal mineralization.

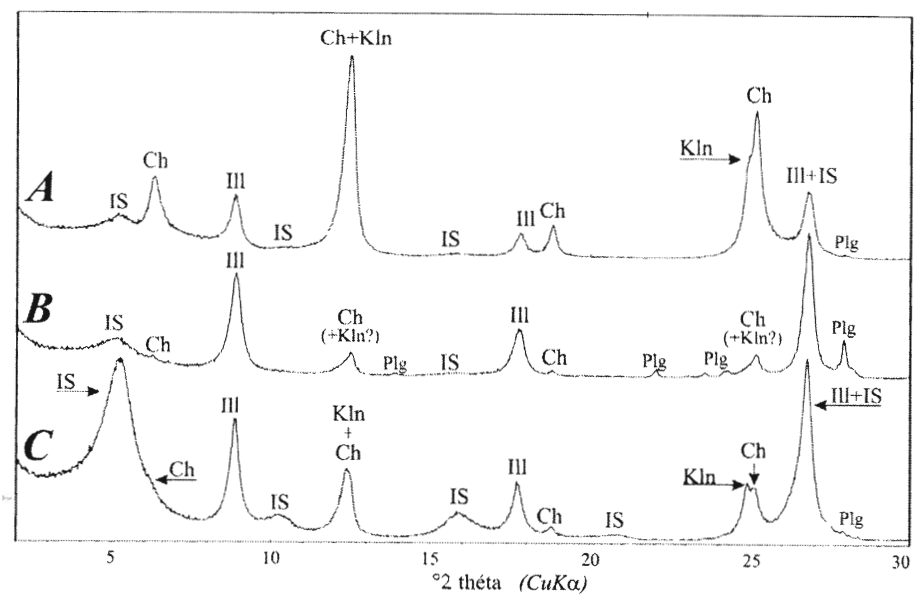
2. Sideritová a kremenno-Cu sulfidická mineralizácia sa viaže prevažne na zlomové štruktúry smeru SZ–JV s premenlivým sklonom na SV a JZ a vystupuje v podobe pásma krátkych šošovkovitých kremenných žiliek s premenlivým obsahom Fe karbonátov, chalkopyritu, tetraedritu a pyritu. Pozorované žilky v prieskumnej štôlni sú maximálne hrubé 10–15 cm, ale podľa úlomkov v haldovom materiáli zlikvidovanej šachty mohli dosahovať až 30 cm. Podľa úlomkov v sutine možno mineralizáciu s prerušeniami sledovať aj na hrebeni a v paralelnej doline na S od Harmaneckých papierní v celkovej dĺžke približne 1 km.

3. Najmladšiu hydrotermálnu mineralizáciu reprezentuje asociácia ílových minerálov vyvinutá na najmladších tektonických zónach smeru SV–JZ. Mineralizácia väčšinou vystupuje s Au mineralizáciou a lokálne ju značne prekrýva. Ílové minerály (obr. 4) tvoria výplň hustej siete puklín a zlomov v telesách zlatonosného kremeňa a alterovaných pararúl a lokálne aj samostatné polohy v okolí vedľajších zlomov hrubé 10–40 cm.

Opis minerálov

Kremeň je dominantným minerálom žilnej výplne. Vyskytuje sa v niekoľkých farebných varietách, od mliečnobieleho, sivého až po čierny, pričom sa rozličné farebné typy vyskytujú aj v rámci jednej generácie.

Podľa sukcesných vzťahov a parageneticky asociácií možno vyčleniť štyri generácie kremeňa. Najstarší kremeň I je súčasťou hydrotermálne premenených hornín a vznikol sericitizáciou okoložilných pararúl. Je mikrokryštalický, impregnovaný arzenopyritom a pyritom (obr. 5a) a podľa intenzity alterácie obsahuje rôzny podiel veľmi

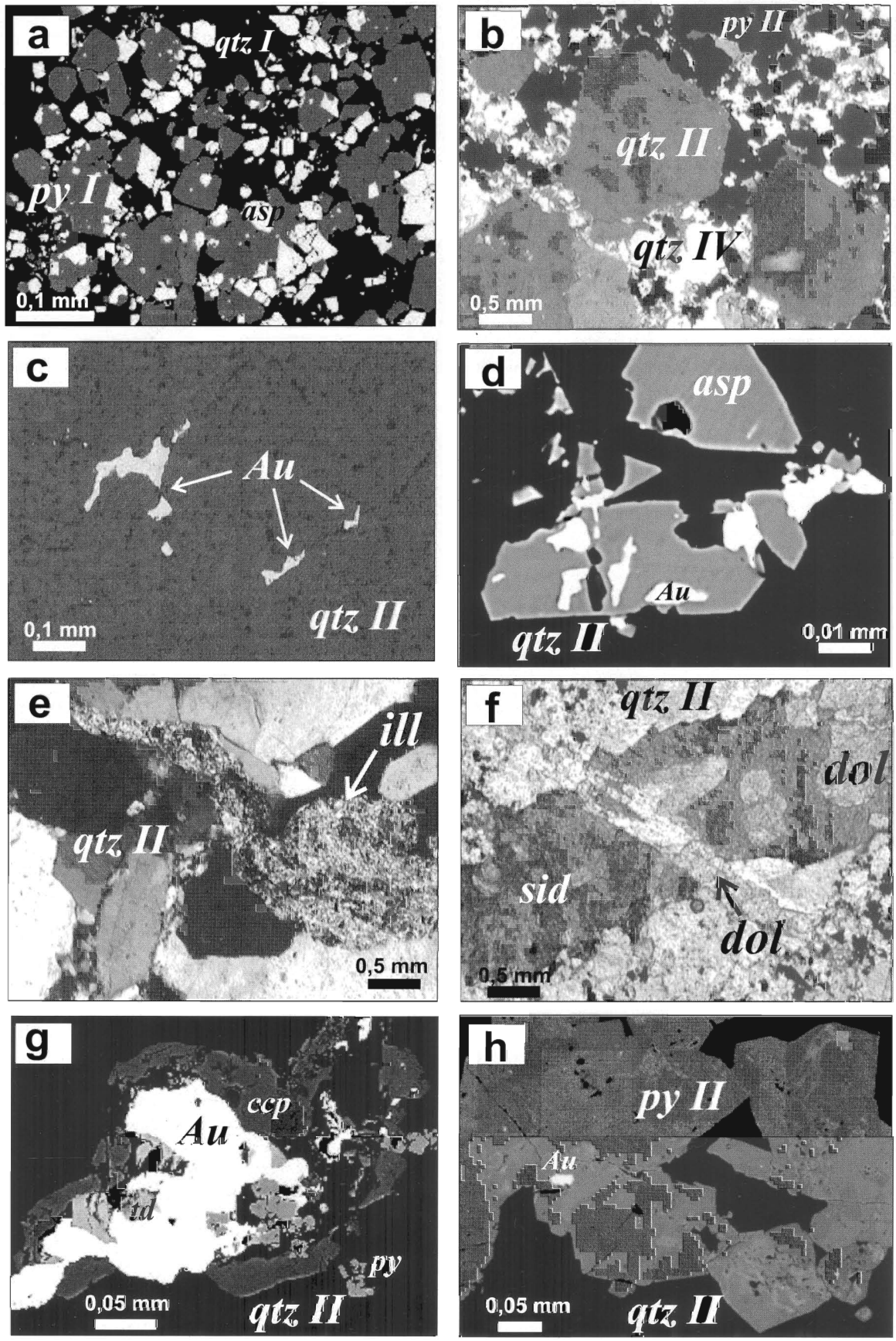


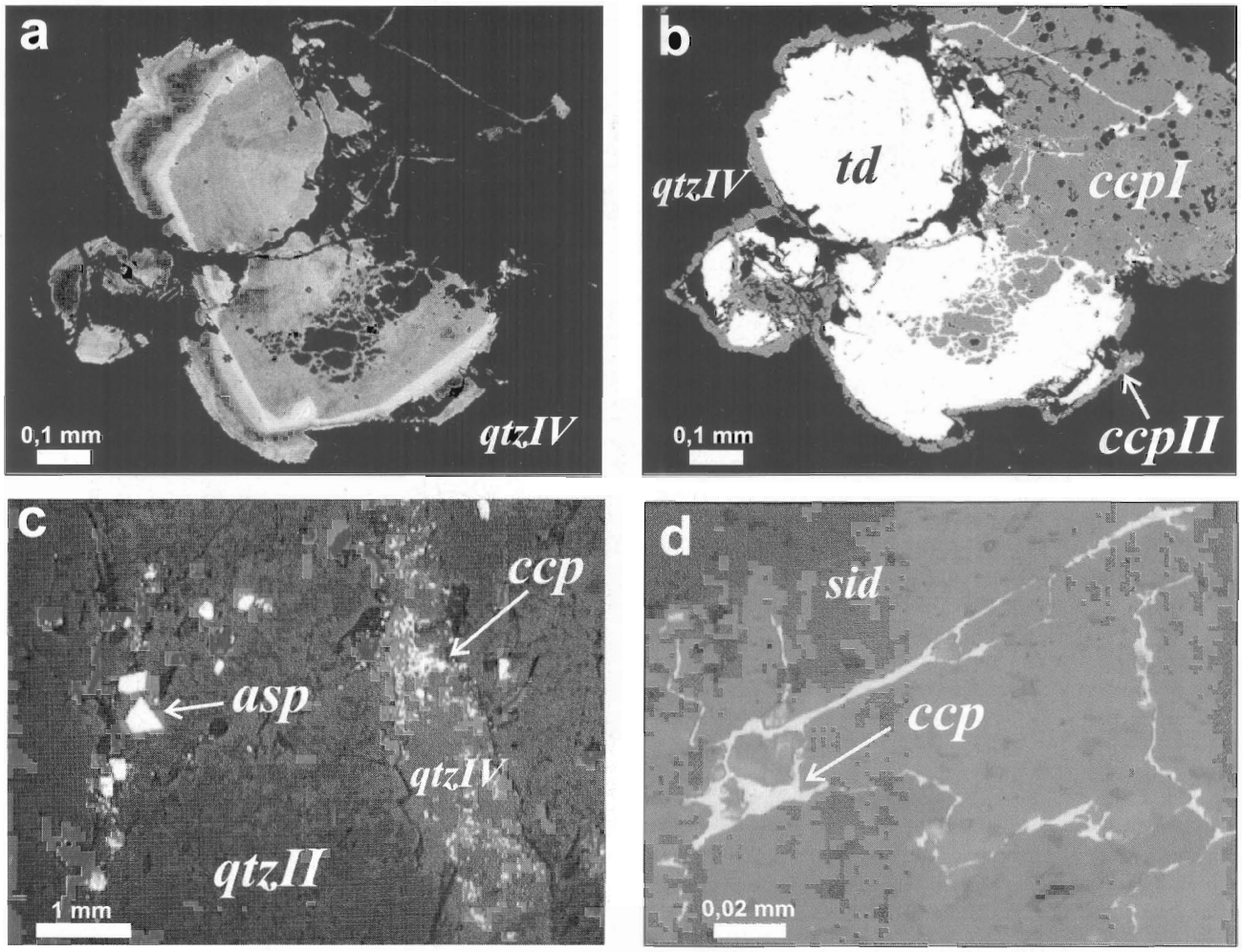
Obr. 4. Rtg. difrakčné záznamy orientovaných ílových frakcií (< 2 μm, sýtené etylénglykolom) reprezentujúce (A) hydrotermálne alterované ortoruly, (B) žilnú výplň štruktúr s Au a Cu mineralizáciou a (C) najmladšie mylonitové zóny. Ch – chlorit, Ill – illit (= sericit), IS – R0 zmiešanovrstvový illit smektit, Kln – kaolinit, Plg – plagioklas.

Fig. 4. XRD patterns of < 2-μm-fractions (etyleneglycol-solvated) separated from (A) hydrothermally altered orthogneiss, (B) vein deposits, and (C) youngest mylonite zones. Ch – chlorite, Ill – illite (= sericite), IS – random mixed-layer illite-smectite, Kln – kaolinite, Plg – plagioclase.

Obr. 5. a – hniezda a impregnácie arzenopyritu (asp) v kremeni I (qtz II), odraz. svetlo – II nikoly, **b** – kryštály kremeňa II (qtz II) zatláčané kremeňom IV (qtz IV) a pyritom II (py II), prech. svetlo – X nikoly, **c** – impregnácie zlatiniek (Au) v kremeni II (qtz II), odraz. svetlo – II nikoly, **d** – arzenopyrit (asp) zatláčaný zlatom (Au), BSE, **e** – ílové minerály (ill) vo výplni trhlín v kataklázovanom kremeni II (qtz), prech. svetlo – X nikoly, **f** – žilka sideritu (sid) v kremeni II (qtz II) presekávaná mladšou žilkou dolomitu (dol), prech. svetlo – X nikoly, **g** – pyrit (py) a zlato (Au) zatláčané tetraedritom (td) a obrastané chalkopyritom (ccp), SEM, **h** – inklúzia zlata (Au) v pyrite (py), SEM. ▶

Fig. 5. a – pockets and impregnations of arsenopyrite (asp) in quartz I (qtz II), reflected light, **b** – crystals of quartz II (qtz II) resorbed by quartz IV (qtz IV) and pyrite II (py II), thin section – crossed nicols, **c** – impregnations of gold particles (Au) within quartz II (qtz II), reflected light, **d** – arsenopyrite (asp) replaced by gold (Au), SEM image, **e** – grains of quartz II (qtz II), cataclastic cracks are filled with clay minerals (ill), thin section – crossed nicols, **f** – veinlet of siderite (sid) within quartz II (qtz II) breaked off by veinlet of younger dolomite (dol), thin section – crossed, **g** – pyrite (py) and gold (Au) replaced by tetrahedrite (td) and bordered by chalcopyrite, SEM, **h** – inclusion of gold (Au) in pyrite (py) SEM.


a
qtz I
py I
asp
0,1 mm
b
py II
qtz II
qtz IV
0,5 mm
c
Au
qtz II
0,1 mm
d
asp
Au
qtz II
0,01 mm
e
ill
qtz II
0,5 mm
f
qtz II
dol
sid
dol
0,5 mm
g
ccp
Au
td
py
0,05 mm
qtz II
h
py II
Au
0,05 mm
qtz II



Obr. 6. a – zonálny tetraedrit (svetlé zóny sú bohaté na Sb, sivé predstavujú As tetraedrit a tmavé tvorí tennantit), BSE. b – relikty chalkopyritu I (ccp I) v tetraedrite (td) lemované mladším chalkopyritom II (ccp II), BSE. c – starší kremeň II (qtz II) s arzenopyritom (asp) prenikaný žilkou kremeňa IV (qtz IV) s impregnáciami chalkopyritu (biely), odraz. svetlo, II nikoly. d – žilky chalkopyritu (ccp) v medzizrnných priestoroch sideritu (sid), odraz. svetlo – II nikoly.

Fig. 6. a – concentrically-zoned tetrahedrite (light zones are enriched in Sb, grey zones corresponding to As-tetrahedrite and dark zones responds to tennantite), SEM image. b – relicts of chalcopyrite I (ccp I) are enclosed in tetrahedrite (td) and surrounded with younger chalcopyrite II (ccp II), SEM image. c – quartz II (qtz II), containing arsenopyrite (asp), is penetrated with veinlet of quartz IV (qtz IV) with chalcopyrite impregnations (white), reflected light. d – chalcopyrite veinlets were observed in siderite (sid) interstices, reflected light.

jemnozrnnej svetlej sľudy. Na kremeň bohaté zóny sericitizácie pozvoľne prechádzajú do takmer monominerálnych prekremenených zón s minimálnym podielom svetlej sľudy, pyritu a arzenopyritu. Podľa banskogeologickej dokumentácie z prieskumu bola hrúbka zón niekoľko desiatok cm, často až 1 m. Kremeň II je hlavným minerálom hydrotermálnych zlatonosných žíl. Je jemnozrnný až strednozrnný, bielej, sivobielej až sivej farby. Len ojedinele je celistvý, väčšinou rozpadavý až zbridličnatený a intenzívne porušený hustou sieťou trhlín. Lokálne jeho tmavé až čierne sfarbenie spôsobuje hustá impregnácia mikroskopických zŕn arzenopyritu a pyritu v útržkoch alterovanej horniny uzavretých v žilovine. Ojedinele tvorí drobné drúzové dutiny s niekoľko mm veľkými kryštálmi (obr. 5b) vyhojenými jemnokryštalickým kremeňom a pyritom II. Veľmi často je rekryštalizovaný za vzniku veľmi jemnozrnného kremeňa III, ktorý vytvára mikroskopické žilky a tmel kataklázovaných úlomkov staršieho kremeňa. Kremeň IV je nositeľom Cu mineralizácie (obr. 6c), má najčastejšie bielu farbu, je hrubozrnný a miestami silne prevažuje nad starším zlatonosným kremeňom II. Tvorí samostatné žily, preniká telesami staršieho zlatonosného kremeňa II, uzatvára jeho úlomky, ako aj úlomky staršieho Fe karbonátu a ním preniká mladší svetlý karbonát.

Primárne fluidné inklúzie v zlatonosnom kremeni II sa vyskytujú zriedka, sú väčšinou drobné, veľké do 3–4 μm. Pozorované inklúzie obsahovali kvapalinu s malou plynnou fázou. Lokálne hojné sekundárne inklúzie v kremeni II aj IV sa nedali spoľahlivo zaradiť do mladšej kremenno-sulfidickej a karbonátovej mineralizácie, a preto neboli predmetom štúdia.

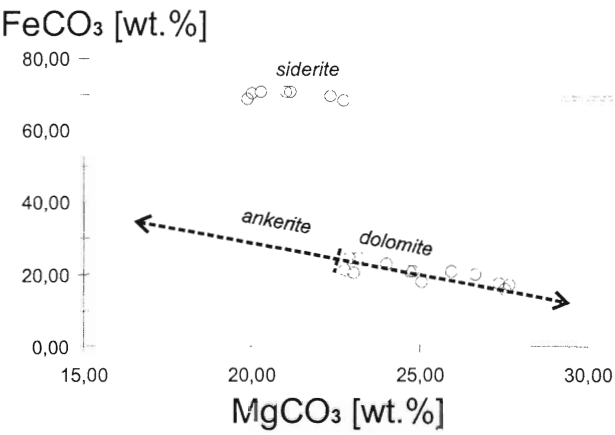
Karbonáty sa v žilovine vyskytujú iba lokálne a tvoria dve generácie (obr. 5f). Sú mladšie ako zlatonosný kremeň II, prenikajú ním v podobe žiliek a tmelia jeho kata-

Tab. 1
Reprezentatívne rtg. elektrónové mikroanalýzy dolomitu a sideritu
Representative WDS analyses of dolomite and siderite

		MgO	CaO	FeO	MnO	SrO	Σ
	1	11,08	27,02	15,27	1,92	0,06	55,35
	2	10,94	26,88	15,08	1,69	0,07	54,66
	3	13,22	28,43	10,64	1,96	0,08	54,33
wt. %	4	11,48	27,16	14,05	2,10	0,08	54,87
	5	12,40	27,73	12,98	1,87	0,38	55,37
	6	12,74	27,23	12,4	1,91	0,15	54,43
	7	9,55	0,32	43,43	3,87	0,44	57,62
	8	10,10	0,43	43,86	2,96	0,06	57,41
		$MgCO_3$	$CaCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$SrCO_3$	Σ
	1	23,18	48,41	24,62	3,11	0,09	99,41
	2	22,89	48,16	24,32	2,74	0,10	98,20
	3	27,66	50,94	17,16	3,18	0,11	99,04
wt. %	4	24,02	48,66	22,66	3,40	0,11	98,85
	5	25,94	49,68	20,93	3,03	0,54	100,13
	6	26,65	48,79	20,00	3,10	0,21	98,75
	7	19,98	0,57	70,03	6,27	0,63	97,48
	8	21,13	0,77	70,72	4,80	0,09	97,51

klázované úlomky. Starší hnedý až žltohnedý karbonát I sa na základe štandardizovaných EDS analýz identifikoval ako siderit (tab. 1, anal. 7, 8). Je hrubozrnný a väčšinou silne limonitizovaný. Zistil sa v podobe niekoľko cm veľkých hniezd uzavretých v mladšom kremeni IV, čiže je starší ako kremenno-Cu sulfidické štádium sideritovo-sulfidickej mineralizácie. Zvetráva za vzniku hrdzavo sfarbenej zemitej masy. Svetlohnedo až bieložlto sfarbené karbonáty II patria do dolomitovo-ankeritového radu, pričom väčšinou ide o dolomit (tab. 1, anal. 1–6, obr. 7). V podobe tenkých, väčšinou do 2 cm hrubých žiliek prenikajú kremeňom IV, ojedinele aj sideritom a zatláčajú ho (obr. 5f). Miestami sú zonálne. V začiatočnej fáze kryštalizovali karbonáty bohatšie na Mg (tab. 1, anal. 3), kým okraje kryštálov sú lemované zónami na Fe bohatších karbonátov (tab. 1, anal. 1, 2, 4). Analýza 5 a 6 predstavuje hlavnú masu karbonátov dolomitovo-ankeritového radu zvetrávajúcich za vzniku žltohnedej až okrovej zemitej masy.

Ílové minerály sa analyzovali v troch vzorkách reprezentujúcich hydrotermálne alterované ortoruly (obr. 4A), žilnú výplň štruktúr s Au a Cu mineralizáciou (obr. 4B)



Obr. 7. Graf závislosti $FeCO_3$ a $MgCO_3$ v karbonátoch z Harmanca.
Fig. 7. Relationship between $FeCO_3$ and $MgCO_3$ in carbonates from Harmanec.

a mineralizáciu najmladších tektonických zón (obr. 4C). Kým minerálne zloženie ílových frakcií týchto troch horninových prostredí je takmer identické, kvantitatívne zastúpenie jednotlivých minerálov je odlišné. V alterovaných ortorulách prevláda chlorit a kaolinit s malou prímesou illitu a zmiešanovrstvového illitu smektitu (IS). V žilnej výplni opäť dominuje illit s nízkym obsahom IS (obr. 5e). Obsah chloritu v ílovej frakcii je zanedbateľný (obr. 4B) a mikroskopickým štúdiom žilnej výplne sa vôbec nezistil. Kaolinit pravdepodobne chýba. Hlavnou zložkou ílovej frakcie získanej z najmladších puklinových zón je IS, ale aj illit, kaolinit a chlorit. Vo všetkých analyzovaných vzorkách sa zistila aj rozličná prímes plagioklasu. Všeobecne je pre illit (= sericit) charakteristický nízky Kublerov index (0,42–0,51Δ °2 théta). Index Ir je menší ako 1,22, čo svedčí o prítomnosti len nepatrného množstva expandujúcich vrstiev v štruktúre illitu (Środoń, 1984). IS má náhodne usporiadaný typ štruktúry (R0) a obsah smektitovej zložky sa zvyčajne pohybuje od 80 do 85 % (Środoń, 1981).

Arzenopyrit najčastejšie tvorí 0,005–0,1 mm veľké idiomorfné a hypidiomorfné zrná s typickým kosoštvorcovým prierezom (obr. 5a). Spolu s pyritom je najhojnejším rudným minerálom lokality. Vyskytuje sa v podobe bohatých impregnácií v okolitej sericitizovanej a silne

Tab. 2
Rtg. elektrónové mikroanalýzy arzenopyritu
WDS analyses of arsenopyrite

		S	As	Sb	Fe	Ni	Co	Bi	Cu	Au	Σ
	1	21,37	43,87	0,24	35,73	0,01	0,05	0,00	0,00	0,90	101,28
wt. %	2	20,72	46,12	0,12	35,38	0,00	0,04	0,06	0,00	0,00	102,44
	3	21,10	45,07	0,77	35,31	0,00	0,04	0,09	0,01	0,90	102,41
	4	21,26	45,30	0,29	35,31	0,00	0,06	0,34	0,04	0,90	102,31
	1	35,18	30,89	0,11	33,76	0,01	0,04	0,00	0,00	0,90	
at. %	2	34,06	32,44	0,05	33,39	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	
	3	34,64	31,66	0,33	33,29	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00	
	4	34,89	31,81	0,12	32,99	0,00	0,05	0,09	0,03	0,90	

Tab. 3
Reprezentatívne rtg. elektrónové mikroanalýzy pyritu
Representative WDS analyses of pyrite

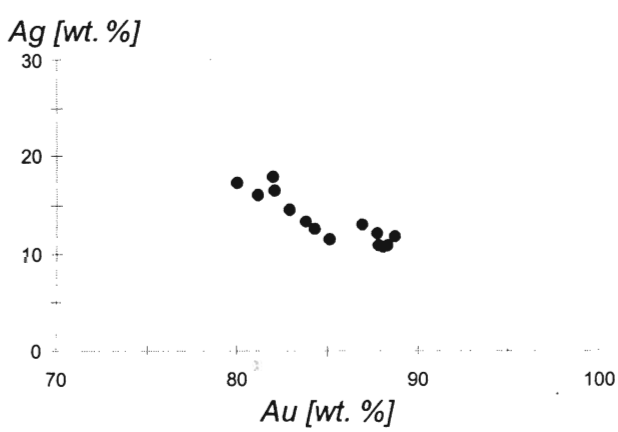
		S	As	Sb	Fe	Ni	Co	Bi	Cu	Au	Σ
	1	53,53	0,29	0,00	47,28	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	101,18
	2	53,59	0,20	0,00	47,68	0,00	0,06	0,10	0,01	0,00	101,64
	3	53,32	0,68	0,00	47,46	0,02	0,10	0,00	0,03	0,11	101,31
	4	53,12	0,53	0,25	46,88	0,01	0,08	0,25	0,11	0,04	101,28
wt. %	5	52,80	0,94	1,05	45,89	0,02	0,10	0,00	0,28	0,06	101,15
	6	53,04	0,66	0,81	46,57	0,00	0,06	0,00	0,11	0,10	101,35
	7	51,85	2,06	0,77	45,71	0,02	0,07	0,11	0,17	0,10	100,86
	8	53,39	1,09	0,00	47,07	0,00	0,07	0,11	0,01	0,00	101,74
	9	52,45	1,18	1,70	44,76	0,00	0,08	0,00	1,53	0,00	101,70
	10	52,58	1,45	1,21	45,43	0,03	0,09	0,00	0,28	0,00	101,07
	1	66,21	0,15	0,00	33,58	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	
	2	66,08	0,10	0,00	33,75	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00	
	3	66,05	0,36	0,00	33,47	0,01	0,08	0,00	0,02	0,02	
	4	66,01	0,28	0,08	33,44	0,01	0,05	0,05	0,07	0,01	
at. %	5	65,97	0,50	0,35	32,92	0,01	0,07	0,00	0,18	0,01	
	6	65,99	0,35	0,26	33,26	0,00	0,04	0,00	0,07	0,02	
	7	65,35	1,11	0,26	33,08	0,01	0,04	0,02	0,11	0,02	
	8	65,96	0,58	0,00	33,39	0,00	0,04	0,02	0,01	0,00	
	9	65,63	0,63	0,56	32,15	0,00	0,05	0,00	0,96	0,00	
	10	65,88	0,78	0,39	32,68	0,02	0,06	0,00	0,18	0,00	

Anal.. 1, 2 – hrubozrnný žilný pyrit II, hlavná tmavosivá fáza (vein. pyrite II, main dark grey phase), 3, 4 – hrubozrnný žilný pyrit II, sivé difúzne zóny (vein. pyrite II, grey diffusion zones), 5, 6, 7 – hrubozrnný žilný pyrit II, svetlosivé difúzne zóny (vein. pyrite II, light grey diffusion zones), 8 – jemnozrnný alteračný pyrit I, tmavá fáza (alteration pyrite I, dark phase), 9, 10 – jemnozrnný alteračný pyrit I, svetlá fáza (alteration pyrite I, light phase).

prekremenenej rule, v útržkoch okolitých hornín uzavretých v žilovine a prednostne sa koncentruje najmä na okraji kremenných žiliek. V kremeni je zastúpený podradne (obr. 6c), tvorí samostatné kryštály, často kataklázované, niekoľkonásobne väčšie ako v alterovanej hornine. Kryštály arzenopyritu v kremeni sú veľké 0,1–0,5 mm. Je chemicky homogénny, bez zvýšeného obsahu prímesí (tab. 2).

Pyrit je v mineralizovaných telesách hojne zastúpený v podobe 0,05–2 mm veľkých izometrických zŕn a idiomorfných kryštálov kubického habitu. Vyskytuje sa v niekoľkých generáciách. V sericitizovanej a silne prekremenenej rule spolu s arzenopyritom vytvára hniezda a pruhy hustých impregnácií z kataklázovaných zŕn veľkých do 0,1 mm (obr. 5a). Tento tzv. jemnozrnný alteračný pyrit I je väčšinou chemicky homogénny, má vyšší obsah As (1,09–1,45 hm. %) a na rozdiel od žilného pyritu II nulový obsah Au. V jadrách jeho kryštálov sa zriedka vyskytujú zóny so zvýšeným obsahom Sb (1,21–1,7 hm. %) a Cu (0,28–1,53 hm. %; tab. 3). Pyrit II najčastejšie vystupuje v paragenetickej asociácii s arzenopyritom v kremeni II a tvorí nehomogénne zrná s nepravidelnou až difúznou zonálnosťou (obr. 5h). V iniciálnom štádiu kryštalizácie vznikal s nízkym až nulovým obsahom prímesí. Mierne zvýšený (0,2–0,26 hm. %) je len obsah As (tab. 3). Zóny so zvýšeným obsahom As a Sb tvoria v kryštáloch samostatné polohy, hniezda a pomerne často aj difúzne žilky. V zónach je 0,53–2,06 hm. % As, 0,25–1,05 hm. % Sb, 0,11–0,28 hm. % Cu a vyšší je aj obsah Au, a to od 0,04 do 0,11 hm. % (tab. 3). Ojedinele býva pyrit od okrajov intenzívne zatláčaný zlatom a obsahuje aj inklúzie drobných, niekoľko stotín mm veľkých zlatiniek. Pyrit III sa ojedinele vyskytuje v asociácii s chalkopyritom a tetraedritom, ktoré sú mladšie, ale na rozdiel od pyritu I ho nezatláčajú.

Zlato je v žilnej výplni zriedkavé. Vyskytovalo sa lokálne na niektorých úsekoch prieskumných banských prác v zlikvidovanej šachte a v odkryve v areáli papierní. V ťažkej frakcii suchých šlichov z haldového materiálu šachty je vždy v podobe 0,05–1,2 mm veľkých hrudkovitých, zriedkavejšie plieškovitých zlatiniek s členitým okrajom. V kremennej žilovine najčastejšie tvorí hrudkovité zrná (obr. 5c) veľké 0,01–0,1 mm a inklúzie do 0,05 mm

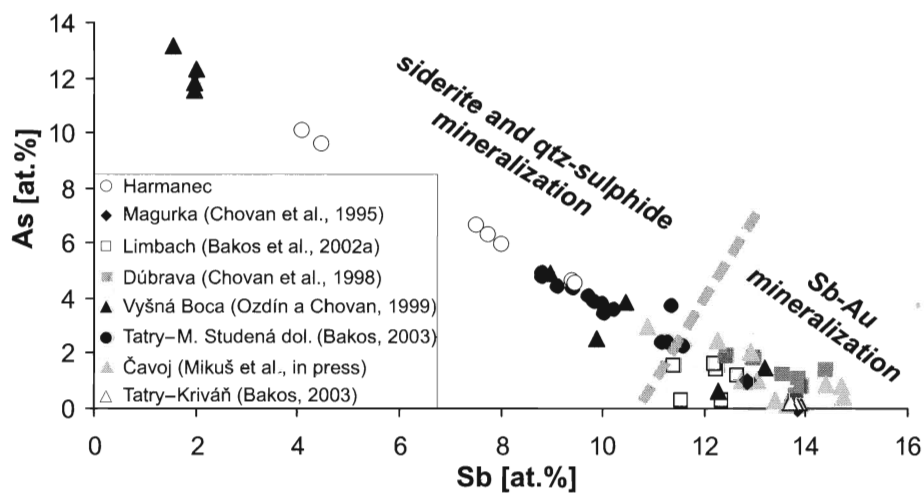


Obr. 8. Graf obsahu Au a Ag (hmot. %) v zlate z Harmanca.
Fig. 8. Relationship between Au and Ag content (wt. %) in gold from Harmanec.

Tab. 4
Reprezentatívne rtg. elektrónové mikroanalýzy zlata
Representative WDS analyses of gold

	Au	Ag	Hg	Cu	Sb	Fe	Te	Bi	Σ
1	82,00	16,54	1,31	0,13	0,03	–	–	0,00	100,01
2	81,98	17,84	1,36	0,17	0,04	–	–	0,00	101,39
3	81,09	16,09	0,59	0,09	0,00	–	–	0,00	97,86
4	80,01	17,35	0,60	0,13	0,00	–	–	0,00	98,09
5	85,11	11,52	0,67	0,00	0,00	–	–	0,00	97,31
6	84,29	12,53	0,70	0,00	0,00	–	–	0,00	97,52
7	87,72	12,03	0,98	0,03	0,27	–	–	0,00	101,04
8	86,87	13,08	1,02	0,04	0,29	–	–	0,00	101,30
9	83,77	13,39	0,87	0,00	0,21	–	–	0,00	98,24
10	82,83	14,51	0,90	0,00	0,23	–	–	0,00	98,47
11	88,71	11,80	0,80	0,20	0,29	–	–	0,00	101,81
12	87,78	10,82	1,39	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	100,04
13	88,28	10,87	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,63
14	88,09	10,73	1,74	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	100,62

Anal. 1–11. CLEOM, PFUK. 12–14: ŠGÚDŠ



Obr. 9. Graf závislosti obsahu As a Sb v tetraedritoch z Harmanca a jeho porovnanie s tetraedritom z vybratých lokalít v tatriku Západných Karpát.

Fig. 9. Relationship between As and Sb content in the tetrahedrites from Harmanec in comparison with tetrahedrites from the Tatric Unit.

v pyrite a arzenopyrite. Väčšie agregáty zlata často intenzívne zatláčajú pyrit a arzenopyrit a uzatvárajú ich relikty (obr. 5d). Mikroskopické zlatinky vytvárajú v kremeni II zhluky, zriedka aj bohaté hniezda veľké 0,1 až 3 mm. Evidentná je väzba zlata na póry a trhliny v kremeni. V zbierkach Slovenského národného múzea v Bratislave sa nachádza aj bohatý zhluk zlatiniek a zŕn arzenopyritu viažucich sa na trhlinu v kremeni, ktorý bol tektonicky porušený za vzniku tzv. tektonického zrkadla. Jeho plocha je približne 5 cm^2. Jednotlivé zlatinky sú veľké maximálne 2–3 mm a väčšie agregáty sú zhlukom viacerých zŕn. Zlato je staršie ako chalkopyrit a tetraedrit, ktoré ho lemujú a ojedinele aj uzatvárajú (obr. 5g). Rýdzosť zlata sa pohybuje od 815 do 876 (obr. 8). Z prímesí má najvyšší obsah Ag (10,73–17,84 hm. %) a zaujímavý je aj zvýšený obsah Hg (0,6–1,74 hm. %). Obsah Sb kolíše od 0 do 0,29 hm. % a Cu od 0 do 0,2 hm. % (tab. 4).

Tetraedrit tvorí zhluky mikroskopických zŕn alebo samostatné zrná veľké do 5 mm v najmladšom kremeni IV v asociácii s chalkopyritom I, II a pyritom II. Uzatvára pyrit II, ale nezatláča ho; v podobe mikroskopických žiliek hrubých do 0,05 mm preniká do chalkopyritu I a intenzívne ho zatláča. Jeho zrná lemuje a uzatvára mladší chalkopyrit II. Ojedinele sa vyskytuje v podobe hypidiomorfných kryštálov s koncentrickou zonálnou stavbou (obr. 6a). Najstaršie jadrá kryštálov tvorí As tetraedrit s pomerom As k Sb približne 1 : 1. Neskôr kryštalizoval tetraedrit s pomerom As k Sb 1 : 2 a najmladšiu okrajovú zónu kryštálov tvorí tennantit s pomerom As k Sb 2 až 2,5 : 1. Najvyšší obsah As v tennantite z lokality dosahuje 14,5 hm. % (obr. 9). Homogénne agregáty tetraedritu majú približne rovnaký pomer As a Sb. V tetraedritoch s vyšším obsahom tennantitovej zložky stúpa obsah Fe a klesá Zn, kým pri raste obsahu Sb je tento trend opačný. Maximálny obsah Ag je 0,81 hm. % (tab. 5), ale priemerný len 0,13 hm. %. Ostatné prímesi nedosahujú významnejšiu koncentráciu. Zvýšený obsah Au (0,29 hm. %) je diskutabilný a zistil sa iba v tetraedrite vystupujúcom v asociácii so zlatom.

Chalkopyrit na lokalite vystupuje v dvoch generáciách (obr. 6b). Chalkopyrit I je najhojnejší, tvorí zhluky alotriomorfných zŕn veľkých do 10 mm a samostatné agregáty

Tab. 5
Reprezentatívne rtg. elektrónové mikroanalýzy tetraedritu
Representative WDS analyses of tetrahedrite

		S	Cu	Sb	Ag	Cd	As	Hg	Fe	Zn	Bi	Ni	Co	Au	Σ
	1	25,23	39,42	17,09	0,81	0,06	8,52	0,03	3,86	4,34	0,14	0,01	0,01	0,29	99,81
	2	27,49	42,22	10,54	0,08	0,00	13,87	0,02	4,72	3,11	0,45	0,02	0,01	0,04	102,59
	3	26,14	40,36	21,11	0,16	0,01	6,36	0,02	3,09	4,63	0,00	0,00	0,01	0,00	101,91
wt. %	4	26,86	41,41	15,53	0,15	0,03	10,06	0,01	4,07	3,93	0,18	0,00	0,01	0,00	102,26
	5	27,22	42,64	9,64	0,11	–	14,52	–	4,71	3,14	0,03	–	–	–	102,02
	6	26,34	40,49	18,02	0,14	–	8,23	–	3,54	4,11	0,00	–	–	–	100,87
	7	26,06	40,37	21,08	0,14	–	6,21	–	3,02	4,73	0,00	–	–	–	101,60
	8	26,74	41,19	17,18	0,15	–	9,36	–	3,61	4,05	0,01	–	–	–	102,29
	1	43,54	34,31	7,77	0,41	0,03	6,29	0,01	3,83	3,67	0,03	0,01	0,01	0,08	
	2	44,43	34,43	4,48	0,04	0,00	9,60	0,01	4,38	2,46	0,11	0,01	0,01	0,01	
	3	44,38	34,57	9,44	0,08	0,00	4,62	0,00	3,01	3,86	0,00	0,00	0,01	0,00	
at. %	4	44,39	34,53	6,75	0,07	0,01	7,12	0,00	3,86	3,19	0,05	0,00	0,01	0,00	
	5	44,07	34,82	4,11	0,05	–	10,05	–	4,38	2,50	0,01	–	–	–	
	6	44,55	34,55	8,02	0,07	–	5,96	–	3,43	3,41	0,00	–	–	–	
	7	44,37	34,68	9,45	0,07	–	4,52	–	2,95	3,95	0,00	–	–	–	
	8	44,45	34,55	7,52	0,07	–	6,66	–	3,45	3,30	0,00	–	–	–	

Tab. 6
Rtg. elektrónové mikroanalýzy chalkopyritu
WDS analyses of chalcopyrite

		S	Cu	Sb	Ag	Cd	As	Hg	Fe	Zn	Bi	Ni	Co	Au	Σ
	1	35,00	35,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	30,87	0,04	0,12	0,00	0,03	0,06	101,49
wt.%	2	34,59	35,24	1,05	0,04	0,00	1,72	0,01	28,99	0,13	0,00	0,03	0,05	0,00	101,85
	3	34,32	35,05	1,11	0,01	0,01	1,60	0,00	29,30	0,15	0,00	0,00	0,02	0,06	101,63
	1	49,55	25,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	25,09	0,02	0,03	0,00	0,03	0,01	
at.%	2	49,31	25,35	0,39	0,02	0,00	1,05	0,00	23,72	0,09	0,00	0,03	0,04	0,00	
	3	49,09	25,29	0,42	0,00	0,00	0,98	0,00	24,06	0,11	0,00	0,00	0,02	0,01	

v kremeni IV spolu s mladším tetraedritom (obr. 6c). Intenzívne zatláča starší pyrit I a arzenopyrit, preniká po puklinách kremeňa II v podobe mikroskopických žiliek a zriedka tvorí aj hustú sieť žiliek hrubých do 0,01 mm v medzizrnných priestoroch staršieho karbonátu I (obr. 6d). Jeho chemické zloženie je blízke teoretickému (tab. 6, anal. 1). Mladší chalkopyrit II sa zistil iba v jednej vzorke v podobe lemu hrubého do 0,05 mm na okraji zŕn tetraedritu a chalkopyritu I. V menšej miere preniká agregátmi chalkopyritu I a vytvára v ňom mikroskopické žilky a hniezda. Vyznačuje sa zvýšeným obsahom Sb (do 1,1 hm. %), As (do 1,72 hm. %) a zníženým Fe (tab. 6, anal. 2 a 3).

Diskusia a závery

Detailným mineralogickým štúdiom na lokalite Harmanec sme zistili, že sa Au mineralizácia viaže na kremenné žily smeru SV–JZ so strmým sklonom na SZ. Tzv. zlatonosné kremenné žily smeru S–J alebo SZ–JV so sklonom na V, ktoré opísal Galvánek et al. (op. cit.), sú mladšou sideritovou a kremenno-sulfidickou mineralizáciou bez zlata. Zlato v mladších žilách prebiehajúcich kolmo na štruktúry s Au mineralizáciou (obr. 3) sa mohlo zistiť len v prípadoch, keď obidva typy mineralizácie vystupujú tesne vedľa seba, alebo ak je mladšia sideritová a kremenno-sulfidická mineralizácia naložená na staršiu, Au mineralizáciu. Podľa našich pozorovaní je uzatváranie úlomkov staršieho zlatonosného kremeňa s pyritom a arzenopyritom v mladšom kremeni na vzorkách žiloviny z haldového materiálu bežné. Prieskum na lokalite pred 2. svetovou vojnou mohol byť negatívny nielen pre silné tektonické rozblokovanie mineralizovaných telies, ale aj preto, že sa – podľa banskej a geologickej dokumentácie – často orientoval na mladšie a podľa prevládajúceho vzorkového materiálu starých háld aj výraznejšie štruktúry so sideritovou a kremenno-sulfidickou mineralizáciou. Podľa rozsahu starých banských prác a úlomkov v sutine žilné pásmo s Au mineralizáciou neprekračuje 400 m. Údaj o takmer 1300 m dlhej zlatonosnej štruktúre (Galvánek et al., l. c.) nie je hodnoverný, lebo Au mineralizácia nezasahuje do permských súvrství, a tak ide len o prejavy sideritovej a kremennej mineralizácie s Cu sulfidmi.

Témou častých diskusií západokarpatských rudných mineralógov v nedávnej minulosti bola väzba a vystupovanie makroskopického zlata v jednotlivých generáciách kremeňa z Au mineralizácií v tatriku. Otázka sa riešila vyčlenením zlato-kremenného štádia (napr. Chovan et al.,

1995), ktoré sa v sukcesii vývoja mineralizácie pokladalo za mladšie ako staršie arzenopyritovo-pyritové s tzv. neviditeľným zlatom. András et al. (1998) pripisovali zlato-kremennej mineralizácii nízkotatranských ložísk (a celých Západných Karpát) so starším zlatonosným arzenopyritom sekundárny pôvod. Zlato na trhlinách považovali za produkt oxidácie zlatonosného arzenopyritu a pyritu.

Priemerný obsah neviditeľného Au v separovaných monominerálnych frakciách zlatonosných sulfidov z Harmanca sa nedá spoľahlivo zistiť, lebo často obsahujú inklúzie viditeľného zlata. Elektrónovými mikroanalýzami sa vyšší obsah Au (0,04–0,11 hm. %) zistil len v Sb, As a vo fázach zonálneho hrubozrnného žilného pyritu bohatých na Cu. Hlavná masa pyritu, ako aj jemnozrnný alteračný pyrit a arzenopyrit majú nulový obsah Au. Difúznu zonálnosť a vznik fáz so zvýšeným obsahom As, Sb, Cu a Au možno vysvetliť prienikom fluíd v závere mineralizačného štádia, keď boli fluidá bohatšie na As, Sb a keď kryštalizovalo aj viditeľné zlato. Obsah Au v nehomogénnych zónach pyritu stúpa s rastom obsahu As a Sb. Zaujímavosťou je, že jemnozrnný alteračný a homogénny hrubozrnný žilný pyrit má napriek zvýšenému obsahu As nulový obsah Au. Dá sa to vysvetliť tak, že fluidá obohatené o Au prenikali len pozdĺž puklín kataklázovanej žilnej výplne. Väzba tzv. neviditeľného zlata na arzenopyrit a pyrit bohatý na As sa zistila na mnohých ložiskách, napr. Pezinok, Dúbrava a i. (András a Ragan, 1995).

Galvánek et al. (op. cit.) na lokalite Harmanec vyčlenili štyri mineralizačné štádiá, a to kremenné, kremenno-sulfidické, zlatonosné a karbonátové. Makroskopické zlato je opísané z rozličných farebných variet aj generácií kremeňa (Paulinský in Galvánek et al., l. c.). Podľa našich výsledkov možno na základe paragenetických vzťahov medzi minerálmi vyčleniť staršiu zlatonosnú etapu mineralizácie s arzenopyritom, pyritom I, II a s viditeľným zlatom. Zlato vo všetkých prípadoch vystupuje v mladšej pozícii ako arzenopyrit a pyrit I, II, a preto ho zaraďujeme na záver prvej mineralizačnej etapy.

V druhej etape v troch štádiách podľa časovej postupnosti kryštalizoval 1. siderit, 2. kremeň, pyrit II, pyrit III, chalkopyrit I, tetraedrit a v závere chalkopyrit II a 3. karbonáty dolomitovo-ankeritového radu.

Mladšia kremenno-sulfidická a karbonátová mineralizácia zistená na lokalite Harmanec je identická s mineralizáciou známou z blízkeho špaňodolinského rudného revíru, ktorú možno pokladať za ekvivalent tzv. sideritovej a kremenno-sulfidickej mineralizácie v gemeriku a tatriku. Roztoky, z ktorých vznikla, nespôsobili rekryštalizáciu ani remobilizáciu staršej Au mineralizácie. Podľa analógie s inými výskytmi v Západných Karpatoch je minerálna asociácia reprezentovaná arzenopyritom a pyritom vyššieteplotná a pri nižšieteplotných podmienkach vzniku sideritovej mineralizácie nové minerálne fázy nekryštalizovali. Charakter mladších roztokov nebol priaznivý ani na remobilizáciu zlata, ktoré, ako to vyplýva zo štúdia Au mineralizácie na ostatných lokalitách v tatriku Západných Karpát (napr. Bakos et al., 2002b), je pomerne citlivým indikátorom tohto procesu. Za predpokladu, že sideritová a kremenno-sulfidická mineralizácia v gemeriku (Hurai et al., 2002a) vznikala za podobných podmienok a približne v rovnakom čase ako v tatriku, sa dá určiť relatívna veková hranica vzniku Au mineralizácie. Podľa výsledkov nášho štúdia a týchto predpokladov je Au mineralizácia v tatriku Západných Karpát staršia ako sideritová a kremenno-sulfidická, čiže staršia ako jurská (?) alebo spodnokriedová až strednokriedová. Podľa Chovana et al. (1999) formovanie najdôležitejších sulfidických mineralizácií v Ďumbierskych Tatrách súviselo s variskou metamorfózou a s umiestňovaním granitoidných plutónov na južnom okraji severnej variskej platne. Hurai et al. (2002b) spájajú vznik vysokoteplotných minerálnych asociácií (scheelit, molybdenit, arzenopyrit, pyrit a zlato) s variskými magmatickými a/alebo metamorfnými procesmi. V prospech variského veku Au mineralizácie v Harmanci, ako aj v tatriku Západných Karpát svedčí aj to, že zlatonosné kremenné žily vystupujú iba v rulových telesách starohorského kryštalinika, kým mladšia karbonátová a Cu sulfidická mineralizácia plynule prechádza aj do permských a dokonca aj do mezozoických súvrství.

Základným znakom sulfidických mineralizácií so zlatom vo veporiku je alpínske metamorfné prepracovanie variských a paleoalpínskych mineralizácií prejavujúce sa napríklad hojnosťou pyrotínu (produktu metamorfnej rekryštalizácie starších Fe sulfidov) a sprievodného kremeňa metamorfného pôvodu, ktorý výrazne dominuje v zrudnených telesách. Pomerne spoľahlivým indikátorom alpínskej metamorfózy, ako aj nepriamym datovacím prvkom veku mineralizovaných telies vo veporiku je hojný výskyt fluidných inklúzií metamorfného pôvodu bohatých na CO_2 (Ferenc et al., 2004). Mladšie ako Au mineralizácia sú aj sulfidické a karbonátové mineralizácie so zlatom vo veporiku súvisiace s postmetamorfnými vrchnokriedovými metalogenetickými procesmi (Ferenc et al., l. c.). Au mineralizácia v kryštaliniku tatrika vystupuje v podobe hydrotermálnych kremenných žíl a žilných zón s arzenopyritom, pyritom a zlatom. Tatrikum bolo pri alpínskej orogenéze slabo metamorfne prepracované a metamorfóza sa okrem toho väčšinou prejavila iba vznikom mineralizácie s tzv. alpskou paragenézou. Všadeprítomné a dominantné žily kremeňa metamorfného pôvodu známe z veporika vystupujú v tatriku len sporadicky, sú odlišnej povahy a pyrotín sa vyskytuje iba ojedinele v akcesorickom množstve. V Harmanci obidve veporské domény úplne chýbajú a mineralizácia má typický tatrický charakter. Harmanecká Au mineralizácia by v prípade príslušnosti starohorského kryštalinika do veporika bola jedinečná.

Porovnanie produktov hydrotermálnej alterácie okolitých ortorulových telies s asociáciou ílových minerálov vo výplni mineralizovaných štruktúr resp. mylonitových zón poukazuje najmenej na dve štádiá pôsobenia hydrotermálnych roztokov. Prvé, vyššieteplotné, zrejme sprevádzalo depozíciu Au mineralizácie a/alebo mineralizáciu karbonát + kremeň ± Cu. Chlorit v ortorule pravdepodobne vznikol chloritizáciou biotitu (Polák et al., 2003). Si, Al a K, ktoré sa nespotrebovali na tvorbu chloritu, sa mohli uplatniť pri illitizácii plagioklasu alebo na kryštalizáciu illitu v žilných štruktúrach. Rtg. difrakčná charakteristika

illitu (t. j. nepatrná expandabilita a relatívne vysoká „kryštalinita") zodpovedá teplote vzniku nad 180 °C (Šucha, 2001). Druhé, nižšieteplotné, štádium sa uplatnilo najmä v najmladších puklinových zónach a jeho produktom je náhodne usporiadaný IS s vysokou expandabilitou. Jeho prítomnosť svedčí o nižšej kryštalizačnej teplote ako 100 °C. Sprievodným minerálom mohol byť aj kaolinit, čo by poukazovalo na pokles pH formačných roztokov (v porovnaní s prvým štádiom) a na pravdepodobnú infiltráciu tektonických zón meteorickou vodou. Pre nejasný vzťah medzi chloritizáciou a kaolinitizáciou ortorúl zostáva nejasné aj postavenie kaolinitizácie. Načrtnutý scenár hydrotermálnej alterácie a depozície Au ložiska Harmanec v mnohom pripomína hydrotermálnu alteráciu granitoidných hornín a rúl, ako aj minerálnej výplne porudnej tzv. ľubeľskej tektonickej poruchy na Sb Au ložisku v Dúbrave (Orvošová et al., 1998). Možno to pokladať za ďalší argument v prospech tatrickej príslušnosti ortorúl starohorského kryštalinika.

Poďakovanie. Za poskytnutie archívnych vzoriek ďakujeme RNDr. J. Litochlebovi a RNDr E. Nelišerovej. Výskum bol financovaný z projektu MŽP SR č. 0503 Metalogenetické hodnotenie územia Slovenskej republiky, ktorej zodpovedným riešiteľom je RNDr J Lexa, CSc., z grantu VEGA 3177 a chemické zloženie karbonátov sa meralo v NHM v Londýne. Za cenné pripomienky, ktoré skvalitnili text štúdie ďakujeme prof. doc. RNDr. M. Chovanovi, CSc.

Literatúra

Andráš, P & Ragan, M., 1995: Sulfidické rudy s neviditeľným zlatom na Slovensku. *Mineralia Slov., 1, 57–63.*

Andráš, P., Chovan, M. & Ozdín, D., 1998: Neviditeľné Au v sulfidoch Nízkych Tatier. *Mineralia Slov., 1, 92–93.*

Bakos, F., Pršek, J. & Tuček, P., 2002a: Variscan granitoid hosted hydrothermal gold deposit Pezinok-Staré mesto (Malé Karpaty Mts., Western Carpathians): Mineralogy, paragenesis, fluid inclusions study. *Slov. geol. mag., 8, 1, 37–47.*

Bakos, F., Chovan, M. & Andráš, P., 2002b: Gold mineralization in the Tatric tectonic unit (Western Carpathians). *Geol. Carpath., 53, special issue, 89–91*

Bakos, F., 2003: Hydrotermálne mineralizácie v kryštaliniku Tatier. [Dizertačná práca.] *Manuskript – archív Katedry mineralógie a petrografie PFUK Bratislava, 106.*

Ferenc, Š., Bakos, F. & Maťo, Ľ., 2004: Metalogenetický vývoj rudných mineralizácií v severnej a severozápadnej oblasti Sinca, Slovenské rudohorie – veporikum (predbežné výsledky). Mineralógia Západných Karpát a Českého masívu. *Zborník abstraktov, PFUK Bratislava, 25–29.*

Galvánek, J., 1999: Výskyt zlata na lokalite Harmanec. *Mineralia Slov., 31, 3–4, 239–240.*

Galvánek, J., Litochleb, J & Šrein, V., 2000: Zlatonosné zrudnění na lokalitě Harmanec severozápadně od Banské Bystrice (střední Slovensko). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha), 8, 431–438.*

Hurai, V., Harčová, E., Huraiová, M., Ozdín, D., Prochaska, W & Wiegerová, V., 2002a: Origin of siderite veins in the Western Carpathians: P-T-X-δ^{13}C-δ^{18}O relations in ore forming brines of the Rudňany deposit. *Ore Geology Reviews, 21, 1–2, 67–101*

Hurai, V., Chovan, M., Kráľ, J., Lexa, J. & Prochaska, W., 2002b: Origin of sulfide-bearing hydrothermal deposits hosted by Variscan basement of the Western Carpathians in light of new fluid inclusion, stable isotope and geochronological data. *Geol. Carpath., 53, special issue, 96–98.*

Hynie, O., 1926: Geologický posudek o kutací šachtě v Harmanci na Slovensku. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 5.*

Hynie, O. & Koutek, J., 1929: Posudek o geologických a prospektorských pracích v okolí Harmance-papírny na Slovensku. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 11*

Chovan, M., Póč, I., Jancsy, P., Majzlan, J. & Krištín, J., 1995: Sb-Au (As-Pb) mineralizácia ložiska Magurka, Nízke Tatry *Mineralia Slov., 27, 6, 397–406.*

Chovan, M., Majzlan, J., Ragan, M., Siman, P & Krištín, J., 1998: Pb-Sb and Pb-Sb-Bi sulfosalts and associated sulphides from Dúbrava antimony deposit, Nízke Tatry Mts. *Acta geol. geogr Univ. Comen., Geol., 53, 37–49.*

Chovan, M., 1999: Rudné mineralizácie so zlatom v Západných Karpatoch, paleotektonická pozícia. *Mineralia Slov., 3–4, 175–179.*

Jaroš, J & Losert, J., 1957: Geologické poměry mezi Harmancem a Tajovem severozápadně od Banské Bystrice. *Geol. Práce, Zpr., 2, 171–196.*

Koděra, M., ed., 1986: Topografická mineralógia Slovenska I *Bratislava, Veda, 576.*

Kuthan, M., 1942. Geologické posúdenie kutacích prác v Harmanci. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 3.*

Maheľ, M., 1964: Severogemeridné a hronské synklinórium v Centrálnych Karpatoch. *Čas. Mineral. Geol., 9, 4, 393–401*

Mikuš, T., Chovan, M., Pršek, J. & Šlepecký, T., 2003: Hydrothermal siderite – basemetals vein mineralization in the vicinity of Čavoj, Suchý Mts. *Slov. geol. mag., 9, 4, 207–216.*

Orvošová, M., Majzlan, J. & Chovan, M., 1998: Hydrothermal alteration of granitoid rocks and gneisess in the Dúbrava Sb-Au deposit, Western Carpathians. *Geol. Carpath., 49, 377–387*

Ozdín, D. & Chovan, M., 1999: New mineralogical and paragenetic knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. *Slov. geol. mag., 5, 4, 255–271*

Paulinský, J & Čechura, J., 1927: Provozní výkaz – kutací práce v Harmanci *Manuskript – archív Štátny ústredný banský archív Banská Štiavnica, 352.*

Polák, M., ed., 2003: Vysvetlivky ku geologickej mape Starohorských vrchov, Čierťaže a severnej časti Zvolenskej kotliny 1 50 000. *Bratislava, Vyd. Dionýza Štúra, 218.*

Plašienka, D., 2003: Development of basement-involved fold and trust structures exemplified by the Tatric-Fatric-Veporic nappe system of the Western Carpathians (Slovakia). *Geodinamica Acta, 16, 21–38.*

Środoń, J., 1981 X-ray identification of randomly interstratified illite/smectite in mixture with discrete illite. *Clay Miner., 16, 297–304.*

Środoń, J., 1984: X-ray powder diffraction identification of illitic materials. *Clays and Clay Miner., 32, 337–349.*

Šucha, V., 2001. Íly v geologických procesoch. *Acta geol. Univ. Comen., Monografická séria, 159.*

Šucha, V., Środoń, J., Zatkalíková, V & Franců, J., 1991 Zmiešanovrstevnatý minerál typu illit/smektit: separácia, identifikácia, využitie. *Mineralia Slov., 23, 3, 267–274.*

Vozárová, A. & Vozár, J., 1988: Late Paleozoic in Western Carpathians. *Bratislava, GÚDŠ, 314.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 303–315

Bi-Te minerálna asociácia zo Župkova (Vtáčnik, Slovenská republika)

JIŘÍ SEJKORA[1], JIŘÍ LITOCHLEB[1], PETR ČERNÝ[2] a DANIEL OZDÍN[3]

[1]Národní muzeum, Václavské nám. 68, 115 79 Praha 1, Česká republika; jiri.sejkora@nm.cz
[2]Příbram IV/257, 261 01, Česká republika
[3]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Bi-Te mineral association from Župkov (Vtáčnik Mts., Slovak Republic)

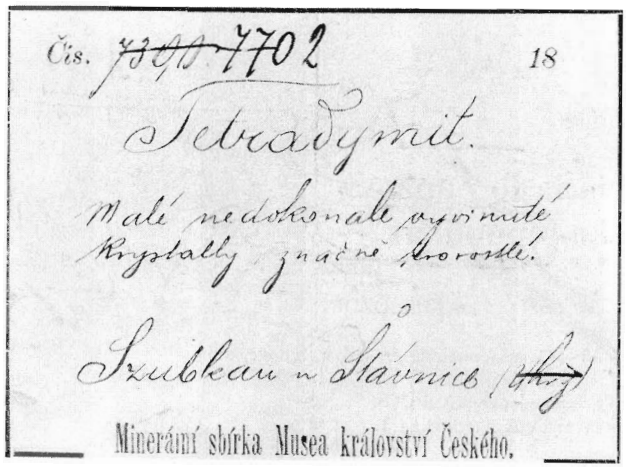
The occurrence of Bi-Te mineralization bonded to strongly altered andesite near Župkov (Vtáčnik Mts., Slovak Republic) is known for a long time and represents a type locality for Bi-sulfotelluride, tetradymite (1830–1831). The present investigation was based on historical samples deposited in the National Museum (Prague) collection and on samples from field works carried out during 1974–1982 and 2002–2003. The Bi-Te mineralization is represented by relatively abundant occurrence of tetradymite and supergene Bi tellurate – montanite. Tetradymite forms well-formed trigonal crystals 0.1–7 mm in size, some skeletal or with striated crystal faces. It is steel grey, with perfect cleavage in one direction and with metallic lustre. In reflected light, tetradymite is white with creamy tint, anisotropic (greyish blue-brownish grey); its VHN microhardness 34 (28–40) kp/mm^2, K_{VHN} 1.43 corresponds to published data. Intensities of diffractions in its X-ray powder pattern are strongly dependent on the method of sample preparation (preferred orientation of sample due perfect cleavage). Tetradymite is trigonal with unit cell parameters: a = 4.2496(7)–4.2463(6), c = 29.576(6)–29.560(4) Å, V = 462.6(1)–461.6(1) Å^3. The electron microprobe chemical analysis gave Bi 58.10, As 0.08, Cd 0.06, Au 0.04, Te 36.00, S 4.33, Se 0.68, Cl 0.02, total 99.29 wt. %, and calculated formula $(Bi_{1.97}As_{0.01})_{\Sigma 1.98}Te_{2.00}(S_{0.96}Se_{0.06})_{\Sigma 1.02}$. Montanite forms coatings (thickness 0.1–0.2 mm) on tetradymite, which also intensively replaces. It is grey, greyish brown, greenish, light yellow, pinkish brown, has greasy lustre, in tiny fragments is translucent. In reflected light, montanite is light grey, not anisotropic; its VHN microhardness 225 (203–316) kp/mm^2, corresponding to Mohs' hardness of 4–4.5. The X-ray powder pattern of montanite agrees with published data, however, about fifteen new diffractions were found for the first time. The electron microprobe chemical analysis gave CdO 0.07, Bi_2O_3 63.04, As_2O_3 0.11, TeO_3 27.27, $H_2O_{(c)}$ 5.15, total 95.64 wt. %, and calculated formula $(Bi_{1.87}As_{0.01})_{1.88}Te_{1.07}O_{6.00}\cdot 1.97\ H_2O$. The infrared absorption spectrum and thermogravimetric analysis for montanite are given in the paper.

Key words: Bi-Te mineralization, tetradymite, montanite, chemical composition, electron microprobe data, X-ray powder diffraction, thermal analysis, infrared absorption spectrum, Župkov, Vtáčnik Mts., Slovak Republic

Úvod

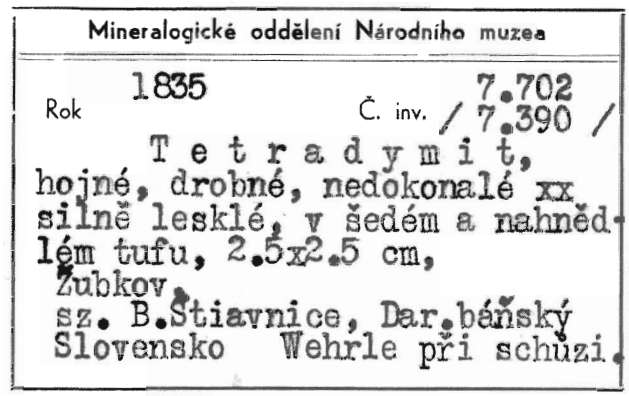
Drobný výskyt Bi-Te mineralizácie nedaleko Župkova je ako typová lokalita sulfoteluridu bizmutu–tetradymitu jednou z významných mineralogických lokalít na Slovensku. Prehľad staršej literatúry je najmä v práci Lenča (1956) a Koděru et al. (1990). Tetradymit z tejto lokality pod názvom „prismatischer Wismuthglanz" prvý analyzoval A. Wehrle v roku 1830 (Hintze, 1904) a ako tetradymit ho podľa morfológie zrastlíc kryštálov pomenoval Haidinger (1831). Vzhľadom na morfologický vývoj (dobre obmedzené kryštály mm rozmerov) a jednoduchú separáciu sa tetradymit v 19. stor. opakovane analyzoval ako určitý štandard pri výskume ďalších minerálov bizmutu a telúru (prehľad analýz má Hintze, 1904; Slavík, 1926). Jediné novšie údaje (práškový záznam a výsledky štúdia na elektrónovom mikroanalyzátore) o župkovskom tetradymite sú v nie príliš dostupnej práci Zavjalova a Begizova (1978).

Napriek tomu, že historické vzorky tetradymitu zo Župkova sú súčasťou mineralogických zbierok vo viacerých európskych múzeách (obr. 1), nemá tento minerál doteraz jednoznačne definovaný typový materiál. Barok et al. (2000) uvádzajú, že typová vzorka je uložená v zbierkach Národného múzea v Budapešti, ale podľa kurátora tamojších zbierok Dr. Pappa (písomná správa, 2004) tento materiál nemá k Wehrlemu alebo Haidingerovi nijaký vzťah, a tak ho nemožno jednoznačne považovať za typový. Jednoznačne typový materiál nie je ani v múzeu v Miškovci (Dr. Szakáll, písomná správa, 2004). V Národnom múzeu v Prahe je medzi siedmimi evidovanými položkami s označením „tetradymit, Župkov" aj vzorka zapísaná do zbierok v roku 1835 ako dar A. Wehrleho vtedajšiemu kurátorovi zbierok F. X. M. Zippemu do múzejných zbierok. Vzorka s dnešným inventárnym číslom 7702 tak predstavuje neotyp asi najbližšieho možného kotypu tohto minerálneho druhu (obr. 2).



Obr. 1. Historická etiketa tetradymitu zo Župkova (Národné múzeum v Prahe).

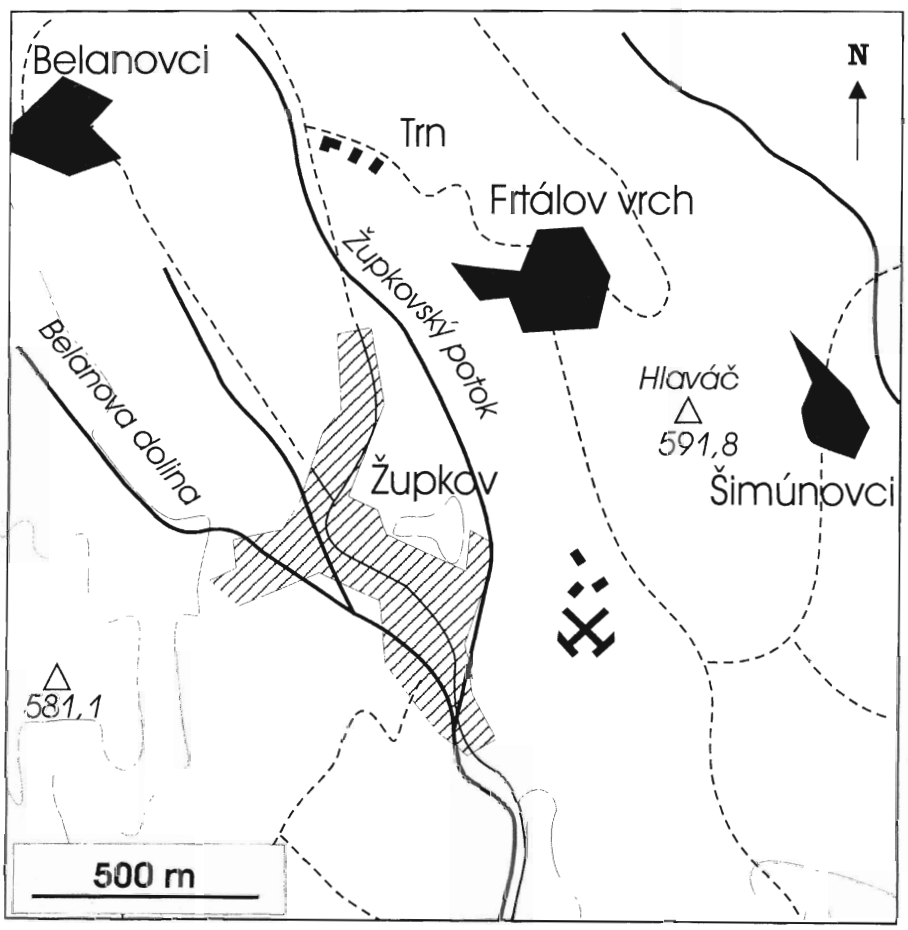
Fig. 1. Historical label of tetradymite from Župkov (National museum in Prague).



Obr. 2. Historická etiketa tetradymitu zo Župkova s vyznačením „dar Wehrleho" (Národné múzeum v Prahe).

Fig. 2. Historical label of tetradymite from Župkov with description „donation by Wehrle" (National museum in Prague).

Novší terénny výskum v Župkove v rokoch 1974–1982 (P. Černý, J. Malec, F. Veselovský) priniesol okrem znovuobjavenia presného miesta výskytu (obr. 3) aj isté množstvo andezitových úlomkov s narastenými kryštálmi tetradymitu, ale najmä sa šlichovaním spracovalo okolo 13 t zvetraného materiálu a získalo sa okolo 0,5 kg zŕn a rozlične obmedzených kryštálov tetradymitu (Pauliš a Ďuďa, 2002). Kryštály tetradymitu z haldového materiálu bývajú pokryté belavým, žltkastým a zelenkastožltkastým povlakom a kôrou supergénneho produktu, ktorý sa pokladal (determinácia F. Veselovského na základe rtg. práškových údajov) za minerálnu fázu blízku montanitu (Ďuďa, 1995). Nijaké diagnostické údaje o tomto



Obr. 3. Lokalizácia výskytu Te minerálov pri Župkove.

Fig. 3. Localization of occurrence of tellurium minerals by Župkov

mineráli zo Župkova sa nikdy nepublikovali. Výskum lokality sa končil v rokoch 2002–2003, keď sa s negatívnym výsledkom vzorkovali (P. Černý) posledné zvyšky haldy a urobil sa neúspešný pokus odkryť ústie historickej štôlne.

Cieľom výskumu, ktorého výsledky zhŕňa táto práca, bolo priniesť nové údaje o tetradymite z typovej lokality a výraznejšie prehĺbiť doteraz veľmi nedostatočné informácie o oxidickom mineráli Bi a Te montanite.

Geologická, metalogenetická a topografická charakteristika lokality

Výskyt hydrotermálneho zrudnenia s tetradymitom pri Župkove patrí metalogeneticky do novobansko-kľackého rudného rajónu, pre ktorý je charakteristické väčšie množstvo hydrotermálnych mineralizácií vo Vtáčniku. Okrem Bi-Te mineralizácie je v okolí Župkova viac hydrotermálnych žíl, a to najmä v okolí Horných Hámrov, Píly a Veľkého Poľa, kde sa nachádza najmä polymetalické a karbonátové zrudnenie (Koděra et al., 1990; Šimon, ed., 1997a). Brlay (1976) zaraďuje výskyt hydrotermálnych žíl s Te, Mo a Sn viažucich sa na kyslé intrúzie vo Vtáčniku do komplexu vrchnej štruktúrnej etáže novobansko-kľackého rajónu do rudného poľa Prochot.

Geologické okolie výskytu tetradymitu tvoria lávové prúdy pyroxenického andezitu vtáčnickej formácie sarmatského veku. Ich základná hmota je mikrolitická a hyalopilitická s charakteristickým minerálom hypersténom a augitom, Ca-Na živcami a s magnetitom (Šimon, ed., 1997a), s extruzívnymi dómami pyroxenicko-amfibolického andezitu plešinskej formácie vrchného bádenu (Šimon, ed., 1997b), s lávovými prúdmi pyroxenického a amfibolicko-pyroxenického andezitu a s epiklastickými vulkanickými brekciami, ktoré tvorí najmä živec, augit, hyperstén ± amfiboly (Šimon, ed., 1997a). V tejto časti sú významnejšie zastúpené aj konglomeráty spodnej stavby štiavnického stratovulkánu (báden), ktoré vystupujú na báze vulkanického komplexu najmä v okolí Župkova a majú hrúbku od niekoľko m do 100 m (Šimon, ed., 1997a). Lokálne tu vystupujú aj paleoalpínske jednotky reprezentované pestrou bridlicou, pieskovcom a zlepencom permského malužinského súvrstvia hronika (Vozárová a Vozár, 1988; Šimon, ed., 1997a).

Medzi neďalekou Pílou a Novou Lehotou prechádza zlomové pásmo sv. smeru rozdeľujúce Vtáčnik na dve odlišné časti. Na SZ od zlomového pásma je blok, ktorého podložie tvoria horniny veporika, na JV (v miestach, kde je aj lokalita tetradymitu) zasahujú horniny štiavnického stratovulkánu a výplň kremnického grabenu v kombinácii s intenzívnou zlomovou tektonikou okraja štiavnickej kaldery a Žiarskej kotliny (Šimon, ed., 1997a).

Lokalitu tetradymitu tvorí krátka zavalená prieskumná štôlňa a zvyšky jej malej haldy neďaleko Župkova, 8 km na SZ od Žarnovice (25 km na J od Prievidze), na južných svahoch vulkanického pohoria Vtáčnik. Štôlňa bola vyrazená na južnom úbočí vrchu Hlaváč na SZ od Župkova a zvyšky malej haldy boli vpravo od zavaleného ústia štôlne. Štôlňa bola v kompaktnom sivom andezite s výraznou guľovitou odlučnosťou miestami prenikanou drobnými žilkami s výplňou bieleho chabazitu. Podľa výsledkov štúdia haldového materiálu sa Bi-Te mineralizácia viaže výhradne na prejavy výraznej hydrotermálnej alterácie – na sivožltý silno silicifikovaný andezit prechádzajúci do bieleho propylitizovaného andezitu. Najviac zistených vzoriek s tetradymitom sa viazalo na belavú zílovatenú vrstvu hrubú 5–30 cm na báze rozobratej haldy. V literatúre (Koděra et al., 1990) uvádzané pyroklastiká (tuf a konglomeráty) sa pri novom výskume nenašli (pravdepodobne išlo o zámenu so silno hydrotermálne alterovaným silicifikovaným až úplne zílovateným andezitom). Pri šlichovom výskume haldového materiálu sme popri tetradymite zistili aj hojné zastúpenie amfibolu a magnetitu.

Metodika

Povrchová morfológia vzoriek sa skúmala optickým mikroskopom Nikon SMZ 1500, ktorý sme využili aj na prípravu monominerálnych preparátov na ďalší výskum. Optické vlastnosti v odrazenom svetle sa študovali mikroskopom Eclipse ME600L. Obidva mikroskopy boli vybavené záznamovým zariadením s digitálnou kamerou DXM 1200F. Detaily povrchovej morfológie sa sledovali elektrónovým skenovacím mikroskopom Tesla BS 340 (napätie 20 kV, prúd 10 nA), na prístroji Jeol JXA-840A (podmienky: 15 kV, 130 pA; CLEOM, Prírodovedecká fakulta UK) a na elektrónovom mikroanalyzátore Cameca SX100 (podmienky: 15 kV, 1 nA, ŠGÚDŠ v Bratislave). Vzorky boli pokovované zlatom. VHN mikrotvrdosť sa zmerala na mikrotvrdomere PMT-3 vybavenom diamantovou pyramídou Vickers a ako štandard sa použil halit. Závažie malo hmotnosť 10 g a čas expozície identora bol 15 s.

Rtg. práškové údaje sa získali difraktometrom HZG4-AREM/Seifert pri CuKα žiarení a krokovom skenovacom režime. Na minimalizáciu vplyvu pozadia boli ručne separované vzorky nanášané pomocou etanolu na povrch nosiča zhotoveného z monokryštálu kremíka. Na podrobnú interpretáciu sa detailne zmerané (tetradymit 0,05°/6 s; montanit 0,05°/7 s) záznamy spracovali softvérom ZDS (Ondruš, 1995). Pozícia a intenzita zistených difrakcií sa spresnili použitím profilovej funkcie Pearson VII a na spresnenie mriežkových parametrov tetradymitu metódou najmenších štvorcov sa použil Burnhamov program (1962).

Chemické zloženie sme kvantitatívne sledovali elektrónovým mikroanalyzátorom Cameca SX100 (ŠGÚDŠ, Bratislava) vo vlnovodisperznom móde (urýchľovacie napätie 20 kV, prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 0,8–10 μm). Použili sme nasledujúce štandardy a spektrálne čiarky: Bi_2Te_3 (BiLα, TeLα), $CuFeS_2$ (CuKα, FeKα, SKα), NaCl (ClKα), Bi_2Se_3 (SeLβ), PbS (PbLα), CdS (CdLα), Sb_2S_3 (SbLβ), FeAsS (AsKα), Au (AuLα). Všetky vyššie uvedené prvky boli analyzované (ak nie sú uvedené v príslušných tabuľkách, boli zistené obsahy pod medzou detekcie prístroja). Obsah iných chemických prvkov sa nezistil.

Termogravimetrický výskum sa robil na prístroji Stanton Redcroft TH 750 Thermobalance za týchto pod-

mienok: Pt téglik, navážka 0.97 mg, rýchlosť ohrevu 10 °C.min^{-1}, dynamický prúd vzduchu 10 ml.min^{-1}. FTIR absorpčné spektrum sa zmeralo FTIR spektrofotometrom Nicolet 740 s použitím konvenčnej techniky KBr tabletky.

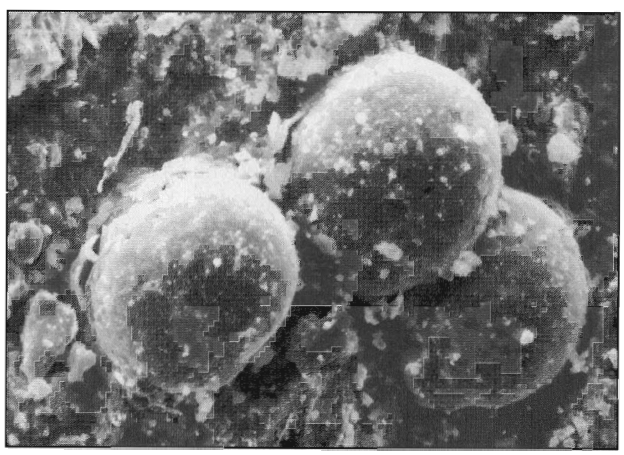
Výsledky a ich interpretácia

Opis vzoriek

V rámci súčasného výskumu sa podrobne skúmali nasledujúce typy vzoriek s Bi-Te mineralizáciou zo Župkova:

a) Historická ukážka zo zbierok Národného múzea v Prahe evidovaná pod číslom 7702 s označením pôvodu „dar báňský Wehrle pri schůzi", ktorú do zbierok zapísal F. X. M. Zippe v roku 1835 a pravdepodobne predstavuje neotyp tetradymitu najbližší možnému kotypu (obr. 2). Vzorka tvorí okolo 2,5 x 2 x 1,5 cm trojuholníkovitý úlomok obsahujúci približne 80 obj. % tetradymitu vo zvyškoch zílovateného andezitu. Zrastajúce sa trigonálne, miestami ryhované kryštály tetradymitu sú veľké 1–2 mm, dobre vyvinuté, izometrické až mierne predĺžené, iba s ojedinelým výskytom kostrovitého vývoja. Sú dokonale štiepateľné v jednom smere, na štiepnych plochách intenzívne kovovo lesklé so slabým modrastým odtieňom. Na kryštálových plochách je lesk kovový a menej intenzívny. Väčšinu kryštálov tetradymitu pokrýva 0,1–0,2 mm hrubý povlak montanitu. Montanit je ružovkastohnedý s mastným leskom, v slabých úlomkoch priesvitný, má nerovný povrch s hojným vývojom ľadvinovitých, pologuľovitých až guľovitých útvarov s hladkým povrchom bez pozorovateľných kryštálových tvarov (obr. 4).

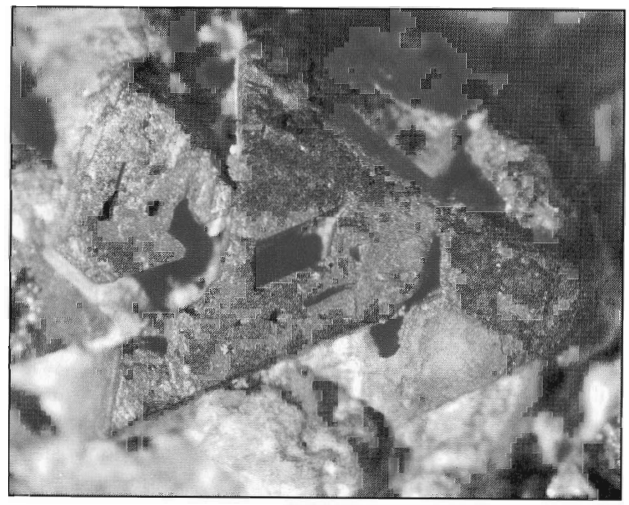
b) Historická ukážka zo zbierok Národného múzea v Prahe evidovaná pod číslom 7703 (pôvodná kolekcia V. Wraného, do zbierok zapísaná v roku 1902). Vzorku tvorí silno alterovaný až zílovatený andezit (prevláda kremeň a 10 Å fylosilikát – najskôr illit, zistila sa aj prímes 18 Å fylosilikátu), na ktorého jednu stranu hojne narastajú zvyčajne jednotlivé 1–5 mm veľké kryštály tetradymitu (obr. 5



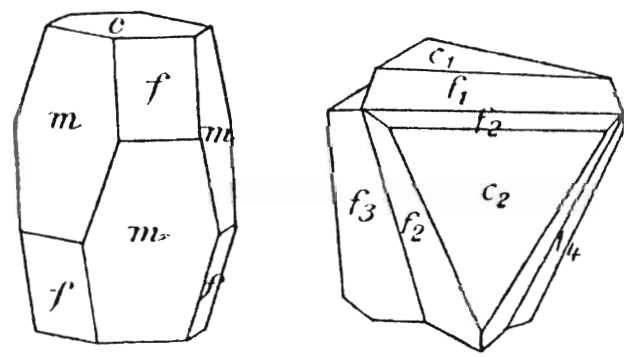
Obr. 4. Pologuľovité útvary na povrchu povlaku montanitu, Župkov, SEM, šírka obr. 0.12 mm.

Fig. 4. Hemispherical aggregates on surface of montanite coating, Župkov, SEM, length of picture 0.12 mm.

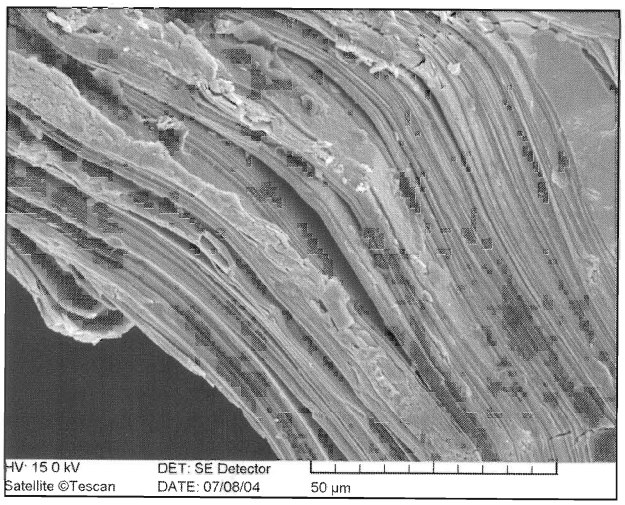
Obr. 5. Dobre obmedzený kryštál tetradymitu (veľkosť 3 mm), Župkov
Fig. 5. Well-formed tetradymite (3 mm in size) crystal, Župkov



Obr. 6. Čiastočne kostrovité kryštály tetradymitu, Župkov, šírka obr. 3 mm
Fig. 6. Partly skeletal tetradymite crystals, Župkov, length of picture 3 mm



Obr. 7. Kryštálové tvary tetradymitu podľa Haidingera (in Hintze, 1904).
Fig. 7. Crystal faces of tetradymite (Haidinger in Hintze, 1904).



Obr. 8. Detail povrchu lístočkovitých agregátov kryštálu tetradymitu zo Župkova.

Fig. 8. Detail of surface of leaf-like aggregates crystals of tetradymite from Župkov

a na zadnej strane obálky). Trigonálne kryštály tetradymitu sú spravidla predĺžené, zreteľne ryhované a často aspoň čiastočne kostrovito vyvinuté (obr. 6). Na kryštálových plochách sú len nevýrazne kovovo lesklé a na štiepnych intenzívne kovovo lesklé. Pozorované kryštálové tvary zodpovedajú publikovaným zobrazeniam (obr. 7). Montanit sa na vzorke vyskytuje len ojedinele v podobe 0,1 mm hrubého povlaku sivej až sivohnedej farby na kryštáloch tetradymitu.

c) Ukážky z haldového materiálu – úlomky úplne prekremenenej horniny zvyčajne veľké okolo 5 cm (ojedinele do 20 x 10 x 10 cm) z ílovitej polohy haldy. Hornina je väčšinou úplne kompaktná, dutiny sú iba ojedinele, zvyčajne drobné, zovreté a niekedy majú aj charakter krátkych puklín. Kryštály tetradymitu sú najčastejšie narastené na horninu na obidvoch stranách pukliny. Zistili sa aj žilky tetradymitu hrubé do 3 mm zarastajúce do kremeňa. Na niektorých vzorkách je prekremenený andezit čiastočne porézny a miestami sa drobné dutiny spájajú do väčších. V najväčších zistených dutinách (maximálne 4 x 3 x 1 cm) sa našli dobre obmedzené maximálne 7 mm veľké kryštály tetradymitu. Kryštály tetradymitu majú stĺpcovitý až tabuľkovitý habitus, často sú nerovnomerne až čiastočne kostrovito vyvinuté a časť z nich má výrazne ryhované plochy. Na povrchu sú matné, sivé a prakticky vždy pokryté sivým alebo svetložltým montanitom. Na čerstvých štiepnych plochách je tetradymit oceľovosivý s veľmi intenzívnym kovovým leskom. Tenké štiepateľné lupienky tetradymitu sú čiastočne ohybné (obr. 8). V asociácii s tetradymitom sa popri montanite, kremeni a fylosilikátoch zisťovali iba na povrchu lesklé číre až biele prizmatické kryštály fluórapatitu.

d) Koncentrát zo šlichovania haldového materiálu (najmä z ílovitej polohy na báze haldy) tvoria nepravidelné úlomky, zrná a kryštály tetradymitu veľké od 0,1 do približne 3 mm. Tetradymit úplne pravidelne pokrýva celistvá kôra montanitu svetložltej, zelenkastej, sivej, ružovej a ružovohnedej farby. Povrch kôry je zvyčajne nepravidelný a miestami sa zistili aj jeho ľadvinkovité až pologuľovité útvary.

Na všetkých typoch skúmaných vzoriek sa röntgenometricky identifikoval iba tetradymit, montanit, fluórapatit, kremeň a fylosilikáty. Tzv. wehrlit (= pilsenit resp. zmes pilsenitu a hessitu), vzácne sprevádzajúci tetradymit (Pauliš a Ďuďa, 2002), sa nám nepodarilo potvrdiť.

Tetradymit

Tetradymit je v odrazenom svetle biely s krémovým odtieňom, anizotropný so sivomodrými až hnedkastosivými farebnými efektmi. Výrazne ho zatláča montanit od okrajov zŕn a pozdĺž štiepnych trhlín (obr. 9). Rozsah zatláčania sa pohybuje od periférneho lemu okolo montanitu až do vzniku takmer úplných pseudomorfóz iba so zachovanými drobnými nepravidelnými reliktmi (obr. 10). Pri meraní VHN mikrotvrdosti tetradymitu sa zistila anizotropia tvrdosti I. a II. rádu s najnižšími hodnotami v rezoch blízkych (001), čo zodpovedá publikovaným údajom (Spiridonov et al., 1978; Litochleb et al., 1990 a i.). Namerané hodnoty VHN mikrotvrdosti sú porovnateľné s publikovanými údajmi (tab. 1).

Namerané rtg. práškové údaje tetradymitu z rozličných typov študovaných vzoriek sú prakticky identické. Pri tetradymite sme zistili závislosť intenzity niektorých difrakčných maxím od spôsobu prípravy študovanej vzorky, a preto sa z jedného odseparovaného kryštálu tetradymitu pripravili dve vzorky. Vzorku A sme intenzívne rozotreli na veľmi malé fragmenty, tie sa zaliali do amorfného

Tab. 1
VHN mikrotvrdosť tetradymitu zo Župkova
VHN microhardness of tetradymite from Župkov

Minerál	Cit.	VHN (kp/mm²)		VHN (N/mm²)		KVH	n	Rez
tetradymit	1	34	28–40	333	275–392	1.43	20	rovnobežný s (001)
tetradymit	1	46	41–56	451	402–549	1.37	20	kolmý na (001)
tetradymit	2		35–55		245–706			
tetradymit	3		25–72		343–539			

n – počet meraní
1 – Župkov, táto práca, 2 – tabuľkové údaje – zvyčajné rozmedzie (Čvileva, red., 1988), 3 – tabuľkové údaje – rozmedzie všetkých údajov (Čvileva, red., 1988)
n – number of measurements
1 – Župkov, this paper, 2 – table data – usual range (Čvileva, ed., 1988), 3 – table data – range of all data (Čvileva, ed., 1988)

Tab. 2
Rtg. prášková analýza tetradymitu zo Župkova
X-ray powder diffraction data of tetradymite from Župkov

			vz. A	vz. A	vz. B	vz. B	*1	vz. A	vz. B	*2	*1
h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	d_{obs}	I/I_o	I/I_o	I/I_o	I/I_o
0	0	3	9,809	9,859	9,850	9,853		3	10	2	
0	0	6	4,933	4,930	4,923	4,927	4,91	35	100	13	50
1	0	1	3,652	3,652	3,644	3,650	3,64	16	6	15	10
0	1	2	3,570	3,571	3,563	3,569		9	1	4	
1	0	4	3,296	3,295	3,293	3,292		8	9	8	
0	0	9	3,291	3,286	3,284	3,284	3,29	10	21	2	10
0	1	5	3,124	3,125	3,122	3,123	3,13	100	35	100	100
							2,87				20
1	0	7	2,779	2,775	2,776	2,773		13	7	9	
0	1	8	2,608	2,608	2,606	2,607	2,61	18	10	6	30
0	0	12	2,466	5,465	2,463	2,463	2,46	17	56	4	30
1	0	10	2,306	2,305	2,304	2,304	2,31	49	29	33	70
0	1	11	2,171	2,171	2,171	2,170	2,16	18	13	5	30
1	1	0	2,125	2,125	2,124	2,123	2,12	35	10	37	40
0	0	15	1,9713	1,9717	1,9709	1,9706	1,971	21	63	4	20
1	1	6	1,9513	1,9512	1,9506	1,9498	1,953	13	3	4	10
1	1	-6		1,9512		1,9498				4	
1	0	13	1,9354	1,9532	1,9347	1,9340	1,932	27	20	8	40
0	2	1	1,8343	1,8366	1,8331	1,8351	1,833	7	1	2	10
0	2	4	1,7840	1,7857	1,7838	1,7843	1,784	3	6	2	10
1	1	9		1,7843		1,7830				1	
1	1	-9		1,7843		1,7830				1	
2	0	5	1,7579	1,7571	1,7561	1,7557	1,761	17	8	9	20
0	2	7	1,6875	1,6871			1,691	6		2	10
1	0	16	1,6506	1,6518			1,648	7		2	10
2	0	8		1,6474						2	
0	0	18	1,6430	1,6431	1,6428	1,6422	1,642	14	73	3	20
1	1	12	1,6109	1,6093	1,6081	1,6082	1,608	11	6	4	20
1	1	-12		1,6093		1,6082				4	
0	1	17	1,5735	1,5729	1,5710	1,5720	1,573	16	13	4	20
0	2	10	1,5628	1,5624	1,5623	1,5613	1,562	16	2	10	20
2	0	11	1,5159	1,5186			1,519	7		2	10
1	1	15	1,4448	1,4453	1,4444	1,4444	1,446	15	10	4	30
1	1	-15		1,4453		1,4444				4	
0	2	13	1,4311	1,4307	1,4319	1,4297	1,431	11	8	3	20
0	0	21			1,4082	1,4076	1,405		10	0,2	10
1	2	-1	1,3900	1,3895			1,389	5		1	10
2	1	1		1,3895						1	
0	1	20	1,3728	1,3722	1,3711	1,3714	1,373	5	7	1	10
1	2	5	1,3545	1,3541	1,3533	1,3530	1,354	11	8	8	30
2	1	-5		1,3541		1,3530				8	
1	2	-7					1,321			1	10
2	1	7								1	
1	1	18	1,3000	1,2998	1,2988	1,2990	1,300	18	11	4	50
1	1	-18		1,2998		1,2990				4	

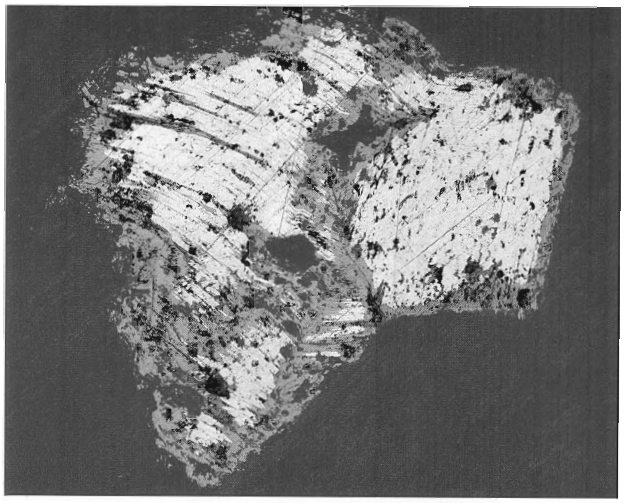
*1 – tetradymit, Župkov (Zavjalov a Begizov, 1978); *2 – teoretické hodnoty relatívnej intenzity vypočítané na základe kryštálovej štruktúry tetradymitu (Harker, 1934)

*1 – tetradymite, Župkov (Zavjalov and Begizov, 1978); *2 – calculated relative intensities on the basis of tetradymite crystal structure (Harker, 1934)

média a po jeho stuhnutí opäť natreli na práškový preparát, v ktorom sa mala potlačiť prednostná orientácia. Vzorka B bola pripravená ako hrubší (nie príliš intenzívne natretý) obvyklý práškový preparát.

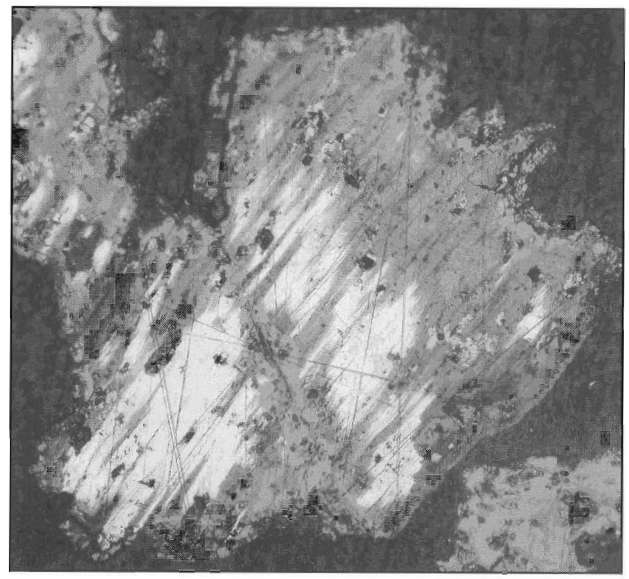
Pozícia difrakčných maxím v nameraných údajoch tetradymitu zo Župkova (tab. 2) dobre zodpovedá teoretickému záznamu vypočítanému (Yvon et al., 1977) z kryštálovej štruktúry tetradymitu (Harker, 1934; mriežkové parametre Glatza, 1967), ako aj údajom o tetradymite zo Župkova, ktoré uvádza Zavjalov a Begizov (1978). Relatívna intenzita jednotlivých typov difrakcie vzhľadom na javy prednostnej orientácie závisí od spôsobu prípravy vzorky.

Pri vzorke A vykazujú difrakcie typu (001) dva až päťkrát väčšiu relatívnu intenzitu, ako je teoretická, ale súčasne tri až päťkrát rastie aj relatívna intenzita množstva difrakcií s rozličnou hodnotou (hkl). Vysvetlenie tohto javu je v princípe dvojaké – alebo sa pri zvolenej metóde prípravy vzorky v istej miere potláča absolútna intenzita najintenzívnejších difrakcií (015) a (110), alebo je príčinou nedokonalosť už v historickej kryštálovej



Obr. 9. Montanit (tmavší) zatláčajúci tetradymit (svetlejší), odrazené svetlo, Župkov, veľkosť kryštálu 0.3 mm.

Fig. 9. Montanite (darker) replacing tetradymite (lighter), reflected light, Župkov, size of grain 0.3 mm.



Obr. 10. Relikty tetradymitu (svetlejší) v montanite (tmavší), Župkov, odrazené svetlo, veľkosť kryštálu 0.2 mm.

Fig. 10. Relicts of tetradymite (lighter) in montanite (darker), reflected light, Župkov, size of grain 0.2 mm.

štruktúre tetradymitu z roku 1934. Doteraz sa však o tomto relatívne častom mineráli novšie spresnenie nepublikovalo.

Relatívnu intenzitu difrakčných maxím vzorky B výrazne ovplyvnili javy prednostnej orientácie. Intenzita difrakcií typu (001) oproti teoretickej rastie päť až päťdesiatkrát a súčasne klesá intenzita (dva až päťkrát) difrakcií typu (hkl). Relatívna intenzita difrakcií s indexmi iných typov je už ovplyvnená len minimálne.

Spresnené hodnoty mriežkových parametrov obidvoch rozdielne pripravených vzoriek tetradymitu zo Župkova sú porovnateľné (tab. 3). Malé rozdiely pravdepodobne vyplývajú skôr z nerovnako silnej vrstvy vzorky nanesenej na nosič ako z vplyvu kryštálovej štruktúry pri úprave vzorky. Spresnené parametre sú zreteľne nižšie ako v práci Harkera (1934), ale súčasne dobre zodpovedajú hodnotám uvádzaným pri prírodnom tetradymite a pri synteticky pripravenom tzv. β- a γ-tetradymite (Glatz, 1967; Pauling, 1975).

Rozličné typy študovaných kryštálov a zŕn tetradymitu (v sérii náhodných rezov) sú podľa BSE obrázkov chemicky homogénne a nemajú pozorovateľnú zonalitu. Vo väčšom množstve sa v tetradymite zo Župkova (tab. 4) nameral obsah Bi, Te, S a Se, čo sa dobre zhoduje s predchádzajúcimi publikovanými analýzami (tab. 5). Nový zistený obsah As, Cd, Au a Cl je len minoritný, spravidla nie je vo všetkých analyzovaných bodoch a okrem As (čiastočná negatívna korelácia s obsahom Bi) neprejavuje vzájomnú koreláciu ani s hlavnými zistenými prvkami. Pravidelný obsah Se (do 0,88 hm. %, t. j. okolo 0,09 apfu) v tetradymite zo Župkova naznačuje istý rozsah

Tab. 3
Mriežkové parametre tetradymitu trigonálnej priestorovej grupy R-3
Unit cell parameters of tetradymite for trigonal space group R-3

		a	*c*	V
Župkov (A)	táto práca	4,2496(7)	29,576(6)	462,6(1)
Župkov (B)	táto práca	4,2463(6)	29,560(4)	461,6(1)
nat.	Harker (1934)	4,317	30,01	484,3
nat.	Thompson (1949)	4,22	29,49	454,8
synt.	Soonpaa (1960)	4,24	29,56	460,2
nat.	Peacock in Thompson (1949)	4,21	29,43	451,7
Paonia	Glatz (1967)	4,2381	29,589	460,3
synt. β-fáza	Glatz (1967)	4,255	29,59	464,0
synt. γ-fáza	Glatz (1967)	4,24–4,255	29,57–29,60	460,4–464,1
synt. γ-fáza	Pauling (1975)	4,25	29,60	463,0

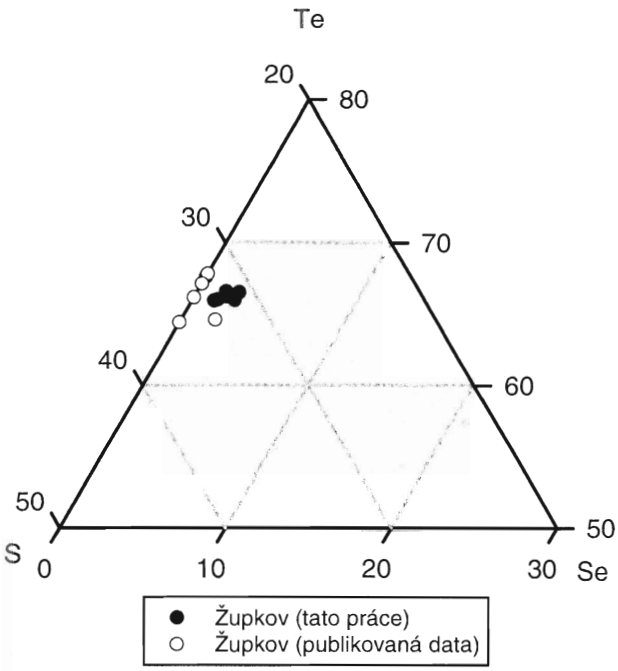
synt. β-fáza – Glatz (1967): 25–30 mol. % Bi_2S_3 v Bi_2Te_3; Pauling (1975): $Bi_{14}Te_{15}S_6$
synt. γ-fáza – Glatz (1967): 34–50 mol. % Bi_2S_3 v Bi_2Te_3; Pauling (1975): $Bi_{14}Te_{13}S_8$
synt. β-phase – Glatz (1967): 25–30 mol. % Bi_2S_3 v Bi_2Te_3; Pauling (1975): $Bi_{14}Te_{15}S_6$
synt. γ-phase – Glatz (1967): 34–50 mol. % Bi_2S_3 v Bi_2Te_3; Pauling (1975): $Bi_{14}Te_{13}S_8$

Tab. 4
Bodové elektrónové mikroanalýzy tetradymitu zo Župkova (v hmot. %)
Electron microprobe analyses of tetradymite from Župkov (wt. %)

	1	2	3	4
Bi	59,27	58,10	57,51–58,52	1,968
As		0,08	0,00–0,17	0,008
Cd		0,06	0,03–0,09	0,004
Au		0,04	0,00–0,10	0,001
Te	36,19	36,00	35,70–36,68	1,998
S	4,54	4,33	4,28–4,45	0,956
Se		0,68	0,45–0,88	0,061
Cl		0,02	0,01–0,03	0,004
Suma	100,00	99,29		

1 – teoretický obsah v ideálnom vzorci Bi_2Te_2S, 2 – Župkov – priemer 9 bodových analýz, 3 – Župkov – rozmedzie 9 bodových analýz, 4 – Župkov – *apfu* na základe 5 atómov *pfu*

1 – theoretical composition of ideal formula Bi_2Te_2S, 2 – Župkov – mean of 9 point analyses, 3 – Župkov – range of 9 point analyses, 4 – Župkov – *apfu* on the basis of 5 *apfu*



Obr. 11. Te-S-Se ternárny diagram tetradymitu zo Župkova.
Fig. 11. Te-S-Se ternary plot of tetradymite from Župkov.

izomorfie S – Se v tetradymite (obr. 11). Obsah Se v župkovskom tetradymite zistil aj Zavjalov a Begizov (1978) a ako stopový sa uvádza aj z niektorých historických analýz robených mokrou cestou (tab. 5).

Stechiometria tetradymitu zo Župkova podľa nových aj publikovaných analýz (obr. 12) veľmi dobre zodpovedá pomeru Bi : Te : S = 2 : 2 : 1, a tak vykazuje zreteľne odlišné zloženie od vzorcov tzv. β-tetradymitu $Bi_{14}Te_{15}S_6$ a γ-tetradymitu $Bi_{14}Te_{13}S_8$, ktoré navrhol Pauling (1975) na základe modelových predstáv o ich kryštálovej štruktúre. Pauling (l. c.) vychádzal z experimentálnych prác Glatza (1967), ktorý pri štúdiu syntetických členov v systéme Bi_2Te_3–Bi_2S_3 definoval β-tetradymit ako fázu v rozmedzí okolo 25–30 mol. % Bi_2S_3 v Bi_2Te_3 (príprava reakciami v pevnom stave) a γ-tetradymit od 34 do 50 mol. % Bi_2S_3 v Bi_2Te_3 (príprava kryštalizáciou z taveniny). Upozorňujeme na to, že Glatz (1967) priamo nestanovil chemické zloženie synteticky pripravených fáz a že Pauling (1975) vychádzal iba z modelových predstáv o možnej kryštálovej štruktúre, ale experimentálne ju nijako neoveroval.

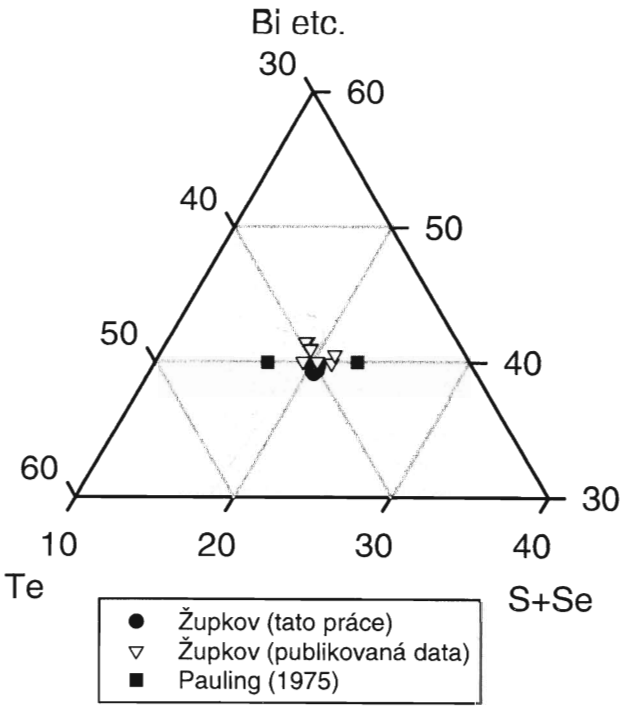
Chemické zloženie tetradymitu zo Župkova sa na základe nových elektrónových mikroanalýz dá opísať (prepočet na 5 atómov) empirickým vzorcom $(Bi_{1.97}As_{0.01})_{1.98}Te_{2.00}(S_{0.96}Se_{0.06})_{1.02}$, ktorý sa blíži vzorcu Bi_2Te_2S. Preto je pravdepodobné, že chemické zloženie tetradymitu možno najlepšie vyjadriť ideálnym vzorcom Bi_2Te_2S. Historické chemické analýzy tetradymitu z iných lokalít robené mokrou cestou (napr. Thompson, 1949; Pauling, 1975) sú pravdepodobne zaťažené istými experimentálnymi chybami.

Tab. 5
Publikované analýzy tetradymitu zo Župkova (v hmot. %)
Summary of published analyses of tetradymite from Župkov (wt. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8
typ. anal	EMPA	WA	WA	WA	WA	WA	WA	WA
Bi	59,8	60,00	58,30	59,20	59,77	60,36	59,98	60,34
Te	35,5	34,60	36,05	35,80	34,75	35,25	35,35	35,68
S	4,6	4,80	4,32	4,60	4,18	4,20	4,35	4,36
Se	0,7	stopy				stopy		
*			0,75		0,16			
Suma	100,6	99,40	99,42	99,60	98,86	99,81	9,68	100,41

Typ analýzy: EMPA – elektrónová mikroanalýza, WA – klasická vážená analýza mokrou cestou, * – nerozpustný zvyšok
1 – Zavjalov a Begizov (1978), 2 – Wehrle (1830) in Hintze (1904), 3 – Berzelius (1831) in Hintze (1904), 4 – Hruschauer (1848) in Hintze (1904), 5 – Loczka (1890) in Hintze (1904), 6–8 – Muthmann, Schroeder (1898) in Hintze (1904)

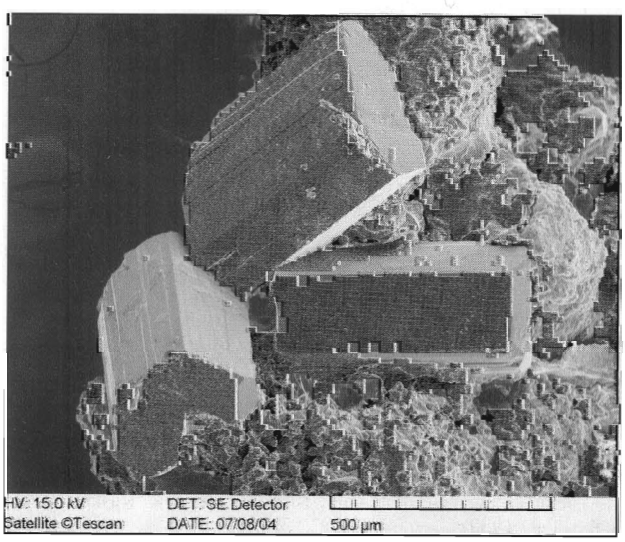
Type anal.: EMPA – electron microprobe, WA – wet analyse, * – insoluble rest
1 – Zavjalov and Begizov (1978), 2 – Wehrle (1830) in Hintze (1904), 3 – Berzelius (1831) in Hintze (1904), 4 – Hruschauer (1848) in Hintze (1904), 5 – Loczka (1890) in Hintze (1904), 6–8 – Muthmann, Schroeder (1898) in Hintze (1904)



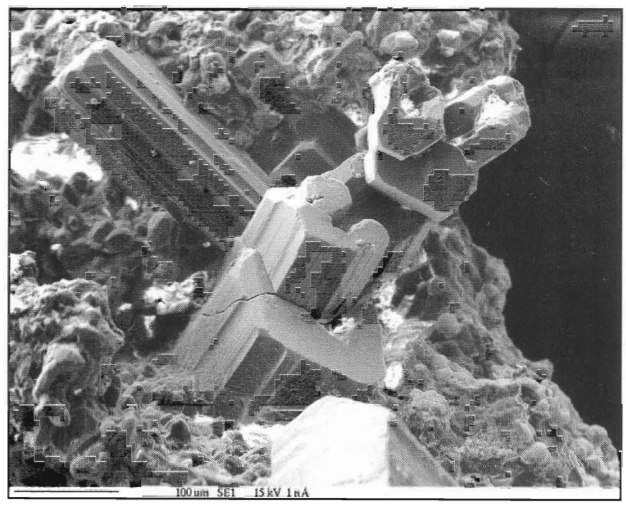
Obr. 12. Bi-Te-(S+Se) ternárny diagram tetradymitu zo Župkova.
Fig. 12. Bi-Te-(S+Se) ternary plot of tetradymite from Župkov.

Fluórapatit

Fluórapatit sa vyskytuje v puklinách a v malých dutinkách silno premeneného andezitu na halde štôlne s Bi-Te mineralizáciou a tvorí idiomorfné stĺpčekovité krátkoprizmatické kryštály narastené na kremeni (obr. 13). Zvyčajne je bezfarebný, priehľadný a so skleným leskom, zriedkavo priesvitný, zakalený a s mastnoskleným leskom. Jeho kryštály sú veľké do 0,6 mm. Tvorí dokonalé hexagonálne, niekedy vertikálne rovnobežne ryhované kryštály (obr. 13 a 14). Charakteristicky má vyvinuté najmä hexagonálne prizmy, pinakoidálne plochy a prizmy druhoradého hranolu. Fluórapatit zo Župkova nikdy nemá dokonale vyvinutý základný dipyramidálny tvar. Veľmi zriedka tvorí paralelné zrasty alebo nedokonale kostrovité kryštály (obr. 14). Identifikovaný bol na základe vlnovodisperznej analýzy urobenej z povrchu pozláteného nevyleštené-ho kryštálu fluórapatitu, ktorá jednoznačne potvrdila dominantnú prítomnosť F v aniónovej časti kryštalochemického vzorca minerálu.



Obr. 13. Idiomorfné vertikálne ryhované kryštály fluórapatitu zo Župkova.
Fig. 13. Euhedral vertical milling of fluorapatite crystals from Župkov.



Obr. 14. Čiastočne kostrovité kryštály fluórapatitu zo Župkova.
Fig. 14. Partially skeletal crystals of fluorapatite from Župkov.

Montanit

Montanit je v odrazenom svetle svetlosivý, opticky homogénny alebo miestami až koncentricky zonálny. Jednotlivé vrstvičky majú rozličný odtieň sivej farby. V dopadajúcom svetle je svetlokrémový. Nevykazuje zreteľnú anizotropiu, je dobre leštiteľný a má zreteľne vyššiu brúsnu tvrdosť ako zrastajúci sa tetradymit. Pri meraní VHN mikrotvrdosti sú odtlačky v ňom pravidelné, zistená mikrotvrdosť (tab. 6) je v súlade s hodnotami Kazačenka et al. (1980) a zodpovedá tvrdosti podľa Mohsa (okolo 4–4,5).

Výsledky rtg. práškovej analýzy montanitu z rozličných typov študovaných vzoriek sú prakticky identické.

Tab. 6
VHN mikrotvrdosť montanitu zo Župkova
VHN microhardness of montanite from Župkov

Minerál	cit.	VHN (kp/mm²)		VHN (N/mm²)		KVH	n
montanit	1	225	203–316	2206	1991–3099	1.56	30
montanit	2		242–302		2373–2962	1.25	

n – počet meraní
1 – Župkov, táto práca, 2 – Kazačenko et al. (1980)

n – number of measurements
1 – Župkov, this paper, 2 – Kazačenko et al. (1980)

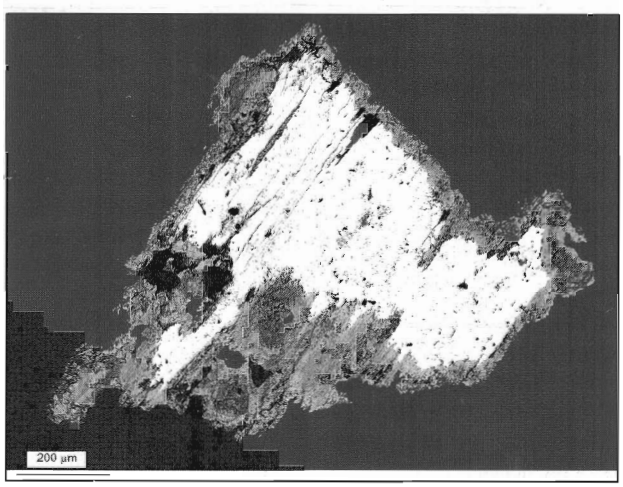
Tab. 7
Rtg. práškový záznam montanitu zo Župkova
X-ray powder diffraction data of montanite from Župkov

Župkov		*1		*2	
d_{obs}	I/I_o	d_{obs}	I/I_o	d_{obs}	I/I_o
3,513	100	3,540	100	3,490	100
3,205	20	3,223	50	3,187	40
2,951	6	2,950	30		
2,800	23				
2,606	43	2,600	90	2,576	75
2,372	5				
2,167	5				
2,092	15				
2,030	8	2,041	25	2,207	40
1,9071	39	1,892	80	1,896	100
1,8462	4				
1,7880	4				
1,7690	4				
1,7246	7				
1,7074	6	1,708	55	1,709	30
1,6841	4				
1,6302	6	1,635	15	1,629	20
1,5788	4				
1,5052	7	1,504	30	1,503	50
1,4823	3				
1,4395	4			1,434	20
1,4009	5				
1,3615	6	1,358	10	1,357	15
1,2986	3			1,292	30
1,2566	3	1,249	15	1,255	35
1,2332	2				
1,1961	1				
1,1799	1				

*1 – montanit, Ural (PDF 38–417)
*2 – montanit, Highland (PDF 38–418)

*1 – montanite, Ural (PDF 38–417)
*2 – montanite, Highland (PDF 38–418)

Rtg. práškové údaje montanitu zo Župkova sa porovnávajú s údajmi o tejto doteraz neúplne opísanej minerálnej fázy (tab. 7). Zhoda s publikovanými údajmi montanitu je relatívne dobrá a rozdiely v pozorovanej intenzite



Obr. 15. Montanit (tmavší) zatláčajúci tetradymit (svetlejší), BSE.
Fig. 15. Montanite (darker) replacing tetradymite (lighter), BSE.

Tab. 8
Elektrónové mikroanalýzy montanitu zo Župkova (v hmot. %)
Electron microprobe analyses of montanite from Župkov (wt. %)

	1	2	3	4
CdO		0,07	0,02–0,11	0,004
Bi_2O_3	68,77	63,04	61,59–64,40	1,866
As_2O_3		0,11	0,00–0,24	0,008
TeO_3	25,91	27,27	26,71–27,94	1,071
H_2O	5,32	*5,15	*5,15–*5,15	3,943
Suma	100,00	95,64	93,81–97,66	

* obsah H_2O odvodený z výsledkov termickej analýzy
1 – teoretický obsah v ideálnom vzorci $Bi_2TeO_6{\cdot}2H_2O$, 2 – Župkov – priemer 9 bodových analýz, 3 – Župkov – rozmedzie 9 bodových analýz, 4 – Župkov – *apfu* na základe 8 O *pfu*

*H_2O content on the basis of thermal analyses results
1 – theoretical composition of ideal formula $Bi_2TeO_6{\cdot}2H_2O$, 2 – Župkov – mean of 9 point analyses, 3 – Župkov – mean of 9 point analyses, 4 – Župkov – *apfu* on the basis 8 O, OH *pfu*

vyplývajú z odlišnej metodiky tvorby difrakčných záznamov. Publikovaná intenzita sa odhadla iba vizuálne z filmových záznamov urobených kamerou Debye-Scherrer. Zistili sme 13 nových difrakčných maxím s relatívnou intenzitou menšou ako 10, a najmä dve doteraz neuvádzané intenzívne maximá, a to pri 2,800(23) a 2,092(15) Å. Nové difrakčné maximá sa zistili v experimentálnych záznamoch všetkých analyzovaných typov montanitu zo Župkova a evidentne nepredstavujú koincidenciu ani s možnými prímesami (tetradymit, kremeň a fylosilikáty). Mriežkové parametre montanitu sa nespresnili, lebo sa doteraz nevyriešila kryštálová štruktúra tohto minerálneho druhu a nie je známa ani jeho symetria, bodová alebo priestorová grupa a rozmery základnej bunky. Existenciu možných synteticky pripravených analógov montanitu sme overovali v databáze PDF2 (International centre for diffraction data, Pennsylvania) a ICSD (Inorganic crystal structure database, FIZ Karlsruhe) bez akýchkoľvek výsledkov.

Tab. 9
Publikované chemické analýzy montanitu (v hmot. %)
Published chemical analyses of montanite (wt. %)

	1	1	2
CuO		1,04	
CaO			0,77
PbO	0,39		11,89
Fe_2O_3	0,56	1,26	
Bi_2O_3	66,78	68,78	53,70
TeO_3	26,83	25,45	26,46
H_2O	5,44	3,47	7,18
Suma	100,00	100,00	100,00

1 – chemické zloženie montanitu z typovej lokality (Genth, 1868), 2 – chemické zloženie montanitu, Nižnoje Priamurje, Rusko (Kazačenko et al., 1980)

1 – chemical composition of montanite from type locality (Genth, 1868), 2 – chemical composition of montanite, Nižnoje Priamurje, Russia (Kazačenko et al., 1980)

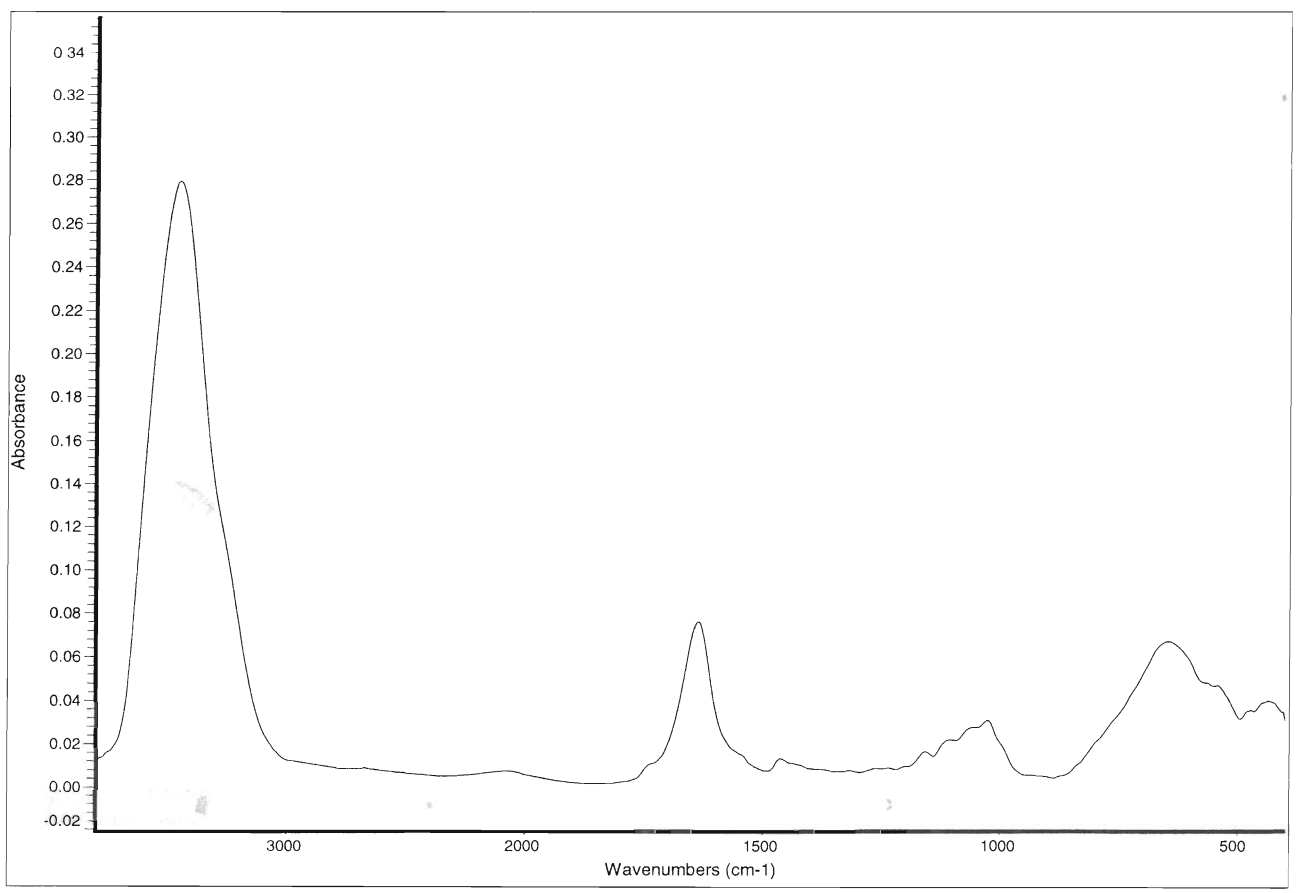
Tab. 10
Infračervené absorpčné spektrum montanitu zo Župkova
Infrared absorption spectrum of montanite from Župkov

intenzita	charakter pásov		pravdepodobné priradenie pásov
3443	vs		valenčné vibrácie ν O-H väzieb
1638	m		deformačné vibrácie δ H-O-H
1158	w		
1111	mw		vibrácie väzieb Bi-OH
1064	mw		a/alebo kombinačné a vyššie harmonické vibrácie
643	m	br	antisymetrická valenčná vibrácia $\nu_3 (TeO_4)^{-2}$ (?)
532	m	br	antisymetrické valenčné vibrácie väzieb Bi-O
436	m	br	deformačné vibrácie $\nu_4 (TeO_4)^{2-}$

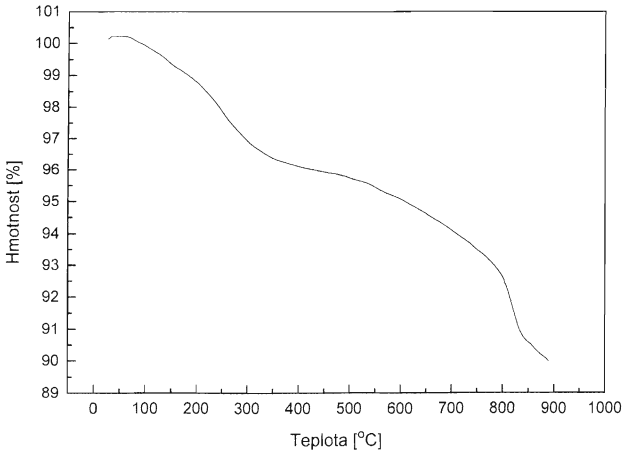
Vysvetlivky: vs – veľmi intenzívny, s – intenzívny, m – stredný, w – slabý, vw – veľmi slabý, sh – ramienko, br – široký
Annotation: vs – very strong, s – strong, m – medium, w – weak, vw – very weak, sh – shape, br – broad

Montanit, ktorý výrazne od okrajov kryštálov a štiepnych trhlín (obr. 15) zatláča tetradymit, je v spätne odrazených elektrónoch miestami zreteľne zonálny s vývojom nepravidelných a koncentrických zón spravidla hrubých 1–20 μm, ale v rámci zistených zón sa významnejšie rozdiely v chemickom zložení vrátane pomeru Bi/Te nezistili. Je pravdepodobné, že zonalitu spôsobujú neveľké rozdiely v obsahu kryštálovej vody alebo aj možná pórovitosť študovaného montanitu. Suma bodových mikroanalýz sa po dopočítaní H_2O odvodenej z termickej analýzy pohybuje od 93,81 do 97,66 hm. % (tab. 8). Súčasne zistená suma neprejavuje koreláciu s priemerom elektrónového lúča (0,8–10 μm). Nižšiu analytickú sumu pravdepodobne vyvolala istá nestabilita vzorky pod zväzkom elektrónov pri veľmi nízkom tlaku.

V montanite zo Župkova sa popri podstatnom obsahu Bi_2O_3 a TeO_3 zistil aj minoritný obsah CdO (do 0,11 hm. %) a As_2O_3 (do 0,24 hm. %), ktorý čiastočne negatívne



Obr. 16. Infračervené absorpčné spektrum montanitu, Župkov
Fig. 16. Infrared absorption spectrum of montanite, Župkov



Obr. 17. Termogravimetrická krivka montanitu, Župkov.
Fig. 17. Thermogravimetric curve of montanite, Župkov.

koreluje s obsahom Bi_2O_3. Obsah ďalších prvkov (Cu, Ca, Pb, Fe) je známy aj z montanitu iných lokalít (tab. 9). Zaujímavé je, že na rozdiel od primárneho tetradymitu, ktorého premenou montanit vzniká, neobsahuje ani minoritný obsah S a Se. Empirický vzorec montanitu zo Župkova je $(Bi_{1.87}As_{0.01})_{1.88}Te_{1.07}O_{6.00}\cdot 1{,}97H_2O$ (prepočet na základe 8 (O, OH)). Pomer Bi/Te sa v študovanom montanite pohybuje v rozmedzí od 1,70 do 1,85 a je trocha nižší ako pomer vychádzajúci z doteraz publikovaných analýz (1,93–2,40).

Infračervené absorpčné spektrum montanitu nebolo doteraz nepublikované. Interpretácia zmeraného spektra (tab. 10) tohto minerálu zo Župkova (obr. 16) vychádza najmä z prác Farmera et al. (1974) a Szallera et al. (2000). Dominantnou črtou spektra je zastúpenie intenzívnych pásov spojených s vibráciami O-H väzieb. Široký pás s maximom pri 3443 cm^{-1} možno priradiť strečingovým vibráciám O-H väzieb v molekulách kryštálovej vody a deformačná vibrácia δ H-O-H sa potom prejavuje výrazným pásom s maximom 1638 cm^{-1}. Štyri menej výrazné pásy v oblasti 1200–950 cm^{-1} môžu patriť deformačným vibráciám väzieb δ Bi-OH, ale rovnako tak môžu byť prejavom kombinačných a vyšších harmonických vibrácií. Komplexný pás so širokým maximom pri 643, 532 a 436 cm^{-1} sa nedá interpretovať úplne jednoznačne. Podľa Szallera et al. (2000) v oblasti okolo 620–400 cm^{-1} ležia pásy patriace vibráciám väzieb Bi-O. Pás pri 436 cm^{-1} môže súčasne patriť deformačnej vibrácii ν_3 $(TeO_4)^{2-}$ a pás pri 643 cm^{-1} antisymetrickej valenčnej vibrácii ν_3 $(TeO_4)^{2-}$. Pravdepodobne nastáva prekrývanie (koincidencia) absorpčných pásov priraditeľných antisymetrickej valenčnej vibrácii Bi-O, trojnásobne degenerovanej antisymetrickej valenčnej vibrácii ν_3 $(TeO_4)^{2-}$ a trojnásobne degenerovanej deformačnej vibrácii ν_4 $(TeO_4)^{2-}$. Charakter spektra montanitu zo Župkova prakticky vylučuje možnosť výskytu $(TeO_3)^{2-}$ skupín v jeho kryštálovej štruktúre. Vibrácie Te-O väzieb $(TeO_3)^{2-}$ skupín sa prejavujú pásmi v oblasti 800–620 cm^{-1} (Szaller et al., 2000).

Tab. 11
Termická analýza montanitu zo Župkova
Thermal analysis of montanite from Župkov

rozmedzie (°C)	úbytok (hm. %)	interpretácia
20–240	2,42	0,91 H_2O
240–620	2,73	1,03 H_2O
620–810	2,29	0,97 O
810–900	2,50	0,11 TeO_2

Montanit zo Župkova (obr. 17) sa termicky rozkladá v niekoľkých etapách (tab. 11). V intervale 20–240 °C vzniká úbytok 2,42 hm. %, čo zodpovedá 0,91 molekuly H_2O. Teoreticky úbytok pri jednej molekule H_2O by mal dosiahnuť 2,66 hm. %. V ďalšej etape (240–620 °C) nastáva úplná dehydratácia a úbytok 2,73 hm. % zodpovedá 1,03 molekuly H_2O. V rozmedzí teplôt od 620 do 810 °C vzniká úbytok 2,29 hm. % pravdepodobne spätý s únikom 0,97 O a so vznikom fázy Bi_2TeO_5 (smirnit). Pri teplote nad 810 °C sa vzniknutý smirnit postupne rozpadá za vzniku fázy $Bi_6Te_2O_{13}$ (pinnguit) sprevádzanej únikom plynného TeO_2. V študovanom teplotnom intervale (810–900 °C) sa rozklad smirnitu nekončí, zistený úbytok 2,50 hm. % zodpovedá približne 0,11 molekulám unikajúceho TeO_2, čiže pri teplote 900 °C sa na pinnguit rozkladá iba okolo 32 hm. % smirnitu. Tento záver rozboru termického rozkladu montanitu je v súlade s rtg. analýzou vzniknutého produktu. Ten sa po termickej analýze skladá z prevažujúceho množstva smirnitu s prímesou (okolo 15–30 %) pinnguitu. Termický rozklad montanitu možno schematicky znázorniť rovnicou

$$Bi_2TeO_6\cdot 2H_2O \rightarrow Bi_2TeO_6\cdot H_2O + H_2O \rightarrow Bi_2TeO_6 + H_2O \rightarrow Bi_2TeO_5 + 0{,}5O_2 \rightarrow 0{,}68Bi_2TeO_5 + 0{,}11\ Bi_6Te_2O_{13} + 0{,}11\ TeO_2$$

Záver

Štúdia prináša nové údaje o Bi-Te mineralizácii pri Župkove. Pomocou údajov z literatúry a minerohistorigrafického výskumu sa pravdepodobne podarilo nájsť neotyp najbližší kotypu tetradymitu zo Župkova uloženého v Národnom múzeu v Prahe pod inv. č. 7702. Podrobným mineralogickým štúdiom sme zistili, že Bi-Te mineralizáciu tvorí kremeň, fluórapatit, tetradymit, montanit a neznámy fylosilikát.

Rtg. štúdiom sme zistili, že relatívna intenzita jednotlivých typov difrakcie vzhľadom na javy prednostnej orientácie závisí od spôsobu prípravy vzorky. Z rtg. záznamov sme vypočítali parametre základnej bunky (pre vzorku A a B): a = = 4,2496(7)–4,2463(6), c = 29,576(6)–29,560(4) Å, V = = 462,6(1)–461,6(1) $Å^3$. Pri štúdiu chemického zloženia sme zistili, že tetradymit zo Župkova je chemicky homogénny a obsahuje drobné prímesi najmä Se, ktorý sa izomorfne zamieňa so S. Jeho chemické zloženie sa dá vyjadriť empirickým vzorcom $(Bi_{1.97}As_{0.01})_{1.98}Te_{2.00}(S_{0.96}Se_{0.06})_{1.02}$, ktorý sa blíži stechiometrickému vzorcu Bi_2Te_2S.

Veľmi významným prínosom tejto práce je výskum doteraz nedokonale opísaného veľmi vzácneho sekundárneho oxidu Te a Bi – montanitu. Pri jeho rtg. štúdiu sa podarilo zistiť 15 nových difrakčných maxím. Chemicky tvorí zdanlivo zonálne agregáty, ale táto zonalita nie je výsledkom varírovania obsahu dvoch hlavných zložiek – Bi a Te, ale najpravdepodobnejšie nestability minerálnej fázy pod zväzkom elektrónového lúča. V montanite zo Župkova bol z vedľajších prvkov zastúpený CdO (do 0,11 hm. %) a As_2O_3 (do 0,24 hm. %), ktoré čiastočne negatívne korelujú s obsahom Bi_2O_3. Jeho chemické zloženie možno vyjadriť empirickým vzorcom $(Bi_{1.87}As_{0.01})_{1.88}Te_{1.07}O_{6.00}\cdot 1{,}97H_2O$. Prvýkrát bolo na montanite urobené infračervené absorpčné spektrum a aj merania mikrotvrdosti a termické analýzy poskytli originálne údaje o tomto minerále.

Na lokalite sa nepodarilo potvrdiť výskyt pilsenitu, ktorý sa v staršej literatúre uvádza pod názvom wehrlit.

Poďakovanie. Našou milou povinnosťou je poďakovať Dr G. Pappovi (Budapešť) a Dr S. Szakállovi (Miškovec) za podnetné informácie a Ing. J. Ederovej, Ing. M. Novotnej, Dr. A. Gabašovej a Ing. J. Čejkovi (všetci z Prahy), doc. J Krištínovi a RNDr J. Stankovičovi (CLEOM, Prírodovedecká fakulta UK) za spoluprácu pri laboratórnom výskume.

Prácu finančne podporilo Ministerstvo kultúry ČR (projekt MK0CEZ99F0201) a Grantová agentúra ČR (grant 205/03/D004).

Literatúra

Barok, M., Beličáková, S. & Semrád, P., 2000: Mineralogické klenoty Slovenska (prvoopisy minerálov zo slovenských lokalít). *Košice, Technická univerzita, 159.*

Brlay, A., 1976: Centrálna časť novobansko-kľakovského rudného rajónu a jeho metalogenetický význam. *Geol. Práce, Spr., 65, 199–205.*

Burnham, Ch. W., 1962. Lattice constant refinement. Carniege Inst. Washington Year Book, 61, 132–135.

Čvileva, T. N., ed., 1988: Spravočnik – odpredeliteľ rudnych mineralov v otražennom svete. *Moskva, Nedra, 504.*

Ďuďa, R., 1995: Župkov – typová lokalita tetradymitu (Vtáčnik). *Minerál, 3, 5, 322.*

Farmer, V. C., ed., 1974: The infrared spectra of minerals. *Monograph – Mineral. Soc. (London), 4, 539.*

Genth, F. A., 1868: Über amerikanische Tellur-Mineralien. *Neu. Jb. Mineral. Geol. Paläont., 844–846.*

Glatz, A. C., 1967: The Bi_2Te_3-Bi_2S_3 system and the synthesis of the mineral tetradymite. *Amer. Mineralogist, 52, 161–170.*

Haidinger, W., 1831. Notiz über den rhomboedrischen Wismuthglanz. *Zeit. Phys. Math., 9, 129–132.*

Harker, D., 1934: The crystal structure of the mineral tetradymite Bi_2Te_2S. *Zeit. Krist., 89, 175–181*

Hintze, C., 1904: Handbuch der Mineralogie. 1 Bd., 1 Abt. Gruppe des Tellurwismuths. Leipzig, Verlag von Veit und Comp., 1208.

Kazačenko, V. T., Fatjanov, I. I. & Čubanov, V. M., 1980: O nachodke svinecsoderžaščej raznovidnosti montanita. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol., 255, 968–971*

Koděra, M., ed., 1990: Topografická mineralógia Slovenska. 3. *Bratislava, Veda, 1105–1590.*

Lenčo, V., 1956: Nerosty Slovenska. Bibliografia, topografia a dejiny písomníctva nerastov Slovenska. *Manuskript – archív NM Praha.*

Litochleb, J., Krištín, J. & Šrein, V., 1990: Bismutové minerály z Kasejovic v jz. Čechách. *Věst. Ústř. Úst. geol., 65, 279–289.*

Pauling, L., 1975: The formula, structure, and chemical bonding of tetradymite, $Bi_{14}Te_{13}S_8$, and the phase $Bi_{14}Te_{15}S_6$. *Amer. Mineralogist, 60, 994–997.*

Ondruš, P., 1955: ZDS – software for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Version 6.01 User's guide, 208.

Pauliš, P. & Ďuďa, R., 2002: Nejzajímavější mineralogická nalezište Slovenska. Kutná Hora, Kuttna, *136.*

Slavík, F., 1926: I. Tetradymit. Bi_2Te_2S. *In C. Doeleter & H. Leitmeier (eds.). Handbuch der Mineralchemie. Bd. IV, 1, 855–857*

Soonpa, H. H., 1960: Progress report on investigations of bismuth tellurium sulfur compounds. *U. S. Dept. Comm. Clearinghouse Sci. Tech. Inform., Doc. AD235354.*

Spiridonov, E. M., Sokolova, N. F., Čvileva, T. N. & Šumkova, N. G., 1978: Tellurovismuty i tetradimity Severnogo Kazachstana. *Novyje dannyje o mineralach SSSR, 26, 120–139.*

Szaller, Z., Kovács, L. & Pöppl, L., 2000: Comparative study of bismuth tellurites by infrared absorption spectroscopy. *J. Solid State Chem., 152, 392–396.*

Šimon, L., ed., 1997a: Vysvetlivky ku geologickej mape Vtáčnika a Hornonitrianskej kotliny 1 : 50 000. *Bratislava, Vyd. D. Štúra, 281*

Šimon, L., ed., 1997b: Geologická mapa Vtáčnika a Hornonitrianskej kotliny. *Bratislava, GSSR.*

Thompson, R. M., 1949: The telluride minerals and their occurrence in Canada. *Amer. Mineralogist, 34, 342–380.*

Vozárová, A. & Vozár, J., 1988: Late Paleozoic in West Carpathians. *Bratislava, GÚDŠ, 320.*

Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthé, E., 1977: Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst., 10, 73–74.*

Zavjalov, E. N. & Begizov, V. D., 1978: O novych tipach sulfotelluridov vizmuta. *Izv. vys. učeb. Zaved., Geol. Razv., 10, 91–100.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 317–322

Nové výskyty minerálov telúru v západnej časti Slovenského rudohoria

ŠTEFAN FERENC

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum, Kynceľovská 10, 974 01 Banská Bystrica; ferenc@gssrbb.sk

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

New occurrences of Te minerals in the western part of the Slovenské rudohorie Mts.

The well-known occurrences of Te mineralization in the Western Carpathians are mostly distributed in the Neovolcanic mountain chains of the Central and Eastern Slovakia. Tetradymite, telurobismuthite, tellurantimony, joseite B, and the "wehrlite" were sporadically found in crystalline complexes of the Tatric and Veporic units (only tetradymite). A new mineralogical study of samples from crystalline complex of the Veporic Unit brought founds of hessite, tsumoite, pilsenite (Hnúšťa-Mútnik deposit) and tetradymite (Katarínska Huta). As for occurrence of tsumoite, pilsenite and hessite, these were not yet found in crystalline complex of the Veporic Unit.

Key words: tellurides, hessite, tsumoite, pilsenite, tetradymite, Veporic Unit, Western Carpathians, Hnúšťa-Mútnik, Katarínska Huta, Slovak Republic

Úvod

V minulosti boli opisy Te minerálov v Západných Karpatoch veľmi ojedinelé (Zepharovich, 1859, 1873). Hoci vďaka rýchlemu rastu úrovne mineralogických metód počet lokalít s nimi stúpa, stále možno každý nález v tomto horstve pokladať za mineralogicky hodnotný.

Všeobecne možno konštatovať, že väčšina výskytov Te mineralizácie na Slovensku je lokalizovaná v neovulkanitoch (tab. 1, lokalita 1–14), kde sa okrem relatívne rozšíreného hessitu a tetradymitu našla pestrá škála teluridov aj minerálov obsahujúcich Te. Tieto minerály vznikali v záverečnej fáze vylučovania polymetalických sulfidov a Au.

Oveľa zriedkavejšie sú nálezy Te minerálov v horninách kryštalinika Západných Karpát (tab. 1, lokalita 15–17). V tatrickom kryštaliniku sú teluridy známe z ložiska volfrámu Jasenie-Kyslá, kde sa vylučovali v závere hercýnskeho volfrámového štádia mineralizácie (Bláha a Vitásek, 1991). Z kryštalinika veporika je známy problematický výskyt tetradymitu v zlatonosných žilách v Kokave nad Rimavicou (Zepharovich, 1859, 1873). Tetradymit a minerály Se (na Se bohatý gustavit, laitakarit /?/) sú opísané v rámci sulfidickej mineralizácie z mastencovo-magnezitového ložiska Hnúšťa-Mútnik, kde sa vylučovali v strednej etape jej tvorby (Ragan, 1989).

Tento príspevok obsahuje opis Te minerálov zistených vo vzorkách z mastencovo-magnezitového ložiska Hnúšťa-Mútnik (križovatka hlavnej chodby a prekopu č. 17, hlavná úroveň) a z vrtu KH-1 (hĺbka 93,2 m) v Katarínskej Hute.

Čiastkové poznatky a výsledky boli získané pri riešení úlohy 2898 Hodnotenie geologickosurovinového potenciálu oblasti Slovenské rudohorie-západ a možnosti jeho využitia pre rozvoj regiónu.

Metodika práce

Optické vlastnosti minerálov a ich vzájomné mikroštruktúrne vzťahy boli pozorované v odrazenom svetle (AMPLIVAL) a chemické zloženie Te minerálov sa skúmali metódou WDS na prístroji CAMECA SX100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave pri takýchto podmienkach merania: merací prúd 15 nA (hessit, tetradymit) a 20 nA (tsumoit, pilsenit), urýchľovacie napätie 20 kV, priemer lúča 1–5 μm, štandardy: $CuFeS_2$ (Cu Kα, Fe Kα, S Kα), Bi_2Te_3 (Bi Lα, Te Lα), Bi_2Se_3 (Se Lβ), Sb_2S_3 (Sb Lβ), FeAsS (As Kβ), HgS (Hg Lα), PbS (Pb Mα), Ag (Ag Lα), Au(Au Lα). Fotodokumentácia minerálov bola robená v spätne odrazených elektrónoch (BSE) na tom istom prístroji.

Geologická charakteristika a mineralogické pomery študovaných lokalít

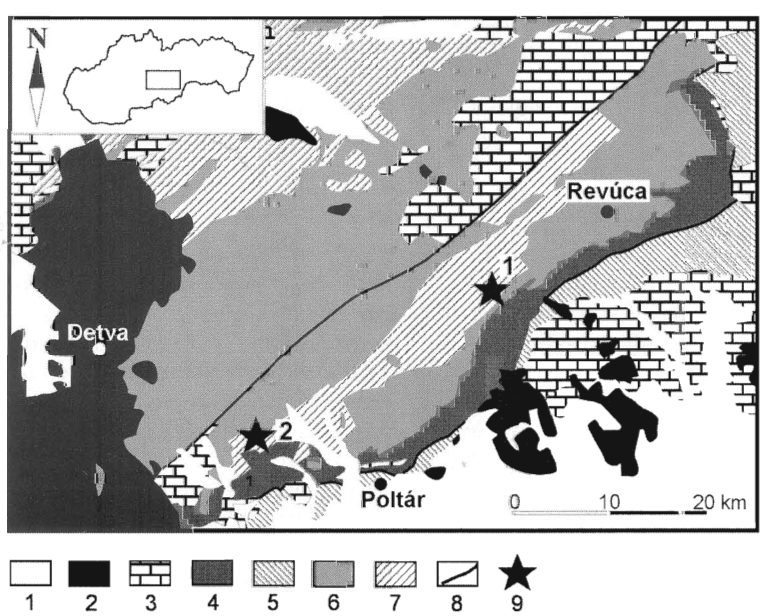
Hnúšťa-Mútnik

Lokalita sa nachádza v kohútskej zóne veporického kryštalinika (obr. 1) a samotné mastencovo-magnezitové ložisko (Mútnik) v biotiticko-granatických svoroch staropaleozoického až mladoproterozoického (?) veku (Bezák et al., 1999), ktoré sú v blízkosti mastencovo-magnezitových šošoviek prekremenené alebo premenené na chloriticko-mastencové bridlice s horizontmi amfibolitov (Kužvart, 1955).

V mastencovo-magnezitových šošovkách je lokálne vyvinutá sulfidická mineralizácia alpínskeho veku (Trdlička, 1962; Petro, 1977; Ragan, 1989). Najstaršie minerály (pyrit, arzenopyrit a kobaltit) vystupujú v podobe idiomorfných kryštálov (niekedy deformovaných, kataklázovaných a vyhojených mladšími minerálmi) zarastených

Tab. 1
Prehľad lokalít s identifikovanými Te minerálmi v Západných Karpatoch a v slovenskej časti Východných Karpát
Summary of localities with tellurium minerals in the Western Carpathians and in the Slovak part of Eastern Carpathians

	lokalita	minerál	literatúra
1	Župkov (Vtáčnik)	tetradymit	Zepharovich (1859, 1873), Sejkora et al. (2004)
2	Klokoč (Javorie)	altait	Štohl et al. (1985)
3	Kráľová (Javorie)	telurobizmutit	Stankovič a Kozumplíková (1987)
4	Kremnica (Kremnické vrchy)	hessit, altait, petzit, stützit, goldfieldit, telúr, benleonardit, Te tennantit/tetraedrit	Maťo et al. (1987) Maťo a Háber (1990) Maťo et al. (1990) Maťo (1994)
5	Šobov (Štiavnické vrchy)	hessit	Štohl et al. (1989)
6	Banská Belá (Štiavnické vrchy)	hessit, tetradymit	Lexa (1989)
7	Kopanice (Štiavnické vrchy)	tetradymit	Konečný et al. (1990)
8	Horná roveň (Štiavnické vrchy)	hessit	Rojkovičová a Štohl (1993)
9	Hodruša (Štiavnické vrchy)	hessit, petzit, telurobizmutit, tetradymit	Kalinaj a Bebej (1992) Maťo a Bebej (1994) Jeleň (2003)
10	Vyhne (Štiavnické vrchy)	hessit, benleonardit, telurobizmutit, tetradymit	Onačila et al. (1993) Maťo et al. (1996)
11	Bukovec (Štiavnické vrchy)	ingodit, tetradymit	Onačila et al. (1994)
12	Zlatá Baňa (Slanské vrchy)	Te canfieldit, rickardit, silvanit, altait, weissit (?), cervelleit	Ďuďa a Krištín (1978) Kaličiak a Ďuďa (1981) Ďuďa et al. (1981) Ďuďa (1986)
13	Poruba pod Vihorlatom (Vihorlat)	„vihorlatit"	Ondruš et al. (in press)
14	Porubský potok (Vihorlat)	teluronevskit	Řídkošil et al. (2001)
15	Jasenie-Kyslá (Nízke Tatry)	tetradymit, joseit B, tsumoit, pilsenit, telurobizmutit, telúrantimón	Beňka a Suchý (1983) Bláha a Vitásek (1991)
16	Hnúšťa-Mútnik (Slovenské rudohorie)	tetradymit	Ragan (1989)
17	Kokava n. Rimavicou (Slovenské rudohorie)	tetradymit (?)	Zepharovich (1859, 1873)



Obr. 1. Schéma geologickej stavby západnej časti Slovenského rudohoria (veporikum) s vyznačením študovaných lokalít. 1 – kvartérne, neogénne a paleogénne sedimenty (štrk, riečne sedimenty, íl, piesok, ílovec, pieskovec, zlepenec). 2 – produkty neogénneho vulkanizmu (andezit, pyroklastiká). 3 – mezozoické sedimentárne horniny (vápenec, dolomit, bridlica, kremenec). 4 – paleozoikum veporika (pieskovec, zlepenec, kremenec, bridlica, vulkanické horniny). 5 – paleozoikum gemerika (pieskovec, zlepenec, bridlica, vulkanoklastiká). 6 - granitoidy veporického kryštalinika, 7 – metamorfované horniny veporického kryštalinika (fylity, svory, migmatity, rula). 8 – dôležité tektonické línie. 9 – lokality (1 – Hnúšťa-Mútnik, 2 – Katarínska Huta).

Fig. 1. Scheme of geological setting of western part of the Slovenské rudohorie Mts. (the Veporic Unit), with localization of studied localities. 1 – Quaternary, Neogene and Paleogene sediments (gravels, alluvial sediments, clays, sands, claystones, sandstones, conglomerates). 2 – products of the Neogene volcanism (andesites, pyroclastics), 3 – Mesozoic sedimentary rocks (limestones, dolomites, slates, quartzy sandstones), 4 – Paleozoic rocks of Veporic Unit (sandstones, conglomerates, quartzy sandstones, slates, volcanic rocks), 5 – Paleozoic rocks of Gemeric Unit (sandstones, conglomerates, slates, volcanoclastics), 6 – granitic rocks of Veporic Unit, 7 – metamorphosed rocks of Veporic Unit (phyllite, mica schists, migmatites, gneisses), 8 – important tectonic lines, 9 – localities (1 – Hnúšťa-Mútnik, 2 – Katarínska Huta)

v mastencových bridliciach a v magnezite. Mladšie štádium vývoja sulfidickej mineralizácie reprezentuje pyrit (mladšie generácie), pyrotit, chalkopyrit, sfalerit, galenit, tetraedrit, zlato, bizmut, Sb bizmutinit, gustavit, Ag cosalit (?), tetradymit, laitakarit (?), markazit, minerály radu linnéit – siegenit, ullmannit a willyamit (Ragan, l. c.). Tieto sulfidy tvoria impregnácie, siete drobných žiliek, ako aj samostatné žilky (hrubé až 3 cm) v mastencovo-magnezitovom telese.

Katarínska Huta

Lokalita (vrt KH-1) sa nachádza v kohútskej zóne veporského kryštalinika blízko jej styku s kráľovohoľskou zónou (obr. 1). Horninovú náplň vrtu reprezentujú chloriticko-muskovitické až svorové fylity, muskovitické svory, muskoviticko-kremité bridlice až metakremenec s prímesou organickej substancie. V menšej miere je zastúpená metadroba a metapieskovec s istým podielom intermediárnej až bázickej tufogénnej prímesi (Kováčik a Husák, 1996).

Rudná mineralizácia sa vo vrte KH-1 zistila prakticky v celom jeho rozsahu vo všetkých litologických typoch. Mineralizácia má hlavne impregnačný charakter, vypĺňa priestor medzi plochami foliácie hornín a miestami tvorí masívnu akumuláciu v kremenno-karbonátových žilách. Zistila sa staršia hercýnska (?) sedimentárnometamorfná mineralizácia (magnetit, rutil, ilmenit, hematit, arzenopyrit, pyrotit a pyrit) a mladšia alpínska mineralizácia zastúpená pestrou škálou najmä sulfidických minerálov. Okrem uvedených minerálov sa (v rámci mladšej mineralizácie) pozorovali mladšie generácie arzenopyritu, pyrotitu a pyritu, kremeň, ankerit, dolomit, molybdenit, markazit, ullmannit, chalkopyrit, tetraedrit, sfalerit,

Tab. 2
Chemické zloženie Te minerálov z lokalít Hnúšťa-Mútnik a Katarínska Huta
Chemical composition of Te minerals from the Hnúšťa-Mútnik and Katarínska Huta localities

	hmotnostné %												
	Bi	Sb	As	Au	Ag	Hg	Fe	Cu	Pb	S	Se	Te	Σ
1	0,06	0	0	0,19	62,42	0	0,96	0,57	0,01	0,1	0,03	36,47	100,83
2	1,09	0	0	0,09	62,76	0	1,05	0	0,04	0,08	0	36,42	101,53
3	62,53	0	0,60	0,12	0,06	0	0,27	0,03	0	0,08	2,35	32,58	98,63
4	61,99	0	0,89	0	0,01	0	0,07	0,03	0,75	0,11	2,49	32,26	98,61
5	60,72	0	0,69	0	0,15	0,13	0,46	0,57	2,69	0,27	4,86	28,99	99,54
6	64,09	0,5	1,83	0	0,11	0	0,20	0	0,42	0,04	1,26	31,75	100,20
7	63,56	0,21	2,10	0	0,08	0	0,16	0	0,43	0,03	1,09	31,61	99,28
8	63,80	0,2	1,14	0,13	0,06	0	0,12	0,04	0,36	0,03	1,15	31,89	98,90
9	62,01	0,08	0,65	0,02	0,08	0	0,76	1,21	3,34	0,38	5,14	27,27	100,94
10	64,58	0	1,62	0	0,01	0	0,08	0,06	0,89	0,20	2,69	29,54	99,68
11	63,98	0	1,03	0,19	0	0,05	0,23	0,28	1,86	0,13	3,23	29,30	100,29
12	58,90	0,71	–	–	0	–	–	0,54	0	4,42	0,44	36,64	101,64
13	56,41	1,91	–	–	0,04	–	–	0,50	0	4,53	0,46	36,83	100,68
14	53,21	3,34	–	–	0	–	–	0,54	0	4,82	0,4	36,71	99,02
15	54,23	3,38	–	–	0,02	–	–	0,57	0	4,84	0,35	36,65	100,05

Analýza 1–11 – Hnúšťa-Mútnik, 12–15 – Katarínska Huta
Analyses 1–11 – Hnúšťa-Mútnik, 12–15 – Katarínska Huta

	kryštalochemické koeficienty												
	Bi	Sb	As	Au	Ag	Hg	Fe	Cu	Pb	S	Se	Te	minerál
1					1,94		0,06	0,03		0,01		0,96	hessit
2	0,02				1,96		0,06					0,96	hessit
3	1,00		0,03				0,02				0,10	0,85	tsumoit
4	0,99		0,04						0,01	0,01	0,11	0,84	tsumoit
5	0,92		0,03				0,03	0,03	0,04	0,03	0,20	0,72	tsumoit
6	3,54	0,05	0,28		0,01		0,04		0,02		0,18	2,87	pilsenit
7	3,55	0,02	0,33				0,03		0,02		0,16	2,89	pilsenit
8	3,62	0,02	0,18	0,01			0,03		0,02		0,17	2,96	pilsenit
9	3,22	0,01	0,09				0,15	0,21	0,18	0,13	0,71	2,32	pilsenit
10	3,57		0,25						0,05	0,07	0,39	2,67	pilsenit
11	3,50		0,16	0,01			0,05	0,05	0,10	0,05	0,47	2,62	pilsenit
12	1,94	0,04						0,06		0,95	0,04	1,97	tetradymit
13	1,85	0,11						0,05		0,97	0,04	1,98	tetradymit
14	1,74	0,19						0,06		1,02	0,04	1,96	tetradymit
15	1,76	0,19						0,06		1,02	0,03	1,94	tetradymit

Kryštalochemické koeficienty boli počítané na 3 atómy (hessit), 2 atómy (tsumoit), 7 atómov (pilsenit) a 5 atómov (tetradymit)
Atomic proportions were calculated on the basis of 3 atoms (hessite), 2 atoms (tsumoite), 7 atoms (pilsenite) and 5 atoms (tetradymite)

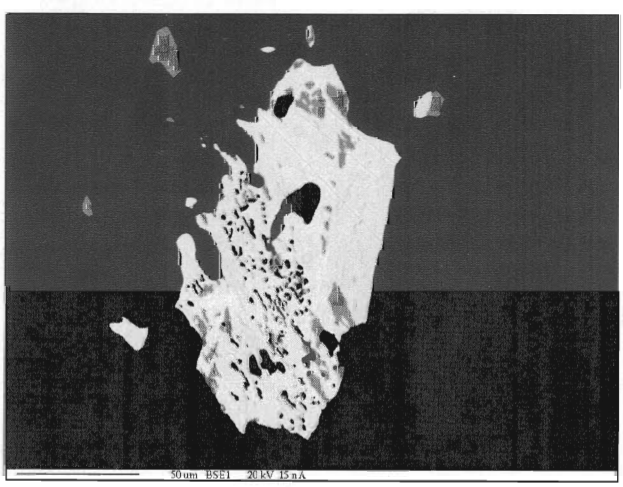
galenit, antimonit, jamesonit, boulangerit, goethit a tiež tetradymit, ktorému je sčasti venovaný tento príspevok.

Charakteristika Te minerálov

Všeobecne možno konštatovať, že Te minerály obidvoch skúmaných lokalít patria v rámci vývoja sulfidickej mineralizácie k mladším minerálnym fázam. Ich vlastnosti v odrazenom svetle zodpovedajú údajom uvádzaným v literatúre (Čvileva et al., 1988).

Hessit, tsumoit a pilsenit sa zistili v sulfidickej mineralizácii vyvinutej v magnezite na lokalite Hnúšťa-Mútnik.

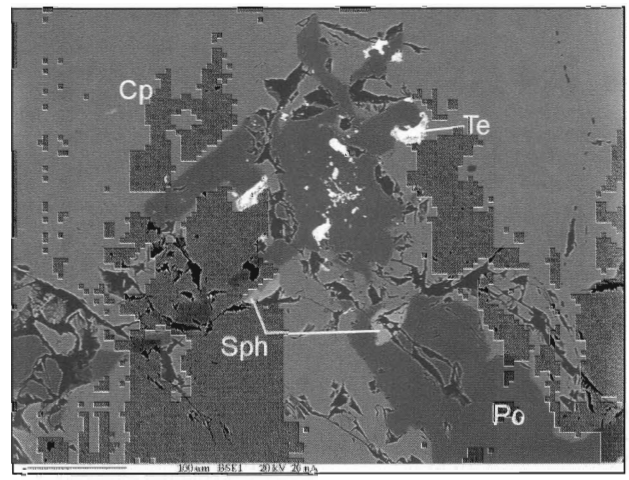
Hessit bol identifikovaný iba v jednom prípade. Tvorí uzavreniny (veľké do 15 μm) v tsumoite a v okolitom pyrotite (obr. 2) a jeho priemerné chemické zloženie (tab. 2, analýza 1–2) vyjadruje vzorec $(Ag_{1.95}Bi_{0.02}Fe_{0.06}Cu_{0.03})_{2.06}(S_{0.01}Te_{0.96})_{0.97}$. Zvýšený obsah Bi (1,09 hmot. %) a Fe (1,05 hmot. %) je pravdepodobne odrazom merania „falošného" Bi a Fe z okolia (tsumoit, pyrotit) pri analýze, čo mohli spôsobiť malé rozmery hessitových zŕn.



Obr. 2. Prerastanie hessitu (tmavosivý) a tsumoitu (biely). Okolie tvorí pyrotit (čierny). Hnúšťa-Mútnik. BSE.

Fig. 2. Intergrowths of the hessite (white) and tsumoite (dark grey). Minerals are enclosed by pyrrhotite (black). Hnúšťa-Mútnik. BSE.

Tsumoit a pilsenit patria v študovanej vzorke sulfidickej mineralizácie z lokality Hnúšťa-Mútnik medzi podradné minerály (častý výskyt v malom množstve), tvoria nepravidelné zrná a drobné žilky (veľké do 0,20 mm) zatláčajúce chalkopyrit a pyrotit a ich zrná sa priestorovo viažu na pyrotitové agregáty alebo na ich rozhranie s chalkopyritom (obr. 3). Pozorovali sa uzavreniny hessitu v tsumoite (obr. 2) a pyrotitu v pilsenite (obr. 4). Pozíciu týchto minerálov v systéme Bi – Te – S vyjadruje obr. 5 a vzťah ich chemického zloženia k zloženiu ideálnych fáz (tsumoit, pilsenit) obr. 6. Pre chemické zloženie tsumoitu a pilsenitu (tab. 2, analýza 3–11) je okrem kolísania pomeru Bi a Te, charakteristická prítomnosť As (0,60–2,10 hmot. %), Pb (0–3,34 hmot. %), ale tieto prvky sa môžu v rámci štruktúry minerálu priradiť k Bi.



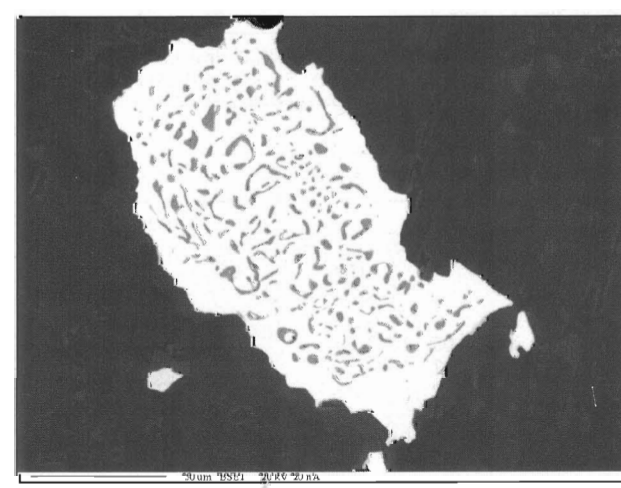
Obr. 3. Nepravidelné zrná teluridov (Te) roztrúsené prevažne na hraniciach pyrotitových agregátov (Po) s chalkopyritom (Cp) a v pyrotite. Sfalerit (Sph) sa vyskytuje ako v pyrotite, tak aj v chalkopyrite. Hnúšťa-Mútnik. BSE.

Fig. 3. Irregular grains of tellurium minerals (Te) distributed mainly on the pyrrhotite (Po)-chalcopyrite (Cp) aggregates boundaries and in the pyrrhotite. Sphalerite (Sph) is present in both of them (pyrrhotite and chalcopyrite). Hnúšťa-Mútnik. BSE.

Lokálne vyšší obsah Cu (1,21 hmot. %) a Fe (0,76 hmot. %) môže indikovať vplyv „pozadia" (chalkopyrit, pyrotit) pri analýze. Kolísajúci obsah Se (1,09–5,14 hmot. %) spôsobilo izomorfné zastupovanie Se/Te. Tsumoitu možno priradiť analýzu 3–5 (tab. 2), pričom jeho priemerné zloženie vyjadruje vzorec

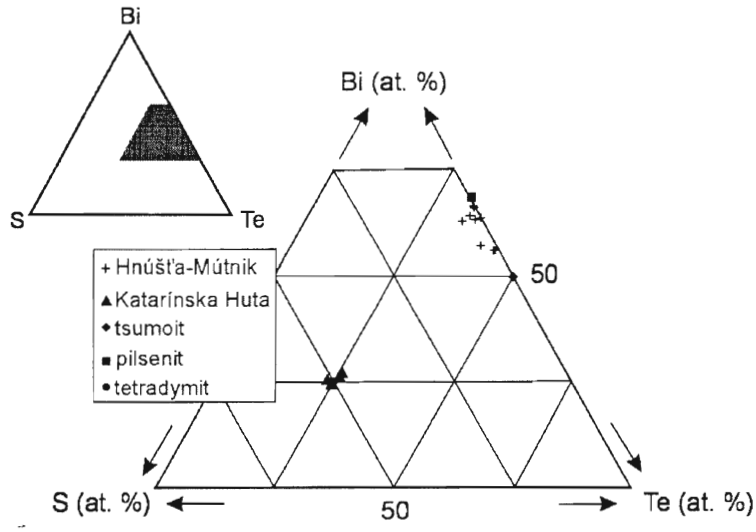
$(Bi_{0.97}As_{0.03}Pb_{0.03}Fe_{0.03}Cu_{0.02})_{1.08}(S_{0.02}Se_{0.14}Te_{0.80})_{0.96}$.

Priemerný kryštalochemický vzorec pilsenitu je $(Bi_{3.50}Sb_{0.03}As_{0.22}Au_{0.01}Ag_{0.01}Pb_{0.07}Fe_{0.07}Cu_{0.13})_{4.04}(S_{0.08}Se_{0.35}Te_{2.72})_{3.15}$ (analýza 6–11, tab. 2).



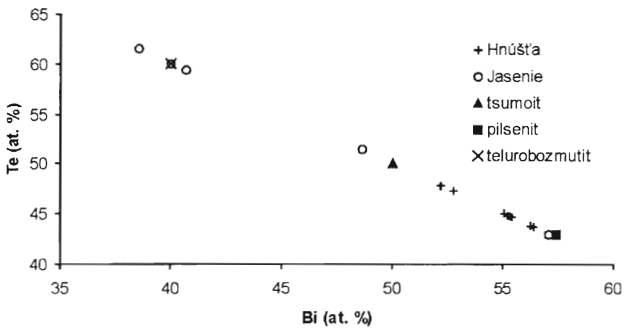
Obr. 4. Myrmekitické prerastanie pilsenitu (biely) a pyrotitu (tmavosivý). Okolitým minerálom je chalkopyrit (čierny). Hnúšťa-Mútnik. BSE.

Fig. 4. Myrmekitic intergrowths of the pilsenite (white) and pyrrhotite (dark grey). Minerals are enclosed by chalcopyrite (black). Hnúšťa-Mútnik. BSE.



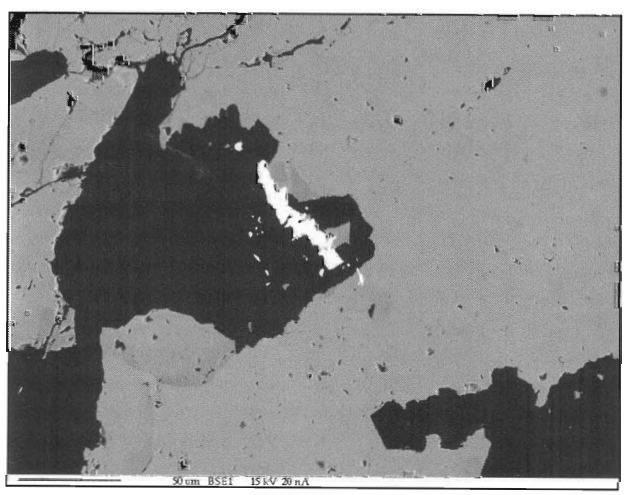
Obr. 5. Priemety analýz Te minerálov (atómové %) z Hnúšte-Mútnika a z Katarínskej Huty do ternárneho diagramu systému Bi – S – Te. K obsahu Bi sa prirátal obsah Sb, As, Au, Ag, Hg, Fe, Cu a Pb a obsah Se k obsahu Te.

Fig. 5. Analyses of the tellurium minerals (atomic %) from the Hnúšťa-Mútnik and Katarínska Huta localities in the ternary diagram of the Bi – S – Te system. Content of Sb, As, Au, Ag, Hg, Fe, Cu and Pb were added to Bi content, and content of Se to Te content.



Obr. 6. Závislosť obsahu Bi/Te v tsumoite a pilsenite z lokality Hnúšťa-Mútnik v porovnaní s analýzami telurobizmutitu a „wehrlitu" z lokality Jasenie (Bláha a Vitásek, 1991). Obsah kovov a Se sa prirátal k Bi a Te obdobne ako pri predchádzajúcom obrázku.

Fig. 6. Bi/Te ratio in the tsumoite and pilsenite from Hnúšťa-Mútnik compared with analyses of the telurobismuthite and "wehrlite" from Jasenie (Bláha a Vitásek, 1991). Content of the other metals and Se were added to Bi and Te similary like at the previous picture.



Obr. 7. Žilka a drobné zrná tetradymitu (biely) v kremeni (čierny) a jemne zonálnom tetraedrite (sivý). Katarínska Huta. BSE.

Fig. 7. Veinlet and fine grains of tetradymite (white) in quartz (black) and slightly zonal tetrahedrite (grey). Katarínska Huta. BSE

Z obr. 6 je zrejmé, že analyzované minerály z Hnúšte zložením zodpovedajú „prechodným fázam" medzi ideálnymi fázami tsumoitu a pilsenitu, čo sa odráža aj na vzorci minerálu (pilsenitu).

Tetradymit bol vzácne identifikovaný na lokalite Katarínska Huta (vrt KH-1). Tvorí žilku (okolo 65 x 10 μm) a drobné zrná (do 3 μm) v kremeni a tetraedrite, ktorý jemne zatláča (obr. 7). Z hľadiska chemickej skladby (tab. 2, analýza 12–15, obr. 5) dobre korešponduje s ideálnym zložením. V tetradymite je stabilne prítomný Sb (0,71–3,38 hmot. %). Príčinou jeho výskytu je pravdepodobne izomorfné zastupovanie Bi/Sb. Obsah Cu (0,50–0,57 hmot. %) je približne rovnaký tak v analýzach tetradymitu nachádzajúceho sa v tetraedrite, ako aj v kremeni, čo vylučuje možnosť kontaminácie Cu do tetradymitu z okolitého tetraedritu pri analýze. Priemerný kryštalochemický vzorec tetradymitu z Katarínskej Huty (tab. 2) je $(Bi_{1.82}Sb_{0.13}Cu_{0.06})_{2.01}(Se_{0.04}Te_{1.96})_{2.00}S_{0.99}$.

Diskusia

Nálezy Te minerálov v kryštaliniku Západných Karpát sú doteraz ojedinelé. Okrem sporného výskytu tetradymitu v Kokave nad Rimavicou zostávajú hodnoverné len výskyty teluridov a tetradymitu v dumbierskom kryštaliniku Nízkych Tatier (Jasenie) a tetradymitu vo veporickom kryštaliniku (Hnúšťa). Novším štúdiom vzoriek z vrtu KH-1 (Katarínska Huta) a z mastencovo-magnezitového ložiska Hnúšťa-Mútnik sa podarilo identifikovať tetradymit (Katarínska Huta), hessit, tsumoit a pilsenit (Hnúšťa-Mútnik). V kryštaliniku veporika je to prakticky druhý nález tetradymitu, kým hessit, tsumoit a pilsenit sa tam zistili prvýkrát.

Tsumoit a pilsenit patria do skupiny tetradymitu, pričom tsumoit je konečným členom radu nevskit – tsumoit a pilsenit sa zaraduje do radu ikunolit – joséit B (Strunz a Nickel, 2001). Zistené minerálne fázy (Hnúšťa-Mútnik) chemickým zložením nekorešpondujú presne s ideálnym zložením tsumoitu – BiTe a pilsenitu Bi_4Te_3 (obr. 5, 6), ale sú akousi „prechodnou fázou" medzi nimi.

Kolísanie pomeru Bi/Te naznačuje zmenu ich aktivity v rudonosných roztokoch pri precipitácii tsumoitu a pilsenitu (Afifi et al., 1988). Výsledky analýzy tsumoitu a pilsenitu (Hnúšťa) sa porovnali s výsledkami analýzy telurobizmutitu a „wehrlitu" z Jasenia (Bláha a Vitásek, 1991, obr. 6). V jednom prípade spadá analýza „wehrlitu" (zastaraný názov pilsenitu resp. zmesi pilsenitu a hessitu) do oblasti tsumoitu a v druhom je analýza blízka teoretickému zloženiu pilsenitu. Stabilita Bi teluridov (hedleyit, pilsenit, tsumoit, telurobizmutit) sa pohybuje od 150 do 312 °C pri hedleyite a 588 °C pri telurobizmutite (Elliot, 1965). Podľa Afifiho et al. (1988) telurobizmutit patrí do relatívne vyššieteplotnej asociácie Bi teluridov ako tsumoit. Neprítomnosť telurobizmutitu v sulfidickej mineralizácii na lokalite Hnúšťa-Mútnik teda môže indikovať odlišné (nižšie) teplotné podmienky tvorby teluridov ako na lokalite Jasenie-Kyslá. Tento načrtnutý problém však môže vyriešiť iba detailné štúdium teluridov v rámci rudných mineralizácií na obidvoch lokalitách.

Poďakovanie. Moja vďaka patrí RNDr. M. Gargulákovi za poskytnutie materiálu z vrtu KH-1, RNDr. M. Kováčikovi za rady pri štúdiu mineralizácie (vrt KH-1) a Mgr. V. Kollárovej, PhD., za analýzu minerálov

Literatúra

Afifi, A. M., Kelly, W. C. & Essene, E. J., 1988: Phase relation among tellurides, sulfides and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibria. *Econ. Geol., 83, 377–394.*

Beňka, J. & Suchý, Š., 1983: Mineralogická charakteristika volfrámového zrudnenia v Kyslej pri Jasení. *In: Scheelitovo-zlatonosné zrudnenie v Nízkych Tatrách. Bratislava, GÚDŠ, 71–84.*

Bezák, V. (ed.), 1999: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria, západná časť, M 1 : 50 000. *Bratislava, GSSR, 178.*

Bláha, M. & Vitásek, A., 1991: Jasenie-sever, VP. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 145.*

Čvileva, T. N., Bezsmertnaja, M. S., Spiridonov, E. M., Argoskin, A. S., Papajan, G. V., Vinogradova, R. A., Lebedeva, S. I., Zavyjalov, E. N., Filimonova, A. A., Petrov, V. K., Pautian, L. P. & Svešnikova, O. L., 1988: Spravočnik – opredelitel' rudnych mineralov v otraženom svete. *Moskva, Nedra, 504.*

Ďuďa, R. & Krištín, J., 1978: Výskyt Te-mineralizácie na lokalite Zlatá Baňa v Slanských vrchoch. *Mineralia Slov., 10, 1, 47–53.*

Ďuďa, R., Černý, P., Kaličiak, M., Kaličiaková, E., Tözsér, J., Ulrich, J. & Veselovský, F., 1981: Mineralógia severnej časti Slanských vrchov. *Mineralia Slov. – Monogr., Bratislava, 98.*

Ďuďa, R., 1986: Altait – nový telurid z ložiska Zlatá Baňa. *Mineralia Slov., 18, 1, 89–92.*

Elliot, R. P., 1965: Constitution of binary alloys, I. supplement. *New York, McGraw-Hill, 877*

Jeleň, S., 2003: Petzit z drahokovovej mineralizácie žilného systému Svätozár, ložisko Banská Hodruša. *In: Zborník zo seminára Mineralogie Českého masívu a Západních Karpat, 30–33.*

Kaličiak, M. & Ďuďa, R., 1981. Časový vývoj a formačné členenie zrudnenia v zlatobanskom rudnom poli. *Mineralia Slov., 13, 1, 1–23.*

Kalinaj, M. & Bebej, J., 1992: Mineralogické, petrografické a geochemické štúdium Au mineralizácie na 14. obzore žily Rozália. *Manuskript – archív GÚ SAV, Banská Bystrica, 138.*

Konečný, V., Miháliková, A., Onačila, D., Rojkovičová, Ľ. & Vozárová, A., 1990: Litologicko-petrografické, mineralogické a geochemické zhodnotenie mapovacích vrtov A-14 a 15. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 175.*

Kováčik, M. & Husák, Ľ., 1996: Petrograficko-geochemická charakteristika, hydrotermálne ovplyvnenie a magnetické vlastnosti hornín z vrtu KH-1 (Katarínska Huta). *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 31*

Kužvart, M., 1955: Geologické a petrografické poměry mastkových ložisek a jejich okolí u Hnúšte na Slovensku. *Sbor. Ústř. Úst. geol. Odd. geol., 23, 2, 441–463.*

Lexa, J., Štohl, J., Briay, A., Marsina, K., Miháliková, A., Rojkovičová, Ľ., Žáková, E., Panáček, A. & Onačila, D., 1989: Vyhodnotenie vrtu B-2, BBR-1 a prognózne zhodnotenie okolia Banskej Belej. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 124.*

Maťo, Ľ., Háber, M. & Knésl, J., 1987: Výskyt Te minerálov v kremnickom rudnom rajóne. *Mineralia Slov., 19, 5, 457–467*

Maťo, Ľ. & Háber, M., 1990: Nová minerálna asociácia v kremnickom rudnom poli. *Mineralia Slov., 22, 4, 383–384.*

Maťo, Ľ., Andráš, P. & Bito, A., 1990: Obsah telúru v mineralizovaných štruktúrach I. žilného systému v kremnickom rudnom poli. *Geol. Průzk., 32, 37–39.*

Maťo, Ľ., 1994: Minerály tetraedritovo-tennantitovo-goldfielditového radu z Kremnice. *Mineralia Slov., 26, 6, 433–445.*

Maťo, Ľ. & Bebej, J., 1994: Zhodnotenie Au mineralizácie zo 14. obzoru bane Rozália v Banskej Hodruši. Správa z výskumu mineralizácie za úlohu Rozália žila Au-VP. *Manuskript – archív Slov. ban. spol., Banská Hodruša, 158.*

Maťo, Ľ., Knésl, J. & Rojkovičová, Ľ., 1996: Teluridy v sz. časti hodrušského rudného poľa, neovulkanity stredného Slovenska. *Mineralia Slov., 28, 4, 259–264.*

Onačila, D., Rojkovičová, Ľ., Žáková, E., Repčok, I., Eliáš, K. & Kalinaj, M., 1993: Epitermálna žilná mineralizácia hodrušského rudného poľa. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 142.*

Onačila, D., Hojstričová, E., Havrila, M., Káčer, Š., Marsina, K., Rojkovičová, Ľ., Žáková, E. & Repčok, I., 1994: Metalogenetický model Bukoveckej hráste (vyhodnotenie vrtov A-22, 23, 26, 27). *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 124.*

Ondruš, P., Skála, R., Veselovský, F. & Ďuďa, R. (in press): Vihorlatite, $Bi_{10}(Bi_{11-x}Se_x)_{14}(Se_{1-y}S_y)_{17}Te_4$, a new mineral from Vihorlat Mts., Slovak Republic. *Eur. J. Miner.*

Petro, M., 1977: Metalogenéza veporíd. Čiastková záverečná správa. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 95.*

Ragan, M., 1989: Mineralogická, geochemická a paragenetická charakteristika sulfidickej mineralizácie v oblasti Hnúšte (veporikum). [Kandidátska dizertačná práca.] *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 199.*

Rojkovičová, Ľ. & Štohl, J., 1993: Mineralogická, zonálna a veková charakteristika Pb-Zn-Cu mineralizácie vo vrte B-1 (Horná Roveň, Štiavnické vrchy). *Mineralia Slov., 25, 1, 35–44.*

Řídkošil, T., Skála, R., Johan, Z. & Šrein, V., 2001: Telluronevskite, Bi_3TeSe_2, a new mineral. *Eur. J. Miner., 13, 177–185.*

Sejkora, J., Litochleb, J., Černý, P. & Ozdín, D., 2004: Bi-Te minerálna asociácia zo Župkova (Vtáčnik, Slovenská Republika). *Mineralia Slov., 36, 3–4, 303–315.*

Stankovič, J. & Kozumplíková, M., 1987: Telurobizmutit z lokality Kráľová v rudnom rajóne Javoria, stredoslovenské neovulkanity. *Mineralia Slov., 19, 5, 469–473.*

Strunz, H. & Nickel, E., 2001: Strunz mineralogical tables. *Stuttgard – Berlin, Schweizerbart, 870.*

Štohl, J., Žáková, E., Miháliková, A., Határ, J. & Škvarka, Ľ., 1985: Záverečná správa za výskum vrtu KŠ-33. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 158.*

Štohl, J., Hojstričová, E., Mihoková, M. & Rojkovičová, Ľ., 1989: Šobovská polymetalická mineralizácia. *In: Zborník referátov z odborného seminára v Banskom Studenci. Metalogenéza malých intrúzií neovulkanitov Slovenska, 19–20.*

Trdlička, Z., 1962: Mineralogicko-geochemický výskum mastku a polymetalického zrudnenia na ložiskách magnezitu na Slovensku. *Geol. Práce Zpr., 24, 5–69.*

Zepharovich, V., 1859: Mineralogisches lexicon für das Kaisserthum Österreich, I. Bd. *Wien, Wilhelm Braumüller, 627*

Zepharovich, V., 1873: Mineralogisches lexicon für das Kaisserthum Österreich, II. Bd. *Wien, Wilhelm Braumüller, 627*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 323–330

Vznik a rozpad hydroxyapofylitu v komínové brekcii olivinického melilititu v Kytlicích u Nového Boru, severní Čechy

FERRY FEDIUK[1], ANNA LANGROVÁ[2] a KAREL MELKA[2]

[1]Geohelp Praha, Na Petřinách 1897/29, 162 00 Praha 6
[2]Geologický ústav AV ČR, Rozvojová 135, 165 00 Praha 6 – Lysolaje

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 20. 10. 2004)

Origin and disintegration of hydroxyapophyllite in a pipe breccia of olivine melilitite at Kytlice near Nový Bor, Northern Bohemia

Hard whitish concretions up to 20 cm in size, present in soft pipe breccia fill of Tertiary olivine melilitite, occur at the village of Kytlice at Northern Bohemia. Microscopic, X-ray and EMPA studies revealed their composition: they consist of hydroxyapophyllite, in large extent transformed into calcite and opal. The process occurred in low-pressure conditions under slightly elevated temperature. The concretions are unstable in superficial exposure.

Key words: Tertiary, alkaline volcanics, hydroxyapophyllite, calcite, opal, X-ray diffraction, electron microanalysis

Úvod

Obec Kytlice a s ní spojený Falknov s. od Nového Boru, rodiště zakladatele mineralogie v Čechách Ferdinanda Maxmiliána Zippeho (1791–1863), je po geologické stránce pozoruhodná četnými výskyty terciérních vulkanitů alkalické řady, prorážejících sedimenty tzv. lužické oblasti české křídové pánve. Zdejší vulkanity, představující vsv. sektor severočeské vulkanické subprovincie, jsou zastoupeny tělesy jednak fonolitů, jednak bazaltoidů. Jejich petrografii v širším okolí se zabývali zejména Shrbený (1963) a Fediuk (2000).

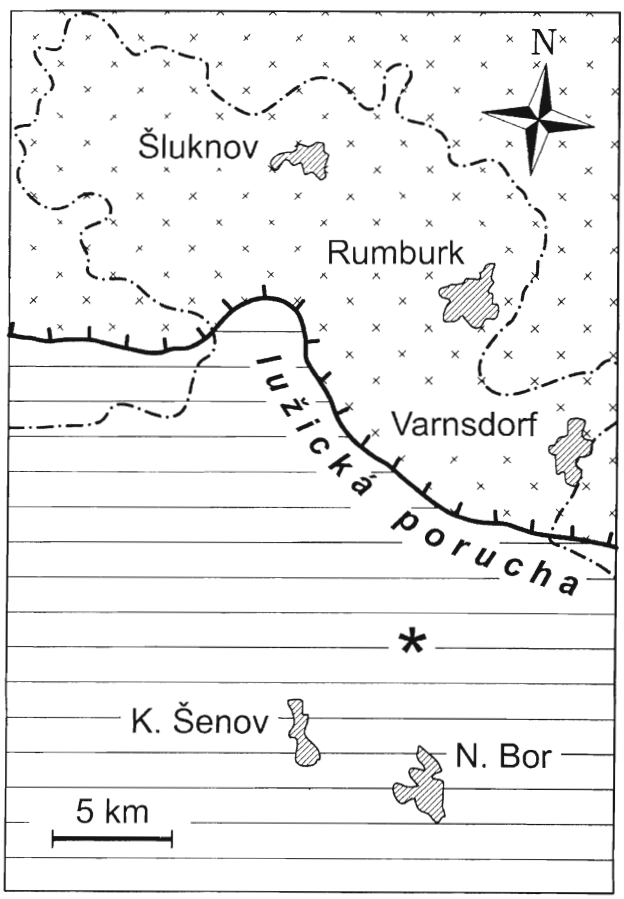
Zvlášť pozoruhodné bazaltoidní těleso je odkryto na travnatém návrší v j. části obce 250 m zjz. od železniční stanice. Lokalita (obr. 1) leží na j. hraně mapového listu 02-242 Dolní Podluží, nově geologicky zmapovaného pracovníky Českého geologického ústavu v Praze (Valečka et al., 1999). Vrcholová část této lokality byla v roce 1999 upravena na volejbalové hřiště, v jehož čerstvých zářezovitě odkopaných okrajích na z., s. a v. straně jsou odkryty bazaltoidní vulkanity. V nich byly odkryty nápadné bělavé hlízovité útvary o velikosti až 20 cm. Většinou jsou drobnozrnné až jemnozrnné, místy však až celistvé a masivní. Nezřídka však obsahují až několikacentimetrové dutiny, do jejichž vnitřku ční dokonale idiomorfní sloupečkovité bílé, občas limonitem pokryté krystalky dosahující při tloušťce 2–3 mm délky až kolem 1 cm (obr. 2, 3). Tyto „květákovité" útvary jsme jako celek podrobili podrobnému výzkumu, jehož výsledek předkládáme v tomto článku. Jejich nečekanou nestabilitu v exogenních podmínkách dokládá skutečnost, že při další návštěvě lokality o rok později byly všechny tyto hlízy zcela práškovitě rozpadlé, přestože při původním odběru vzorků byly houževnatě tvrdé a kladivem obtížně rozbitelné.

Petrografické prostředí výskytu

Lokalita na j. okraji Kytlic zahrnuje dva druhy terciérních vulkanitů: rozpadavou bazaltoidní komínovou brekcii a masivní bazaltoidní vulkanit.

Komínová brekcie je tmavě hnědé barvy a v odkopu volejbalového hřiště je snadno hlinitě rýpatelná. Její rozpadavost neumožňuje pořízení dostatečně kvalitního výbrusového preparátu, takže určení její petrografické povahy a zařazení do petrografického systému může být realizována jen zhruba. Na základě velkého množství silně iddingsitizovaných olivínů (při absenci pyroxenů) a drobných reliktů melilitu v limonitické substanci lze usuzovat, že hornina patří ke skupině melilitických hornin a je s žilou masivní vyvřeliny, která ji proráží, komagmatická. Apofylitové hlízy se vyskytují výlučně v ní a v těsné blízkosti žilného vulkanitu.

Masivní vulkanit vytváří morfologicky produktivní žílu směru zhruba 80°, zřejmě s velmi strmým až vertikálním zapadáním. Ve své prostřední části dosahuje žíla mocnost kolem 8 m a směrně je sledovatelná na vzdálenost cca 150 m. Tvoří ji mimořádně pevná a houževnatá hornina modravě černošedé barvy s charakteristickým bradavčitým povrchem na navětralých plochách. Hornina byla nezávisle dvakrát chemicky analyzována (Shrbený, Macháček, 1974, a Ulrych et al., 1990). Výsledky jsou reprodukovány v tab. 1 a graficky zobrazeny v obr. 4, pro srovnání spolu s průměrem českých polzenitů podle Shrbeného (1995). Mikroskopicky lze určit forsterit jako

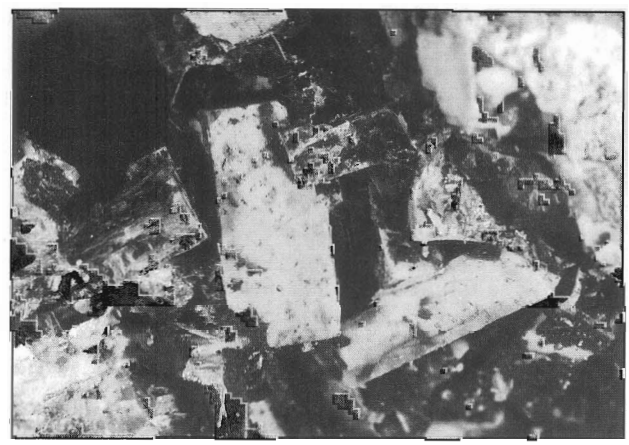


Obr. 1. Mapka geologicko-topografické pozice lokality hydroxyapofylitu na j. okraji Kytlic (označeno hvězdičkou) v j. předpolí Šluknovského výběžku (křížky – lužický pluton, vodorovná šrafa – česká křídová pánev).

Fig. 1. A sketch map of geological-topographical position of the locality with hydroxyapophyllite at the southern border of Kytlice (indicated by asterisk) near Šluknov. Crosses – Lusatian pluton, horizontally hatched area – Bohemian Cretaceous Basin.

Obr. 2. Makrofotografie automorfních sloupečkovitých krystalků čnících do dutiny hlízovitých útvarů ve vulkanitech, tvořených bělavou jemnozrnnou, místy až masivní hmotou, x 2

Fig. 2. A macrophotograph of automorphic prismatic crystals sticking into a cavity in a concretion in volcanics, formed by whitish fine-grained, locally compact matter, magnified x 2



Obr. 3. Detail sloupečkovitých krystalků, jež jsou pseudomorfózami po hydroxyapofylitu. Provedené studium dokázalo, že současnou jejich výplň tvoří opál a kalcit; x 7,5.

Fig. 3. A detail of prismatic crystals - pseudomorphs after hydroxyapophyllite. Their actual fill consists of opal and calcite; magnified x 7.5.

hlavní minerál, nefelin, klinopyroxen a titanový magnetit jako minerály vedlejší, perovskit a apatit jako akcesorie a thomsonit s kalcitem jako minerály sekundární. Mikrosondové studium minerálů (tab. 2) přineslo zejména tyto poznatky: forsterit je mírně zonální s nevýrazným nárůstem fayalitové složky od středu k okrajům zrn, melilit se vyznačuje převahou akermanitové složky nad gehlenitovou poměrem 0,69 až 0,77 a v nefelinu byl zjištěn značně vysoký podíl draslíku, který patrně sehrál podstatnou roli při tvorbě apofylitu. Ostatně i hodnoty K_2O, plynoucí z chemických analýz tab. 1 jsou relativně vysoké (1,28 resp. 1,23 %). Jak modální tak i chemické složení horninu kvalifikují jako olivinický melilitit. Ve starší nomenklatuře by byla označena jako polzenit přechodní odrůdy mezi vesecitem a luhitem.

Mineralogický výzkum

Optický a rentgenografický výzkum v úvodu zmíněných bělavých hlíz prokázal, že se na jejich složení podílejí tři minerály – hydroxyapofylit, kalcit a opál. Z nich největší pozornost jsme věnovali hydroxyapofylitu.

Apofylit byl dříve řazen mezi zeolity. Nyní na základě jeho vnitřní stavby, projevující vztah ke struktuře slíd, je začleňován mezi fylosilikáty. Na rozdíl od slíd s jejich hexagonálním vrstevním uspořádáním Si-O tetraedrů, u apofylitů se tyto tetraedry ve vrstvě spojují do čtyřčlenných a osmičlenných prstenců směřujících střídavě v opačné strany. Ideální krystalochemický vzorec hydroxyapofylitu má tuto podobu:

$$KCa_4Si_8O_{20}OH \cdot 8H_2O$$

U přírodních vzorků může docházet k nahrazení křemíku hliníkem, draslíku sodíkem a (OH) může nahrazovat fluor.

Tab. 1
Chemické složení olivinického melilititu z j. okraje Kytlic
Chemical composition of olivine melilitite from the southern border of Kytlice

	1	2	3
SiO_2	34.08	34.09	33.15
TiO_2	2.58	2.72	2.38
Al_2O_3	8.10	9.35	7.92
Fe_2O_3	4.78	4.80	5.18
FeO	7.02	6.50	5.79
MnO	0.23	0.19	0.21
MgO	18.28	14.97	16.59
CaO	13.62	16.32	16.41
Na_2O	2.23	1.80	1.95
K_2O	1.28	1.23	1.93
P_2O_5	0.88	0.96	1.51
H_2O^+	3.85	4.01	4.33
H_2O^-	0.29	1.00	0.37
CO_2	2.04	1.05	1.58
S	0.12	0.16	0.20
suma	99.38	99.15	99.50

1 – olivinický melilitit z Kytlic, Shrbený a Macháček (1974); 2 – táž hornina a lokalita, Ulrych et al., 1990; 3 – průměr českých polzenitů, Shrbený (1995)

1 – olivine melilitite from Kytlice (Shrbený and Macháček, 1974); 2 – the same rock and locality (Ulrych et al., 1990); 3 – mean Czech polzenite (Shrbený, 1995)

V našem případě u naleštěného výbrusu ze studovaného vzorku bylo v hydroxyapofylitu analyzováno 5 míst (body 1–5 na obr. 5a) na mikroanalyzátoru JEOL JXA – 50A vybaveném energiově dispersním spektrometrem EDAX PV 9400.

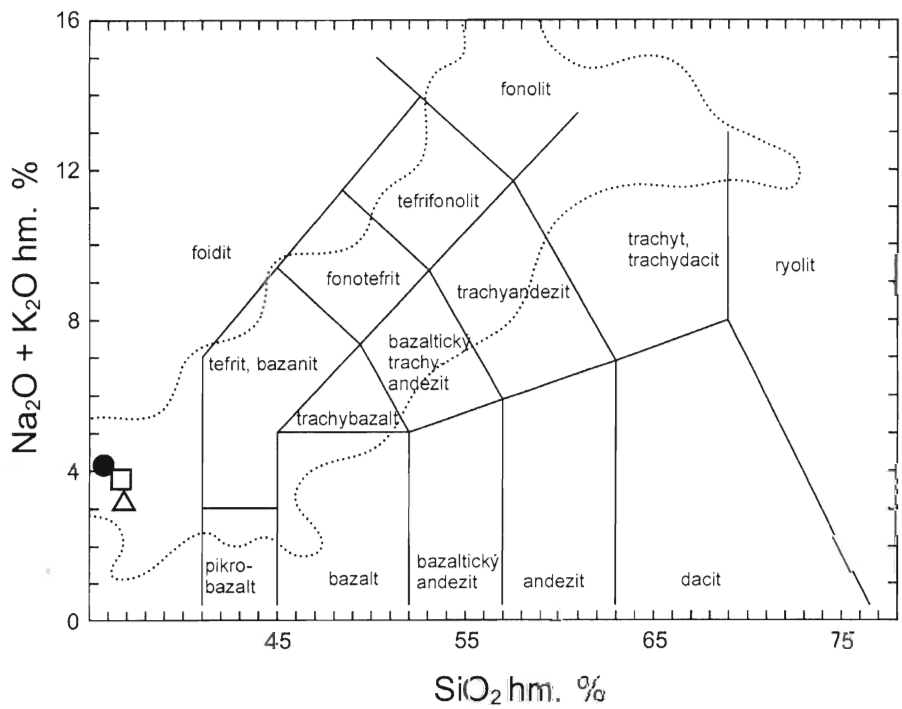
V tab. 3 uvádíme reprezentativní analýzu, na jejímž základě byl pak vypočten krystalochemický vzorec reálného

Tab. 3
Reprezentativní elektronová mikroanalýza hydroxyapofylitu (bod č. 1 z obr. 5a) a počty iontů v jeho krystalochemickém vzorci po přepočtu na 29 (O, OH, F)
Representative electron microprobe analysis of hydroxyapophyllite (point 1 in Fig. 5a) and numbers of ions in its crystallochemical formula on the basis of 29 (O, OH, F)

	1
SiO_2	53.20
TiO_2	0.32
Al_2O_3	0.34
MnO	0.10
CaO	24.44
Na_2O	0.00
K_2O	4.89
H_2O	16.41
F	0.52
suma	100.22
$-O \equiv F$	– 0.22
suma	100.00
Si	8.01
Al	0.06
Ca	3.94
K	0.94
OH	0.47
H_2O	8.00
F	0.25
O	20.16

Obsahy TiO_2 a MnO patří patrně cizorodým inkluzím a proto nejsou do krystalochemických přepočtů zahrnuty. Byly však zohledněny při výpočtu obsahu H_2O v analýze. Její výsledný součet byl získán po odečtení kyslíkového ekvivalentu atomů fluoru (tj. obsah F x 0.42).

TiO_2 and MnO contents can be obviously attributed to heterogeneous inclusions and therefore have not been included into the crystallochemical recalculations. They have been, however, considered at the calculation of the H_2O content in the analysis. Its total has been obtained after subtracting the oxygen equivalent of the fluorine atoms (i. e. % F x 0.42).



Obr. 4. Klasifikační diagram TAS (Le Maitre, ed., 2002) s projekčními body olivinického melilititu z j. okraje Kytlic analýzy Shrbeného a Macháčka, 1974 (čtvereček), Ulrycha et al., 1990 (trojúhelníček) a průměrného polzenitu podle Shrbeného, 1995 (plné kolečko). Tečkovaná kontura je rozptylové pole chemismu severočeských kenozoických vulkanitů.

Fig. 4. Classification in the TAS diagram (Le Maitre, ed., 2002) with plots for olivine melilitite on the southern border of Kytlice based on analyses by Shrbený and Macháček (1974, square), Ulrych et al. (1990, triangle) and Shrbený (1995, full circle) for the mean polzenite. Dotted line indicates the scatter field of chemical compositions for the North Bohemian Cenozoic volcanics.

Tab. 2
Mikrosondové analýzy minerálů olivinického melilititu z j. okraje Kytlic
Electron microprobe analyses of minerals in olivine melilitite from the southern border of Kytlice

	1a	1b	2a	2b	3	4	5	6
SiO_2	40,47	40,69	42,64	43,99	41,56	0,32	0,22	39,90
TiO_2	0	0,02	0,17	0,13	0,10	57,21	14,81	0
Al_2O_3	0	0	7,96	6,72	33,01	0,35	1,26	29,27
Cr_2O_3	0,13	0	0	0	0	0	1,06	0
FeO_{tot}	12,45	13,66	3,38	3,64	0,91	1,53	71,04	0,48
MnO	0,24	0,26	0,23	0,14	0,04	0	1,19	0,18
MgO	46,68	45,93	8,18	7,65	0,04	0,11	6,08	0,72
CaO	0,19	0,26	34,44	35,31	0,25	39,90	0,12	12,74
Na_2O	0,25	0,07	2,68	3,26	13,73	0,41	0,11	3,27
K_2O	0,03	0	0,18	0,17	9,60	0,06	0	0
suma	99,87	100,57	99,71	100,65	99,31	99,13	95,89	85,080
Si	1,002	1,005	3,865	3,955	8,200	0,058	0,063	21,105
Ti	0,000	0,001	0,011	0,009	0,014	7,826	3,209	0,000
Al	0,000	0,000	0,850	0,712	7,676	0,075	0,428	18,573
Cr	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,241	0,000
Fe^{3+}	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	8,786	0,000
Fe^{2+}	0,258	0,282	0,256	0,274	0,150	0,233	8,333	0,216
Mn	0,005	0,007	0,017	0,010	0,007	0,000	0,290	0,082
Mg	1,722	1,691	1,105	1,025	0,011	0,029	2,612	0,578
Ca	0,005	0,007	3,345	3,401	0,052	7,777	0,037	7,349
Na	0,011	0,003	0,471	0,568	5,252	0,013	0,000	3,403
K	0,000	0,000	0,020	0,019	2,416	0,000	0,000	0,000
O	4,000	4,000	14,000	14,000	32,000	24,000	64,000	160,000

1a – forsterit, střed zrna, mg – 86,97; 1b – forsterit, okraj zrna, mg – 85,91. 2a – melilit 43,5 % gehlenitové složky; 2b – melilit 41,0 % gehlenitové složky; 3 – K-nefelin #Ne 65,8 #Ks 30,3 # An-Nef 1,1 #Q-Nef 1,8 #vakance 1,1; 4 – perovskit; 5 – titanový magnetit (přepočet Fe_{tot} na Fe^{3+} a Fe^{2+}) podle stechiometrie); 6 – thomsonit; EMP operátor Ing. Z. Kotrba, ČGS Praha (CamScan 4, Link-Isis)
Krystalochemické přepočty byly provedeny programem Mincalc (Melín a Kunst, 1992).

1a – forsterite, core of the grain, mg – 86.97; 1b – forsterite, rim of the grain, mg – 85.91. 2a – melilite containing 43.5 % of gehlenite component; 2b – melilite containing 41.0 % of gehlenite component; 3 – K-nepheline #Ne 65.8 #Ks 30.3 #An-Nef 1.1 #Q-Nef 1.8 #vacancy 1.1, 4 – perovskite; 5 – titanium magnetite (recalculation Fe_{tot} for Fe^{3+} and Fe^{2+}). Crystallochemical recalculations were facilitated by Mincalc software (Melín and Kunst, 1992).

hydroxyapofylitu. Počty kationtů v krystalochemickém vzorci byly vztaženy k 29 (O, OH, F) podle Deera et al. (1963). H_2O v samotné analýze byla stanovena dopočtem na 100 %. Po provedeném výpočtu kationtů v krystalochemickém vzorci včetně vodíku byl tento rozdělen na část projevující se jako molekulární voda, v našem případě 8 H_2O, a část vztahující se k (OH). K zachování strukturní elektroneutrality musí se součet kationtových valencí rovnat součtu aniontových valencí, reprezentovaných hydroxylovou skupinou (OH), množstvím fluoru a kyslíkem získaným dopočtem na celkové množství aniontových valencí. Krystalochemický vzorec studovaného reálného hydroxyapofylitu má pak následující podobu:

$$\underbrace{K_{0.94}Ca_{3.94}Si_{8.01}Al_{0.06}}_{41,04} \qquad \underbrace{O_{20.16}(OH)_{0.47}F_{0.25}\cdot 8H_2O}_{41,04}$$

Z provedeného výpočtu lze usuzovat, že nadbytečný kyslík ve struktuře může obsazovat některé z předpokládaných poloh pro (OH).

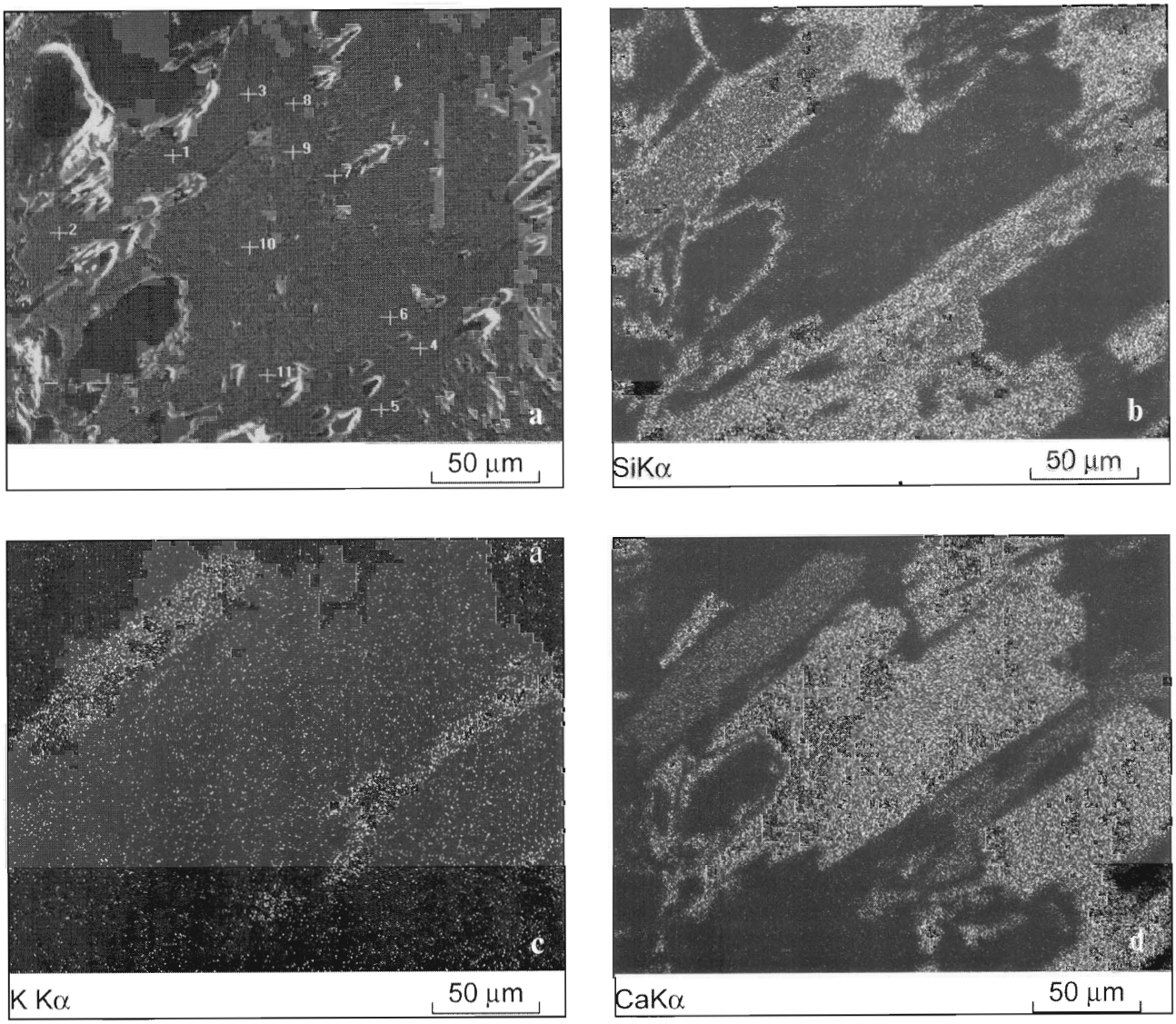
Na složení bělavých hlízovitých útvarů se vedle hydroxyapofylitu podílí ještě kalcit a opál. Byly analýzovány body 6, 7, 8 (opál) a body 9, 10, 11 (kalcit). Jejich reprezentativní analýzy jsou včleněny do tab. 4. Vzhledem ke zbytkově skeletovité povaze krystalů nebylo možno řešit otázku jejich eventuální zonální stavby.

Na obrazu zpětně odražených elektronů (obr. 5a) jsou vyznačeny body, jež byly analýzovány (body 1–5 hydroxyapofylit, body 6–8 opál, body 9–11 kalcit). Rentgenové obrazy SiKα (obr. 5b), KKα (obr. 5c) a CaKα (obr. 5d) ukazují rozmístění hydroxyapofylitu, opálu a kalcitu ve výbruse studovaného vzorku z Kytlic.

Minerální fázová identifikace byla provedena metodou práškové rentgenové difrakce na přístroji X'Pert APD s grafitovým monochromátorem firmy Philips. Bylo užito CuKα záření a snímána oblast 2–75° 2θ CuKα při rychlosti otáčení goniometru 1°/min. Rentgenový svazek byl vycloněn 1/2° divergenční štěrbinou, 0,1 mm přijímací štěrbinou a 1/2° rozptylovací štěrbinou. Elektrické podmínky na rentgence byly následující: 40kV/40mA.

Ukázalo se, že sloupečkovité krystalky (viz obr. 7a a obr. 7b) si zachovaly pouze vnější tvar hydroxyapofylitu jako jeho pseudomorfózy. Ve skutečnosti jsou tvořeny v případě (a) převážně opálem s nízkým obsahem kalcitu, v případě (b) prakticky kalcitem s menším množstvím opálu. Skutečnost, že sloupečkovité krystalky jsou tvořeny nehomogenní minerální hmotou, dokumentuje mikrofotografie z výbrusu při zkřížených nikolech (obr. 6).

Bělavé sloupečkovité krystalky po rozetření na práško-



Obr. 5. Obraz zpětně odražených elektronů (a), na němž jsou vyznačeny analýzované body a rentgenové obrazy SiKα (b), KKα (c) a CaKα (d) pořízené ze studovaného materiálu v komínové brekcii olivinického melilititu.

Fig. 5. A back-scattered electron image (a) with analysed points and SiKα (b), KKα (c), CaKα (d) X-ray images from the studied material.

vém rtg. difraktogramu (obr. 7a) vykázaly široký difrakční pruh se svým maximem ~ 4,15 Å, typický pro opál A dle Jonese a Segnita (1971). Z vysokého pozadí na difraktogramu vystupuje několik ostrých difrakcí, jež se dají přiřadit kalcitu (tab. 5a) přítomnému v preparátu, který je tvořen převážně amorfní hmotou.

Zřetelně mléčně zakalené krystalky byly tvořeny převážně kalcitem, jak lze dokumentovat difraktogramem na obr. 7b a difrakčními daty v tab. 5b. Opál A na difraktogramu způsobuje pouze nízké zvýšení pozadí, jež dosahuje svého maxima ~ 4 Å.

Dutiny vulkanitů vedle sloupečkovitých krystalků vyplňuje i jemnozrnná hmota, jež je složena z minerální fázové směsi hydroxyapofylitu, kalcitu a opálu, jak dokumentují difraktogram na obr. 7c a rentgendifrakční data v tab. 5c. Tato hmota vyplňující prostor mezi idiomorfními sloupečkovitými krystalky nemá jednotné složení. Jsou v ní tvrdší součásti, v nichž dominuje hydroxyapofylit, případně ji tvoří měkký prášek s převahou kalcitu, jenž místy vytváří i zažloutlé celistvé partie.

Diskuse

Skupina apofylitu, vodnatých draselnovápenatých silikátů, není jako sekundární produkty v severočeských alkalických vulkanitech vzácností. Hibsch (1934) podává z Českého středohoří výčet čtrnácti lokalit tohoto minerálu z dutin bazaltů, bazaltických sodalitických tefritů a fonolitů a ze slínových uzavřenin v těchto horninách. Bernard a Rost (1992) uvádějí jako jeho nejvýznamnější lokality vrch Sovinec u Litoměřic a Soutěsky u Děčína v bazaltoidech a Mariánskou horu v Ústí nad Labem a Špičák

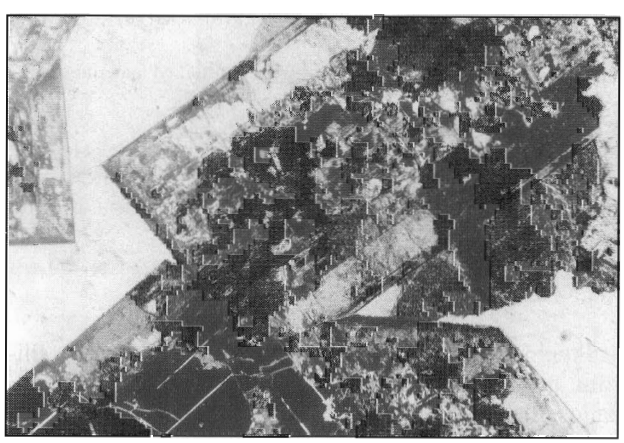
Tab. 4
Representativní mikroanalýzy opálu a kalcitu z hlízovitých útvarů (Kytlice)
Representative electron microanalyses of opal and calcite from concretions in the volcanics at Kytlice

	opál % v analýze	kalcit % v analýze
SiO_2	96.68	0,25
TiO_2	–	–
Al_2O_3	0,12	–
FeO	–	–
MnO	0,06	–
MgO	0,15	0,54
CaO	0,32	56,11
Na_2O	0,04	–
K_2O	0,07	–
suma	97,44	56,90

Opál. body 6, 7, 8; kalcit: body 9, 10, 11 – z obr. 5a
Opal: points 6, 7, 8; calcite: points 9, 10, 11 – in Fig. 5a

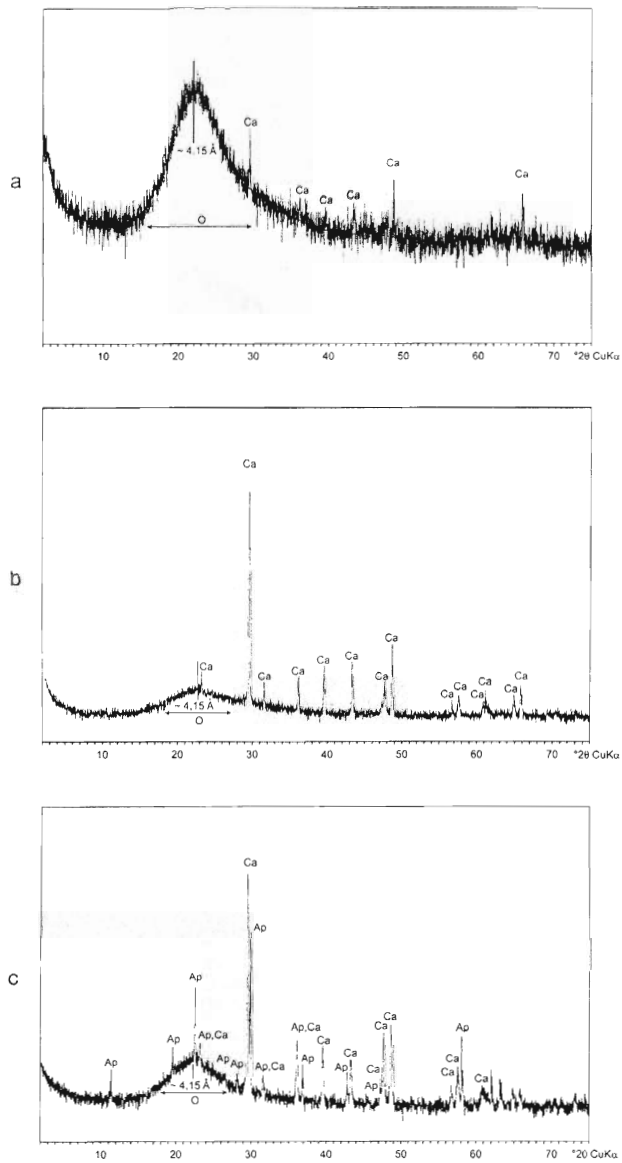
u Mostu ve fonolitech. Pro úplnost je třeba ještě dodat, že alkalické vulkanity jsou sice nejčastějšími případy výskytu tohoto minerálu, ale že mimo ně jej lze najít i v řadě dalších petrografických společenstvích – na puklinách těšínitů, melafyrů, pegmatitů, granitoidů, gaber, rul, amfibolitů, či erlánů (Bernard a Rost, 1992).

Spektrum hornin, jejichž výluhem na jejichž trhlinách a dalších typech volných prostor apofylity vznikají, je velmi široké. Zahrnuje vulkanity i plutonity extrémního rozpětí bazicity od kyselých až po ultrabazické (což je případ melilitického vulkanitu z Kytlic), ale i neméně rozsáhlou paletu hornin metamorfních. Vyhýbá se pouze sedimentům. Z toho lze usoudit, že pokud hornina obsahuje sestavu banálních prvků pro vznik apofylitů nezbytnou – K, Ca a Si za přítomnosti vody, což drtivá většina hornin zemské kůry splňuje, může se tento minerál tvořit prakticky kdekoliv. Proces se musí ovšem odehrát v podmínkách nízkého tlaku, ale za mírně zvýšené teploty, zhruba



Obr. 6. Mikrofotografie z výbrusu při zkřížených nikolech. Řez automorfním sloupečkovitým krystalem, pseudomorfózou po hydroxyapofylitu, ukazuje jeho nehomogenní minerální složení; x 26.

Fig. 6. A microphotograph of a thin section, crossed polars. A section across automorph prismatic crystal – pseudomorph after hydroxyapophyllite – demonstrates its inhomogeneous mineral composition; magnified x 26.



Obr. 7. Rtg. práškové diagramy minerálních akumulací vyplňujících dutiny vulkanitů. a – Bělavé sloupečkovité tvary jako pseudomorfózy po hydroxyapofylitu projevující se jako opál s nízkým obsahem kalcitu. b – Mléčně bílé sloupečkovité tvary jako pseudomorfózy po hydroxyapofylitu projevující se jako kalcit s menším obsahem opálu. c – Bílá jemnozrnná hmota, obklopující sloupečkovité tvary, složená z hydroxyapofylitu, kalcitu a opálu. A – hydroxyapofylit, Ca – kalcit, O – opál.

Fig. 7. X-ray powder diffraction patterns of mineral accumulations filling the cavities in the volcanics at Kytlice. a – Whitish prismatic pseudomorphs after hydroxyapophyllite, consisting of opal with low amount of calcite. b – Milky prismatic pseudomorphs after hydroxy apophyllite, consisting of calcite with a lower content of opal c – White fine-grained matter surrounding prismatic forms, showing a mixture of hydroxyapophyllite, calcite and opal A – hydroxyapophyllite, Ca – calcite, O – opal.

100 až 200 °C. Chladné prostředí sedimentogeneze vznik apofylitů nastartovat není schopno.

Malá chemická stabilita apofylitu v supergenních podmínkách je všeobecně známá. V počátečních stádiích se

Tab. 5
Rentgendifrakční prášková data minerálních akumulací z dutiny vulkanitů na lokalitě Kytlice
X-ray powder diffraction data of mineral accumulations from cavities of volcanics at Kytlice

a			b			c		
dÅ	I	minerál	dÅ	I	minerál	dÅ	I	minerál
						7.75	3	A
						4.53	7	A
4.15	100	O	4.15	5	O	4.15	7	O
						3.95	28	A
			3.84	3	Ca	3.84	7	A, Ca
						3.37	1	A
						3.17	3	A
3.03	60	Ca	3.03	100	Ca	3.03	100	Ca
						2.993	60	A
			2.834	3	Ca	2.832	2	A, Ca
						2.642	1	A
2.490	7	Ca	2.488	5	Ca	2.488	13	A, Ca
						2.440	6	A
2.283	5	Ca	2.278	6	Ca	2.282	10	Ca
						2.112	5	A
2.090	10	Ca	2.091	8	Ca	2.091	6	Ca
						1.993	1	A
						1.923	4	Ca
			1.908	4	Ca	1.907	15	Ca
1.875	40	Ca	1.871	13	Ca	1.872	16	Ca
			1.623	1	Ca	1.622	3	Ca
			1.601	2	Ca	1.600	4	Ca
						1.586	14	A
			1.523	1	Ca	1.522	2	Ca
			1.516	2	Ca			
			1.437	2	Ca	1.437	2	Ca
1.421	30	Ca	1.420	4	Ca	1.419	1	Ca

a – bělavé sloupečkovité krystalky, b – mléčně bílé sloupečkovité krystalky, c – jemnozrnná výplň dutiny, A – hydroxyapofylit, Ca – kalcit, O – opál
a – whitish prismatic crystals, b – milky prismatic crystals, c – fine-grained filling of cavity, A – hydroxyapophyllite, Ca – calcite, O – opal

projevuje tzv. albinizací krystalů, tj. bílým zákalem povrchu. Nezřídka však rozklad minerálu proniká i do vnitřků krystalů. Bailey (1941) popisuje skeletonizaci apofylitu, kdy vnitřek krystalů při zachování původního tvaru je zčásti nebo úplně nahrazen opálem, při čemž je Ca, F a K odstraněno selektivním výluhem bez porušení silikátové kostry krystalu. Podobný jev popsal z dutin trachyandesitu Věšťanského vrchu v. od Teplic Scheit již v roce 1910. I tady šlo o pseudomorfní nahrazení apofylitu opálem, když Ca původního minerálu bylo ze systému beze zbytku odstraněno. V našem případě na lokalitě Kytlice se ukazuje, že primární hmota hlíz byla tvořena hydroxyapofylitem a za stoupajícího přínosu CO_2 docházelo k postupnému jeho rozpadu na kalcit a opál. Proces pseudomorfního nahrazování hydroxyapofylitu se podařilo místy zastihnout i v mezistadiu, kdy zbývají v krystalu zachované relikty původního hydroxyapofylitu a vedle finálního produktu přeměny na opál je tu ještě další přeměněná fáze – kalcit. Jeho přítomnost dokládá, že přeměnný pseudomorfní proces nastartovaný přínosem CO_2 do systému probíhá zhruba následovně:

$$\underbrace{KCa_4Si_8O_{20}(OH)\cdot 8H_2O}_{\text{hydroxyapofylit}} + 4CO_2 = \underbrace{4CaCO_3}_{\text{kalcit}} + \underbrace{8SiO_2\cdot nH_2O}_{\text{opál}} + KOH + mH_2O$$

Zvláštností kytlické lokality je, že asociace zbytkového hydroxyapofylitu a z něj vznikajícího kalcitu s opálem po obnažení na povrchu podléhá rychle, v časovém horizontu pouhého jednoho roku, úplnému práškovitému rozpadu. Vyvolává to nejspíš aktivace silně zásaditých roztoků, akcelerovaná povrchovou expozicí.

Poděkování. Terénní výzkum byl realizován za podpory dr. M. Opletala a dr. J. Valečky z ČGS Praha. Za mikrosondové analýzy horninotvorných minerálů polzenitu vděčíme Ing. Z. Kotrbovi z ČGS, za stimulaci k provedené studii doc. dr. J. Ulrychovi z GÚ AV ČR a za pomoc při grafické úpravě tabulek Ing. Jaroslavě Pavkové. Janě Rajlichové děkujeme za péči, kterou věnovala sestavování obrázkových příloh. Za cenné kritické připomínky děkujeme recenzentovi doc. dr. P. Uhrovi z UK Bratislava.

Literatura

Bailey, E. H., 1941: Skeletonized apophyllite from Crestmore and Riverside, California. *Amer. Mineralogist, 26, 565–567*

Bernard, J. H., Rost, R. et al., 1992: Encyklopedický přehled minerálů. *Academia (Praha), 701.*

Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J., 1963: Rock-forming minerals (3)-Sheet silicates. *Longmans (London), 270.*

Fediuk, F., 2000: Chemické složení terciérních vulkanitů v jv. části

šluknovského výběžku a jeho jižním předpolí, severní Čechy. *Bull. mineral. petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha), 8, 119–130.*

Hibsch, J. E., 1934: Die Minerale des Böhmischen Mittelgebirges. *Fischer Verlag, Jena, 196.*

Jones, J. B. & Segnit, E. R., 1971: The nature of opal. Nomenclature and constituent phases. *J. Geol. Soc. Aust. (Sydney), 18, 57–68.*

Le Maitre, R. W., ed., 2002: Igneous rocks. A classification and glossary of terms. *Cambridge Univ. press, 236.*

Melín, M. & Kunst, M., 1992: Programový systém Mincalc 2.1 *Development Kit, Praha.*

Scheit, A., 1910: Über die Pseudomorphosen von Opal und Apophyllit. *Tscher. Mineral. Petrogr. Mitt., 29, 263–265.*

Shrbený, O., 1963: Geologické a petrografické poměry třetihorních vyvřelin severně od Nového Boru. *Sbor. geol. Věd, Geol., 2, 121–138.*

Shrbený, O., 1995: Chemical composition of young volcanites of the Czech Republic. *Czech geol. Surv. Spec. Pap., 4. Prague.*

Shrbený, O. & Macháček, V., 1974: Microelements in melilitite rocks of Northern Bohemia. *Čas. Mineral. Geol., 19, 1, 15–25.*

Ulrych, J., Povondra, P., Huspeka, J., Pivec, E. & Rutšek, J., 1990: Chemismus melilitických vulkanitů s. části Českého masivu. *Manuskript – archív Přír. Fak. Univ. Karlovy, Praha.*

Valečka, J. et al., 1999: Geologická mapa 1 : 25 000 listu 02-242 Dolní Podluží. *Manuskript – archív Český geologický ústav, Praha.*

Origin and disintegration of hydroxyapophyllite in a pipe breccia of olivine melilitite at Kytlice near Nový Bor, Northern Bohemia

Among several hydroxyapophyllite localities of North Bohemian Cenozoic alkaline volcanic subprovince, the occurrence of this mineral in the basaltic breccia at Kytlice represents a special case. Hard and large whitish bulbous cauliflower-like concretions up to 20 cm in size exhibit a distinct contrast in the dark and soft volcaniclastic material. They consist of a mixture of hydroxyapophyllite, calcite and opal. This assemblage was studied using a polarizing microscope, X-ray diffraction and electron microprobe techniques.

Hydroxyapophyllite and its transformation products form a dense microcrystalline mass containing irregularly dispersed cavities with columnar, up to 7 mm long, perfectly automorphic crystals. All stages of gradual replacement of apophyllite by calcite and amorphous hydrated silica (opal of A type according to Jones and Segnit, 1971) can be found, the quantitative proportion of which varies largely from place to place. Prismatic hydroxyapophyllite crystals are intensively pseudomorphosed and sometimes skeletonized.

The following equation approximates the transformation process:

$$KCa_4Si_8O_{20}(OH) \cdot 8H_2O + 4CO_2 = 4CaCO_3 + 8SiO_2 \cdot nH_2O + KOH + mH_2O$$

hydroxyapophyllite — calcite — opal

The reaction was triggered by the endogenous post-volcanic import of carbon dioxide into a wet and easily permeable matrix. It occurred under very low pressure below 100 MPa, in only slightly elevated temperature conditions not exceeding 200 °C and in highly alkaline environment. The concretions, originally very hard, are unstable on the surface and decompose into a loose powder during a short period of one or two years.

From the mineralogical point of view the most attention in this study was given to the determination of hydroxyapophyllite – a mineral formerly included into zeolites and now incorporated among phyllosilicates – showing the relationship with micas on the basis of its similar crystal structure. A microprobe analysis was used for the determination of the crystallochemical formula of the real hydroxyapophyllite.

Článok nebol jazykovo upravený.

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 331–338

Podmienky vzniku zmiešanovrstvového illitu/smektitu na ložisku Dolná Ves na juhozápadnom okraji kremnického stratovulkánu

PETER UHLÍK[1] a JURAJ MAJZLAN[2]

[1]Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, SR
[2]Department of Geosciences of the Princeton University, Princeton NJ 08544, USA

(Doručené 9. 8. 2004)

Conditions of mixed-layer illite-smectite formation at the deposit Dolná Ves on the southwest margin of Kremnica stratovolcano

We studied samples of altered rocks composed of illite-smectite (I-S), kaolinite, K-feldspar, and quartz from the I-S deposit Dolná Ves. These rocks were formed by alteration of smectite strata by hydrothermal fluids with concominant release of SiO_2 and crystallization of quartz. A maximum temperature of I-S formation, estimated from the degree of illitization, is 140–160 °C. Fluid inclusions trapped in the quartz crystals contain low-salinity (< 1.7 wt. % NaCl eq) solutions with variable liquid-to-gas ratio. Temperature of fluid inclusion entrapment was estimated from the total homogenization measurement as < 160 °C. At the time of quartz and I-S formation, the fluid was boiling under pressure of ~0.9 MPa in a depth of ~100 m below the paleosurface. The agreement between the temperature values estimated by two independent techniques validates the use of I-S geothermometer in hydrothermal systems.

Two programs NEWMOD and MLM2C were used for calculation of model diffraction patterns. The models of both programs provided good agreement with real patterns. The models confirmed a presence of interstratification type R1.

Key words: fluid inclusions, illite-smectite geothermometer, modelling of XRD patterns, Dolná Ves

Úvod

Zmiešanovrstvový illit/smektit (ďalej I/S) je dôležitým paleotermometrom využívaným najmä pri výskume diagenetických, ale aj hydrotermálnych procesov (Horton, 1985; Pollastro, 1993; Środoń, 1995; Šucha, 2001). Aj fluidné inklúzie poskytujú informácie o teplote a zároveň môžu študované vzorky charakterizovať z pohľadu ich geochémie a genézy (Roedder, 1984). Používanie dvoch nezávislých metód je vždy významným faktorom pri posudzovaní hodnovernosti prezentovaných výsledkov. Objektom nášho záujmu, pri ktorom sme chceli využiť obidva spomenuté postupy, boli horniny obohatené o ílovú zložku vzniknuté alteráciou vulkanického materiálu hydro-termálnymi fluidami. V minulosti sa už študovali dva typy hornín z Dolnej Vsi, a to s prevahou ílovej zložky, ako aj s jej menším obsahom. Popri základnej mineralogickej a genetickej charakteristike ložiska sa detailne skúmala štruktúra I/S a veľkosť ich častíc (Šucha et al., 1992, 1996; Drits et al., 1996), ale bez použitia fluidných inklúzií.

Druhým cieľom tejto práce je ukázať možnosti modelovania rtg. difrakčných záznamov orientovaných preparátov dvoma voľne dostupnými programami – NEWMOD (Reynolds, 1985) a MLM2C (Plançon a Drits, 2000).

Na štúdium sa vybrali vzorky z Dolnej Vsi (Kremnické vrchy). Vzorky hydrotermálneho ílu sme odobrali aj z lokality Červená studňa (Štiavnické vrchy), ale na štúdium fluidných inklúzií neboli vhodné, pretože neobsahovali dosť veľké kryštály alebo zrná kremeňa.

Charakteristika ložiska Dolná Ves a jeho okolia

Skúmané horniny sa vyskytujú v jz. časti Kremnických vrchov a sú súčasťou jastrabskej formácie (vrchný sarmat – spodný panón, 12,5–9,1 Ma), ktorú tvoria vulkanické extrúzie, lávové prúdy a vulkanoklastiká ryolitového zloženia (Konečný et al., 1983). Typickou črtou finálnej vulkanickej aktivity bola sedimentácia vulkanického materiálu do jazerného a riečnojazerného prostredia, kde sa menil na smektit, kaolinit a zeolit. Nasledujúca hydrotermálna aktivita, spájaná so záverečnou fázou drahokovovej a polymetalickej mineralizácie kremnického rudného poľa, spôsobila čiastočnú illitizáciu smektitu a vznik I/S. Vek týchto premien sa podľa K-Ar datovania 1M polytypnej modifikácie I/S odhaduje na 10,4–10,1 Ma (Kraus et al., 1999).

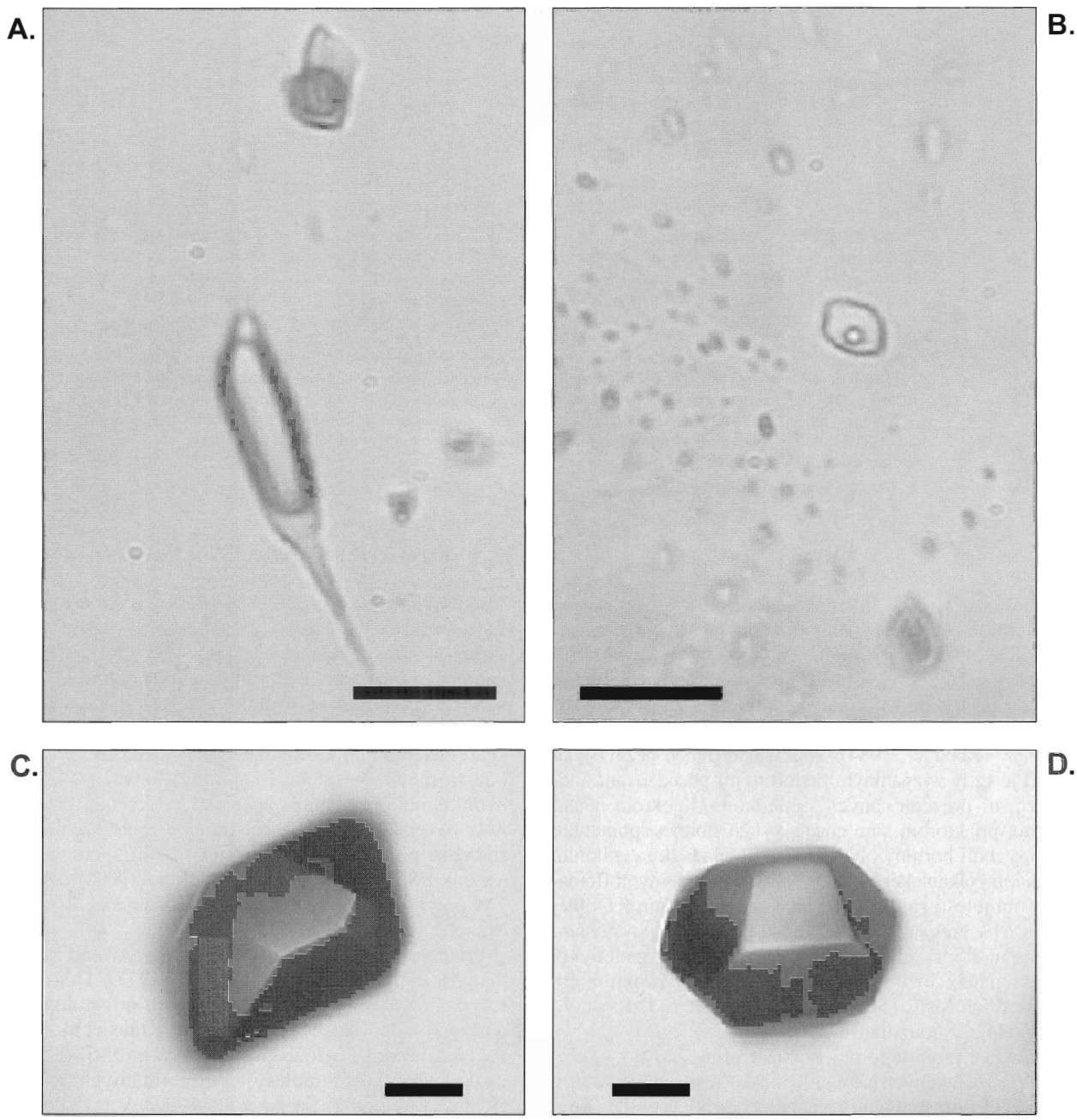
Prvú zmienku o výskyte zmiešanovrstvového I/S v oblasti Dolnej Vsi publikoval Kraus (1977). Dolnoveské ložisko I/S patrí do jednej zo štyroch mineralogických asociácií tejto oblasti, ktoré vyčlenil Kraus et al. (1982). Expandabilita I/S v ložisku stúpa zo S na J (6–45 %) ako výsledok poklesu teploty hydrotermálnych roztokov (Kraus et al., 1982; Šucha et al., 1992). V ložisku sa vyčlenili dva typy alterovaných hornín s I/S. Prvý má veľké zastúpenie jemnej frakcie pod 2 μm (vyše 65–70 %), veľmi malé množstvo frakcie nad 0,063 mm (pod 15 %), je technologicky vhodnejší na výrobu dobiela sa páliacich obkladačiek a dlaždíc, ale zároveň je ho menej ako druhého typu, ktorý obsahuje relatívne veľa materiálu nad

0,063 mm (40–65 %). Vypočítaná zásoba ložiska obidvoch typov je vyše 2 milióny t (Hroncová, 1992; Šucha et al., 1992).

Materiál a metodika

Kremenné zrná vhodné na štúdium fluidných inklúzií sa v alterovaných horninách hľadajú ťažko, a preto sa vybrali iba dve vzorky. Vzorka DV-1 je z povrchu a DDV-16 z vrtu z hĺbky 6,4 m. Obidve zastupujú druhý typ horniny. Hľadali sme vhodné kremenné zrná aj v prvom type horniny s prevahou ílovej hmoty, ale neúspešne.

Fluidné inklúzie sa študovali v obojstranne leštených platničkách hrubých 0,2–0,3 mm v prechádzajúcom polarizovanom svetle a na zahrievacom a ochladzovacom stolíku LINKAM THM-600. Zariadenie bolo kalibrované



Obr. 1. Primarna fluidná inklúzia s prevládajúcou vodnou parou. Vzorka DV-1 (A). Pseudosekundarne fluidne inkluzie s prevladajucou kvapalnou fázou. Vzorka DV-1 (B). Primárne fluidné inklúzie tvaru kryštálového negatívu so zreteľnými prizmatickými a romboedrickými plochami vyplnene plynnou fázou H_2O (C, D). Mierka zodpovedá 10 µm.

Fig. 1. A primary fluid inclusion filled mostly by water vapor. Sample DV-1 (A). Pseudosecondary fluid inclusions filled mostly by liquid water. Sample DV-1 (B). Primary fluid inclusions with negative crystal shape, with prismatic and rhombohedral forms. These inclusions are filled by water vapor and a thin film of a liquid phase. (C, D). The scale corresponds to 10 µm.

pomocou prírodných inklúzií so známym zložením a syntetických čistých látok. Chladiacim médiom bol kvapalný N_2. Teplota tavenia ľadu je zaťažená chybou ± 0,1 °C a teplota úplnej homogenizácie chybou ± 5 °C.

Rtg. difrakčnou analýzou sme skúmali ílovú frakciu pod 2 μm vo forme orientovaných preparátov a celohorninové práškové neorientované preparáty. Ílová frakcia sa pripravila sedimentačne po predchádzajúcom odstránení karbonátov a oxidov Fe (Šucha et al., 1991) a orientované preparáty sedimentáciou suspenzie na sklené doštičky (10 mg ílu na 1 cm^2). Rtg. difrakčné analýzy sa vykonali v prírodnom stave *(air dry)*. Orientované preparáty sa navyše nasycovali parou etylénglykolu (EG) počas noci pri teplote 60 °C. Na rtg. difrakčnú analýzu sa použil difraktometer PHILIPS PW 1710 (Cu Kα). Krok zaznamenávania intenzity bol 0,02 °2Θ pri čase 1 s. Expandabilita zmiešanovrstvového I/S sa identifikovala na základe zmeny polohy bazálnych reflexov po nasýtení EG (Środoń, 1980; Dudek a Środoń, 1996) a porovnávala sa s modelovými záznamami programu NEWMOD a MLM2C.

Výsledky

Štúdium fluidných inklúzií

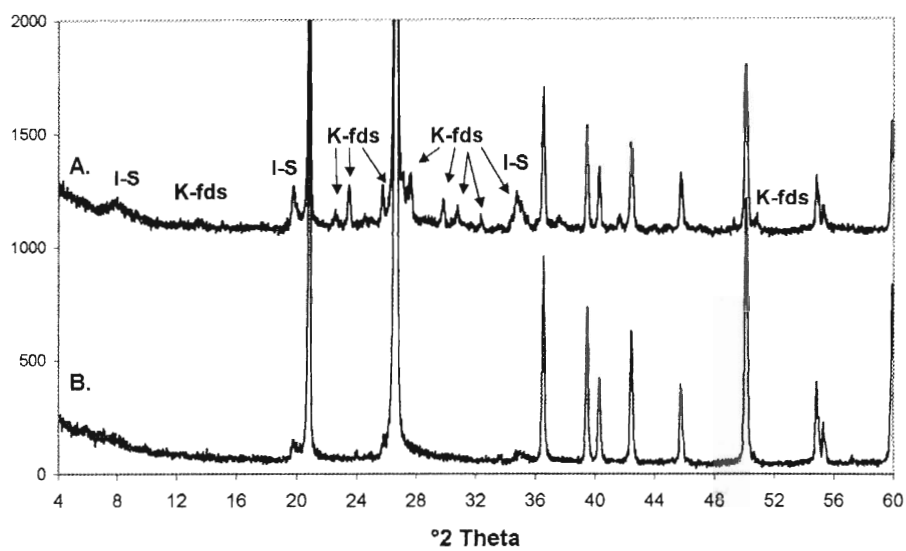
Vlastnému mikrotermometrickému meraniu fázových prechodov vo fluidných inklúziách predchádzalo detailné štúdium v prechádzajúcom polarizovanom svetle. Na štúdium fluidných inklúzií sa vybrali dva typy vzoriek. Prvým boli vzorky s prevládajúcim ílovým materiálom odseparovaným mokrým osievaním. V reziduálnej frakcii boli väčšinou biele nepriehľadné zrnká, pravdepodobne živec, a hypidiomorfné kryštály β-kremeňa so stopami magmatickej korózie. Keďže β-kremeň vzniká pri teplote nad 573 °C (Heaney, 1994), nemôže obsahovať primárne inklúzie späté s tvorbou ílových minerálov, ale predpokladali sme, že sa pri premene pôvodného vulkanoklastického materiálu v týchto kryštáloch zachytávali fluidá ako sekundárne fluidné inklúzie. Štúdiom preparátov zhotovených zo separovaných kryštálov β-kremeňa sa zistili len primárne magmatické inklúzie taveniny zložené z pevnej, homogénnej fázy sklovitého charakteru a z plynnej bublinky. Tieto preparáty sa ďalej nepoužívali.

Druhým typom vzoriek bol materiál s kryštálmi alebo zrnami α-kremeňa, ktoré vznikali pri uvoľňovaní väčšieho množstva SiO_2 pri premene pôvodných smektitov na zmiešanovrstvové fylosilikáty (Kraus et al., 1982). Tieto vzorky okrem ílu tvorí aj amorfný SiO_2 a kremeň, vyskytujú sa v nich aj neznáme mikroskopické fázy sivej a čiernej farby a sporadicky aj drobné hexaédrické kryštály pyritu. Kremeň kryštalizoval v prázdnom priestore v agregátoch amorfného SiO_2 a zistili sa aj prípady, keď v jadre agregátu amorfného SiO_2 kryštalizoval drobný monokryštál kremeňa.

Primárne inklúzie boli v prevažnej väčšine prípadov naplnené plynom, ktorý sa prednostne zachytával na stenách kryštalizujúcich kryštálov kremeňa, ale pseudosekundárne systémy sú najmä z inklúzií s prevahou kvapalnej fázy, pretože do úzkych trhlín v kryštáloch vnikala ľahšie kvapalina ako plyn. Primárne inklúzie sú podstatne väčšie ako pseudosekundárne (obr. 1A a 1B). Primárne inklúzie bohaté na plyn niekedy koexistujú s drobnými inklúziami, v ktorých prevláda kvapalná fáza. Ešte výraznejšie sú rozdiely v objemovom pomere jednotlivých fáz v systémoch pseudosekundárnych inklúzií. Všetky tieto znaky jednoznačne svedčia o vare fluíd v čase vzniku študovaných fluidných inklúzií. Vo vzorkách sa nezistili nijaké inklúzie, ktoré by bolo možno jednoznačne označiť ako sekundárne.

Mikrotermometrické meranie

Teplota homogenizácie (Th_{tot}) fluidných inklúzií sa pohybuje od 154 do 207 °C (tab. 1). Na meranie Th_{tot} sa použili len inklúzie s prevládajúcou kvapalnou fázou, pretože v inklúziách bohatých na plyn sa nedal presne určiť moment homogenizácie. Spomedzi inklúzií s prevládajúcou kvapalnou fázou sa navyše vyberali také, ktoré podľa



Obr. 2. Práškové rtg. difrakčné záznamy neorientovaných celohorninových vzoriek. Intenzita najvyšších kremenných reflexov plochy 101 dosahovala až 7700 (DDV-16, A) resp. 14 000 cps (DV-1, B). I/S – zmiešanovrstvový illit/smektit. K-fds – K živec, neoznačené reflexy patria kremeňu.

Fig. 2. Powder XRD patterns of the studied rocks. The intensity of the strongest peaks of quartz reached 7,700 (DDV-16, A) or 14,000 (DV-1, B) cps. I-S – mixed-layer illite-smectite, K-fds – K-feldspar, unlabeled peaks belong to quartz.

Tab. 1
Teplota fázových prechodov (°C) vo fluidných inklúziách v študovaných vzorkách. Všetky merané inklúzie sa homogenizovali na kvapalnú fázu. Salinita (v hm. % NaCl ekv.) sa vypočítala z rovnice Halla et al. (1988)
Temperatures of phase transitions (in °C) in fluid inclusions in the studied samples. All measured inclusions homogenized to the liquid phase. Salinity (in wt. % NaCl eq.) was calculated from the equation in Hall et al. (1988)

Sample DV-1				Sample DDV-16			
Incl. #	Tm(ice)	salinity	Thtot	Incl. #	Tm(ice)	salinity	Thtot
1A	-0.3	0.50		6A			162
1B	-0.3	0.50		6B			207
1D	-0.3	0.50		6C	0.0	0.00	175
1E	-0.3	0.50		6D			178
1F	-0.3	0.50		6E	0.0	0.00	
1G	-0.5	0.83		6F	-0.1	0.17	
2A	-0.4	0.66		6G	0.0	0.00	
2B	-0.1	0.17		5A	-0.2	0.33	
2C	0.0	0.00		5B	-0.1	0.17	
3A	-0.4	0.66					
4A	-0.2	0.33					
4B	-0.2	0.33					
4C	-0.3	0.50					
5A	-0.3	0.50	154				
5B	-0.4	0.66	181				
5C	-0.4	0.66	177				
5D	-0.4	0.66	198				
6A	-0.2	0.33					
6B	-0.2	0.33					
8A	-0.6	0.99					
8B	-1.0	1.65					
9A	-0.3	0.50					
9B	-0.2	0.33					

možnosti obsahovali čo najmenšie množstvo plynnej fázy, pretože pre systémy nachádzajúce sa vo vare je skutočnej teplote vzniku najbližšia teplota homogenizácie koncových fáz heterogénneho fluida. Preto sú namerané hodnoty Th_{tot} maximálnou možnou teplotou uzatvárania inklúzií v kremeni. Skutočná teplota vzniku bola pravdepodobne nižšia ako najnižšie hodnoty Th_{tot}, asi 160 °C.

Mikrokryometrické meranie

Fluidné inklúzie merané pri nízkej teplote vykazovali jediný pozorovateľný fázový prechod, a to tavenie ľadu. Teplota eutektického tavenia sa pre nízku koncentráciu rozpustených zložiek nedala pozorovať. Vybrané inklúzie sa zmrazovali až na -120 °C a pri postupnom otepľovaní sa sledovali fázové zmeny. Nijaké fázové zmeny, ktoré by zodpovedali taveniu CO_2 alebo rozkladu klatrátov plynov (CO_2, N_2), sme nezistili, čiže koncentrácia týchto zložiek v študovaných fluidách je veľmi nízka.

Teplota tavenia ľadu sa v prevažnej väčšine inklúzií pohybuje medzi 0,0 a -0,5 °C, čo zodpovedá salinite 0,0 až 0,8 hm. % NaCl ekv. s minimálnou zaznamenanou teplotou tavenia ľadu -1,0 °C, zodpovedajúcej salinite 1,7 hm. % NaCl ekv. Teplota tavenia ľadu sa pritom zisťovala väčšinou v inklúziách s prevládajúcou kvapalnou fázou. Inklúzie bohaté na plynnú fázu obsahujú len tenký film kvapaliny (obr. 1C a 1D), ktorá zmáča ich steny, ale nie vždy umožňuje zistiť teplotu tavenia ľadu. Salinita obidvoch typov inklúzií je však porovnateľná.

Rtg. difrakčná analýza

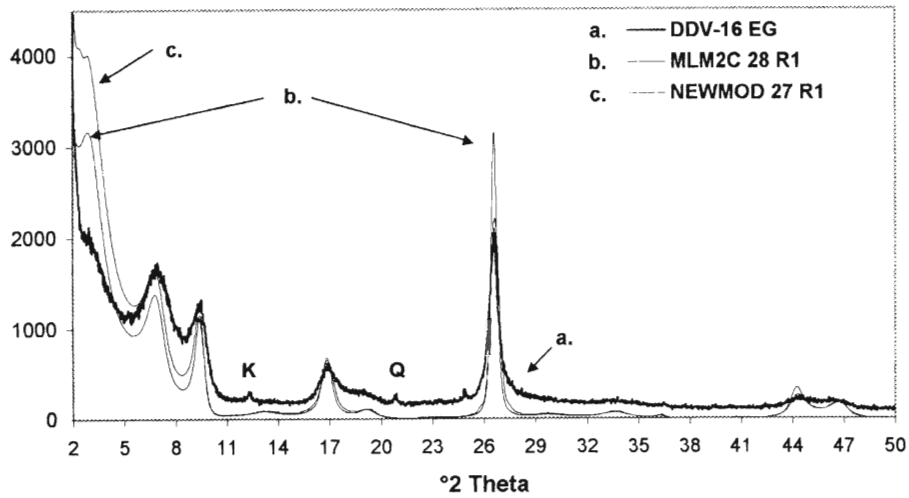
Kremeň sa identifikoval ako hlavný minerál v obidvoch celohorninových vzorkách (obr. 2). Vzorka DDV-16 obsahovala aj zreteľné reflexy K živca a I/S. Vo vzorke DV-1 boli reflexy týchto minerálov iba nevýrazné a sporadické.

Frakcia pod 2 μm v obidvoch vzorkách obsahovala zmiešanovrstvový I/S ako hlavnú, kremeň a kaolinit ako vedľajšiu minerálnu fázu (obr. 3 a 4). Obsah expandujúcich smektitových medzivrstiev vzorky DV-1 sa stanovil na 37 ± 3 % a vzorky DDV-16 25 ± 3 %.

Tab. 2
Vstupné parametre použité pri modelovaní rtg. difrakčných záznamov programom MLM2C a NEWMOD
Input data for modelling of the oriented powder XRD patterns by MLM2C and NEWMOD

	MLM2C		NEWMOD	
	DV-1	DDV-16	DV-1	DDV-16
[1]Fraction of the illite layer type	0.64	0.72	0.63	0.73
[2]Ordering type	RI	RI	RI	RI
[3]pBB	0.1	0.0		
		(maximal possible degree of ordering)		
[4]Distribution of crystal thicknesses	log normal	log normal	Gaussian	Gaussian
[5]Mean number of layers per crystal	8	12	8.5	8.5
[6]Chemical composition	I: Si 3.15; Al 2.65; Fe 0.00; Mg 0.20; K 0.89		I: Fe 0.00; K 0.89	
	S: Si 3.90; Al 1.66; Fe 0.14; Mg 0.30		S: Fe 0.10	

1 – podiel illitových vrstiev v zmiešanovrstvovej štruktúre, 2 – typ štruktúrneho usporiadania, 3 – pBB – pravdepodobnosť, že za smektitovou vrstvou bude nasledovať ďalšia smektitová vrstva, 4 – distribúcia hrúbky kryštálov, 5 – priemerný počet vrstiev na kryštál, 6 – odhad chemického zloženia illitových (I) a smektitových (S) vrstiev (prepočítané na polovicu základnej bunky). Tieto koeficienty sa dali v programoch modifikovať.
1 – fraction of the illite layer type, 2 – ordering type, 3 – pBB – probability of a smectite layer being followed by another smectite layer, 4 – distribution of crystal thicknesses, 5 – mean number of layers per crystal, 6 – an estimate of the chemical composition of the illite (I) and smectite (S) layers (per half of the unit cell). These coefficients could be modified in the used software.



Obr. 3. Práškový rtg. difrakčný záznam orientovaného preparátu vzorky DDV-16 po nasýtení etylénglykolom porovnávaný s modelovými záznamami. Číslo za názvom programu je expandabilita čiže počet smektitových vrstiev vyjadrený v percentách. K – kaolinit, Q – kremeň.

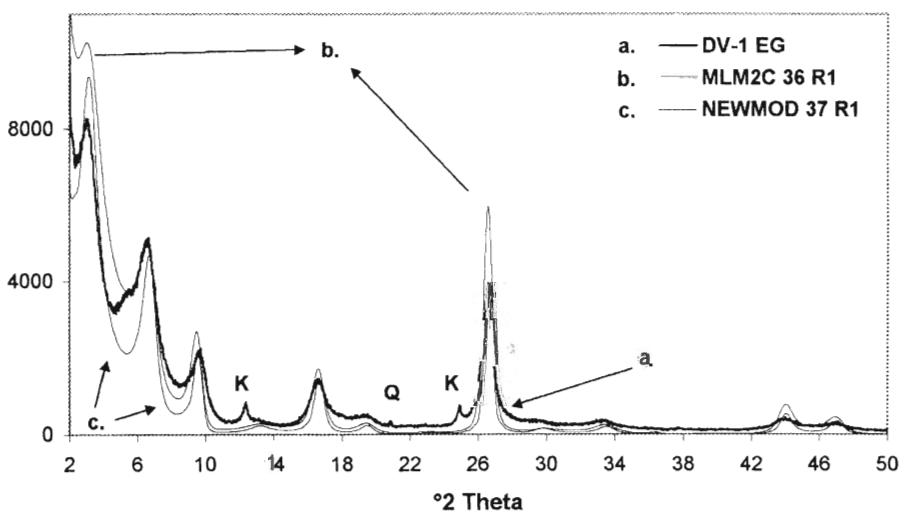
Fig. 3. Powder XRD pattern of an oriented aggregate of the sample DDV-16 after saturation with ethylene--glycol The experiment pattern is compared to calculated patterns. The number behind the program name is the expandability, i. e., the number of smectite layers in %. K – kaolinite, Q – quartz.

Modelovanie rtg. difrakčných orientovaných záznamov

Základné vstupné parametre obidvoch použitých programov sú v tab. 2. Kryštalochemické parametre illitovej a smektitovej vrstvy ponúkané obidvoma programami sa od skutočného zloženia I/S z Dolnej Vsi výrazne neodlišujú, ale napriek tomu sme možnosť vložiť reálne hodnoty do programu MLM2C využili. Pri smektitovej vrstve sme použili kryštalochemické parametre smektitu z ložiska bentonitu Jelšový potok (Kraus a Šucha, 1996), ktoré sa nachádza iba 3 km na J od Dolnej Vsi a tvorí ho materiál, ktorý bol prekurzorom I/S v ložisku Dolná Ves (Šucha et al., 1992). Hodnoty illitovej vrstvy sme získali extrapoláciou kryštalochemických parametrov tohto smektitu a I/S priamo z Dolnej Vsi (expandabilita: 44 %; kryštalochemický vzorec na polovičnú bunku $(Si_{3,48}Al_{0,52})(Al_{1,65}Fe_{0,05}Mg_{0,24})(K_{0,49}Sr_{0,18})$, Sr vytesnilo prírodné vymeniteľné katióny pri saturácii vzorky $SrCl_2$).

Zhoda stanovenej expandability s modelmi bola z pohľadu pozície reflexov ideálna (obr. 3 a 4). Maximálny rozdiel medzi určenou a modelovanou expandabilitou boli 3 % expandability pri vzorke DDV-16 pri porovnaní s modelom z programu MLM2C (obr. 3). Rozdiel je v rámci uvedenej chyby stanovenia expandability, ktorá súvisí s presnosťou určenia polohy maxima reflexu a s presnosťou použitých grafov na určovanie expandability. Intenzita modelovaných a nameraných reflexov sa v oblasti okolo 3 a 26,6 °2Θ výraznejšie odlišovala. Pri záznamoch z programu MLM2C sme pristúpili k 4-násobnému (DV-1) resp. k 16-násobnému (DDV-16) zníženiu intenzity celých záznamov, aby sa dosiahla prezentovaná intenzita blízka reálnemu záznamu.

Obidva modelové záznamy aj reálny záznam pri obidvoch študovaných vzorkách poukazujú na čiastočne neusporiadanú štruktúru zmiešanovrstvového minerálu typu R1. Perfektne usporiadaný typ R1 je systém s pravidelnou zmenou typu vrstvy ISISISIS... V študovaných vzorkách je illitových vrstiev (I) viac ako 50 %, preto môže po vrstve I opäť nasledovať vrstva I, ale po vrstve S nemôže nasledovať ďalšia vrstva S. Čiastočne neusporiadaná štruktúra je teda systém usporiadaný vo vzťahu k jednej zložke a neusporiadaný k druhej (Reynolds, 1980). Typ usporiadania R1 je charakteristicky pre teplotu od 100 do 160 až 175 °C (Horton, 1985; Środoń, 1995).



Obr. 4. Práškový rtg. difrakčný záznam orientovaného preparátu vzorky DV-1 po nasýtení etylénglykolom porovnávaný s modelovými záznamami. Číslo za názvom programu je expandabilita, čiže počet smektitových vrstiev vyjadrený v percentách. K – kaolinit, Q – kremeň.

Fig. 4. Powder XRD pattern of an oriented aggregate of the sample DV-1 after saturation with ethylene-glycol. The experiment pattern is compared to calculated patterns. The number behind the program name is the expandability, i e., the number of smectite layers in %. K – kaolinite, Q – quartz.

Diskusia

Zisťovanie teploty alterácie

Možnosť získavať a porovnávať paleoteplotné údaje z fluidných inklúzií a I/S v rámci jednej geologickej udalosti je pomerne zriedkavá. Príčinou je predovšetkým nedostatok vhodných kryštálov na meranie inklúzie v horninách s prevahou ílových minerálov, s čím sme sa pri hľadaní vhodného materiálu na pozorovanie fluidných inklúzií stretli aj my. Napriek tomu je niekoľko prác, v ktorých sa úspešne súbežne použili obidve metodiky (Bargar, 1991; Simpson et al., 2001). Azda najlepším príkladom je vymedzenie štyroch zón hydrotermálnej alterácie ryolitových hyaloklastík od 50 do 225 °C z talianskeho ostrova Ponza (Altaner et al., 2003).

V Západných Karpatoch sa fluidné inklúzie študovali v spojitosti s hydrotermálnou alteráciou vulkanického materiálu v silicifikovanej zóne na lokalite Šobov (Štiavnické vrchy). Fluidá na Šobove mali nižšiu salinitu ako 2,6 hm. % NaCl a teplotu 263 ± 22 (1σ) °C (Oružinský a Hurai, 1985). Jedna dvojica koexistujúcich inklúzií stanovila teplotu a tlak vzniku na 270 °C a 5,5 MPa, druhá, pravdepodobne zodpovedajúca neskoršiemu nižšieteplotnému pulzu, na 160 °C a 0,7 MPa. Z ílových minerálov na tejto lokalite dominuje illit, ale situácia nie je úplne porovnateľná s materiálom z Dolnej Vsi. Na Šobove sa okrem illitu v podstatnom množstve vyskytuje aj pyrofylit (Uhlík a Šucha, 1997), ktorý indikuje čiastočne odlišné fyzikálno-chemické parametre fluíd.

Výsledky získané výskumom fluidných inklúzií lokality Dolná Ves sú plne porovnateľné so stavom poznatkov o analogických epitermálnych systémoch vo svete. Študovaná lokalita je dosť vzdialená od zdroja vystupujúcich endogénnych fluíd. Teplota homogenizácie fluidných inklúzií vo vlastnom kremnickom rudnom poli sa pohybuje okolo 240–270 °C a salinita fluíd od 0,0 až 6,4 hm. % NaCl ekv. (Bebej a Dubaj, 1993). Už tam sa výrazne prejavil pokles teploty, neutralizácia fluíd, miešanie s povrchovými fluidami, pokles tlaku, nasledujúci var a pokles salinity fluida pozdĺž frakcionačnej krivky systému H_2O-NaCl. Ešte výraznejšie ako v kremnickom rudnom poli sa tieto procesy prejavili v Dolnej Vsi, kde mali fluidá nižšiu teplotu a salinitu. V čase vzniku I/S boli fluidá vo vare, o čom svedčí zloženie a charakter fluidných inklúzií. Ak boli fluidá v čase uzatvárania v inklúziách heterogénne, ich skutočná teplota vzniku bola nižšia ako nameraná teplota úplnej homogenizácie (Th_{tot}). Fluidá v Dolnej Vsi mali preto nižšiu teplotu ako ~160 °C, boli nízkosalinné (< 2 hm. % NaCl ekv.), boli to roztoky až čistá voda. Použitím krivky dvojfázovej rovnováhy čistej vody a hodnôt získaných homogenizáciou študovaných inklúzií sa získa odhadnutý tlak približne 0,9 MPa a hĺbka asi 100 m pod paleopovrchom. Zistená teplota sa zhoduje s odhadom Šuchu et al. (1992), ktorí kladú spodnú hranicu vzniku zmiešanovrstvového I/S v Dolnej Vsi na 100–130 °C a vrchnú hranicu – s väčšou nepresnosťou – asi na 200 °C. K tomuto výsledku dospeli na základe štúdia premeny smektitu na illit pri diagenéze sedimentov východoslovenskej panvy.

Aj prítomnosť amorfných variet SiO_2 svedčí o tom, že v čase vzniku študovaných vzoriek mal systém nižšiu teplotu ako 200 °C. Pri vyššej teplote v týchto systémoch nastáva rovnováha medzi fluidom a SiO_2 tak rýchlo, že metastabilné fázy (opál, SiO_2, gély) sú prakticky nemožné (Dove a Rimstidt, 1994).

Aj teplotu vzniku I/S vo vzorke DV-1 a DDV-16 sme stanovili na základe vzťahu teploty a stupňa illitizácie z diageneticky premeneného tufu a pyroklastík východoslovenskej panvy (Šucha et al., 1993). Teplota illitizácie vzorky DV-1, a teda aj maximálna teplota tohto prostredia, bola stanovená na 140 °C a vzorky DDV-16 na 157 °C. Táto teplota sa zhoduje s údajmi z fluidných inklúzií, čo potvrdzuje možnosť používať intenzívne preštudovanú illitizáciu z východoslovenskej panvy ako I/S paleotermometer aj v oblasti hydrotermálnych alterácií.

Porovnanie programu NEWMOD a MLM2C

Plançon a Drits (2000) uvádzajú niekoľko výhod programu MLM2C oproti NEWMOD. Je to rozšírenie škály štruktúrneho usporiadania od neusporiadanej až po maximálne usporiadanú bez akýchkoľvek obmedzení, väčšia variabilita pri zohľadňovaní distribúcie počtu spojito difraktujúcich vrstiev a široká možnosť modifikovať typ vrstvy. Dá sa s nimi súhlasiť, aj keď pre začínajúceho používateľa je paradoxne jednoduchšia obsluha NEWMOD v prostredí DOS (existuje aj novšia verzia NEWMOD pre Windows, ale tú sme nemali k dispozícii). Používateľ potrebuje viac času na zoznámenie sa s programom MLM2C, pretože ak chce vkladať a modifikovať parametre na modelovanie, musí to robiť cez viaceré súbory.

Uvedené výsledky modelovania bežnej štruktúry zmiešanovrstvového I/S sú prakticky identické z pohľadu pozície maxím reflexov (obr. 3 a 4). Výhody MLM2C sa môžu využiť pri zmiešanovrstvových štruktúrach, ktoré obsahujú chloritový typ vrstvy s veľkou chemickou variabilitou. MLM2C umožňuje vytvoriť si aj vlastný blok, napr. dvojvrstvu, ktorá bude pri modelovaní vystupovať ako samostatná jednotka (Biroň, osobná informácia).

Dosiahnutie zhody všetkých intenzít reflexov modelu a reálneho záznamu je zložitejšie. Intenzitu reflexov pri rtg. difrakčnej analýze ovplyvňuje množstvo faktorov (Moore a Reynolds, 1997). Väčšinu z nich sme pri modelovaní mohli vziať do úvahy (chemické zloženie, distribúciu hrúbky difraktujúcich domén...), ale niektoré, napr. rozdielnosť orientácie individuálnych kryštálov vo vzorke a veľkosť Sollerových štrbín difraktometra, neboli úplne pod kontrolou, a preto sa v intenzite niektorých reflexov pozorovali nezhody.

Záver

Informácie o genéze I/S ložiska Dolná Ves sa podarilo získať dvoma nezávislými metódami. Maximálna teplota vzniku stanovená na základe stupňa illitizácie je 140–160 °C. Pri illitizácii sa uvoľnilo množstvo SiO_2 a kryštalizoval kremeň. Štúdium fluidných inklúzií v autigénnych kryš-

táloch α-kremeňa ukázalo, že fluidá boli v čase jeho kryštalizácie vo vare, nízkosalinné až s nižšou teplotou ako ~160 °C. Tlak fluíd sa odhadol na 0,9 MPa, čo zodpovedá hĺbke asi 100 m pod paleopovrchom. Zhoda medzi nameranými hodnotami teploty potvrdzuje oprávnenosť používať I/S geotermometer kalibrovaný na pyroklastických polohách východoslovenskej panvy (Šucha et al., 1993) aj v hydrotermálnych oblastiach. Zároveň je to výzva na ďalšie porovnávanie údajov z fluidných inklúzií a I/S v oblastiach s hydrotermálnou premenou na spresňovanie I/S geotermometra v takomto prostredí.

Výsledky modelovania rtg. difrakčných orientovaných záznamov I/S programom NEWMOD a MLM2C boli prakticky identické a zhodovali sa so skutočným záznamom. NEWMOD je vhodnejší pre príležitostných a menej náročných používateľov, kým MLM2C umožňuje väčšiu variabilitu vstupných údajov, ale vyžaduje viac času na jeho zvládnutie.

Poďakovanie. Ďakujeme V. Šuchovi za poskytnutie vzorky DDV-16 a Ľ. Puškelovej za zhotovenie rtg. difrakčných záznamov. Práca vznikla aj za podpory projektu VEGA č. 1/0009/13.

Literatúra

Altaner, S. P., Ylagan, R. F., Savin, S. M., Aronson, J. L., Belkin, H. E. & Pozzuoli, A., 2003: Geothermometry, geochronology, and mass transfer associated with hydrothermal alteration of a rhyolitic hyaloclastite from Ponza Island, Italy. *Geochim. cosmochim. Acta (London), 67, 2, 275–288.*

Bargar, K. E., 1991: Fluid inclusions and preliminary studies of hydrothermal alteration in core hole PLTG-1, Platanares geothermal area, Honduras. *J. Volcanol. and Geotherm. Res., 45, 1–2, 147–160.*

Bebej, J. & Dubaj, D., 1993: Prchavé komponenty v hydrotermálnych systémoch. Časť 2. Praktická interpretácia na príklade ložiska Kremnica. *Mineralia Slov., 4, 301–312.*

Dove, P. M. & Rimstidt, J. D., 1994: Silica-water interactions. *In: P. J. Heaney, C. T. Prewitt & G. V. Gibbs (eds.): Silica. Rev. Mineralogy, 29, 259–308.*

Drits, V. A., Salyn, A. L. & Šucha, V., 1996: Structural transformations of interstratified illite/smectites from Dolná Ves hydrothermal deposits: Dynamics and mechanisms. *Clays and Clay Miner. (New York), 44, 181–190.*

Dudek, T. & Środoń, J., 1996: Identification of illite/smectite by X-ray powder diffraction taking into account the lognormal distribution of crystal thickness. *Geol. Carpath. – Clays, 5, 21–32.*

Hall, D. L., Sterner, S. M. & Bodnar, R. J., 1988: Freezing point depression of NaCl-KCl-H_2O solutions. *Econ. Geol., 83, 197–202.*

Heaney, P. J., 1994: Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. *In: P. J. Heaney, C. T. Prewitt & G. V. Gibbs (eds.): Silica. Rev. Mineralogy, 29, 1–40.*

Horton, D. G., 1985: Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creede, Colorado, USA. *Contr. Mineral. Petrology, 91, 171–179.*

Hroncová, Z., 1992: Záverečná správa, surovina: keramické suroviny, predbežný prieskum, stav k 2. 9. 1991. *Manuskript – archív GP Spišská Nová Ves.*

Konečný, V., Lexa, J. & Planderová, E., 1983: Stratigrafické členenie neovulkanitov stredného Slovenska. *Západ. Karpaty, Sér. Geol., 9, 1–203.*

Kraus, I., 1977: Mineralogické zloženie hydrotermálnych ílov z JZ časti Kremnických vrchov. *Manuskript – archív PFUK, Bratislava.*

Kraus, I., Čičel, B., Šamajová, E. & Machajdík, D., 1982: Origin and distribution of clays resulting from alteration of rhyolite volcanic rocks in central Slovakia (Czechoslovakia). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 33, 269–275.*

Kraus, I., Chernyshev, I. V., Šucha, V., Kovalenker, V. A., Lebedev, V. A. & Šamajová, E., 1999: Use of illite for K/Ar dating of hydrothermal precious and base metal mineralization in Central Slovak Neogene volcanic rocks. *Geol. Carpath., 50, 353–364.*

Moore, D. M. & Reynolds, R. C. jun., 1997: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. *Oxford University Press, 332.*

Oružinský, V. & Hurai, V., 1985: Fluidné uzavreniny sekundárnych kvarcitov štiavnického stratovulkánu. *Mineralia Slov., 5, 415–424.*

Plançon, A. & Drits, V. A., 2000: Phase analysis of clays using an expert system and calculation programs for X-ray diffraction by two- and three-component mixed-layer minerals. *Clays and Clay Miner. (New York), 48, 57–62.*

Pollastro, R. M., 1993: Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to Mississipian age. *Clays and Clay Miner. (New York), 41, 119–133.*

Reynolds, R. C., 1980: Interstratified clay minerals. *In: G. W. Brindley & G. Brown (ed.): Crystal structures of clay minerals and their X-ray diffraction identification. Miner. Soc. (London), 249–303.*

Reynolds, R. C., 1985: NEWMOD, a computer program for the calculation of basal X-ray diffraction intensities and mixed-layered clays: R. C. Reynolds, Hanover, New Hampshire.

Roedder, E., 1984: Fluid inclusions. *Rev. Mineralogy, 12, 646.*

Simpson, M. P., Mauk, J. L. & Simmons, S. F., 2001: Hydrothermal alteration and hydrologic evolution of the Golden Cross epithermal Au-Ag deposit, New Zealand. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 96, 4, 773–796.*

Środoń, J., 1980: Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays and Clay Miner. (New York), 28, 401–411.*

Środoń, J., 1995: Reconstruction of maximum paleotemperatures at present erosional surface of the Upper Silesia Basin, based on the composition of illite/smectite in shales. *Stud. geol. polon., 108, 9–20.*

Šucha, V., 2001: Íly v geologických procesoch. *Acta geol. Univ. Comen. – Monografická séria, 159.*

Šucha, V., Kraus, I., Mosser, Ch., Hroncová, Z., Soboleva, K. A. & Širáňová, V., 1992. Mixed-layer illite/smectite from the Dolná Ves hydrothermal deposit, the Western Carpathians Kremnica Mts. *Geol. Carpath. – series Clays, 1, 13–19.*

Šucha, V., Kraus, I., Gerthofferová, H., Peteš, J. & Sereková, M., 1993: Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak basin. *Clay Miner., 28, 243–253.*

Šucha, V., Środoń, J., Zatkalíková, V. & Franců, J., 1991: Zmiešanovrstvový minerál typu illit/smektit: separácia, identifikácia, využitie. *Mineralia Slov., 23, 3, 267–274.*

Šucha, V., Środoń, J., Elsass, F. & McHardy, W. J., 1996: Particle shape versus coherent scattering domain of illite/smectite: Evidence from HRTEM of Dolná Ves clays. *Clays and Clay Miner. (New York), 44, 665–671.*

Uhlík, P. & Šucha, V., 1997: Distribúcia pyrofylitu na ložisku Šobov a porovnanie jeho vlastností s pyrofylitom z Výglašskej Huty. *Mineralia Slov., 29, 1, 73–79.*

Conditions of mixed-layer illite-smectite formation at the deposit Dolná Ves on the southwest margin of Kremnica stratovolcano

Mixed-layer illite-smectite (I-S) serves as an important geothermometer, used for studying diagenetic and hydrothermal processes (Horton, 1985; Pollastro, 1993; Środoń, 1995; Šucha, 2001). Similarly, fluid inclusions are a valuable tool for investigation of physical and chemical parameters of mineral formation. A combination of these two methods can provide much firmer ground for estimating the temperature of formation of clayey rocks, either of sedimentary or hydrothermal origin. In this study, we investigated samples of altered rocks composed of quartz, I-S, kaolinite, and K-feldspar from the I-S deposit Dolná Ves. We used and compared two thermometers (I-S and fluid inclusions). The second objective of this work was to test the capabilities of the software packages NEWMOD (Reynolds, 1985) and MLM2C (Plançon and Drits, 2000), being written to model X-ray diffraction (XRD) patterns of oriented clays aggregates.

The studied rocks are located in the SW part of the Kremnické vrchy Mts. (Slovakia). They belong to the Jastrabá Formation of Upper Sarmatian to Lower Pannonian age (12.5–9.1 Ma). At that time, volcanic ash was deposited in lacustrine or riverine environments, to be altered to smectites, kaolinite, and zeolites. Subsequent hydrothermal activity (10.4–10.1 Ma; Kraus et al., 1999) formed the precious metal ores in the proximal parts of the Kremnica volcanic complex and altered the smectite strata in the distal parts to I-S. This alteration was accompanied by release of SiO_2 and crystallization of quartz.

We studied two samples from the I-S deposit Dolná Ves. The sample DV-1 was collected on surface, sample DDV-16 was taken from a borehole from depth of 6.4 m.

Fluid inclusions trapped in the quartz crystals contain low-salinity (< 1.7 wt. % NaCl eq) solutions. The total homogenization temperature (Th_{tot}) of the studied fluid inclusions varies between 154 and 207 °C (Tab. 1). Variable liquid/gas ratio (Fig. 1) in the fluid inclusions suggests that the fluid was boiling during the crystallization of quartz. In such heterogeneous system, the temperature of fluid was lower than the measured values of Th_{tot}, i. e., lower than ~160 °C. The fluid was boiling under pressure of ~0.9 MPa in a depth of ~100 m below the paleosurface.

The XRD patterns of bulk rocks (Fig. 2) show abundant quartz, clays and K-feldspar. The XRD analysis of the fine-grained material (< 2 μm) showed that the dominant phase is I-S. Quartz and kaolinite are less abundant (Figs. 3 and 4). The fraction of expandable interlayers is 37 ± 3 % and 25 ± 3 % for the samples DV-1 and DDV-16, respectively. A maximum temperature of I-S formation, estimated from the degree of illitization, is 140–160 °C. Calculated and measured XRD patterns show that the structure of I-S is partially disordered, with the ordering type R1. Illite layers are more prevalent than the smectite layers. The structural type R1 crystallizes in a temperature range of 100 to 160 or 175 °C (Horton, 1985; Środoń, 1995). The XRD patterns, calculated by NEWMOD or MLM2C, were essentially identical, and comparable well with the experimental patterns. The program MLM2C allows better variability for modelling but it is more difficult for an occasional users in comparison with NEWMOD.

The agreement between the temperature values estimated by two independent techniques validates the use of I-S geothermometer in hydrothermal systems. However, more work is needed to calibrate the I-S geothermometer for optimal performance in different hydrothermal regimes.

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 339–342

Römerit $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$ na ložisku Bankov v Košiciach

JIŘÍ SEJKORA[1], DUŠAN KÚŠIK[2] a ANANDA GABAŠOVÁ[3]

[1]Národní muzeum, Václavské nám. 68, 115 79 Praha 1, Česká republika; jiri.sejkora@nm.cz
[2]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, Slovenská republika
[3]Česká geologická služba, Geologická 6, 150 00 Praha 5, Česká republika

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Römerite $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$ at the Bankov deposit, Košice (Slovak Republic)

The rare hydrated sulfate of Fe^{2+} and Fe^{3+}, römerite, was found in underground workings in the lens Medvedza of the magnesite deposit Košice-Bankov (Slovak Republic). Römerite was determined as a) light pink crystalline aggregates up to 1.5 cm in size composed by transparent colourless to very light pink elongated tabular crystals, 5–50 μm in size; b) well-formed elongated tabular crystals (0.3–0.8 mm in size) in cavities of its crystalline aggregates, which are transparent with honey to brownish colour with crimson tint and vitreous lustre. Römerite is triclinic (space group *P*-1) with unit cell parameters *a* 6.447(1), *b* 15.317(4), *c* 6.315(2) Å, α 90.18(2)°, β 100.92(3)°, γ 85.81(2)° and *V* 610.6(3) Å^3. The results of qualitative chemical and thermogravimetric analyses are given. Origin of römerite at Košice-Bankov is bonded to (sub)recent weathering of marcasite in conditions of old mine workings; it is probably formed from Fe^{2+}-sulphate solutions by lowering of their acidity and by their partial oxidation.

Key words: römerite, X-ray powder diffraction, thermal behaviour, Bankov, Košice, Slovak Republic

Úvod

Magnezitové ložisko Bankov v Košicích představuje několik čočkovitých těles (Bankov, Banisko a Medvedza) s proplástky grafitických břidlic a fylitů (Pauco et al., 1990). Části ložiska Bankov a Banisko představují víceméně souvislý pás karbonátových hornin; jejich rozčlenění na dvě ložiskové části je dáno mohutnou tektonickou poruchou a dále spíše technickými důvody (část severně od hlavní šachty je Bankov; jižně pak Banisko). Ložisková čočka Medvedza je uložena v jejich podloží. Okolí vlastního ložiska je budováno horninami karbonu, zejména grafiticko-sericitickými klastiky a eruptivy, pelity (grafitické a písčité břidlice, fylitické břidlice a metapsamity). Nadloží je tvořeno souvrstvím břidlic s polohami pískovců, drob a slepenců; výše pak vystupují diabasy a celý komplex je překryt klastickými sedimenty neogénu (Pauco et al., 1990).

Přehled mineralogických a petrologických poměrů

Vznik magnezitu je možno ve smyslu Varčeka (1962, 1976) začlenit do první mineralizační etapy (magnezitové). V rámci této etapy dochází ke vzniku ložisek krystalického magnezitu postdiagenetickými procesy působením hydrotermálních roztoků, převážně asi metamorfního původu. Nejdříve zde vznikají masy metasomatického dolomitu a magnezitu, později i mladší žilné generace těchto karbonátů. Další, podřadněji zastoupené minerální asociace (mastková, křemeno-sulfidická aj.), jsou zřetelně mladší a jejich vznik se pravděpodobně časově překrývá se vznikem siderito-sulfidické mineralizace sideritových ložisek Spišsko-gemerského rudohoří.

Mladší mineralizace magnezitového ložiska Košice-Bankov byla již studována více autory. Z rudních minerálů popisuje Trdlička (1961) rozptýlené výskyty tetraedritu, chalkopyritu, arzenopyritu, chalkozínu, covelínu, ryzí Cu a Au a zmiňuje i výskyty rutilu, zirkonu, apatitu a titanitu. Šalát a Ončáková (1971) uvádějí spolu s ryzí Cu i kuprit. Korpeľ a Kotras (1962) popisují pyrit, malachit, azurit a podél tektonických poruch s ryzí Cu i ilmenit; v oxidační zóně pak goethit a hematit. Poukazují na vazbu výskytů sulfidů s křemennými žilkami a tektonickými poruchami.

V nadloží magnezitové čočky Banisko (horizont 150 m n. m.; překop P-XI-6) byly zjištěny (Ďuďa, 1977) žilky a hnízda supergenní Cu mineralizace (malachit, chryzokol, kuprit, tenorit, ryzí Cu, pravděpodobný papagoit a shattuckit). Cu mineralizace byla nalezena i na čočce Medvedza (chodba K-401), kde se v magnezitu našly drobné žilky (o mocnosti do 5 cm) tvořené tetraedritem, skinneritem a chalkostibitem (Pauco et al., 1984), které jsou částečně zatlačovány supergenními minerály jako je malachit, kuprit, tenorit, ryzí Cu, chryzokol, cinnabarit a Mn oxidy. Celkově se na ložisku Košice-Bankov (Pauco et al., 1984) vyčleňují následující asociace primárních a sekundárních minerálů:

– kuprit – malachit
– ryzí Cu–kuprit–chryzokol
– skinnerit – chalkostibit
– pyrit – markazit

V průběhu novějšího mineralogického studia (Pauco et al., 1986 a 1990; Peterec et al., 1990) byly z oblasti 4. až 6. horizontu magnezitových čoček Bankov, Banisko a Medvedza popsány následující minerální asociace:

– křemen – markazit (křemen, markazit, hematit a kalcit)
– sekundárních síranů (melanterit, ferohexyhydrit, rozenit a hexahydrit)
– zokrovatělých poloh a kaveren (montmorillonit, kalcit, dolomit, křemen)

– dolomit-sulfidických žilek (dolomit, kalcit, pyrit, tetraedrit, Cu-Fe minerál)
– sekundárních Cu minerálů (ryzí Cu, malachit, chryzokol, covelin)
– skinneritová (skinnerit, chalkostibit, tetraedrit, Ag amalgám a minerál X)

Lokalizace výskytu

Nově studovaný výskyt römeritu je spojen s výše zmíněnou křemen-markazitovou mineralizací a na ní vázanou asociací sekundárních sulfátů. Zjištěn byl v markazitové čočce v kontaktní zóně magnezitu s klastickými sedimenty neogénu v důlním díle PM-06-15 (čočka Medvedza, pod 4. horizontem ložiska). Z tohoto místa pochází i rentgenometricky studovaná asociace supergenních sulfátů (Pauco et al., 1986); v rámci tehdejších prací byl zjištěn výskyt nejhojnějšího melanteritu doprovázen ferohexahydritem, rozenitem a hexyhydritem. Relativně hojný výskyt römeritu byl nově zjištěn v těsné blízkosti dalších sulfátů; na rozdíl od nich se vyskytuje výhradně na okraji čočky markazitu, zatímco ostatní sulfáty vystupují zejména v jejím centru. Popisovaná důlní chodba je v současné době suchá (místy jen s výskytem drobných kapiček vody na stěnách) a jen mírně větraná s pozorovatelným zápachem sulfátů v důlním vzduchu.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla studována pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ 1500, který byl využit i k přípravě monominerálních preparátů pro další výzkum. Detaily povrchové morfologie byly sledovány pomocí elektronového skanovacího mikroskopu Tesla BS 340 (napětí 20 kV, proud 10 nA), vzorky byly pokoveny Au.

Rentgenová prášková data römeritu z Bankova byla získána difraktometrem HZG4-AREM/Seifert za použití CuKα záření a *step-scanning* režimu (0,05°/9 s). Pro minimalizaci vlivu pozadí byly ručně separované vzorky naneseny pomocí acetonu na povrch nosiče zhotoveného z monokrystalu křemíku. Uvedeným postupem připravené vzorky jsou v běžných laboratorních podmínkách během určité doby nestabilní, po cca 1–2 dnech napráškované vzorky počínají měnit barvu ze světle šedavě hnědé na červenohnědou a proces přeměny (pravděpodobně oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+}) je dokončen během 5–7 dnů. Na nastartování procesu a rychlost přeměny nemá vliv vystavení vzorku energii rentgenového záření (výkon lampy 2 kW), ale pouze čas uplynulý od rozpráškování vzorku. Proto veškeré analyzované vzorky byly měřeny do 1 (orientační data) až 5 (data pro zpřesnění parametrů) hodin po napráškování. Pozice a intenzity jednotlivých zjištěných difrakcí byly zpřesněny za použití profilové funkce Pearson VII (software ZDS; Ondruš, 1995). Pro indexování experimentálního záznamu byly použity teoretické hodnoty vypočtené pomocí programu Lazy Pulverix (Yvon et al., 1977) z krystalových strukturních dat Fanfaniho et al. (1970); pro zpřesnění mřížkových parametrů metodou nejmenších čtverců byl použit program Burnhama (1962).

Chemické složení bylo semikvantitativně zjištěno pomocí energiově disperzního analyzátoru (Link ISIS) na elektronovém skanovacím mikroskopu CamScan 4 (urychlovací napětí 20 kV, proud 2,5 nA). K analýze byl použit přírodní neleštěný povrch vzorku bez pokovení. Termický rozklad römeritu z Bankova byl sledován na přístroji Stanton Redcroft TG 750 Thermobalance za použití Pt kelímku, navážky 1,41 mg, rychlosti zahřívání 10 °C . min^{-1} a dynamického proudu vzduchu 10 ml . min^{-1}.

Fyzikálně-chemické charakteristiky römeritu

Römerit v Bankově vystupuje ve dvou zřetelně morfologicky odlišných variantách:

a) Hojnější drobně krystalické rozpadavé agregáty světle růžové barvy a zřetelně skelného lesku dosahující velikosti až 1,5 cm. Agregáty jsou složeny z volně náhodně srostlých průhledných čirých až lehounce narůžovělých, protáhle tabulkovitých krystalů (obr. 1) o velikosti 5–50 μm.

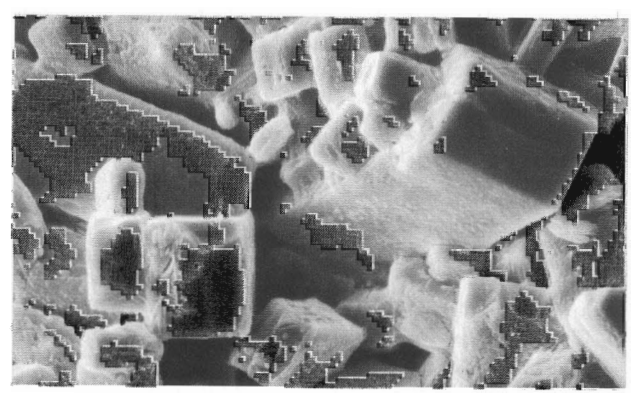
b) V dutinách popsaných agregátů vystupují dobře vyvinuté průhledné krystaly römeritu o velikosti 0,3–0,8 mm medové až hnědavé barvy s karmínovým odstínem a výrazným skelným leskem. Jednotlivé krystaly jsou protáhle tabulkovité (obr. 2) a srůstají do vějířovitých a radiálně i náhodně uspořádaných bohatých agregátů.

Na obou typech krystalů römeritu byl pozorován velmi drobný (do 0,5 mm) nepravidelný voštinatý povlak až nálet žlutavé, šedavé až šedožluté barvy, které jsou podle rentgenometrického studia tvořeny směsí ryzí S a markazitu s pravděpodobnou (ne zcela jednoznačně potvrzenou) příměsí rhomboklasu.

Rentgenová prášková data obou morfologických variet römeritu z Bankova jsou prakticky identická a vykazují velmi dobrou shodu s teoretickým záznamem vypočteným z krystalové struktury (Fanfani et al., 1970), proto byl podrobněji analyzován pouze drobně krystalický narůžovělý römerit (tab. 1); jeho zpřesněné mřížkové parametry velmi dobře odpovídají publikovaným datům (tab. 2).

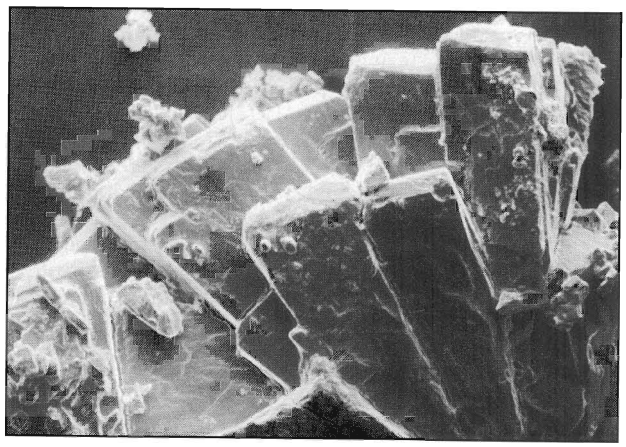
Römerit je velmi dobře a rychle rozpustný ve studené vodě i vodném roztoku etanolu s koncentrací cca 40 obj. %; při odpaření roztoku nedochází ke krystalizaci, ale velmi pomalu vzniká hnědočerná až černá, částečně plastická amorfní hmota. Při semikvantitativním studiu chemického složení römeritu z Bankova byl zjištěn podstatný obsah Fe a S; jen minoritní obsah Ca, Mg, Mn a Si částečně může náležet izomorfním příměsím nebo i mechanickému znečistění vzorků.

Termogravimetrická křivka römeritu z Bankova (obr. 3) je až na dále zmíněné rozdíly v dobrém souladu s křivkou publikovanou pro römerit z Dexter mine Fanfanim et al. (1970). Termický rozklad römeritu probíhá ve třech relativně oddělených stupních:



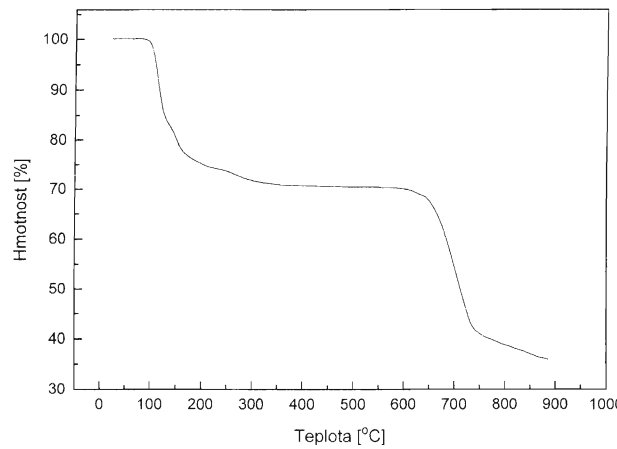
Obr. 1. Protáhle tabulkovité krystaly (do 40 μm) römeritu. Košice-Bankov

Fig. 1. Elongated tabular crystals (up to 40 μm in size) of römerite from Košice-Bankov deposit.



Obr. 2. Skupina protáhle tabulkovitých krystalů römeritu (do 0,5 mm), Košice-Bankov

Fig. 2. Group of elongated tabular crystals of römerite (up to 0.5 mm in size) from Košice-Bankov deposit.



Obr. 3. TG křivka römeritu z Bankova, Košice.

Fig. 3. TG curve of römerite from Košice-Bankov deposit.

V teplotním rozmezí 20 až 360 °C dochází k úplné dehydrataci vzorku spojené s úbytkem 29 hm. %, což odpovídá 12,94 molekulám H_2O. Obsah pouze 13 molekul H_2O v römeritu však není v souladu s výsledky krystalové strukturní analýzy (Fanfani et al., 1970), kde byl zjištěn obsah 14 molekul H_2O (zjištění poloh 7 atomů O_w a 14 atomů H, výpočet bond-valenčních parametrů). Současně však Fanfani et al. (1970) uvádí, že při termogravimetrické analýze (v rozmezí 20–315 °C) zjistil obsah H_2O pouze 28,71 hm. %, což je v plném souladu s naším pozorováním. Vyšší obsah vody (31,02 hm. %), odpovídající cca 14 molekulám vody, uvádí v römeritu z ložiska Djachtardachskoje (Jakutsko) Kravcov (1971). Ve zmiňovaném

Tab. 1
Rentgenová prášková data römeritu z Bankova, Košice
X-ray powder diffraction pattern of römerite from Košice-Bankov deposit

h	k	l	I/I_o	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I/I_o	d_{obs}	d_{calc}
0	2	0	11	7,663	7,637	1	3	-2	31	2.6238	2.6249
1	0	0	9	6,317	6,314	2	1	1	17	2.6120	2.6105
1	1	0	8	6,002	5,993	1	1	2	14	2.5781	2.5750
0	1	1	5	5,763	5,767	0	6	0	18	2.5462	2.5458
0	1	-1	4	5,735	5,723	2	2	1	5	2.5289	2.5294
1	-1	0	3	5,697	5,688	2	4	0			2.5264
0	3	0	23	5,083	5,092	1	4	-2	17	2.3988	2.3968
1	2	0	38	5,055	5,053	0	6	1	17	2.3656	2.3641
1	0	-1	16	4,906	4,914	2	-3	1	10	2.2702	2.2691
0	2	-1	100	4,787	4,788	1	-6	-1	10	2.2120	2.2167
1	2	-1	27	4,230	4,227	1	6	1			2.2113
1	3	0	24	4,115	4,115	2	4	-2	12	2.1152	2.1137
1	-2	-1	57	4,049	4,044	3	0	0	7	2.1049	2.1045
1	1	1	31	3,975	3,974	1	-6	1			2.1050
0	4	0	10	3,815	3,819	2	0	2	13	2.0246	2.0279
1	2	1	21	3,669	3,666	2	1	2			2.0247
1	3	-1	4	3,622	3,625	2	6	-1			2.0232
1	-3	-1	10	3,448	3,453	3	3	0	12	1.9936	1.9977
1	4	0	10	3,378	3,380	3	-2	0			1.9916
1	3	1	14	3,262	3,260	1	6	-2	13	1.9693	1.9700
1	-4	0	24	3,164	3,166	0	3	3	13	1.9239	1.9223
2	1	0	9	3,137	3,138	1	-6	-2			1.9228
0	0	2	4	3,107	3,100	0	8	0	4	1.9103	1.9093
1	-3	1	3	3,096	3,091	2	-6	0			1.9138
1	4	-1	5	3,087	3,089	3	-3	0	17	1.8961	1.8961
2	0	-1	14	3,052	3,057	2	-6	-1			1.8957
0	1	2	10	3,039	3,045	2	2	-3	7	1.8609	1.8610
2	1	-1			3,037	1	4	-3	8	1.8378	1.8399
1	0	-2	9	3,011	3,018	2	4	2	16	1.8313	1.8330
1	-4	-1	16	2,9467	2,9464	0	8	-1	7	1.8202	1.8191
0	2	-2	38	2,8624	2,8614	3	3	1	13	1.8110	1.8108
1	5	0	13	2,8329	2,8332	0	4	-3	9	1.8100	1.8092
0	5	1	6	2,7511	2,7524	3	5	-1	4	1.8023	1.8017
1	-4	1	14	2,7059	2,7074	3	-4	-1			1.7996
0	3	2	13	2,6630	2,6608	1	-2	3	10	1.7964	1.7963

Tab. 2
Mřížkové parametry römeritu (pro triklinickou prostorovou grupu $P\text{-}1$)
Unit cell parameters of römerite for triclinic space group $P\text{-}1$

	Bankov	Dexter mine	Island Mtn.
	tato práce	Fanfani et al. (1970)	Van Loan a Nuffield (1959)
a	6.447(1)	6.463(8)	6,48
b	15.317(4)	15.309(18)	15.26
c	6.315(2)	6.341(8)	6.27
α	90.18(2)	90.53(16)	90,07
β	100.92(3)	101.08(16)	100,80
γ	85.81(2)	85.73(16)	85.47
V	610.6(3)	614.0	607.1

teplotním rozmezí dochází pravděpodobně i k oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+}, relativně malý hmotnostní příbytek je ale zcela překryt dehydratačními procesy.

V teplotním intervalu 550–730 °C dochází relativně rychle k úbytku 29 hm. %, což pravděpodobně odpovídá uvolnění 2,91 SO_3, v následující etapě (730–880 °C) je úbytek zřetelně pozvolnější a uniká 6 hm. %, tj. 0,60 molekuly SO_3. Celkem tedy v rozmezí 550–880 °C dochází k úbytku 35 hm. %, který odpovídá 3,51 molekulám SO_3. Fanfani et al. (1970) uvádí v tomto rozmezí částečně odlišný charakter křivky (550–730 °C rychlý úbytek 34,29 hm. %, 730–1000 °C velmi pozvolný úbytek 2,00 hm. %), celkový úbytek 36,29 hm. % je ale srovnatelný s naším pozorováním.

Tab. 3
Termická analýza römeritu z Bankova, Košice
Thermal analysis of römerite from Košice-Bankov deposit

rozmezí (°C)	úbytek (hm. %)	pravděpodobná interpretace
20–130	17	7.59 H_2O
130–360	12	5.35 H_2O
20–360	29	12.94 H_2O
360–550	0	–
550–730	29	2.91 SO_3
730–880	6	0.60 SO_3
550–880	35	3.51 SO_3

Diskuse a závěr

Kombinací mineralogických metod byl na magnezitovém ložisku Košice-Bankov jednoznačně zjištěn vzácný hydratovaný sulfát Fe^{2+} a Fe^{3+} – römerit. Römerit byl ze Slovenské republiky dosud popsán na lokalitách Banská Štiavnica (Ulrych, 1923) a Kremnica (Koděra et al., 1990), nález v Košicích-Bankově je tedy jeho třetím potvrzeným výskytem.

Vznik römeritu v Košicích-Bankově je jednoznačně vázán na (sub)recentní zvětrávání markazitu v křemenné žilovině v podmínkách otevřeného důlního díla. Omezený počet výskytů tohoto minerálu ve světě, stejně jako současné uplatnění Fe^{2+} a Fe^{3+} v jeho krystalové struktuře indikují nutnost existence specifických podmínek pro jeho vznik. Současně vzhledem k problémům při jeho syntéze nebyly dosud odvozeny termodynamické podmínky jeho formování (Williams, 1990; Jambor et al., 2000); z empirických pozorování je uváděn jen jeho vznik na rozhraní výskytů Fe^{2+} a Fe^{3+} sulfátů a alespoň v části případů uplatnění buď zvýšené teploty (termální prameny, pouště, Williams, 1990) nebo naopak teplot pod bodem mrazu (zvětrávání v trvale zmrzlé půdě, Kravcov, 1971). Römerit v Košicích-Bankově byl nalezen na okrajích křemen-markazitové čočky uložené v magnezitech – lze tedy předpokládat, že vzniká v relativně suchém prostředí za lokálních podmínek snížení acidity působících roztoků typu Fe^{2+}-sulfát a jejich pouze částečné oxidaci v prostředí částečně pufrovaném Mg karbonáty. Ne plně oxidačnímu charakteru prostředí nasvědčuje i přítomnost nevelkého povlaku tvořeného především ryzí S a pravděpodobně novotvořeným markazitem na krystalech studovaného römeritu.

Poděkování. Milou povinností autorů je poděkovat J. Ederové (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha) a J. Čejkovi (Národní muzeum, Praha) za spolupráci při laboratorním výzkumu. Tato práce byla finančně podpořena Ministerstvem kultury ČR (projekt MK0CEZ99F0201) a Grantovou agenturou ČR (grant 205/03/D004).

Literatura

Burnham, Ch. W., 1962: Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book, 61, 132–135.*

Ďuďa, R., 1977: Nové poznatky o sekundárnej Cu mineralizácii magnezitového ložiska Bankov (Košice). *In: Zbor. Východoslovenského múzea v Košiciach, 18, séria AB – Prírodné vedy, 7–17*

Fanfani, L., Nunzi, A. & Zanazzi, P. F., 1970: The crystal structure of roemerite. *Amer. Mineralogist, 55, 78–89.*

Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. & Alpers, Ch. N., 2000: Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. *Rev. Mineral., Geoch., 40, 305–350.*

Koděra, M., ed., 1990: Topografická mineralógia Slovenska 2 (Ko-Seč), heslo Kremnica, 673. *Bratislava, Veda.*

Korpeľ, P. & Kotras, J., 1962: Záverečná správa a výpočet zásob Košice – magnezit so stavom k 31. 12. 1961. *Manuskript – archív GP Žilina, Geofond Bratislava, 325.*

Kravcov, J. D., 1971: Mineraly merzlotnoj zony okislenija Djachtardachoskovo mestorožděnija. *Zapiski Všesojuz. miner. Obšč., 100, 3, 282–290.*

Ondruš, P., 1995: ZDS software for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Version 6.01 *User's guide, 208.*

Pauco, M. et al., 1984: Záverečná správa a výpočet zásob Košice – PoP, ŤP – magnezit. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 163.*

Pauco, M. et al., 1986: Záverečná správa úlohy Košice-6. Horizont Bankov – Banisko Pop. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 207*

Pauco, M. et al., 1990: Záverečná správa úlohy Košice-Bankov 5. horizont SZ PoP a Košice 6. horizont Bankov-Banisko ŤP. *Manuskript – archív Geofond Bratislava, 196.*

Peterec, D., Pauco, M., Horský, S. & Ďuďa, R., 1990: Zriedkavá asociácia minerálov z magnezitového ložiska Bankov (Košice). *In: Zbor. Východoslovenského múzea v Košiciach, 31, Prírodné vedy, 185–194.*

Trdlička, Z., 1961: Mineralogicko-geochemický výzkum mastku a polymetalického zrudnění na ložiskách magnezitu na Slovensku. *Geol. Práce, Zpr., 26, 5–69.*

Šalát, J. & Ončáková, N., 1971: Mineralógia II. Bratislava, 663.

Ulrych, F., 1923: Mineralogické paběrky z Báňské Štiavnice a okolí I. *Čas. mineral. geol., 1, 52–57*

Van Loan, P. R. & Nuffield, E. W., 1959: An X-ray study of roemerite. *Canad. Mineralogist, 6, 348–356.*

Varček, C., 1962: Vývoj hydrotermálnej mineralizácie SGR v čase a priestore. *Geol. Práce, Zoš., 61, 101–111*

Varček, C., 1976: Základné črty metalogenetického vývoja SGR. *In: Geológia, metalogenéza a prognózy surovín SGR, 36–62.*

Williams, P. A., 1990: Oxide zone geochemistry. *Ellis Horwood Ltd. Chichester, England.*

Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthé, E., 1977: Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst., 10, 73–74.*

Článok nebol jazykovo upravený.

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 343–348

Taranakit $(K,NH_4)Al_3(PO_4)_3(OH)\cdot 9H_2O$ vzniknutý rozkladem guána netopýrů v jeskyni Domica (Slovenská republika)

JIŘÍ SEJKORA[1], RUDOLF ĎUĎA[2], JIŘÍ ČEJKA[1], JANA EDEROVÁ[3] a MIROSLAVA NOVOTNÁ[3]

[1]Národní muzeum, Václavské nám. 68, 115 79 Praha 1, Česká republika
[2]Východoslovenské múzeum, Hviezdoslavova 3, 041 36 Košice, Slovenská republika
[3]Vysoká škola chemickotechnologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Taranakite $(K,NH_4)Al_3(PO_4)_3(OH)\cdot 9H_2O$ originated by decomposition of bat guano in the Domica cave (Slovak Republic)

The unusual $K(NH_4)$-Al-phosphate hydrate, taranakite, was determined in samples from dry places of the Domica cave (the Slovak Karst). It is found there as yellowish to gray-white crust thick up to 2 cm which is composed of very soft, earthy, white to grayish, irregular spherical monomineral nodules up to 1–3 mm in size. Individual crystals of taranakite are tabular with hexagonal outline and reach to size 1–4 μm. Taranakite is trigonal, with space group $R\text{-}3c$ and unit cell parameters $a = 8.7118(9)$, $c = 95.023(16)$ Å, $V = 6246(1)$ Å^3. Its qualitative chemical data, thermal behaviour and infrared absorption spectrum are given. Taranakite in the Domica cave has originated by decomposition of bat guano.

Key words: taranakite, X-ray powder data, infrared spectroscopy, thermal analysis, bat guano, cave, Domica, Slovak Republic

Úvod

Taranakit o ideálním chemickém složení $(K,NH_4)_3Al_5(PO_4)_2(PO_3OH)_6 \cdot 18H_2O$ patří k nejrozšířenějším fosfátům v akumulacích guána netopýrů v jeskyních (Anthony et al., 2000). Vedle původní lokality na poloostrově Taranaki (Nový Zéland) byl zjištěn v jeskyních ve Francii, Bulharsku, Rumunsku, Itálii, Alžírsku, USA, Jižní Africe, Japonsku, Austrálii, Číně, Malajsii apod. Na území Slovenské republiky dosud jeho výskyt popsán nebyl. Taranakit je velmi zajímavým minerálním druhem nejen vzhledem ke svému vzniku, ale i tím, že jde o jeden z mála dobře dokumentových případů $(NH_4)^+ - K^+$ izomorfie v přírodních podmínkách (Frazier a Taylor, 1965; Marincea a Dumitras, 2003) a že se jedná o přírodní minerál s dosud největším známým parametrem základní cely (Dick et al., 1998).

Geologická situace výskytu

Slovenský kras je budován mezozoickými horninami, zejména vápenci a dolomity středního triasu, v jihovýchodní části pak i slínitými břidlicemi a vápenci spodního triasu. Tato geologická predispozice podmínila vznik rozsáhlých povrchových i podzemních krasových forem, vyvinutých na ploše více než 100 km^2 (Droppa, 1973). Nejznámější jeskyní Slovenského krasu je Domica, vyvinutá ve světlých vápencích středního triasu; spolu s jeskyní Baradla (název větší části jeskyně rozkládající se již na území Maďarské republiky) vytváří souvislý celek o délce 20 km. Na území Slovenské republiky se nachází 5,6 km chodeb jeskyně Domica a z tohoto rozsahu je pak 1315 m zpřístupněno veřejnosti (katastr obce Kečovo, jižní část Silické planiny, cca 20 km na J od Rožňavy).

Jeskyně Domica je puklinově-říčního typu; vznikla erozí podzemního toku říčky Styx, Domického potoka a jejich přítoků koncem pliocénu a v pleistocénu. Vody v jeskynním systému proudí ve směru SZ–JV a jsou karbonátového typu (Droppa, 1970). V jeskyni bylo zjištěno několik fází osídlení z doby kamenné; nejvíce poznatků je známo o osídlení z období bukovohorské kultury (Petránek a Pouba, 1951). Novodobě byla objevena v roce 1926 J. Majkem a zpřístupněna v letech 1930–1932 (Lucinkiewicz, 1976). V prostorách jeskyně je vyvinuta bohatá sintrová výzdoba – mohutné stalagmity a stalaktity, stalagnáty, brčka, bubny apod. Zajímavá jsou i kaskádovitá jezírka (tzv. Římske kúpele, Majkov dóm), velké prostory – dómy (Gotický dóm), cibulovité stalaktity, pagodovité stalagnáty (Dóm indických pagod), Samsonovy sloupy atd. (Benický a Kettner, 1950).

Jeskyně Domica je významným útočištěm netopýrů; zjištěno zde bylo 14 druhů a celkově ji v současnosti celoročně obývá kolonie s počtem okolo 600 jedinců. Významná je zejména velká kolonie druhu *Rhinolophus euryale*. V chodbách s výskytem netopýrů a vysokou vlhkostí dochází k značnému nahromadění guána; Kašpar (1934) popisuje až jeho několikametrové kupy. Působením vody na guáno dochází k postupnému uvolňování amonných solí, zejména fosfátů a sulfátů a jejich reakci s podložním vápencem za vzniku tzv. guánových minerálů (Kašpar, 1934); současně ve vápencovém podloží vznikají chemickou korozí prohlubeniny, tzv. guánové hrnce.

Tab. 1
Rentgenová prášková data taranakitu z jeskyně Domica
X-ray powder diffraction pattern of taranakite from Domica cave

h	k	l	d_{obs}	I/I_o	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	I/I_o	d_{calc}
0	0	6	15,827	100	15,837	0	0	48	1,9796	7	1,9797
0	0	12	7,972	39	7,919	3	0	30	1,9732	9	1,9696
0	1	2	7,451	38	7,451	1	3	-17	1,9647	13	1,9597
1	0	4	7,212	19	7,191	3	1	17			1,9597
1	0	10	5,910	30	5,909	2	2	-24	1,9087	13	1,9083
0	1	14	5,044	12	5,046	2	2	24			1,9083
1	0	16	4,666	14	4,667	2	0	44	1,8743	8	1,8742
1	1	0	4,353	19	4,356	1	3	-23	1,8672	10	1,8667
1	1	3	4,314	24	4,315	3	1	23			1,8667
1	1	-3			4,315	4	0	10	1,8509	6	1,8501
1	1	6	4,199	11	4,200	2	1	40	1,8233	15	1,8252
1	1	-6			4,200	1	2	-40			1,8252
0	1	20	4,022	17	4,020	1	1	48	1,8007	18	1,8023
1	1	12	3,816	68	3,817	1	1	-48			1,8023
1	1	-12			3,817	1	3	28	1,7808	13	1,7811
1	0	22	3,745	29	3,748	3	1	-28			1,7811
0	2	4	3,714	9	3,726	2	1	43	1,7459	8	1,7467
1	1	15	3,589	39	3,589	1	2	-43			1,7467
1	1	-15			3,589	1	2	44	1,7214	20	1,7216
1	1	18	3,359	27	3,360	2	1	-44			1,7216
1	1	-18			3,360	0	3	42	1,6810	7	1,6820
2	0	14	3,296	27	3,297	2	3	14	1,6787	12	1,6772
0	2	16	3,181	21	3,184	3	2	-14			1,6772
0	0	30	3,164	13	3,167	3	1	35	1,6578	6	1,6574
1	1	21	3,138	59	3,138	1	3	-35			1,6574
1	1	-21			3,138	1	4	0	1,6463	13	1,6464
2	0	20	2,953	23	2,954	4	1	0			1,6464
1	1	24	2,928	19	2,930	1	4	-9	1,6263	9	1,6267
1	1	-24			2,930	4	1	9			1,6267
0	2	22	2,842	41	2,841	3	2	-20			1,6263
2	1	-5	2,820	46	2,820	2	3	20			1,6263
1	2	5			2,820	1	4	12	1,6105	13	1,6119
1	1	27	2,736	25	2,738	1	4	-12			1,6119
1	1	-27			2,738	4	1	12			1,6119
1	2	11	2,709	4	2,708	4	1	-12			1,6119
2	1	-11			2,708	3	1	-40	1,5707	6	1,5702
0	0	36	2,636	18	2,640	1	3	40			1,5702
2	0	26	2,624	30	2,625	4	0	34	1,5632	7	1,5634
2	1	16	2,571	17	2,571	1	3	43	1,5191	6	1,5194
1	2	-16			2,571	3	1	-43			1,5194
2	1	-17	2,539	12	2,540	3	1	44	1,5031	9	1,5028
1	2	17			2,540	1	3	-44			1,5028
3	0	6	2,484	11	2,484	2	3	32	1,4960	7	1,4954
3	0	12	2,397	24	2,397	3	2	-32			1,4954
0	3	12			2,397	1	4	27	1,4894	8	1,4913
1	2	23	2,346	14	2,347	4	1	-27			1,4913
1	2	-23			2,347	0	4	44	1,4198	5	1,4206
1	0	40	2,264	14	2,266	2	0	62			1,4199
2	2	0	2,176	7	2,178	5	1	-5	1,3526	7	1,3516
2	2	3	2,170	12	2,173	1	5	5			1,3516
2	2	-3			2,173	1	1	69	1,3135	8	1,3131
2	1	-29	2,152	12	2,151	1	1	-69			1,3131
1	2	29			2,151	2	2	-60	1,2822	6	1,2809
3	0	24	2,123	12	2,123	2	2	60			1,2809
2	0	38	2,090	13	2,084	0	2	70	1,2770	12	1,2773
1	3	7	2,068	20	2,068	0	6	12	1,2424	7	1,2419
3	1	-7			2,068						
2	1	-32	2,057	11	2,057						
1	2	32			2,057						

Rentgenový práškový difraktometer Seifert/HZG4/AREM, 50kV/40mA, CuKα záření, step-scanning 0.05°/6 s
X-ray powder diffractometer Seifert/HZG4/AREM, 50kV/40mA, CuKα radiation, step-scanning 0.05°/6 s

Guánové minerály vznikají buď přímo v podloží guána nebo v odtokových drahách z guánových hrnců. Zjištěna byla posloupnost vzniku různých minerálních druhů v závislosti na vzdálenosti od guánových hrnců – nejblíže k nim vzniká sádrovec, dále fosfáty a nejdále pak kalcit (Kašpar, 1934). Jeskyně Domica byla první lokalitou v bývalém Československu, kde byl popsán brushit; vystupoval zde v podobě žluté až světle šedé kůry na sintrech, vzácně i jako čiré tabulkovité krystaly se skelným leskem a velikostí do 4 mm. Zjištěn byl přímo v guánových hrncích v asociaci se sádrovcem, kalcitem a amorfním fosforečnanem vápenatým.

Metody výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla studována pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ 1500, který byl využit

Tab. 2
Parametry základní cely taranakitu (pro prostorovou grupu *R*-3*c*)
Unit cell parameters of taranakite for space group *R*-3*c*

		a [Å]	*c* [Å]	*V* [Å^3]
Domica	tato práce	8,7118(9)	95,023(16)	6246(1)
synt. *1	Dick et al. (1998)	8,6882(3)	94,98(2)	6209
Apulia PU71/6	Fiore a Laviano (1991)	8,660(7)	95,8(1)	6222
Apulia PU71/3	Fiore a Laviano (1991)	8,676(6)	95,56(8)	6229
synt. *2	Dick et al. (1998)	8,7025(11)	95,05(1)	6234
Cioclovina	Marincea a Dumitras (2003)	8,678(5)	95,67(11)	6240(8)
Cioclovina	Marincea a Dumitras (2003)	8,687(3)	95,65(10)	6252(6)
Onino-Iwaya	Sakae a Sudo (1975)	8,718(2)	95,18(3)	6264
Cioclovina	Marincea a Dumitras (2003)	8,697(3)	95,74(9)	6271(6)
Apulia PU71/4	Fiore a Laviano (1991)	8,688(10)	96,2(1)	6288
synt. *3	Sakae a Sudo (1975)	8,706(4)	95,94(8)	6297
Apulia PU38/1	Fiore a Laviano (1991)	8,716(2)	96,08(4)	6321
Apulia PU502/2	Fiore a Laviano (1991)	8,710(6)	96,4(1)	6334
synt. *4	Frazier a Taylor (1965)	8,726(6)	96,17(9)	6341

*1 K^+ dominantní člen, parametry zpřesněné na základě dat z difrakce neutronů; *2 K^+ dominantní člen, parametry vypřesněné z práškových rentgenových dat; *3 K^+ dominantní člen; *4 $(NH_4)^+$ dominantní člen
*1 K^+ dominant, parameters refined by neutron diffraction; *2 K^+ dominant, parameters refined from X-ray powder diffraction data; *3 K^+ dominant; *4 $(NH_4)^+$ dominant

i k přípravě monominerálních preparátů pro další výzkum. Detaily povrchové morfologie byly sledovány pomocí elektronového skanovacího mikroskopu Tesla BS 340 (napětí 20 kV, proud 10 nA), vzorky byly pokoveny zlatem.

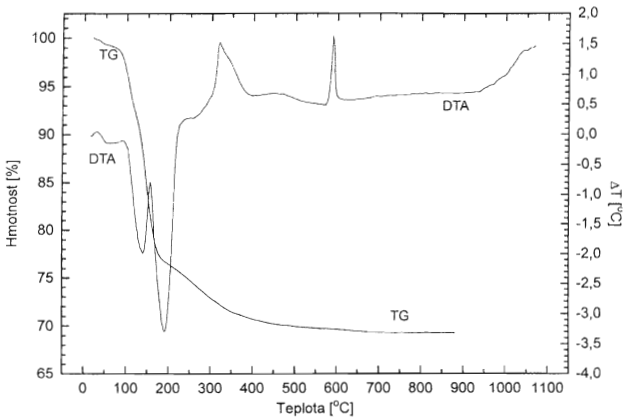
Rentgenová prášková data taranakitu z jeskyně Domica byla získána pomocí difraktometru HZG4-AREM/Seifert za použití CuKα záření (50kV/40mA) a *step-scanning* režimu (0.05°/6 s). Pro minimalizaci vlivu pozadí byly ručně separované vzorky naneseny pomocí etanolu na povrch nosiče zhotoveného z monokrystalu křemíku. Pozice a intenzity jednotlivých zjištěných difrakcí byly zpřesněny za použití profilové funkce Pearson VII (software ZDS; Ondruš, 1995). Pro indexování experimentálního záznamu byly použity teoretické hodnoty vypočtené pomocí programu Lazy Pulverix (Yvon et al., 1977) z krystalových strukturních dat Dicka et al. (1998); pro zpřesnění mřížkových parametrů metodou nejmenších čtverců byl použit program Burnhama (1962).

Chemické složení taranakitu bylo studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně) ve vlnově disperzním módu při urychlovacím napětí 15 kV, proudu 3–5 nA a průměru svazku elektronů v rozmezí 1–50 μm. Analyzován byl C pokovený naleštěný povrch vzorku zalitého v pryskyřici. Termogravimetrická křivka (TG) byla změřena na přístroji Stanton Redcroft TG 750 Thermobalance za použití Pt kelímku, navážky 2.96 mg, rychlosti zahřívání 10 °C . min^{-1} a dynamického proudu vzduchu 10 ml . min^{-1}. DTA křivka byla získána za použití DTA aparatury podle Blažka, Pt nádobky, navážky 35 mg, rychlosti zahřívání 10 °C . min^{-1}, statické vzdušné atmosféry, jako referenční vzorek byl použit Al_2O_3. Infračervené absorpční spektrum (rozmezí 4000–400 cm^{-1}) taranakitu z jeskyně Domica (obr. 2) bylo změřeno pomocí FTIR spektrofotometru Nicolet 740 za použití techniky tablety KBr (studovaná látka jemně rozptýlena v KBr matrici).

Charakteristika taranakitu a jeho strukturní data

Studované vzorky byly odebrány v guánových hrncích a jejich bezprostřední blízkosti v oblasti nenavštěvovaného starého vchodu do jeskyně Domica. V této oblasti protkané řadou rozsáhlých puklin se vyskytují bohaté kolonie netopýrů; guáno se pod koloniemi usazuje na stěnách jeskyně a stéká do prohloubenin. Popisovaná část jeskyně je i při zvýšených přítocích vody do jeskyně vždy nad hladinou proudících i stojatých vod. Taranakit zde vytváří až 2 cm silné kůry žlutavé až šedobílé barvy, tvořené křídovitými nepravidelně kulovitými (1–3 mm) monominerálními nodulemi. Nodule jsou bílé až našedlé barvy, velmi měkké, zemitého vzhledu a obvykle zřetelně pórovité. Studium pomocí elektronového skanovacího mikroskopu ukázalo, že agregáty taranakitu jsou tvořeny nejčastěji jednotlivými nebo náhodně srostlými tabulkovitými krystaly se zřetelně hexagonálním omezením, které dosahují velikosti 1–3, ojediněle až 4 μm.

Zjištěná rentgenová prášková data taranakitu z jeskyně Domica (tab. 1) velmi dobře odpovídají teoretickému záznamu vypočtenému z krystalových strukturních dat tohoto minerálu (Dick et al., 1998). Při porovnání experimentálně zjištěných dat s publikovanými hodnotami (např. Sakae a Sudo, 1975; Fiore a Laviano, 1991; Marincea a Dumitras, 2003) je možno zmínit dobrou shodu; zjištěná data taranakitu z jeskyně Domica jsou však mnohem úplnější a pokrývají i větší rozmezí hodnot 2θ. Zpřesněné parametry základní cely taranakitu z Domice (tab. 2) leží v rozmezí ostatních dosud publikovaných parametrů pro tento minerální druh. Určit závislost mřížkových parametrů na možném kolísání chemismu taranakitu (poměr K/NH_4, K/(Ca+Mg), Al/Fe, obsahu H_2O) je komplikované – výsledky prací Fraziera a Taylora (1965), Sakae a Sudo (1975), Dicka et al. (1998) naznačují zvyšování hodnot parametru *a* (a částečně i *c*) se vzrůstem obsahu NH_4; Fiora a Laviana (1991) zvyšování



Obr. 1. TG a DTA křivky taranakitu z jeskyně Domica.
Fig. 1. TG and DTA curves of taranakite from Domica cave.

hodnoty parametru *c* se vzrůstem obsahu H_2O; Marincea a Dumitrase (2003) snižování hodnoty parametru *a* se vzrůstem obsahu dvojmocných kationtů nahrazujících K. Změny hodnot parametrů však nejsou příliš výrazné a vzhledem k velkému objemu základní cely (přes 6000 Å^3) jsou i závislé na použité metodice pořízení dat (viz Dick et al., 1998).

Chemické složení

Vzhledem k výrazné nestabilitě studované fáze v elektronovém mikroskopu (rychlý rozklad pod proudem elektronů), nedokonale hladkému povrchu vzorku, velikosti studovaných částic v řádu μm (a tedy přítomnosti řady pórů) jsou získané výsledky pouze semikvantitativního charakteru. Taranakit z Domice obsahuje podstatná množství (desítky hm. %) P_2O_5 a Al_2O_3; vyšší procenta K_2O a minoritní příměsi (do cca 1 hm. %) Na_2O, CaO a Fe_2O_3. Získané výsledky jsou v principu v souladu s ideálním složením taranakitu – K dominantní člen o vzorci

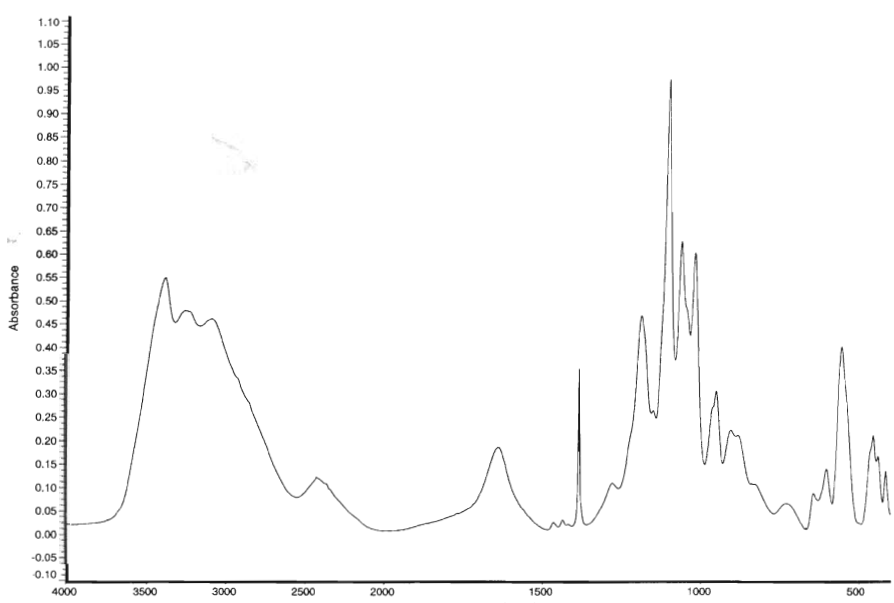
Tab. 3
Termická analýza taranakitu z jeskyně Domica
Thermal analyse of taranakite from Domica cave

etapa	teplotní rozmezí (°C)	úbytek (hm. %)	interpretace
1.	20–80	1.4	absorbovaná H_2O
2.	80–130	6.8	5.07 H_2O
3.	130–180	15.2	11.32 H_2O
4.	180–240	2.1	1.56 H_2O
3. a 4.	*130–240*	*17.3*	*12.88 H_2O*
5.	240–460	4.3	3.20 H_2O
6.	460–880	0.8	NH_3 (?), O_2 (?)

$K_3Al_5(PO_4)_2(PO_3OH)_6 \cdot 18H_2O$ obsahuje K_2O 10,53, Al_2O_3 18,99, P_2O_5 42,30, H_2O 28,19, suma 100,00 hm. %. Nevelké obsahy Fe, Na a Ca jsou známy v taranakitech z řady lokalit (např. Marincea a Dumitras, 2003). Ionty K^+ mohou být částečně izomorfně zastoupeny ionty $(NH_4)^+$, což souvisí s podmínkami vzniku taranakitu.

Termická analýza

Termický rozklad taranakitu z jeskyně Domica (tab. 3) je postupný, v několika po sobě následujících a zřejmě se částečně i překrývajících stupních (obr. 1). Jde především o postupnou dehydrataci, svědčící o tom, že molekuly vody jsou ve struktuře různě pevně vázány. Podle charakteru křivky nejprve dochází při teplotě do 80 °C k uvolnění pravděpodobně pouze absorbované vody (1,4 hm. %), vázané na velký povrch taranakitu. Hmotnostní úbytek v druhém stupni (do 130 °C), 6,8 hm. %, odpovídá úniku cca 5 molekul H_2O (teoretický úbytek 6,71 hm. %) a je doprovázen zřetelným endotermem (maximum cca 135 °C), který odpovídá vzniku francoanellitu $K_3Al_5(PO_4)_2(PO_3OH)_6 \cdot 13H_2O$ (Fiore a Laviano, 1991). V dalších dvou stupních (do 180 a 240 °C) dochází postupně k úbytku 17,3 hm. %, který je spojen s únikem cca 13 molekul H_2O (teoretický úbytek 17,45 hm. %); proces je doprovázen velmi výrazným endotermem



Obr. 2. Infračervené absorpční spektrum taranakitu z jeskyně Domica.
Fig. 2. Infrared absorption spectrum of taranakite from Domica cave.

Tab. 4
Infračervené absorpční spektrum taranakitu z jeskyně Domica
Infrared absorption spectrum of taranakite from Domica cave

			*1	*2	skupina	pravděpodobné přiřazení pásu *3
3389	s		3380	3300	$(PO_3OH)^{2-}$	νO-H stretch
3256	ms	br			H_2O, $(NH_4)^+$	νO-H stretch, ν_3 NH_4^+ antisymmetric stretch
3087	ms		3104	3050	H_2O, $(NH_4)^+$	O-H stretch, ν_1 NH_4^+ symmetric stretch
2430	w		2430	2400	$(PO_3OH)^{2-}$	O-H stretch
2358	w	sh			$(PO_3OH)^{2-}$	O-H stretch
1638	mw		1644	1630	H_2O	H-O-H bend
1464	vw				$(NH_4)^+$	ν_4 $(NH_4)^+$ in-plane bend
1433	vw		1432		$(NH_4)^+$	ν_4 in-plane bend
1381	ms				$(NO_3)^-$ (?)	ν_3 stretch $(NO_3)^-$ (?)
1284	w		1275	1275	$(PO_3OH)^2$	δ O-H in-plane bend
1185	s		1198	1194	$(PO_3OH)^{2-}$	ν_3 O-P-O antisymmetric stretch
			1166			
1096	vs		1108	1095	$(PO_4)^{3-}$	ν_3 O-P-O antisymmetric stretch
1062	s		1054	1055	$(PO_4)^{3-}$	ν_3 O-P-O antisymmetric stretch
1020	s		1015	1015	$(PO_3OH)^{2-}$	ν_1 O-P-O symmetric stretch
965	mw	sh	968		$(PO_3OH)^{2-}$	P-O-H symmetric stretch
953	ms		945	950	$(PO_4)^{3-}$	ν_1 O-P-O symmetric stretch
905	mw		910		$(PO_3OH)^2$	P-O-H symmetric stretch nebo P-OH-Al out-of-plane bend
877	w	sh	876	870	$(PO_3OH)^{2-}$	P-O-H symmetric stretch
820	vw	sh	825		$(PO_3OH)^{2-}$	δ O-H out-of-plane bend
728	vw		736		$(PO_3OH)^{2-}$	δ O-H out-of-plane bend
639	w	sh	650	640	$(PO_3OH)^2$	ν_4 O-P-O in-plane bend
599	mw		606	600	$(PO_3OH)^{2-}$	ν_4 O-P-O in-plane bend
557	ms		554	545	$(PO_4)^{3-}$	ν_4 O-P-O in-plane bend
535	m	sh	530		$(PO_4)^{3-}$	ν_4 O-P-O in-plane bend
456	mw		454	445	(AlO_6) (?)	O-VIAl-O stretch
439	w	sh	440		$(PO_3OH)^{2-}$	ν_2 O-P-O out-of-plane bend
414	w		416		$(PO_4)^{3-}$	ν_2 O-P-O out-of-plane bend

FTIR spektrofotometr Nicolet 740; intenzity a charakter pásů: vs – velmi intenzívní; s – intenzívní; m – střední; w – slabý; vw – velmi slabý; sh – raménko; br – široký. *1 taranakit, Cioclovina (Marincea a Dumitras, 2003); *2 taranakit, Onino-Iwaya (Sakae a Sudo, 1975); *3 přiřazení s přihlédnutím k pracem Farmer et al. (1974) a Marincea a Dumitras (2003)
FTIR spectrophotometer Nicolet 740; intensity and character of bands: vs – very strong; s – strong; m – medium; w – weak, vw – very weak; sh – shape; br – broad. *1 taranakite, Cioclovina (Marincea and Dumitras, 2003); *2 taranakite, Onino-Iwaya (Sakae and Sudo, 1975); *3 tentative assignment taking into account Farmer et al. (1974) and Marincea and Dumitras (2003) papers.

při cca 185 °C, který odpovídá vzniku amorfní fáze o složení $K_3Al_5(PO_4)_2(PO_3OH)_6$ (Fiore a Laviano, 1991). V teplotním rozmezí 240–460 °C dochází k postupné dehydroxylaci vzniklé amorfní fáze za uvolnění 4,3 hm. % H_2O (teoretický úbytek je 4,03 hm. %); dehydroxylace je podle DTA křivky doprovázena zřetelným širokým exotermem (maximum při 320 °C), který v publikované literatuře o termickém rozkladu taranakitu (Sakae a Sudo, 1975; Fiora a Laviano, 1991; Marincea a Dumitras, 2003) nebyl dosud zmiňován. Nelze vyloučit, že tento exoterm může být spjat spíše s hořením možné organické fáze, která kontaminovala taranakit. V posledním stupni (460–880 °C) dochází k postupnému úbytku celkem 0,8 hm. %; tento úbytek může korespondovat s únikem NH_3 (Marincea a Dumitras, 2003, uvádějí únik NH_3 v rozmezí 500–600 °C) i s možným uvolněním O_2 při krystalizačních procesech. Při 590 °C byl na DTA křivce zjištěn výrazný ostrý exotermní efekt, který pravděpodobně odpovídá rekrystalizaci bezvodé amorfní fáze na směs ortorombického $AlPO_4$ a monoklinického $KAl(P_2O_7)$ (Marincea a Dumitras, 2003).

Infračervená absorpční data

Infračervené absorpční spektrum taranakitu z jeskyně Domica je velmi blízké publikovým infračerveným spektrům taranakitu z jeskyně Cioclovina (Marincea a Dumitras, 2003) a jeskyně Onino-Iwaya (Sakae a Sudo, 1975). Podrobná interpretace získaného komplexního spektra s řadou absorpčních pásů v následujícím textu (stejně jako v tab. 4) jsou založeny na pracích Kellera (1971), Farmera et al. (1974) a Marincea a Dumitrase (2003).

V oblasti 3800–2000 cm^{-1} byl zjištěn výrazný široký pás s třemi maximy (ostré 3389 a širší 3256, 3087 cm^{-1}) a méně výrazný pás s maximem u 2430 a raménkem 2358 cm^{-1}. Pásy nacházející se v této oblasti souvisí s valenčními vibracemi ν OH. Je evidentní, že se zde překrývá několik absorpčních pásů. Současně je třeba vzít v úvahu, že pásy 3256 a 3087 cm^{-1} mohou být přiřazeny valenčním vibracím – symetrické ν_1 (je-li aktivní v IR spektru v důsledku snížení symetrie T_d) a antisymetrické ν_3 iontů $(NH_4)^+$. Koincidence valenčních vibrací molekul vody a iontů $(NH_4)^+$ je možná. Podle Dicka et al. (1998) je možno tyto pásy přiřadit valenčním vibracím O-H vazeb v molekulách vody nacházejících se v mezivrství krystalové struktury taranakitu. Ostré pásy s maximy u 3389 cm^{-1} a 2430 (s raménkem 2358) cm^{-1} náleží vibracím OH vazeb ve skupinách $(PO_3OH)^{2-}$. Ve struktuře taranakitu lze předpokládat rozsáhlý systém vodíkových vazeb, na nichž se mohou podílet molekuly vody, ionty $(NH_4)^+$ i skupiny OH v $(PO_3OH)^{2-}$. Podle vztahu mezi délkou vazby O-H...O a vlnočtem νOH (Libowitzky, 1999) odpovídají ostré pásy při 3389 a 2430 (2358) cm^{-1} vodíkovým vazbám o délkách 2,79 a 2,57 (2,55) Å. Tyto délky odpovídají dvěma typům O-H...O vazeb zjištěných při studiu krystalové struktury taranakitu (Dick et al.,

1998) – vazby mezi vrstvami tvořenými fosfátovým tetraedrem a AlO_6 oktaedrem a vazby mezi skupinami uvnitř jedné vrstvy. Protože mohou být ve studovaném vzorku taranakitu přítomny ionty $(NH_4)^+$, které se rovněž účastní na tvorbě vodíkových vazeb, nemusí být uspořádání vodíkových vazeb zcela shodné s vodíkovými vazbami v taranakitu, obsahujícím pouze ionty K^+. Deformační vibrace vazeb H-O-H v molekulách vody se projevuje zřetelným pásem s maximem u 1638 cm^{-1}. Ani v tomto případě nelze vyloučit koincidenci této vibrace s deformační vibrací ν_2 $(NH_4)^+$, pokud by tato byla v důsledku snížení symetrie T_d aktivní v IR spektru.

Uvažované přiřazení absorpčních pásů v oblasti valenčních a deformačních vibrací molekul vody vibracím skupin $(NH_4)^+$ a přítomnost dvou nevýrazných pásů s maximy 1464 a 1433 cm^{-1}, které mohou souviset s rovinnou deformační vibrací ν_4 skupiny $(NH_4)^+$, naznačuje jistý rozsah izomorfního zastupování $(NH_4)^+ - K^+$; což je v souladu i s výsledky termické analýzy. Další absorpční pásy náležející valenčním vibracím N-H vazeb, které by se měly nacházet v rozmezí 2800–3150 cm^{-1} (Farmer et al., 1974), koincidují s intenzívními pásy O-H vazeb, jak bylo uvedeno výše. Výrazný ostrý pás s maximem 1381 cm^{-1} náleží s největší pravděpodobností valenční vibraci ν_3 $(NO_3)^-$; mechanickou příměs nitrátů nelze ve studovaném pórovitém taranakitu vzhledem k jeho původu vyloučit.

V rozmezí 1300–400 cm^{-1} výrazně vystupuje řada absorpčních pásů náležející především vibracím vazeb v tetraedrech $(PO_4)^{3-}$ a $(PO_3OH)^{2-}$. Komplexní charakter spektra v této oblasti je odrazem přítomnosti dvou krystalograficky neekvivalentních fosfátových pozic (Dick et al., 1998) v krystalové struktuře taranakitu (možné zdvojení počtu pásů); deformaci obou fosfátových tetraedrů a snížení jejich bodové symetrie (na C_{3v} pro PO_4 a C_3 pro PO_3OH skupinu) vyvolávající aktivaci jinak IR neaktivních vibrací a rozštěpení deformovaných vibrací; podle Marincea a Dumitrase (2003) může v krystalové struktuře taranakitu docházet i k polymeraci dvou PO_3OH skupin sdílením společných H obsahujících rohů skupin podle schématu $2(PO_3OH)^{2-} \rightarrow [PO_2(OH)_2]^- + (PO_4)^{3-}$, a tak k lokálnímu vzniku $[PO_2(OH)_2]^-$ skupin, které dále zvýrazňují uplatnění pásů náležejícím vibracím P-O-H vazeb ve spektru. V popisované oblasti může docházet i ke koincidencím s pravděpodobně méně intenzívními projevy vibrací O-Al a OH-Al vibracemi; podle Marincea a Dumitrase (2003) valenční vibrace O-^{VI}Al odpovídá nejpravděpodobněji pásu s maximem u 456 cm^{-1}.

Diskuse a závěr

Pomocí kombinace mineralogických metod byl v materiálu z jeskyně Domica (Slovenský kras) jednoznačně určen neobvyklý hydratovaný fosfát – taranakit; jedná se o první potvrzený výskyt tohoto minerálního druhu na území Slovenské republiky.

Taranakit v jeskyni Domica (sub)recentně vzniká při depozici P z produktů rozkladu guána netopýrů. Al, stejně jako alkálie a minoritní obsah Fe, jsou spíše odvozeny z lokálních výskytů jílových minerálů (náchylných částečnému rozkladu kyselými roztoky odvozenými z rozkladu guána) než jeskynních vod (viz např. Marincea a Dumitras, 2003; Onac a Veres, 2003). $(NH_4)^+$ ionty pravděpodobně přítomné v krystalové struktuře taranakitu z jeskyně Domica pocházejí z rozkladu organické hmoty v guánu.

Poděkování. Milou povinností autorů je poděkovat A. Gabašové (Česká geologická služba, Praha), P. Bendovi a J. Litochlebovi (Národní muzeum) a P. Sulovskému (Masarykova univerzita, Brno) za pomoc a spolupráci při laboratorním výzkumu. Tato studie byla zpracována za finanční podpory Ministerstva kultury ČR (záměr MK0CEZ99F0201) a Grantové agentury ČR (grant 205/03/D004).

Literatura

Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. & Nichols, M. C., 2000: Handbook of mineralogy. Volume IV. Arsenates, phosphates, vanadates. *Mineral Data publishing Tucson, 680.*

Benický, V. & Kettner, R., 1950: Slovenské jaskyne. *Martin, Matice Slovenská, 45.*

Burnham, Ch. W., 1962: Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book, 61, 132–135.*

Dick, S., Gossner, U., Weiss, A., Robl, C., Grossmann, G., Ohms, G. & Zeiske, T., 1998: Taranakite – the mineral with the longest crystallographic axis. *Inorg. Chim. Acta, 269, 45–57*

Droppa, A., 1970: Príspevok k vývoju jaskyne Domica. *Čs. Kras (Praha), 22, 65–72.*

Droppa, A., 1973: Prehľad preskúmaných jaskýň na Slovensku. *Slov. Kras (Martin), 11, 115–157*

Farmer, V. C., ed., 1974: The infrared spectra of minerals. *Monograph – Mineral. Soc. (London), 4, 383–422.*

Fiore, S. & Laviano, R., 1991. Brushite, hydroxylapatite, and taranakite from Apulian caves (southern Italy): New mineralogical data. *Amer. Mineralogist, 76, 1722–1727.*

Frazier, A. W. & Taylor, A. W., 1965: Characterization of taranakites and ammonium aluminium phosphates. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 29, 545–547*

Kašpar, J. V., 1934: Genese guánových minerálů z jeskyně Domica. *Věst. St. geol. Úst. Čs. Republ. (Praha), 10, 104–111*

Keller, P., 1971. Die Kristallchemie der Phosphat- und Arsenatmineralе unter besonderer Berücksichtigung der Kationen-Koordinationspolyeder und des Kristallwassers. Teil. I. Die Anionen der Phosphat- und Arsenatminerale. *Neu. Jb. Mineral., Abh., Mh., 491–510.*

Libowitzky, E., 1999: Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh. Chem., 130, 1047–1059.*

Lucinkiewicz, A., 1976: 50. výročie objavenia jaskyne Domica. *Krásy Slovenska (Bratislava), 53, 385–389.*

Marincea, S. & Dumitras, D. G., 2003: The occurrence of taranakite in the "dry" Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania). *Neu. Jb. Mineral. Abh.: Mh., 3, 127–144.*

Onac, B. P. & Veres, D. S., 2003: Sequence of secondary phosphate deposition in karst environment: Evidence from Magurici Cave (Romania). *Eur. J. Mineral., 15, 741–745.*

Ondruš, P., 1995: ZDS-software for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Version 6.01. *User's guide, 208.*

Petránek, J. & Pouba, Z., 1951. Pokus o datování vývoje jeskyně Domica na základě studia tmavých zón v krápnících a sintru. *Sbor. Ústř. Úst. geol. (Praha), 18, 245–262.*

Sakae, T. & Sudo, T., 1975: Taranakite from the Onino-Iwaya Limestone Cave at Hiroshima Prefecture, Japan. A new occurrence. *Amer. Mineralogist, 60, 331–334.*

Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthé, E., 1977: Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst., 10, 73–74.*

Článok nebol jazykovo upravený.

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 349–352

Výskyt dawsonitu v liasových vápencoch v Záblatí pri Trenčíne

MILOŠ GREGOR[1], PAVEL UHER[2] a JOZEF BEZÁK[3]

[1]Geologický ústav Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 841 15 Bratislava
[2]Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 841 15 Bratislava
[3]Holubyho 2112/7, 915 01 Nové Mesto nad Váhom

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Dawsonit occurrence in Liassic limestones from Záblatie near Trenčín

Dawsonite occurs in cracks of Upper Liassic limestones to marlstones. It forms white globular aggregates of acicular crystals in association with calcite and pyrite. Cell parameters of dawsonite are a = 6.76 Å, b = 10.42 Å, c = 5.58 Å, V = 393.3 Å^3. Dawsonite is probably a product of interaction between Al-rich limestones to marlstones and low temperature mineralized water or hydrothermal solution enriched in Na^+, HCO_3^- and OH^- ions.

Key words: dawsonite, calcite, pyrite, X-ray powder diffraction, Liassic limestones to marlstones, Western Carpathians, Slovakia

Lokalizácia a geologická situácia lokality

Dawsonit, rombický karbonát $NaAl(CO_3)(OH)_2$, sa našiel na mieste diaľničného privádzača asi 1 km na S od Záblatia 1700 m na SSZ od kóty Starý háj (346,8 m) vo výške 220 m n. m. na úpätí Malých Karpát. Výskyt sa viaže na polohy hlbokovodného škvrnitého slienitého vápenca až slieňa vrchného liasu *(Fleckenmergel)* patriace do drietomskej (Rakús, 1977) resp. bošáckej (Maheľ, 1978) jednotky s prechodným „pribradlovým" vývojom medzi zliechovskou jednotkou fatrika a manínskou jednotkou bradlového pásma.

Metodika

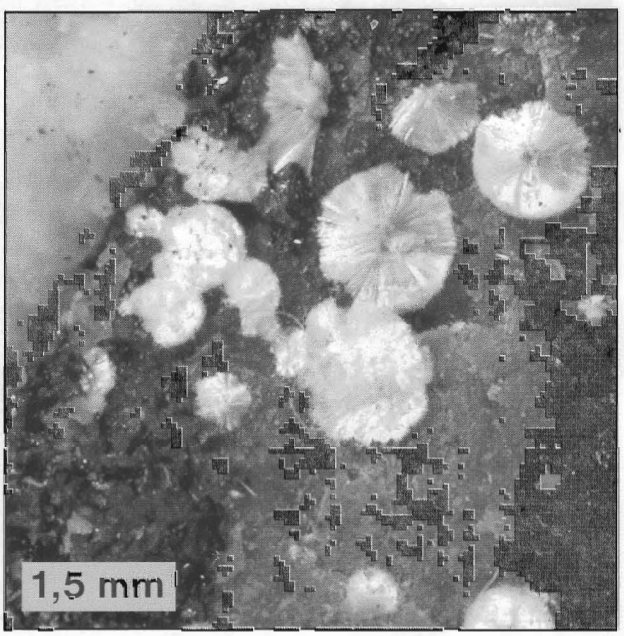
Pri identifikácii dawsonitu zo Záblatia bola použitá rtg. difrakčná prášková analýza a riadkovacia elektrónová mikroskopia (SEM). Rtg. difrakčná prášková analýza bola urobená na difraktometri DRON-3 (Geologický ústav Prírodovedeckej fakulty UK) s Co antikatódou, napätím 30kV, prúdom 15 mA a krokom záznamenávania intenzity 0,1 °2Θ pri čase 1 s. Na analýzu sa pripravil neorientovaný práškový preparát.

Vonkajšia morfológia a distribúcia dawsonitu sa skúmali skanovacím elektrónovým mikroskopom JEOL JXA 840A (centrálne laboratórium elektrónovooptických metód Prírodovedeckej fakulty UK) pri urýchľovacom napätí 10 kV a prúde 20 nA.

Výsledky

Dawsonit sa vyskytuje na plochách a v trhlinách v škvrnitom slieňovci v podobe lúčovitých alebo sférických agregátov (obr. 1) veľkých od 0,8 do 2 mm. Agregáty sú biele, na čerstvom lome sa vyznačujú hodvábnym leskom a tvorí ich množstvo väčšinou idiomorfných ihličkovitých kryštálov priemerne dlhých 60 a hrubých 2 μm. Z kryštálových tvarov prevláda rombická prizma.

Minerál sa identifikoval rtg. difrakčnou práškovou analýzou. Namerané hodnoty medzirovinnej vzdialenosti d sa porovnali s publikovanými v databáze JCPDS. Aj vypočítané mriežkové parametre a objem základnej bunky (V) boli porovnané s publikovanými hodnotami (Bernard



Obr. 1. Detail radiálnych agregátov dawsonitu.
Fig. 1. Detail of radial dawsonite aggregate.

a Rost, eds., 1992). Výsledky rtg. difrakčnej práškovej analýzy a mriežkové parametre sú v tab. 1.

Okrem dawsonitu bol makroskopicky identifikovaný pyrit (obr. 1), ktorý vypĺňa dutiny v hornine, vystupuje v tesnej blízkosti dawsonitu alebo ním prerastá. Zistili sa aj dve generácie kalcitu – prvú zastupuje mliečnobiely kryštalický kalcit vystupujúci v dutinkách alebo tvoriaci výplň žíl, druhú takmer priehľadný tabuľkovitý kalcit. Najprv kryštalizoval kalcit 1. generácie, po ňom dawsonit, pyrit a napokon kalcit 2. generácie.

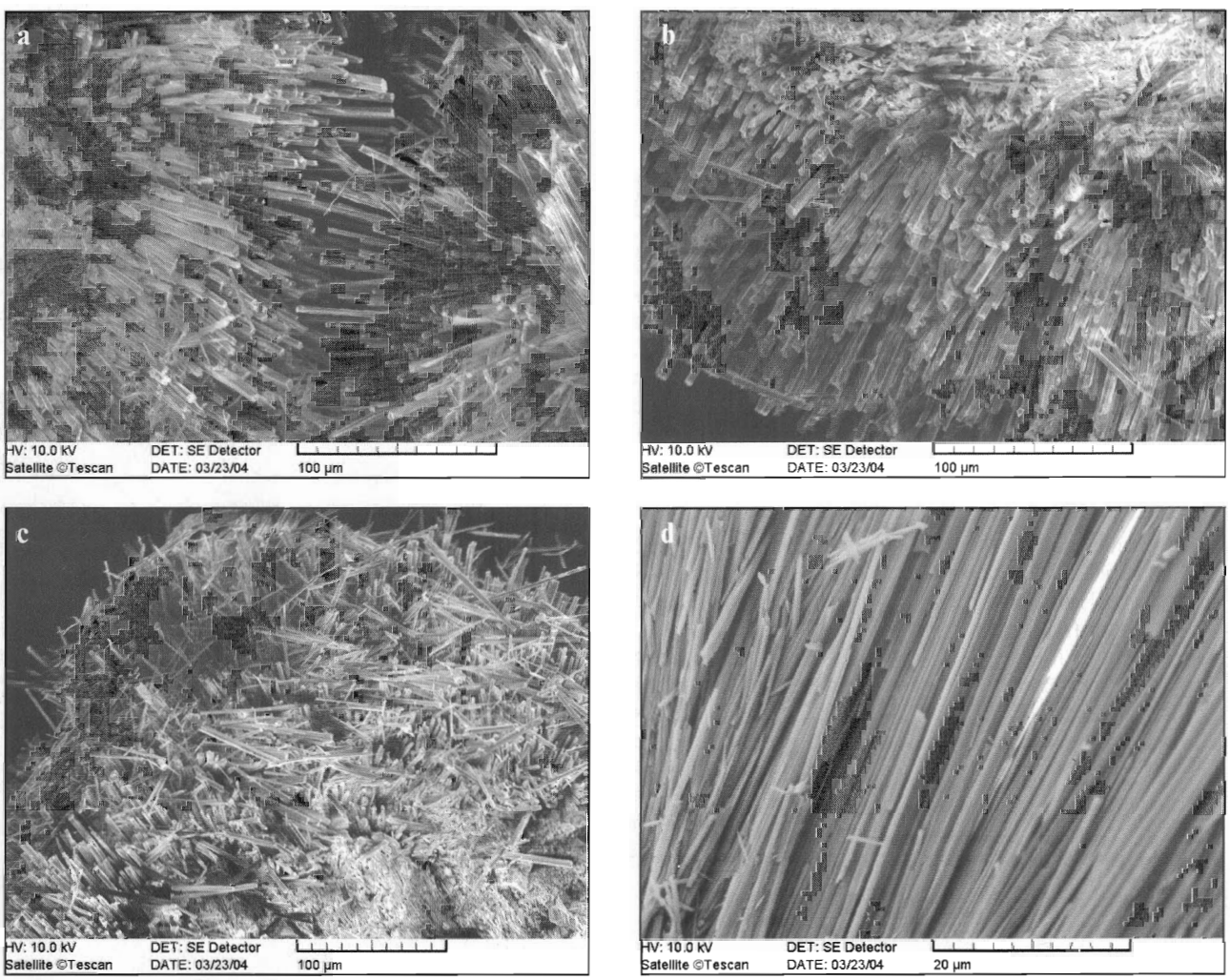
Okrem spomenutých minerálov bol rtg. difrakčnou práškovou analýzou identifikovaný aj barit (tab. 3), ktorý vystupuje v podobe práškového agregátu na hrubokryštalickom kalcite.

Diskusia

Dawsonit je charakteristický nízkoteplotný hydrotermálny minerál vznikajúci rozkladom alumosilikátov (Loughman a See, 1967; Brobst a Trucker, 1974; Bernard a Rost, eds., 1992). Všeobecne je pre jeho tvorbu charakteristické alkalické prostredie a režim aktívneho hydrotermálneho pôsobenia fluíd s vysokou koncentráciou CO_2 alebo s cirkuláciou mineralizovanej vody Na-HCO_3 typu. Výsledkom interakcie spomínaných fluíd s vysokou koncentráciou CO_2 a prostredia obohateného o Al môže vznikať dawsonit sprevádzaný kalcitom (Corazza et al., 1977).

Aj keď dawsonit nepatrí medzi hojne sa vyskytujúce minerály, na Slovensku bol opísaný z viacerých lokalít vo flyšových súvrstviach, ako aj z hydrotermálnych ložísk na východnom Slovensku – Nová Kelča (Ďuďa et al., 1986), Bardejovské kúpele (Ďuďa, 1995), Cigeľka (Bačo a Pacindová, 1993), Merník (Ďuďa a Kaličiaková, 1987), Dubník, Zlatá Baňa (Ďuďa a Križáni, 1979). V analogickej pozícii vystupuje aj na ukrajinskej strane Karpát (Ganinet a Lozynjak, 1975).

Vo všetkých spomenutých prípadoch bol vznik dawsonitu spätý s Hg-(As-Sb) nízkotermálnou hydrotermálnou mineralizáciou geneticky zviazanou s perifémymi zónami neogénneho vápenato-alkalického vulkanizmu, naproti



Obr. 2. Morfológia kryštálov dawsonitu zo Záblatia, SEM.
Fig. 2. Crystal morphology of dawsonite from Záblatie, SEM .

Tab. 1
Porovanie tabelovaných hôdnot dawsonitu (tab.) s nameranými hodnotami (nam.). Tabelované hodnoty sú prevzaté z JCPDS tabuliek (Berry, eds., 1974)
Comparison of published (tab.) X-ray diffraction data of dawsonite with calculated X-ray diffraction data (nam.) (Berry, eds., 1974)

d tab. (Å)	I/I1 tab.	HKL	d nam. (Å)	I/I1 nam.
5,67	100	110	5,688	100
4,94	5	011	–	–
4,51	5	ni	–	–
3,38	60	200	3,3802	9,8
3,31	20	121	–	–
3,09	20	130	3,0942	4,1
2,95	5	031	–	–
2,834	5	220	–	–
2,784	90	211	2,7894	10,2
2,601	70	40	2,6082	12
2,500	40	112	2,5067	1,5
2,221	30	231	2,2255	1,3
2.151	60	202	2.1527	1,7
2,066	20	240,132	2,0661	1,8
1,988	70	150	1,9912	8,8
1,949	40	51	–	–
1,909	5	42	–	–
1,892	5	330	–	–
1,836	10	013	–	–
1.728	70	312	1,7292	2,0
1,689	50	400,251	–	–
1,656	60	242	–	–
1.62	20	152	–	–
1,607	10	420,161	1,6079	1,1
1,565	5	332	–	–
1,542	30	260	1,5441	2,1
1.527	10	350	–	–
1,473	30	062	–	–
1,417	10	440	1,4182	1,0
1,392	40	004,422	1,3944	0,6

tomu dawsonit z vrtu Soblahov (Uher a Michalík, 1991) a z opisovanej lokality Záblatie nie je spätý s neogénnym vulkanizmom a s Hg-(As-Sb) zrudnením.

Kedže škvrnitý slieňovec je obohatený o alumosilikátovú zložku, ktorou sú pravdepodobne ílové minerály, dawsonit asi vznikol ich interakciou s termálnou mineralizovanou vodou Na-HCO_3 typu bohatou na CO_2 resp. s analogickými nízkotermálnymi hydrotermálnymi fluidami.

Vznik mineralizácie s dawsonitom, kalcitom a pyritom sa dá spájať s cirkuláciou roztokov resp. fluíd pozdĺž mladých zlomov (neogén – kvartér) v oblasti styku bradlového pásma s tektonickou depresiou Trenčianskej kotliny a jz. hrany Strážovských vrchov. V tejto oblasti sú hojné výveryminerálnej vody (napr. aj 500 m na ZSZ od lokality s dawsonitom). Podobne možno vysvetliť aj vznik dawsonitu v asociácii s kalcitom z vrchnokriedových slieňovcov vo vrte Soblahov (Uher a Michalík, 1991), takisto v tesnej blízkosti výverov minerálnej vody.

Tab. 2
Porovnanie mriežkových parametrov počítaných pomocou programu UNICELL (calc.) s publikovanými hodnotami (tab.) v práci Bernarda a Rosta, eds. (1992), ort., Ima2, a = b = c
Comparison of calculated (calc.) dawsonite cell parameters with published cell parameters (Bernard and Rost, eds., 1992), ort., Ima2, a = b = c. Cell parameters were calculated using UNICELL software

a calc.	6,76	0,003 σ	a tab.	6,73
b calc.	10,42	0,005 σ	b tab.	10,36
c calc.	5,58	0,002 σ	c tab.	5.58
V	393,28331	0,230 σ	V	389,05322

Tab. 3
Porovanie tabelovaných hôdnot baritu (tab.) s nameranými hodnotami (nam.). Tabelované hodnoty sú prevzaté z JCPDS tabuliek (Berry, eds., 1974)
Comparison of published (tab.) X-ray diffraction data of barite with calculated X-ray diffraction data (nam.) (Berry, eds., 1974)

d tab. (Å)	I/I1 tab.	HKL	d nam. (Å)	I/I1 nam.
4,440	17	200	4,4469	14,1
4,340	36	011	4,3384	21
3,900	57	111	3,9013	33,2
3,770	12	201	3,7752	12,7
3,576	31	002	3,5828	35,0
3,442	100	210	3,444	100
3,317	67	102	3,3168	72,5
3,101	97	211	3,1035	78,3
2,834	53	112	2,8338	48,5
2,734	16	301	–	–
2,726	47	020	2,7273	31,7
2,481	14	212	2,4788	17,4
2,444	2	311	–	–
2,322	15	220	2,3225	12,6
2,303	6	103	–	–
2,281	7	302	–	–
2,209	27	221	2,2083	19,1
2,120	80	113	2,1202	89,9
2,104	76	312	2,1047	76,2
2,056	23	410	2,055	19,8
1,947	1	222	–	–
1,930	7	321	–	–
1,857	16	303	1,856	21,6
1,787	3	004	1,7863	9,1
1,760	9	031	–	–
1,754	9	313	1,7545	17,8
1,726	5	131	–	–
1,723	6	501	–	–
1,681	7	230	–	–
1,673	14	421	1,6717	17,3
1,669	10	114	–	–
1,636	8	231	1,6378	7,4
1,593	8	132	–	–
1,590	7	502	–	–
1,534	18	323	1,5328	21,4
1,526	11	512	–	–
1,495	3	024	–	–
1,474	10	124	1,4728	13,3
1,457	3	521	–	–
1,426	8	610, 133	–	–

Záver

Genéza dawsonitu zo Záblatia pri Trenčíne je spätá s vývermi termálnej mineralizovanej vody Na-HCO_3 typu bohatej na CO_2 resp. s analogickými nízkotermálnymi fluidami, ktoré alterovali liasový škvrnitý slieňovec obohatený o alumosilikátovú zložku. Produktom alterácie je dawsonit, kalcit dvoch generácií, pyrit a barit.

Poďakovanie. Ďakujeme RNDr. J. Michalíkovi, CSc. (Geologický ústav SAV) za určenie horniny a geologickej príslušnosti lokality Záblatie.

Literatúra

Bačo, P. & Pacindová, N., 1993: Whewellit a dawsonit – epigenetické minerály v puklinách pieskovca pri Cigeľke. *Mineralia Slov., 25, 4, 277–281.*

Bernard, H. J. & Rost., R., eds., 1992: Encyklopedický přehled minerálů. *Praha, Nakladatelství Československé akademie věd, 701.*

Berry, G. L., eds., 1974: Selected powder diffraction data for minerals (JCPDS). *Published by the Joint committee on powder diffraction standards. Philadelphia, Pa.*

Brobst, D. A. & Tucker, J. D., 1974: Composition and relation of analcime to diagenetic dawsonite in oil shale and tuff in the Green River Formation, Piceance Creek Basin, northwest Colorado. *J. Res. U. S. Geol. Surv., 2, 35–39.*

Corazza, E., Sobelli, C. & Vannuci, S., 1977: Dawsonite: New mineralogical data. *Neu Jb. Mineral., Abh.; Mh., 9, 381–397*

Ďuďa, R., 1995: Slovenské minerály. Nové poznatky z rokov 1980–1995. *Bull. Min. Petrol., Odd. NM v Praze, 3, 141–164*

Ďuďa, R. & Bajo, I., 1983: Dawsonity v pieskovcoch zlínskych vrstiev pri Beňadikovciach. *Zbor. Východoslov. múzea., Prír. vedy, 23, 35–40.*

Ďuďa, R. & Kaličiaková, E., 1987: Mineralogicko-paragenetické pomery Hg ložiska Merník. *Mineralia Slov., 19, 423–442.*

Ďuďa, R. & Križáni, I., 1979: Dawsonit – sprievodný minerál ortuťovej mineralizácie na východnom Slovensku. *Mineralia Slov., 11, 1, 79–86.*

Ďuďa, R., Bajo, I. & Haluška, M., 1986: Prejavy epigenetickej mineralizácie v sedimentoch paleogénu východného Slovenska. *Zbor Východoslov. múzea, Prír. vedy, 27, 9–18.*

Ďuďa, R., Sejkora, J. & Novotná, M., 1998: Nové mineralogické údaje pre alumohydrokalcit a dawsonit z Ladomíra. *Natura Carpat., 39, 9–18.*

Gabinet, M. P. & Lozynjak, P. J., 1975: Dawsonit v karpatskom fliše. *Mineral. Sbor. (Lvov), 29, 33–35.*

Loughman, F. C. & See, G. T., 1967: Dawsonite in the Great Coal Measures at Muswellbrook, New South Wales. *Amer Mineralogist, 52, 1216–1219.*

Maheľ, M., 1978: Manínska jednotka – čiastkový príkrov skupiny krížňanského príkrovu. *Mineralia Slov., 10, 4, 289–309.*

Rakús, M., 1977: Doplnky k litostratigrafii a paleogeografii jury a kriedy manínskej série na strednom Považí. *Geol. Práce, Spr., 68, 21–38.*

Uher, P. & Michalík, J., 1991: Dawsonit z vrchnokriedových slieňovcov vo vrte Soblahov. *Mineralia Slov., 23, 1, 67–70.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 353–356

Roquésit z polymetalického ložiska Příbram-Březové hory, Česká republika

JIŘÍ LITOCHLEB[1], JIŘÍ SEJKORA[1] a DANIEL OZDÍN[2]

[1]Národní muzeum, Václavské nám. 68, 115 79 Praha 1, Česká republika
[2]Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

(Doručené 9. 8. 2004, revidovaná verzia doručená 13. 9. 2004)

Roquésite from the Příbram-Březové hory polymetallic deposit, Czech Republic

The Příbram-Březové hory (Czech Republic) polymetallic deposit is noted for anomal contents of indium bonding in sphalerite of the 2nd generation (up to 0.5 wt. %). Roquésite, a rare sulfide of copper and indium, was recently determined in Ag-bearing polymetallic ore mineralization of sulfoantimonide stage (Eusebská vein, 15th level) in association with galena, freibergite and Pb-Ag sulfoantimonides. Roquésite formed almost euhedral elongated homogeneous grain 23 x 4 μm in size, overgrowing in diaphorite and freibergite along the boundary of both minerals. The results of three electron-microprobe analyses are (in average): In 47.56, Fe 0.29, Cu 23.75, Ag 1.82, S 25.99, total 99.41 wt. %, corresponding to $(Cu_{0.92}Ag_{0.04})_{\Sigma 0.96}(In_{1.02}Fe_{0.01})_{\Sigma 1.03}S_{2.00}$ (on the basis 4 atoms per formula unit). The origin of roquésite together with Pb-Ag sulfoantimonides is closely connected with a process of intramineralization alteration of older sulfidic minerals.

Key words: polymetallic ores, indium, roquésite, paragenesis, mineralogy, electron microprobe, genesis, the Příbram-Březové hory deposit, Bohemia, Czech Republic

Úvod

Tetragonální roquésit ($CuInS_2$) izostrukturní s chalkopyritem, byl jako první minerál india popsán Picotem a Pierrotem (1963) z měděného ložiska Charrier ve Francii. Přestože roquésit byl v průběhu posledních 40 let nalezen a popsán minimálně z dvanácti lokalit různých genetických a paragenetických typů (přehled in: Novák et al., 1991; Malachovský et al., 1997), stále představuje ve světovém měřítku vzácný indiový minerál.

V České republice byl roquésit poprvé zjištěn jako součást mineralizace kasiterit – wolframit – sulfidické na ložisku Cínovec (Novák a Jansa, 1991; Novák et al., 1991, 1995) a o deset let později v Sn-Cu paragenezi v jáchymovském rudním revíru (Ondruš et al., 2003). Třetí a nejnovější výskyt roquésitu byl prokázán na Pb-Ag ložisku Příbram-Březové hory. Ve Slovenské republice byl tento minerál popsán z křemen-sulfidických žil na lokalitě Gemerská Poloma-Dlhá dolina (Malachovský et al., 1997).

Problematika geochemické a minerální vazby india, charakteristika a geneze roquésitu z Příbrami jsou shrnuty v předloženém příspěvku.

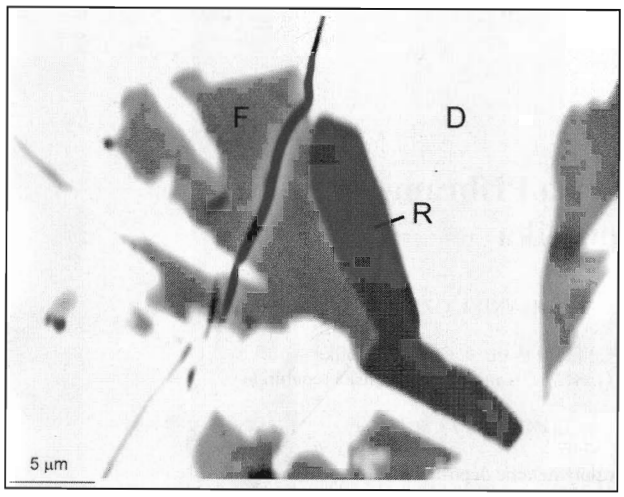
Ložisko Příbram-Březové hory

Březohorské ložisko z historického hlediska představuje největší akumulaci žilných Pb a Ag rud nejen v celé příbramské rudní oblasti, ale i v České republice. Hydrotermální polyascendentní sulfidická mineralizace spodnopermského stáří, charakterizovaná Ag bohatým galenitem, Fe chudým a In bohatým sfaleritem, tetraedritem, bournonitem, sulfoantimonidy Pb-Ag, Ag a Pb, argentitem (akantitem), metalickým Ag a řadou dalších doprovodných minerálů v křemen-karbonát ± barytové žilovině (souhrn in: Škácha a Plášil, 2002; Sejkora a Litochleb, 2003a, b), odpovídá parageneticky *pol* a *k-pol* izogenní minerální asociaci (Bernard, 1991). Polymetalické zrudnění je vázáno na systém tektonicky predisponovaných žilných paleobazaltů (diabasů) pronikající v blízkosti tektonické struktury I. řádu – tzv. jílové poruchy do sedimentárního komplexu barrandienského kambria. Zrudněné struktury, provázené okoložilnou hydrotermální alterací bočních hornin, dosahují hloubky 1,6 km. Mineralizace vznikala z roztoků velmi hluboké krustální cirkulace vysoké salinity (15–25 hm. % NaCl ekv.) a vysokých hodnot $\delta^{18}O$ (+ 6 až 10 ‰ SMOW) za teploty 200–300 °C (v mladších stadiích pokles pod 200 °C) a nízkeho tlaku (Žák a Dobeš, 1991; Žák et al., 1991).

Předmětem intenzivního mineralogického výzkumu bylo březohorské ložisko již od 1. poloviny 19. století a celkem zde bylo nalezeno a popsáno na 120 minerálních druhů. Tento počet, jak ukazují současné výzkumné práce, zdaleka není konečný.

Problematika vazby india v rudách březohorského ložiska

Jedním z dlouhodobě nedořešených problémů mineralogie ložiska je otázka minerální vazby vysokého obsahu In v minerálech, rudách a úpravenských koncentrátech.



Obr. 1. Zrno roquésitu (R) v diaforitu (D) s relikty zatlačovaného freibergitu (F), BSE foto, Cameca SX100.

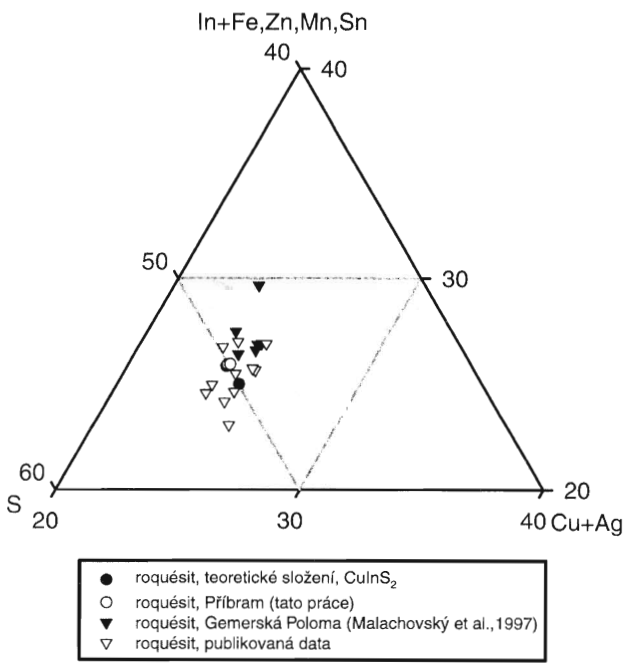
Fig. 1. Roquésite grain (R) in diaphorite (D) with freibergite (F) relicts, BSE photo, Cameca SX100.

Geochemickoprospekční průzkum In probíhal v Čechách od 50. let 20. století a byl zaměřen zejména na polymetalická ložiska, představující významné In anomálie (Pácal, 1962; Hak a Kühn, 1962; Hak a Johan, 1962; Novák a Zahradník, 1962; Hak et al., 1983). Z hlediska možného využití In pak byly výzkumné práce zaměřeny zejména na kutnohorský a březohorský rudní revír, kde především na hlavním březohorském ložisku byl zjištěn bilanční obsah In s vazbou na sfalerit a byl proveden výpočet zásob In (Tacl et al., 1963). Zn koncentrát z úpravny obsahoval In v 0.0X % a tento prvek tak byl považován za doprovodnou užitkovou složku (Bambas, 1990).

Po dobu těžby ložiska (do roku 1978) byl sfalerit po galenitu druhým ekonomicky významným minerálem zrudnění. V žilné výplni místy sfalerit převažoval i nad galenitem (např. Ševčinská žíla). Sfalerit na ložisku vytváří nejméně 4 generace, ale pouze nejrozšířenější sfalerit 2. generace křemen-sulfidického (polymetalického) stadia představuje dominantní koncentrátor anomálního obsahu In (průměrný obsah v rámci ložiska 0,14 % In). Nejvyšší obsah In byl pomocí kvantitativních chemických a spektrálních analýz zjištěn ve sfaleritu na Ševčinské žíle a pohybují se v širokém rozmezí od 50 do 1700 ppm, maximálně do 0,5 hm. %. Mezi další koncentrátory In patří chalkopyrit (do 375 ppm), Mn siderit (do 105 ppm) a kasiterit (do 100 ppm) (Blüml et al., 1965; Blüml, 1975).

Anomální koncentrace In jsou vázány zejména na tmavě hnědý hrubozrnný sfalerit 2. generace v sideritové žilovině. Distribuce In v rámci rudní žíly je zcela nepravidelná, relativně však ve sfaleritu přibývá směrem do hloubky. Anomální koncentrace In a nepravidelná mikrodistribuce i v rámci jednoho zrna sfaleritu naznačovaly možnost existence samostatného In minerálu. Rudně mikroskopické studium sfaleritu s maximálním obsahem In však ukázalo jeho optickou homogenitu. Fáze odpovídající roquésitu nebyla v tomto parageneticém typu březohorských rud zjištěna a vazba In ve sfaleritu byla kvalifikována jako izominerální (Tacl a Blüml, 1963).

Současný mineralogický výzkum (viz tato práce) naznačuje, že v mladší vývojové fázi minerogeneze (sulfoantimonidové stadium podle Píši et al., 1976) dochází patrně k uvolnění In ze sfaleritu, jeho redistribuci a vzniku samostatného minerálu – roquésitu.



Obr. 2. Ternární diagram (In+Fe+Zn+Mn+Sn) – (Cu+Ag) – S pro roquésit.

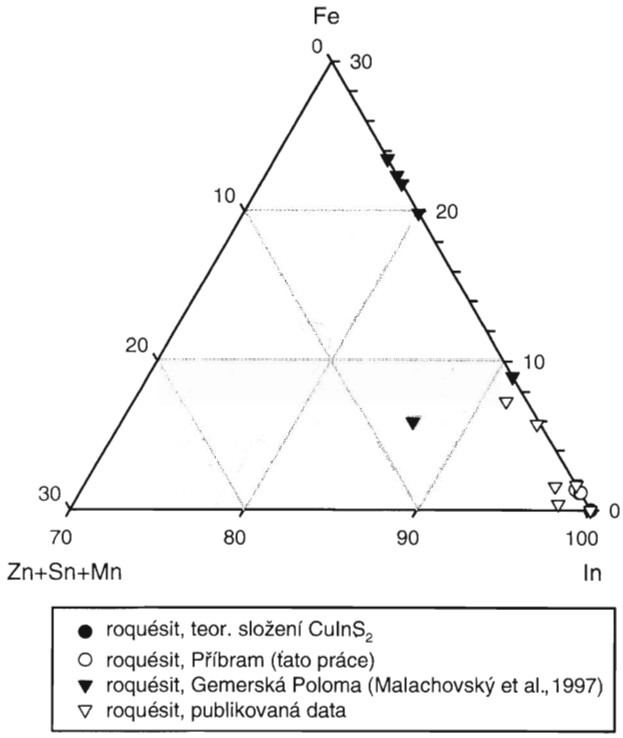
Fig. 2. Ternary plot (In+Fe+Zn+Mn+Sn) – (Cu+Ag) – S for roquésite.

Metodika výzkumu

Studium optických vlastností v odraženém světle bylo provedeno pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600L s digitální kamerou DXM 1200F. Chemické složení roquésitu a doprovodných minerálů bylo sledováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Camexa SX100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 20 kV, proud 20 nA, průměr svazku elektronů kolem 1 µm. Jako standardy byly použity následující fáze: $CuFeS_2$ (Cu Kα, Fe Kα, S Kα), Ag (Ag Lα), InSb (In Lα). Analyzovány byly i Sb, Hg, Cd, As a Bi; jejich obsahy v případě roquésitu nepřesáhly mez detekce (cca 0,01–0,03 hm. %).

Charakteristika parageneze s roquésitem

Roquésit byl identifikován v rámci revizního výzkumu Pb-Ag sulfoantimonidů z ložiska Příbram-Březové hory v holotypovém vzorku zoubekitu (zrnový nábrus P1N 87472b, Národní muzeum Praha). Nábrus byl zhotoven ze vzorku č. 432 (Příbram, Eusebská žíla, kolem 15. patra), uloženém v Hornickém muzeu v Příbrami. Vzorek byl podrobně studován L. Megarskou v rámci přípravy kandidátské disertační práce (Megarskaja, 1983) a výsled-



Obr. 3. Ternární diagram Fe-(Zn+Sn+Mn) – In pro roquésit.
Fig. 3. Ternary plot Fe-(Zn+Sn+Mn) – In for roquésite.

ky byly posléze publikovány (Megarskaja a Rykl, 1984; Megarskaja a Hulínský, 1985; Megarskaja et al., 1986). V černém jemnozrnném až celistvém křemeni se sulfidy (krušek) makroskopicky převládá hrubozrnný galenit, zrnitý freibergit a paprsčitě vláknitý boulangerit. Mikroskopicky je freibergit až do reliktů zatlačován mladším galenitem, který je dále prorůstán a metasomaticky zatlačován Pb-Ag sulfoantimonidy (diaforit, zoubekit, owyheeit) a zejména nejmladším boulangeritem.

Tab. 1
Chemické složení roquésitu z ložiska Příbram-Březové hory
Chemical composition of roquésite from the deposit Příbram-Březové hory

	*1	*2		
In	47,56	47,52	–	47,59
Fe	0,29	0,28	–	0,31
Cu	23,75	23,62	–	23,82
Ag	1,82	1,73	–	1,97
S	25,99	25,90	–	26,06
suma	99,41			

*1 průměr, 3 bodové analýzy; *2 rozmezí, 3 bodové analýzy
*1 mean, 3 point analyses; *2 range, 3 point analyses

V uvedené paragenezi roquésit vytváří téměř idiomorfní protáhlé homogenní zrno o velikosti 23 x 4 μm, zarůstající do diaforitu a freibergitu s využitím hranice obou minerálů. Je tmavě šedý s namodralým odstínem a nižší odrazností než má freibergit (obr. 1).

Pro chemické složení roquésitu z Příbrami je charakteristický podstatný obsah In, Cu a S a minoritní obsahy Fe a Ag (tab. 1). Při porovnání nově zjištěných dat s publikovanými analýzami pro tento minerální druh (tab. 2) zjistíme, že roquésit z Příbrami se blíží ideální stechiometrii (obr. 2) a obsahuje jen velmi malé množství chalkopyritové (Fe) složky (obr. 3). Obsahuje i malé (do 1,97 hm. %) množství Ag, které dosud v tomto minerálním druhu zjištěno nebylo; obsah Ag pravděpodobně souvisí se vznikem studovaného roquésitu v Ag bohatém prostředí (diaforit, freibergit). Empirický vzorec roquésitu z Příbrami je možno na základě 4 *apfu* vyjádřit jako $(Cu_{0.92}Ag_{0.04})_{\Sigma 0.96}(In_{1.02}Fe_{0.01})_{\Sigma 1.03}S_{2.00}$.

Obsahy In byly ověřovány i v bezprostředně koexistujícím freibergitu $(Ag_{5.22}Cu_{4.98})_{\Sigma 10.2}(Fe_{1.82}Cd_{0.15}Zn_{0.04})_{\Sigma 2.01}(Sb_{4.07}As_{0.11})_{\Sigma 4.18}S_{12.62}$ a diaforitu $(Pb_{1.89}Cd_{0.07})_{\Sigma 1.96}(Ag_{3.1}Cu_{0.03})_{\Sigma 3.15}Sb_{2.97}S_{7.92}$. Indium v těchto minerálních fázích nebylo zjištěno ani v malém množství (cca 0,01 hm. %).

Tab. 2
Publikované chemické složení roquésitu
Published chemical composition for roquésite

		Cu	Sn	In	Fe	Zn	Mn	S	suma
teoretické složení		26,21		47,35				26,44	100,00
Charrier mine, F	Picot a Pierrot (1963)	26,80		47,80				27,30	101,90
Cínovec, CZ	Novák et al. (1991)	25,30		47,10				27,60	100,00
Cínovec, CZ	Novák et al. (1991)	25,20		47,60				27,20	100,00
Gemerská Poloma, SK	Malachovský et al. (1997)	24,75		45,16	1,49	2,16		25,85	99,41
Gemerská Poloma, SK	Malachovský et al. (1997)	25,30		45,22	2,17			25,94	98,63
Gemerská Poloma, SK	Malachovský et al. (1997)	26,92		40,29	5,64			26,46	99,31
Gemerská Poloma, SK	Malachovský et al. (1997)	24,19		43,17	5,87			24,36	97,59
Gemerská Poloma, SK	Malachovský et al. (1997)	26,98		42,03	5,07			26,22	100,30
Gemerská Poloma, SK	Malachovský et al. (1997)	25,93		38,73	5,79			25,45	95,90
Akenobe mine, J	Kato a Shinokava (1968)	24,90		46,30	1,80	0,10	0,20	25,70	99,00
Mount Pleasant, CDN	Sutherland a Boorman (1969)	24,80		47,98	1,44	0,65		26,55	101,42
Centr Kazachstan, KZ	Jarenskaja a Sljusarev (1970)	27,20		44,30				27,60	99,10
Lautaret, F	Picot (1973)	26,80		47,20				27,80	101,80
Urup mine, RUS	Kachalovskaja et al. (1973)	25,82		49,80				24,80	100,42
Långban, S	Burke a Kieft (1980)	26,65		47,90	0,40			26,00	100,95
San Vicente mine, BOL	Kitakaze et al. (1983)	25,80	0,10	47,30	0,10	0,40		26,40	100,10
Ulsan mine, ROK	Imai a Choi (1984)	26,45		47,39	0,37	0,36		25,98	100,55

Diskuse geneze

Vznik roquésitu na ložisku Příbram-Březové hory lze spojovat s procesem intramineralizační přeměny minerálů staršího křemen-sulfidického (polymetalického) stadia při tvorbě minerálů sulfoantimonidového stádia. Při této přeměně dochází k reakčnímu rozkladu a zatlačování protogenních minerálních fází – sfaleritu 2. generace, galenitu a freibergitu za vzniku pestré škály Pb-Ag sulfoantimonidů s různým podílem Ag a malou příměsí Cu, Zn, Fe a boulangeritu. K lokálnímu vzniku roquésitu došlo v příhodných geochemických a parageneticky podmínkách po předchozím uvolnění In a Cu vázaných ve sfaleritu a freibergitu. Obdobnou genezi roquésitu předpokládají Novák a Jansa (1991) v rámci minerogeneze Sn-W ložiska Cínovec.

Závěr

V polymetalických rudách ložiska Příbram-Březové hory je In vázáno jednak ve struktuře sfaleritu 2. generace (obsah až do 0,5 hm. %), staršího křemen-sulfidického stadia, jednak ve formě samostatného minerálu – roquésitu, spjatého parageneticky a geneticky s mladším sulfoantimonidovým stadiem mineralizačního procesu. Byť jde zatím o ojedinělé zjištění, může být roquésit častější mikroskopickou složkou zrudnění a to zejména v paragenezi tvořené galenitem, freibergitem, Pb-Ag a Pb sulfoantimonidy. Vzhledem k nízké odraznosti, blízké sfaleritu a tetraedritu (freibergitu) – běžným minerálům zrudnění, je roquésit při rudní mikroskopii bez možnosti mikroanalýzy jen obtížně identifikovatelný.

Poděkování. Milou povinností autorů je poděkovat Ministerstvu kultury ČR za finanční podporu výzkumu v rámci projektu MK0CEZ99F0201.

Literatura

Bambas, J., 1990: Březohorský rudní revír. *Hornická Příbram ve vědě a technice, Příbram, 200.*

Bernard, J. H., 1991: Empirical types of ore mineralizations in the Bohemian Massif. *Praha, Ústř. Úst. geol., 181.*

Blüml, A., 1975: Mineralogie březohorských žil. *In: Sbor. předn. slavnostní konf. k 100. výročí dosažení svislé hl. 1000 m na jámě Vojtěch na Březových Horách. RD Příbram a NTM Praha, 88–123.*

Blüml, A., Tacl, A. & Novák, F., 1965: Výskyt kasiteritu na Ševčínské žíle v březohorském rudním obvodu. *Čas. Mineral. Geol., 10, 1, 23–27*

Burke, E. A. J. & Kieft, C., 1980: Roquésite and Cu-In bearing sphalerite from Långban, Bergslagen, Sweden. *Canad. Mineralogist, 18, 361–363.*

Hak, J. & Johan, Z., 1962: Mineralogicko-geochemický výzkum indiové anomálie Pohled u Havlíčkova Brodu. *Sbor geol. Věd, Technol. Geochem., 2, 77–106.*

Hak, J. & Kühn, P., 1962: Předběžná zpráva o geochemii india na ložisku Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu. *Věst. Ústř. Úst. geol., 37, 289–290.*

Hak, J., Kvaček, M. & Watkinson, D. H., 1983: Indium content of sphalerite from Turkaňk zone in the Kutná Hora base metal deposit (Bohemia). *Čas. Mineral. Geol., 28, 1, 65–69.*

Imai, N. & Choi, S. G., 1984: The first Korean occurrence of roquésite. *Mineral. J. (Mineral. Soc. Jap., Sapporo), 12, 4, 162–172.*

Jarenskaja, M. A. & Sljusarev, A. P., 1970: First find of roquésite in the U.S.S.R. *Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R., Earth Sci. Sect., 191, 5, 1138–1141.*

Kachalovskaja, V. M., Kukoev, V. A., Kozlova, E. V. & Basova, G. V., 1973: Roquésite from bornite ores from the Urup deposit. *In: M. S. Bessmertnaja (ed.): Investigations on the Ore Mineralogy. Moskva, Izd. Nauka, 200–212.*

Kato, A. & Shinohara, K., 1968: The occurrence of roquésite from the Akenobe mine, Hyogo Prefecture, Japan. *Mineral. J. (Tokyo), 5, 4, 276–284.*

Kitakaze, A., Sugaki, A. & Hayashi, K., 1983: Coll. Abstr. Autumn Joint Meet., Japan, Assoc. Mineral., Petrol. Econ. Geol., Mineral. Soc. Japan and Soc. Mining Geol. Japan, Sept. 26–29, C-14, 112. Tokyo.

Malachovský, P., Jeleň, M. & Ďuďa, R., 1997: Minerály india z lokality Gemerská Poloma – Dlhá dolina. *Natura carpath., Zbor Východoslov. múz. Košice, Prír vedy, 38, 17–22.*

Megarskaja, L., 1983: Komplexní sulfoantimonitany [Kand. dis. práce.] *Manuskript – archív Geologický ústav ČSAV, Praha.*

Megarskaja, L. & Hulínský, V., 1985: Rentgenová mikroanalýza sulfidických rud. *In. Moderní způsoby analytické kontroly technologických procesů. Sbor Horn. Příbram ve vědě a techn., 7–32.*

Megarskaja, L. & Rykl, D., 1984: Mineralogie příbramských sulfoantimonitanů. *Vlastivěd. Sbor. Podbrdska (Příbram), 26, 103–146.*

Megarskaja, L., Rykl, D. & Táborský, Z., 1986: Zoubekite, $AgPb_4Sb_4S_{10}$, a new mineral from Příbram, Czechoslovakia. *Neu. Jb. Mineral., 1–7*

Novák, F. & Jansa, J., 1991 Příspěvek ke geochemii india na Sn-W ložisku Cínovec. *In: Vybrané otázky z geochemie. Sbor předn. III. geochem. semin., GÚ ČSAV a PřFUK, Praha, 64–67*

Novák, F., Jansa, J. & David, J., 1991 Roquésite from the Sn-W deposit of Cínovec in the Krušné hory Mts. (Czechoslovakia). *Věst. Ústř. Úst. geol., 66, 3, 173–181*

Novák, F., Jansa J. & Pauliš, P., 1995: Die Indium-Mineralisation Sn-W der Lagerstätte Zinnwald (Cínovec) im Erzgebirge (Krušné hory), Tschechien. *Mineralien-Welt, 1, 47–48.*

Novák, F. & Zahradník, K., 1962: Geochemicko-prospekční průzkum india. Závěrečná zpráva. *Manuskript – archív ÚNS Kutná Hora.*

Ondruš, P., Veselovský, F., Gabašová, A., Hloušek, J., Šrein, V., Vavřín, I., Skála, R., Sejkora, J. & Drábek, M., 2003: Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech geol. Soc., Jáchymov Issue II, Prague, 48, 3–4, 19–147*

Pácal, Z., 1962: Vyhledávání surovin india v Čechách. *Sbor Vys. Šk. chem.-technol., Mineralogie, 6, 257–283.*

Picot, P., 1973: Un nouvel indice de roquésite $CuInS_2$: Les Clochettes, col du Lautaret (Hautes-Alpes). *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr., 96, 319–320.*

Picot, P. & Pierrot, R., 1963: La roquésite, premier minéral d'indium: $CuInS_2$. *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr., 86, 7–14.*

Píša, M. et al., ed., 1976: Geologie a metalogeneze příbramské rudní oblasti. Závěrečná zpráva. *Manuskript – archív Geofond Praha.*

Sejkora, J. & Litochleb, J., 2003a: Die primäre Mineralisation der Príbramer Erzzone und ihre interessantesten Mineralien. *Lapis, 28(7–8), 32–59, 73–74, 86.*

Sejkora, J. & Litochleb, J., 2003b: Sekundärmineralien aus der Príbramer Erzzone. *Lapis, 28(7–8), 60–70, 73–74, 86.*

Sutherland, J. K. & Boorman, R. S., 1969: A new occurrence of roquésite at Mount Pleasant, New Brunswick. *Amer. Mineralogist, 54, 7–8, 1202–1203.*

Škácha, P. & Plášil, J., 2002. Minerály březohorského rudního revíru. *Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha), 10, 43–77*

Tacl, A. & Blüml, A., 1963: Sledování stopových prvků na lokalitě Březové hory – Příbram. Dílčí zpráva. *Manuskript – archív RD Příbram, 8.*

Tacl, A., Blüml, A. & Slačík, J., 1963: Výzkum možností získání vzácných a stopových prvků včetně určení všech vhodných domácích surovin. Závěrečná zpráva. *Manuskript – archiv RD Příbram.*

Žák, K. & Dobeš, P., 1991 Stable isotopes and fluid inclusions in hydrothermal deposits: The Příbram ore region. *Rozpr. Čes. Akad. Věd, Ř. mat. přír. Věd, 3–109.*

Žák, K., Dobeš, P. & Sztacho, P., 1991. Variscan and late-Variscan vein mineralization types of the Czech part of the Bohemian Massif: A genetic Model. *In: M. Pagel & J. L. Leroy (eds.): Source, transport and deposition of metals. Proc. SGA Anniv. Meeting. Balkema, Rotterdam, 235–238.*

Článok nebol jazykovo upravený.

Prašný spad v oblasti Nižnej Slanej z hľadiska environmentálnej mineralógie

BOŽENA BALUCHOVÁ[1], PAVEL FEJDI[1] a MILAN BOBRO[2]

[1]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava
[2]Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

(Doručené 9. 8. 2004)

Study of mineral dust in the region of Nižná Slaná (Central Slovakia): Environmental implications

This paper deals with mineralogical study of mineral dust at the locality Nižná Slaná. Sources of mineral dust are due to mining and processing of metasomatic siderite. As results from X-ray, chemical analyses and SEM studies, the major constituents are represented by siderite ($FeCO_3$), wüstite (FeO), hematite (α-Fe_2O_3), maghemite (γ-Fe_2O_3) and magnetite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$). Proportions of all mineral phases were quantified. There are no evidences of dust particles and chemical components (As, Hg) concentration exceeding the allowed hygienic norms.

Key words: mineral dust, siderite deposit, raw material processing, SEM, X-rays, Nižná Slaná

Úvod

Štúdia podáva charakteristiku priemyselného a komunálneho aerosólu v oblasti ťažobného a úpravníckeho závodu Železba Siderit Nižná Slaná a je zameraná na výskum minerálnej zložky prachu ako potenciálnu škodlivinu v ovzduší.

Za aerosól pokladáme ovzdušie predstavujúce disperzné prostredie s kvapalnou a tuhou dispergovanou fázou. Pre čistú atmosféru (ovzdušie) je charakteristický atmosférický aerosól. Pri ľudskej činnosti vznikajú komunálne a priemyselné aerosóly obsahujúce pevnú, kvapalnú a plynnú fázu. Tie môžu byť prirodzeného pôvodu, ale vo väčšine prípadov sú produktom antropogénnej činnosti, ktorá nejakou formou narúša základné prírodné prostredie, čo sa zvyčajne prejavuje kvalitatívnymi a kvantitatívnymi zmenami ovzdušia a ním potom pôsobí na istý ekosystém. Táto činnosť zahŕňa prevažne ťažbu, spracúvanie a využívanie nerastných surovín, pri ktorých sa najmä využívaním pyrotechnológií narúša podstata minerálnej suroviny. Na tvorbe aerosólu sa zúčastňujú aj ťažké kovy, ktoré podľa svojej povahy predstavujú priame aktuálne nebezpečenstvo pre človeka tým, že sa môžu v ľudskom organizme akumulovať a zároveň naň nepriaznivo pôsobiť.

Umelé, ale aj prírodné nečistoty v ovzduší sú škodlivinami, keď prekračujú najvyššiu prípustnú koncentráciu. Z plynných zložiek sa v škodlivom množstve vyskytuje SO_2, NO_x, CO, CO_2, H_2S, NH_3 a z kvapalných väčšinou vodná para a rozličné kondenzáty. Najvyššiu prípustnú koncentráciu určujú platné hygienické normy.

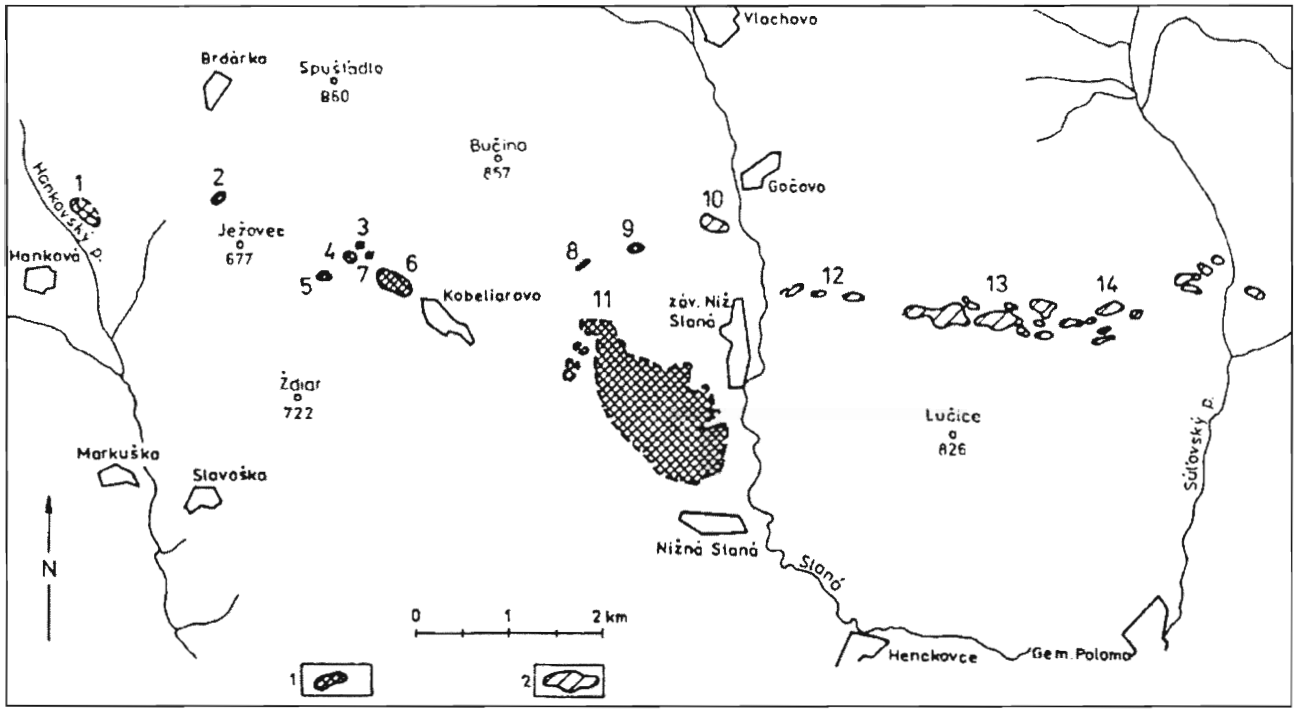
Naším cieľom bolo na lokalite Nižná Slaná metódou SEM, RTG a EMPA, ako aj chemickou analýzou podrobne charakterizovať prach ako súčasť priemyselného a komunálneho aerosólu, na základe dosiahnutých výsledkov vysvetliť vplyv geologického, geografického a geomorfologického prostredia, ako aj klimatických pomerov na zloženie prachu spolu s vplyvom ťažby, úpravy a spracúvania sideritovej rudy, identifikovať a charakterizovať minerály prašného spadu, ich distribúciu v oblasti Nižnej Slanej a zastúpenie chemických prvkov.

Charakteristika oblasti Nižnej Slanej

Sledované územie sa nachádza v centrálnej časti Slovenského rudohoria, rozprestiera sa na Z od údolia Slanej medzi Gočovom a Nižnou Slanou a tvorí trojuholník so západným vrcholom na kóte Ježovec na Z od Kobeliarova. Nadmorská výška lokality je 365 m n. m., priemerný sklon svahov východnej a západnej strany 14–24° a priemerný sklon údolia do 2°. Geografickými, geomorfologickými a klimatickými pomermi (teplotou a vlhkosťou vzduchu i veternými pomermi) sa v oblasti Nižnej Slanej podrobne zaoberala Geldová (2001) a celú geologickú stavbu lokality (ložiska Manó a Kobeliarovo), a najmä horniny staršieho paleozoika (kambrium – spodný devón) ako nositeľov ložísk metasomatického ankeritu a sideritu na tomto území opísal Grecula et al. (1995).

Technológia spracúvania sideritovej rudy v závode ŽB Nižná Slaná

Vyťažená sideritová ruda z hydrotermálnometasomatických ložísk z oblasti Nižná Slaná-Manó a Kobeliarovo je jemnozrnná, poprerastaná a ťažko upraviteľná (obr. 1). Jej úprava sa skladá z drvenia, neskôr z magnetizačného praženia a z magnetickej separácie, čím sa produkuje veľmi hodnotná vsádzka do vysokých pecí. Technológia úpravy a spracúvania sideritovej rudy (opísal ju Mihók, 1997) má významný vplyv na zloženie prachu. Praženie prebieha v rotačných peciach, v ktorých sa pri teplote



Obr. 1. Mapa ťažených ložísk a výskytov sideritu v oblasti Nižnej Slanej (Grecula et al., 1995). 1 – rudné telesá metasomatického sideritu, 2 – telesá ankeritu. *Lokality:* 1 – Hanková-Brdárka, 2 – štôlňa 9. mája, 3 – baňa Jarok, 4 – Vybraná, 5 – Amália, 6 – Kobeliarovo, 7 – Kobeliarovo, 8 – Ignác, 9 – Gampeľ, 10 – Gočovo, 11 – Nižná Slaná-Manó, 12–14 – Zoltán, Attila, Koloman, Viktor, Leontína, Peter, Bonaventúra.

Fig. 1. Map of exploited deposits of siderite in the area of Nižná Slaná (Grecula et al., 1995). 1 – bodies of metasomatic siderite, 2 – bodies of ankerite. *Localities:* For the name of individual locality see Slovak designation above.

700° pyrometalurgickým spôsobom mení siderit ($FeCO_3$) na magnetit ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$) označovaný ako praženec, pričom do ovzdušia uniká CO_2 a CO (Mihók, l. c.). Pri úprave ďalej vzniká hematit (α-Fe_2O_3), wüstit (FeO) a metastabilný maghemit (γ-Fe_2O_3). Splodiny vznikajúce v tomto procese sa odsávajú do odlučovacích zariadení. Jediným odberateľom vysokopecných peliet je v súčasnosti US Steel, a. s., Košice.

Okrem najväčšieho bodového zdroja znečisťovania ovzdušia, 120 m vysokého komína závodu, ktorým v podobe exhalátov unikajú plynné a tuhé znečisťujúce látky, ovzdušie znečisťujú aj plošné a líniové zdroje. Skládky, pásové dopravné cesty, miesta vsádzky do pecí, budovy a automobilová doprava v lokalite závodu sú plošným zdrojom znečisťovania. Tieto zdroje pri istých klimatických podmienkach vypúšťajú do ovzdušia menšie množstvo hlavne tuhých znečisťujúcich látok, na ktoré sa môžu viazať škodliviny, ako sú ťažké kovy, plynné a niekedy aj organické látky. Množstvo znečisťujúcich látok emitovaných závodom do ovzdušia bodovými zdrojmi sa pravidelne eviduje a meria automatickými monitorovacími systémami (Geldová et al., 2002).

Na Slovensku sa podrobne a dlhodobo venujú výskumu a hodnoteniu imisnej a emisnej situácie v sledovanej oblasti pracovníci Ústavu geotechniky SAV v Košiciach (Bobro a Čorej, 1999; Slančo et al., 2001; Bobro et al., 1999, 2003, 2004). Podrobne sa štúdiom vplyvu minerálneho prachu na zdravie človeka zaoberá napr. práca Guthrie a Mossman (1993).

Metodika práce

Odber vzoriek sedimentačnou metódou

Metóda je založená na gravitačných alebo sedimentačných vlastnostiach tuhých častíc v ovzduší. Jej princíp spočíva v tom, že za určitý čas na presne vymedzenú plochu sedimentuje isté množstvo častíc tuhej fázy – sedimentovaného prachu (priemerná veľkosť častíc je od 2,5 do 4,5 μm a závisí od pôvodu a druhu prachu). Na zachytávanie prachu sme používali nádobky valcového tvaru z PVC s priemerom otvoru 12,5 cm umiestnené na kovovom stojane vo výške 2,5 až 3 m nad zemou. Podľa hygienických požiadaviek sa zo stabilných odberných stanovíšť (Gočovo, Nižná Slaná-kolónia, Nižná Slaná – od závodu, Nižná Slaná smerom na Kobeliaro, Nižná Slaná-družstvo, Henckovce – pred obcou, Henckovce-horný koniec, Henckovce-dolný koniec, Betliar) vzorky prachu odoberali raz za 30 dní.

Experimentálne metódy štúdia a prístrojové vybavenie

Chemická analýza

Chemické zloženie prašného spadu vznikajúceho pri technológiách využívaných v závode Železa Nižná Slaná sa zisťovalo metódou atómovej absorpčnej spektrofotometrie (AAS) na zariadení Spectr AA 30, Varian (Austrália), s použitím VGA a GTA pri príslušných prvkoch.

Analýzy sa vykonali v laboratóriách Ústavu geotechniky SAV v Košiciach. Získané hodnoty sa prepočítavali na obsah konkrétnych prvkov (bez organického podielu) pri aerosóloch v $mg.m^{-3}$ a pri sedimentovanom prachu v $g.m^{-2}$. 30 $dní^{-1}$, a preto sú priamo porovnateľné s platnými hygienickými normami koncentrácie jednotlivých prvkov.

Elektrónovooptické metódy – riadkovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

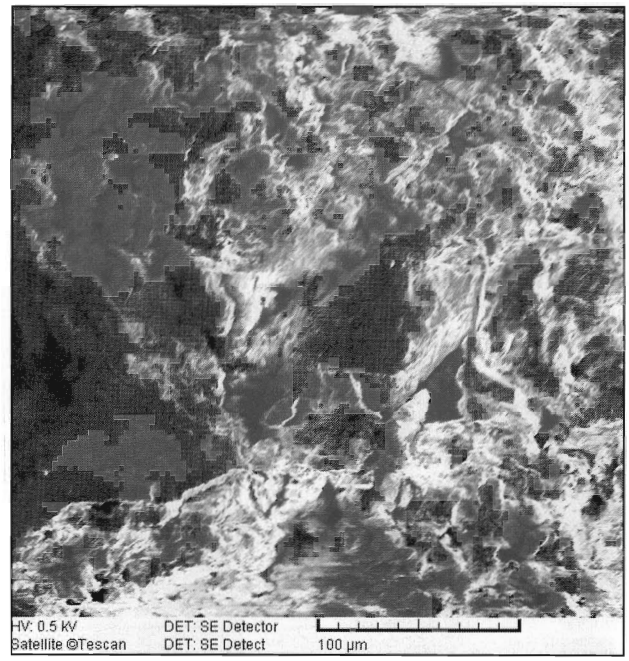
Metódou SEM sa experimentály vykonávali na prístroji JSM 840 (firmy JEOL) v laboratóriu Prírodovedeckej fakulty UK (CLEOM) v Bratislave. Na štúdium morfológie a distribúcie jednotlivých minerálnych fáz pomocou obrazcov BSE sa použili preparáty nalepené na podložných sklíčkach a pokovované C. Tie isté vzorky sa ďalej použili pri RTG experimentoch. Na odlíšenie fáz slúžili rozdiely v ekvivalentných protónových číslach, ktoré sa na získaných snímkach prejavili rozdielnou intenzitou spätného rozptylu elektrónov.

Plošné percentuálne zastúpenie jednotlivých minerálnych fáz vo vzorke sa zisťovalo planimetricky na základe odhadu pomeru stupňov sivosti z histogramov obrazcov BSE v programe Photoshop.

Elektrónová mikroanalýza sa nerobila, lebo študované častice z analyzovateľných chemických prvkov obsahovali len Fe.

RTG štúdium

Kvalitatívna RTG difrakčná fázová analýza sa urobila na prístroji DRON 3. Použilo sa Fe filtrované kobaltové žiarenie a do výpočtov sa vstupovalo s vlnovou dĺžkou $CoK\alpha$ = 1.791067 Å (pm). Urýchľovacie napätie bolo 30 kV, žeraviaci prúd 15 mA a interval uhla 2θ 4 až 94°. Na sklíčka boli umiestnené pouhlíkované vzorky prašného spadu.



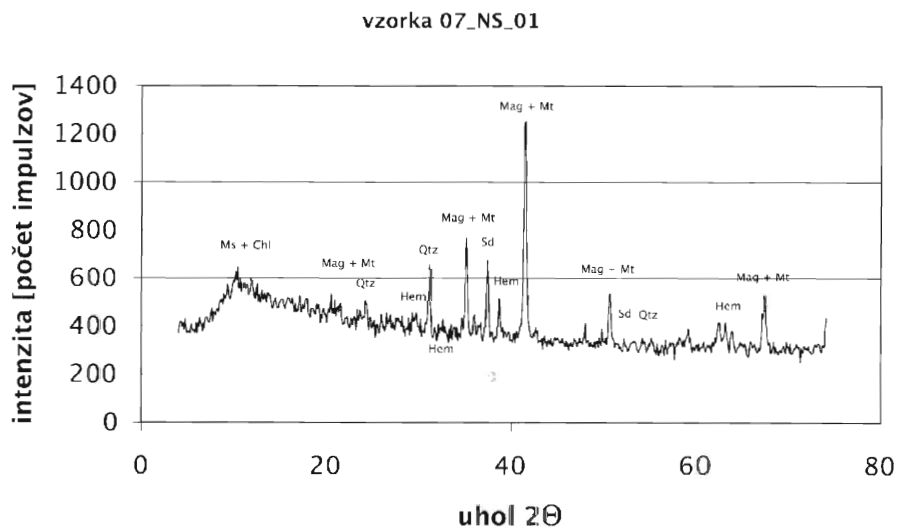
Obr. 2. Fotografia zo SEM BSE vzorky 7/2001 Nižná Slaná-družstvo (zväčšenie 350x) (morfologická charakteristika).

Fig. 2. BSE image of sample 7/2001 Nižná Slaná – agricultural cooperative farm (morphological characteristic).

Výsledky

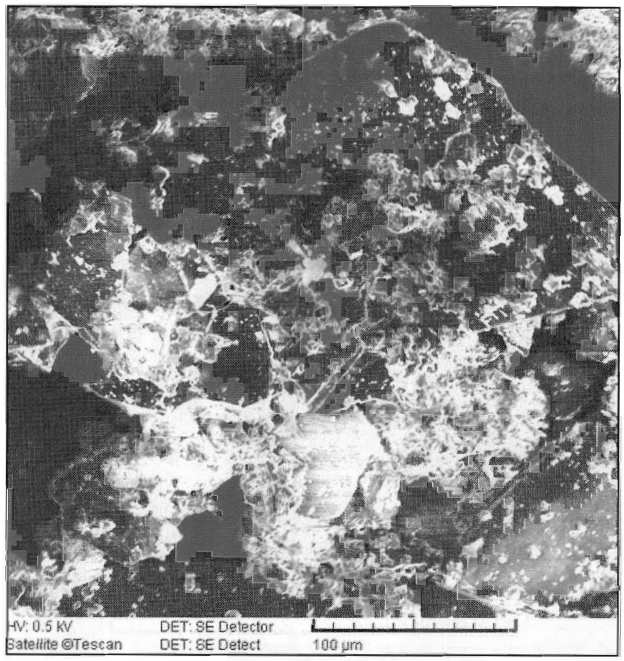
Skúmané minerály prašného spadu (vlastnosti, mineralógia, morfológia)

Z ložísk metasomatického siderit Nižná Slaná-Manó a Kobeliarovo sa opísali tieto minerály: karbonáty (siderit, ankerit, kalcit, dolomit), sulfidy As, Fe, Cu, Pb a Zn (arzenopyrit, galenit, sfalerit, pyrit, chalkopyrit, tetraedrit, jamesonit, boulangerit), oxidy (kremeň a hematit) a hydroxidy (limonit). V prašnom spade sa však vyskytuje menej minerálov.



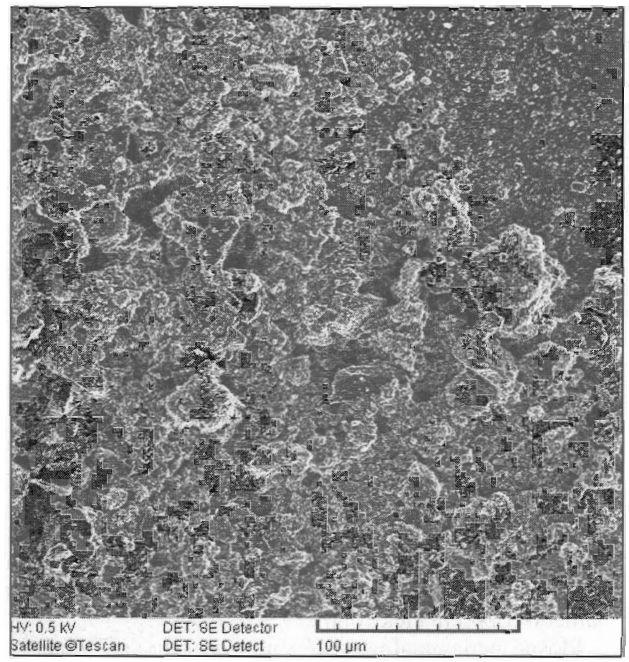
Obr. 3. RTG difrakčný záznam vzorky 7/2001 prašného spadu.

Fig. 3. X-ray powder diffraction pattern of sample 7/2001 from mineral dust.



Obr. 4. Fotografia zo SEM BSE vzorky 10/2001 – Henckovce – pred obcou (zväčšenie 350x) (morfologická charakteristika).

Fig. 4. BSE image of sample 10/2001 Henckovce – toward village (morphological characteristic).



Obr. 6. Fotografia zo SEM BSE vzorky 10/2002 – Henckovce – pred obcou (zväčšenie 600x. morfologická charakteristika).

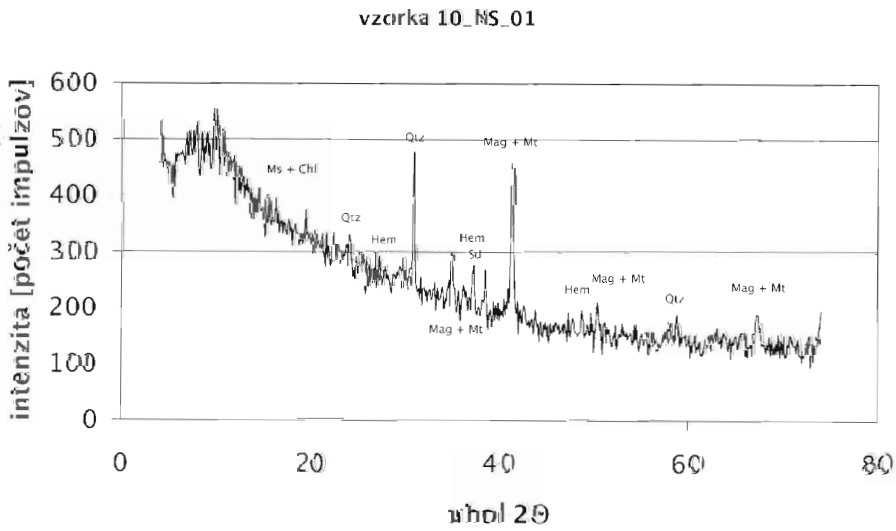
Fig. 6. BSE image of sample 10/2002 Henckovce – near the village (magnified 600x: morphological characteristic).

Z výsledkov RTG štúdia (obr. 3, 5, 7, 9) vzoriek prašného spadu – práškových difrakčných záznamov možno identifikovať kremeň, chlorit, siderit, ankerit (minerály, ktoré sa do prašného spadu dostávajú pri ťažbe a úprave sideritu), hematit, magnetit a takmer identický, v RTG záznamoch neodlíšiteľný maghemit (tie sa dostávajú do ovzdušia pri spracúvaní sideritovej rudy v rotačných peciach a pri peletizácii).

Na BSE fotografiách (obr. 2, 4, 6, 8) jednotlivých vzoriek prašného spadu (zhotovených metódou SEM) nemožno vždy jasne rozoznať oktaédrické kryštály magnetitu či romboédrické kryštály sideritu. Na rozlíšenie Fe minerálnych fáz sme použili vzorec na výpočet ekvivalentného protónového čísla Z určeného vzťahom $Z_{ekv} = \sum_{i=1}^{n} C_i Z_i$.

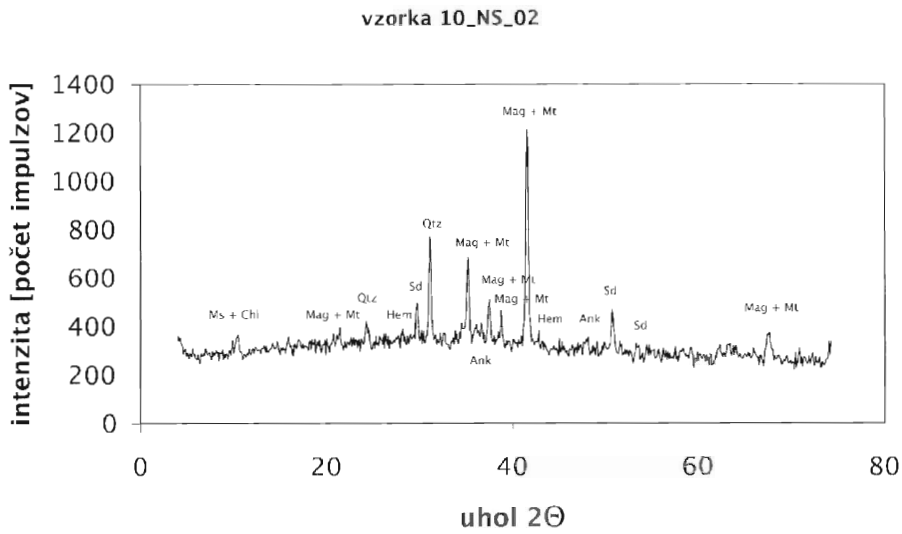
Ak sa vezme do úvahy hmotnostná koncentrácia týchto prvkov, získa sa ekvivalentné protónové číslo 20. Pri magnetite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$) sme výpočtom získali ekvivalentné protónové číslo 21, pri wüstite (FeO) a pri siderite ($FeCO_3$) 16.

Planimetricky a na základe odhadu pomeru stupňov sivosti z histogramov fotografií (zhotovených metódou SEM) vzoriek prašného spadu v programe Photoshop



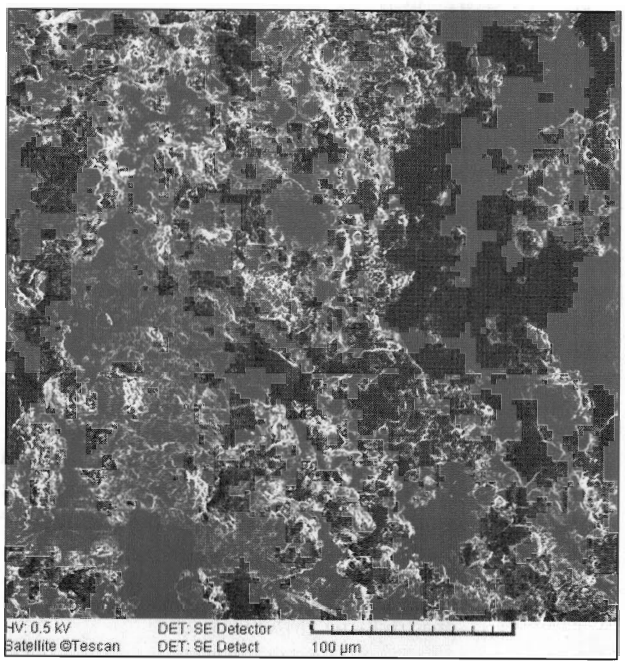
Obr. 5. RTG difrakčný záznam vzorky 10/2001 prašného spadu.

Fig. 5. X-ray powder diffraction pattern of sample 10/2001 from mineral dust



Obr. 7. RTG difrakčný záznam vzorky 10/2002 prašného spadu.

Fig. 7. X-ray powder diffraction pattern of sample 10/2001 from mineral dust.



Obr. 8. Fotografia zo SEM BSE vzorky 14/2002 – Henckovce-dolný koniec (zväčšenie 600x) (morfologická charakteristika).

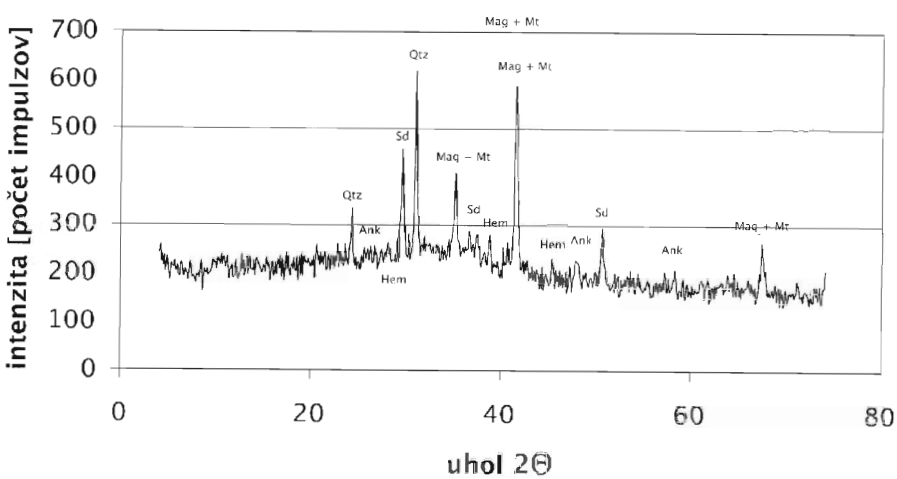
Fig. 8. BSE image of sample 14/2002 Henckovce-lower side of the village (morphological characteristic).

sme stanovili percentuálne (plošné) zastúpenie jednotlivých minerálnych fáz vo vzorke a vytvorili takéto označenie: P1 – čierny, teda najtmavší (siderit), P2 – tmavosivý (wüstit), P3 – svetlosivý (hematit + maghemit), P4 – biely, teda najsvetlejší (magnetit) a ich distribúciu sme vyniesli do mapy Nižnej Slanej a jednotlivým stanovištiam prisúdili konkrétne koláčové grafy (obr. 10 a 11).

Diskusia

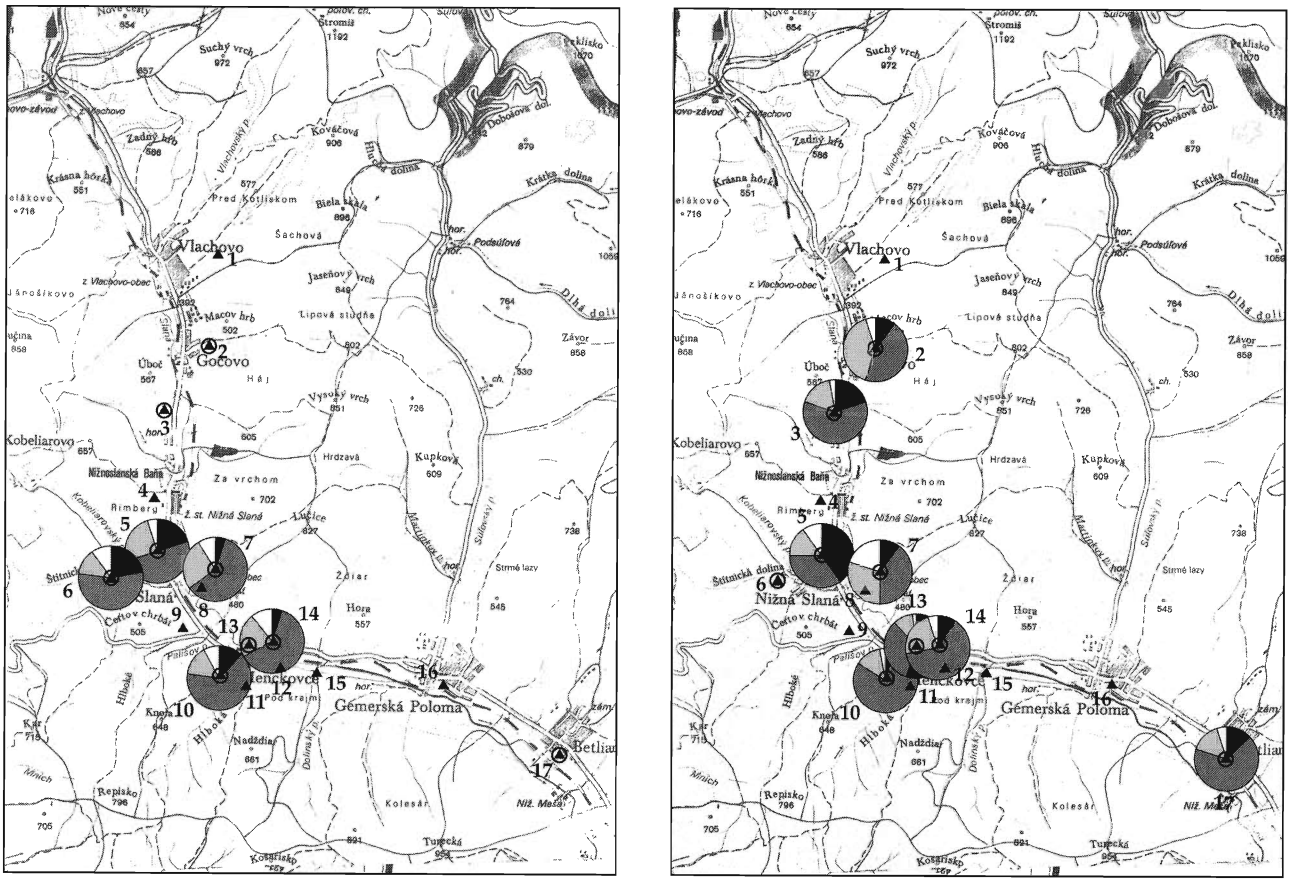
Charakteristika prachu ako súčasti priemyselného a komunálneho aerosólu na lokalite Nižná Slaná

Tuhá fáza aerosólov, polietavý a sedimentovaný prach majú zloženie prevažne podľa miesta svojho výskytu,



Obr. 9. RTG difrakčný záznam vzorky 14/2002 prašného spadu.

Fig. 9. X-ray powder diffraction pattern of sample 14/2001 from mineral dust.



Obr. 10 a 11. Distribúcia minerálnych fáz na odberových stanovištiach v Nižnej Slanej za rok 2001 a 2002. Mierka 1 : 50 000. Označenia: čierny – siderit, tmavosivý – wüstit, svetlosivý – maghemit + hematit, biely – magnetit. Miesta odberu: 2 – Gočovo, 3 – Nižná Slaná-kolónia, 5 – Nižná Slaná – od závodu, 6 – Nižná Slaná – smerom na Kobeliarovo, 7 – Nižná Slaná-družstvo, 10 – Henckovce – pred obcou, 13 – Henckovce-horný koniec, 14 – Henckovce-dolný koniec, 17 – Betliar

Figs. 10 and 11. Distribution of individual mineral phases on sampling points in the Nižná Slaná area in the years 2001–2002. Scale 1 : 50 000. Legend: black – siderite, dark grey – wüstite, light grey – maghemite + hematite, white – magnetite. Sample localization: 2 – Gočovo, 3 – Nižná Slaná – settlement, 5 – Nižná Slaná – behind enterprise, 6 – Nižná Slaná – toward Kobeliarovo, 7 – Nižná Slaná – agricultural cooperative farm, 10 – Henckovce – near the village, 13 – Henckovce – upper side of the village, 14 – Henckovce – lower side, 17 – Betliar

Charakteristické zloženie minerálnej fázy závisí od geologického podložia, stavu zvetrávania, priemyselnej činnosti v oblasti, rozsahu a aktivity komunálnej sféry. Tuhá fáza sa okrem kryštalickej skladá aj z amorfnej minerálnej fázy (popol, sadza) a z organických súčastí (riasy, pleseň, peľ, huby, rastlinná a živočíšna drvina), do ktorých možno zahrnúť aj spáliteľné zložky pochádzajúce z antropogénnej činnosti (sadza, olejoviny, tuhá fáza z výfukov motorov, kondenzáty uhľovodíkov; Bobro et al., 1999).

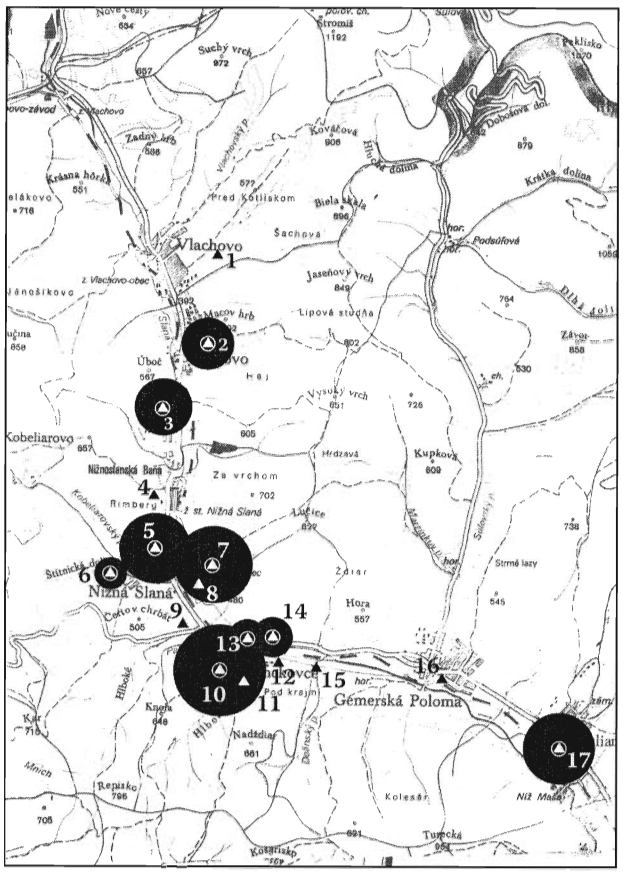
V poslednom období sa zlepšili technológie najväčšieho znečisťovateľa (závodu Siderit Nižná Slaná) a zmenili palivové zdroje v komunálnej sfére čiže v malých bodových zdrojoch. Nie v poslednom rade vzrástol aj vplyv líniových zdrojov znečisťovania ovzdušia, ktorými sú cestné ťahy a intenzita premávky. Nezanedbateľný je celkový prístup obyvateľstva k čistote najbližšieho okolia a tým k tvorbe nových zložiek v aerosóle organickej a anorganickej povahy, ktorých pozitívny alebo negatívny vplyv na celkovú imisnú situáciu nie je dosť známy (Bobro et al., 2003).

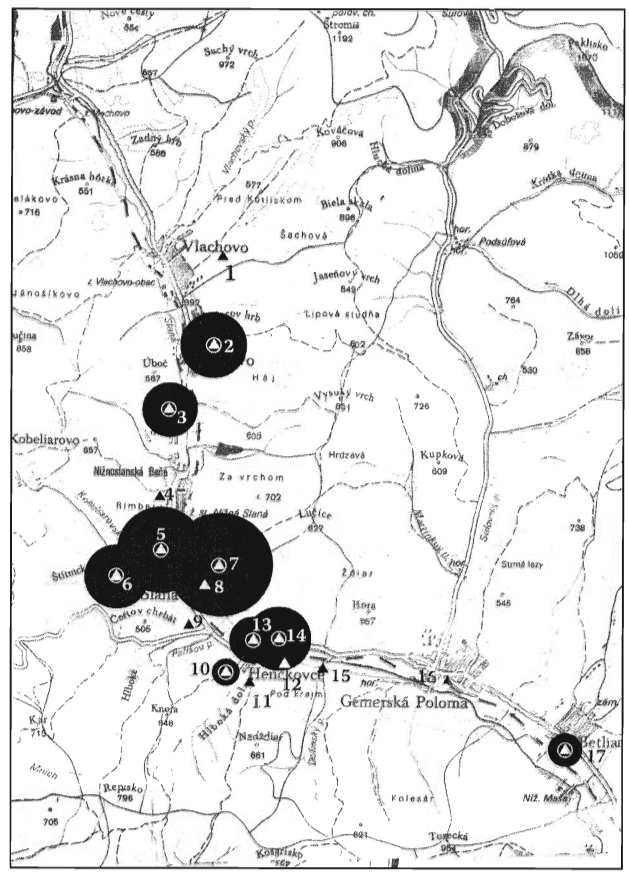
Vplyv geologického, geografického a geomorfologického prostredia na zloženie prachu

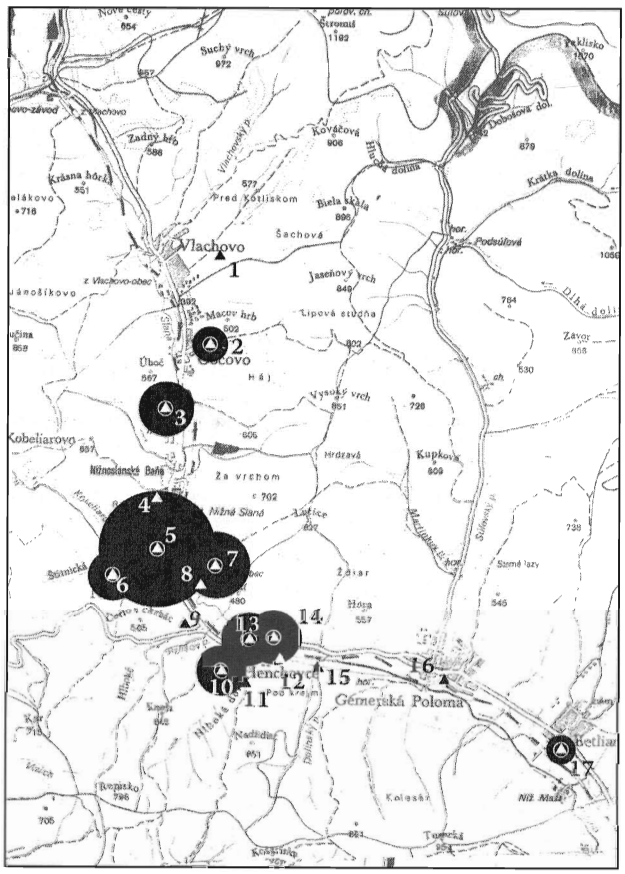
Prachový úlet s plynnou zložkou tvoria dymovú vlečku a vo vzdialenosti, ktorú vlečka po styk s terénom prekoná, zvyčajne kontaminuje priľahlú komunálnu aj prírodnú sféru. Dĺžka vlečky, jej rozptyl, styk s terénom a napokon aj zánik závisia od poveternostných a morfologických pomerov.

Dĺžka vlečky (podľa dlhodobého monitoringu spadovej prašnosti a niektorých plynných zložiek) ani pri najhoršej poveternostnej situácii v sledovanom morfologickom útvare Nižnoslanskej doliny neprekračuje vzdialenosť 5 km od zdroja. V takej vzdialenosti prach a plynné zložky opúšťajúce bodový zdroj intenzívne riedi vzduch, a preto sa vo väčšej vzdialenosti sledujú veľmi ťažko.

K uvedeným exhalátom sa potom intenzívne pripájajú aj miestne zdroje znečisťovania a ich import z väčšej vzdialenosti. Mimomiestne imisie sa tak môžu na znečisťovaní ovzdušia v sledovanej oblasti zúčastňovať až 60 %.







Obr. 12, 13 a **14.** Spadová prašnosť po žíhaní na stanovištiach v roku 2001, 2002 a 2003. Mierka 1 : 50 000. Miesta odberu vzoriek prašného spadu sedimentačnou metódou v oblasti Nižnej Slanej: 2 – Gočovo, 3 – Nižná Slaná-kolónia, 5 – Nižná Slaná – od závodu, 6 – Nižná Slaná – na Kobeliarovo, 7 – Nižná Slaná-družstvo, 10 – Henckovce – pred obcou, 13 – Henckovce-horný koniec, 14 – Henckovce-dolný koniec, 17 – Betliar.

Figs. 12, 13 and **14.** Mineral dust concentration after annealing on sampling points in 2001, 2002 and 2003. Scale 1 : 50 000. Sample localization of mineral dust (sedimentary method) in Nižná Slaná: 2 – Gočovo, 3 – Nižná Slaná – settlement, 5 – Nižná Slaná – behind enterprise, 6 – Nižná Slaná – toward Kobeliarovo, 7 – Nižná Slaná – agricultural cooperative farm, 10 – Henckovce – near the village, 13 – Henckovce – upper side, 14 – Henckovce – lower side, 17 – Betliar

Tab. 1
Priemerná spadová prašnosť v oblasti pôsobenia závodu Siderit v Nižnej Slanej v rokoch 2000–2003 (Bobro et al., 2004)
Average mineral dust concentration in the area of factory Siderit in Nižná Slaná in the interval of years 2000–2003 (Bobro et al., 2004)

Č.	Miesto odberu	r. 2000	r. 2001	r 2002	r. 2003
		($g.m^{-2}$ (30 dní)$^{-1}$)			
		po žíhaní	po žíhaní	po žíhaní	po žíhaní
2	Gočovo	1,77	1,26	1,58	0,86
3	N. Slaná-kolónia	1,38	1,37	1,21	1,29
5	N. Slaná – od závodu	1,59	1,14	1,17	1,98
7	N. Slaná-družstvo	2,86	3,92	2,50	1,60
6	N. Slaná smerom na Kobeliarovo	1,56	0,78	1,06	0,88
10	Henckovce – pred obcou	1,73	2,21	0,66	1,17
13	Henckovce-hor. koniec	2,07	0,94	1,46	1,00
14	Henckovce-dol. koniec	2,53	0,97	1,55	1,28
17	Betliar	1,29	1,73	0,82	0,70

Diaľkovým prenosom pôsobia najmä plynné imisie a polietavý prach na okolie Nižnej Slanej a tam všetky škodlivé zložky synergicky negatívne vplývajú hlavne na lesné ekosystémy (Geldová et al., 2002).

Vplyv ťažby, úpravy a spracúvania sideritovej rudy na zloženie prachu

Tepelné technológie spracúvania Fe rudy v závode Siderit sú hlavnými zdrojmi znečisťovania ovzdušia v oblasti Nižnej Slanej. Po vyťažení sa ruda drví, neskôr magnetizačne praží a napokon vznikajú vysokopecné pelety, pričom sa do ovzdušia dostávajú plynné aj tuhé znečisťujúce látky. Pri odprašovaní v rámci úpravy sideritovej rudy sa prach vznikajúci pri drvení odsáva dvoma samostatnými vetvami do filtračných jednotiek, ktorými sú odťahové ventilátory a látkové hadicové filtre ALFA-JET. Modernými látkovými filtrami boli v roku 1996 nahradené pôvodné mokré hladinové odlučovače, čím sa výrazne znížilo množstvo emisií tuhých znečisťujúcich látok z tohto zdroja.

Ďalším zdrojom znečisťovania sú dve linky magnetizačného praženia a dve linky chladenia vypraženej rudy. Pražiace linky majú účinné odprašovacie jednotky – elektrofiltre, a odlučovacie zariadenia tvorí kombinácia penových odlučovačov s Venturiho práčkou. Vyčistené vzdušniny sa odvádzajú komínom vysokým 15 m s priemerom 1200 mm, ktorý zabezpečuje dostatočný rozptyl znečisťujúcich látok do voľného ovzdušia (Geldová, l. c.).

Zastúpenie chemických prvkov (chemická analýza prašného spadu)

Na komplexné hodnotenie imisnej záťaže prírodného aj komunálneho prostredia prostredníctvom ovzdušia sú potrebné výsledky metódy spadovej a aerosólovej prašnosti aj analýzy snehu, a preto sa musia brať do úvahy nielen súčasné výsledky, ale na porovnanie aj analýzy

Tab. 2
Koncentrácia As a Hg vo voľnom ovzduší v oblasti pôsobenia závodu Siderit v Nižnej Slanej v rokoch 2002 a 2003 (Bobro et al., 2004)
Average concentrations of chemical components As and Hg in air in the area of factory Siderit in Nižná Slaná in 2002 and 2003 (Bobro et al., 2004)

	Koncentrácia Hg [$\mu g.m^{-3}$] a miesto odberu			Koncentrácia As [$mg.m^{-3}$] a miesto odberu		
	Gočovo	Nižná Slaná – od závodu	Henckovce – pred obcou	Gočovo	Nižná Slaná – od závodu	Henckovce – pred obcou
február 2002	0,0078	0,0171	0,0112	1,5	1,7	1,3
jún 2002	0,0184	0,0196	0,0103	0,7	0,7	0,6
september 2002	0,0162	0,0178	0,0130	0,7	0,8	0,6
november 2002	0,0166	0,0194	0,0175	0,9	0,9	0,8
celkový priemer 2002	0,01475	0,018475	0,013	0,95	1,025	0,825
február 2003	0,0053	0,0070	0,0051	1,3	1,3	1,3
jún 2003	0,0065	0,0091	0,0062	0,77	0,79	0,60
september 2003	0,0077	0,0093	0,0072	0,72	0,73	0,59
november 2003	0,0141	0,0202	0,0156	0,20	2,5	1,7
celkový priemer 2003	0,084	0,0114	0,0085	1,20	1,33	1,05

z predchádzajúceho obdobia. Výsledky analýzy snehu a polietavých aerosólov sú v práci Bobra et al. (1999, 2003, 2004) a Geldovej et al. (2002).

Spadová prašnosť

Z monitoringu spadovej prašnosti v bližšom okolí pôsobenia závodu Želba v Nižnej Slanej jednoznačne vyplýva, že sa v rokoch 2000–2003 vyvíjala priaznivejšie ako v rokoch 1995–1999 (tab. 1).

Sušená vzorka v sebe zachováva aj organický podiel (niekedy až 50 %), ktorý závisí od ročného obdobia a vzdialenosti od bodového zdroja a od sekundárnych zdrojov. Vzorky boli vyžíhané pri 400 °C tak, aby sa nezničili primárne minerálne zložky (karbonátové minerály ankerit a siderit by sa vyžíhaním na 700 °C degradovali) a výsledok neznehodnotil.

Pozorovateľný je trend poklesu spadovej prašnosti (obr. 12, 13 a 14) hlavne po žíhaní, čo môže vyjadrovať priamo vplyv tuhých exhalovaných látok zo závodu na sledovanú oblasť. Je nevyhnutné brať do úvahy aj plošné a líniové zdroje, ktoré môžu značne ovplyvňovať spadovú prašnosť v istých ročných obdobiach a pri istej poveternostnej situácii. Maximálny prašný spad nedosahuje ani 50 % povolenej hygienickej normy, ktorá je 12,5 $g.m^{-2}$. 30 $dní^{-1}$. Prašnosť súvisí s činnosťou závodu a s množstvom vypúšťaných tuhých exhalátov, čo má priamy vplyv na množstvo anorganického tuhého spadu na sledovaných odberových miestach. Množstvo spadového prachu závisí od vzdialenosti od priameho zdroja a od ročného obdobia.

Podiel anorganickej zložky stúpa v zimných mesiacoch, a to v súvislosti s exhalátmi aj z drobných kúrenísk. V jarných a jesenných mesiacoch je pozorovateľný rast spadu v súvislosti s pôdohospodárskymi prácami, keď sa intenzívne vyvieva z pôdneho a zvetraninového horizontu. Organický podiel je vyšší až vysoký na jar a v lete – peľ, riasy, huby, organická drvina a pod. Zvýšená prašnosť na vzdialených stanovištiach závisí od miestnych zdrojoch, ako sú kúreniská, cesty – doprava a odkrytý pôdny, zvetraninový plášť (Bobro et al., 2003).

Analýza vybraných prvkov (As, HG) v prašnom spade

Dôležitým ukazovateľom kontaminácie ovzdušia sú výsledky chemickej analýzy prašného spadu. Z nich je pozorovateľný vyšší obsah prvkov produkovaných technológiami dostávajúcich sa do ovzdušia a tým aj do širšieho okolia cez centrálny bodový zdroj. Prejavuje sa to zvýšeným obsahom Fe, Cu, Mn a As v spade a poklesom obsahu smerom od zdroja. Potvrdzuje to obsah Fe na miestach, ktoré sú priamo pod vplyvom dymovej vlečky. Na miestach jej priameho vplyvu sa mení aj zloženie prachu a prevažuje v ňom hematit a chlorit. Pri ostatných prvkoch, ako to bolo v minulom období pri Cu, As a Hg, ktoré tiež pokladáme za priamy produkt technológií, sme takúto závislosť na skládkach ani priamo na dymovej vlečke nezistili (Geldová et al., 2002).

Obsah As a Hg (tab. 2) je vyšší na jeseň, keď závod pracuje na plnú prevádzku. Zistené hodnoty neprekračujú normu povolenej kontaminácie, a tak sú pre toto prostredie vyhovujúce. Zvýšená hodnota Hg v tomto období môže súvisieť aj s typom spracúvanej suroviny (Bobro et al., 2004).

Zásah do životného prostredia oblasti Nižnej Slanej – ovplyvňovanie kvality ovzdušia

Veľký stacionárny zdroj znečisťovania ovzdušia Želba, a. s., závod Siderit Nižná Slaná zo škodlivín produkuje hlavne emisie SO_2 a CO. Emisie SO_2 v roku 1999 oproti roku 1998 poklesli (o 465,6 t) v súvislosti so zmenou predúpravy rudy veľmi intenzívnou suchou magnetickou separáciou a s výmenou nových elektrofiltrov na rotačných peciach.

Cieľom ochrany ovzdušia v nasledujúcom období je ustavičné znižovanie látok znečisťujúcich ovzdušie, s čím priamo súvisí aj plynofikácia obcí Rožňavského okresu (v 48 zo 62 sa malo skončiť v roku 2003; Geldová, 2002).

Záver

Plynné a tuhé látky exhalované do ovzdušia sa so vzdušnými prúdmi pohybujú vo výške 100–250 m. Ich pohyb podporuje prúdenie a obmedzuje pestrá morfológia terénu. Vzdušniny sa rozptyľujú v členitom teréne a v zalesnených útvaroch, kde už v neveľkej vzdialenosti (do 5 km) silne zrednú a samy sa vyčistia. V takom okruhu potom plynné aj tuhé látky v podobe imisií môžu kontaminovať najbližšie okolie zdroja, ale aj celú komunálnu a prírodnú sféru. Na znečisťovaní sa v súčasnosti zúčastňuje aj komunálna sféra, najmä jej líniové a plošné zdroje.

Z analýzy vplyvu technológií závodu Želba Nižná Slaná na imisné zaťaženie územia v rokoch 2000 až 2003 vyplýva celkový pokles obsahu znečisťujúcich látok v emisiách aj v imisiách. Obsah tuhých znečisťujúcich látok (prachu) klesá smerom od zdroja a vyšší je iba v ojedinelých prípadoch. Tak je to napr. v Henckovciach, kde sa okrem priameho spadu častíc produkovaných závodom na znečisťovaní zúčastňujú aj častice z líniových zdrojov, čo súvisí s obsahom Ca, Mg a Al v prašnom spade (ale aj v čerstvom snehu a v aerosóloch). Obsah Fe prirodzene mapuje blízkosť zdroja a smerom od neho klesá. V prachu je takýmto indikátorom zdroja As, Cu a Mn, ktoré v miestach, ktoré sú priamo pod vplyvom zdroja, majú vyšší obsah. Taký stav je v Nižnej Slanej a v Henckovciach. Obsah As a Hg je zvýšený len v období plnej prevádzky závodu, no zistené hodnoty sú pre toto prostredie vyhovujúce.

V oblasti Nižnej Slanej nijaká zo znečisťujúcich látok prípustnú hranicu koncentrácie v emisiách neprekračuje.

Minerálne zloženie prašného spadu jednoznačne poukazuje na smery, ktorými sa znečisteniny v ovzduší šíria. Hlavný minerál magnetit (a maghemit) sa viaže na ľahké vzdušné popoloviny vznikajúce hlavne v rotačných peciach.

V súčasnosti sa vysoko hodnotí úsilie manažmentu závodu Želba Siderit Nižná Slaná zabrániť úniku škodli-

vín do ovzdušia a tým aj do celkového prostredia, kde pôsobia ako imisie. Zlepšujúcu situáciu možno badať v našich experimentálnych prácach a jej vplyv na bližšie aj vzdialenejšie okolie sa prejaví už v nasledujúcom období. Priaznivý vývoj v imisnej záťaži okolia závodu sa zabezpečil rekonštrukciou odlučovacích zariadení a modernizáciou technológie spracúvania železnej rudy v posledných piatich rokoch.

Literatúra

Bobro, M. & Čorej, P., 1999: Výskum emisnej a imisnej situácie v oblasti činnosti závodu ŽB Siderit v Nižnej Slanej. Deň novej techniky Nižná Slaná 6.–7. máj 1999. SBS pri OZ Siderit Nižná Slaná, 96–101

Bobro, M., Hančuľák, J. & Brehuv, J., 1999: Imisie tuhých zložiek v oblasti Želba, a. s., závodu Siderit v Nižnej Slanej. *In: Environmentálne problémy miest Košice máj 1999. Košice ÚGt SAV, 83–89.*

Bobro, M., Slančo, P., Geldová, E., Hančuľák, J. & Brehuv, J., 2003: Protokol z merania znečisťujúcich látok a spadovej prašnosti v oblasti závodu Siderit, s. r. o., Nižná Slaná v roku 2002. *Košice ÚGt SAV, 16.*

Bobro, M., Slančo, P., Geldová, E., Hančuľák, J. & Brehuv, J., 2004: Protokol z merania znečisťujúcich látok a spadovej prašnosti v oblasti závodu Siderit, s. r. o., Nižná Slaná v roku 2003. *Košice, ÚGt SAV, 17*

Buseck, P. R. (ed.), 1992. Minerals and reactions at the atomic scale: Transmission electron microscopy. *Rev. Mineralogy, 27, 508.*

Fejdi, P., 2004: Kryštalochémia horninotvorných minerálov, časť Elektrónovooptické metódy. Učebné texty. *Bratislava, UK, 86.*

Geldová, E., 2001 Vývoj tuhých emisií a plynných zložiek v oblasti pôsobenia závodu ŽB Nižná Slaná. Písomná práca k dizertačnej skúške. *Manuskript – archív ÚGt SAV Košice, 95.*

Geldová, E., Bobro, M. & Slančo, P., 2002: Imisie v oblasti činnosti závodu Siderit v Nižnej Slanej. *In: XI vedecké sympózium s medzinárodnou účasťou o ekológii vo vybraných aglomeráciách Jelšavy – Lubeníka a stredného Spiša. Hrádok 2002. ÚVL Košice, ÚGt SAV Košice, 88–91*

Grecula, P., Abonyi, Á., Abonyová, M., Antaš, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Dianiška, I., Drnzík, E., Ďuďa, R., Gargulák, M., Gazdačko, Ľ., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörinz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Varček, C. & Zlocha, J., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zv. 1 *Mineralia Slov. – Monogr., Bratislava, Geocomplex, 834.*

Guthrie, G. D. & Mossman, B. T., 1993 Health effects of mineral dusts. *Rev. Mineralogy, 28, 584.*

Mihók, J., 1997· Banskoúpravárenský závod Siderit Nižná Slaná. *Acta Montanistica Slovaca, 2, 2, 125–136.*

Slančo, P., Bobro, M., Hančuľák, J. & Geldová, E., 2000: Spad tuhých častíc v okolí závodu ŽB Nižná Slaná. *In: IX. medzinárodné sympózium o ekológii vo vybraných aglomeráciách Jelšavy – Lubeníka a stredného Spiša. Hrádok 2000. ÚGt SAV a UVL Košice, 30–33.*

Slančo, P., Hančuľák, J., Brehuv, J. & Geldová, E., 2001 Zhodnotenie imisnej situácie v oblasti pôsobenia závodu SIDERIT Nižná Slaná. *In: X. medzinárodne sympózium o ekológii vo vybraných aglomeráciách Jelšavy – Lubeníka a stredného Spiša. Hrádok 2001 ÚVL Košice.*

Slančo, P., Geldová, E., Hančuľák, J. & Bobro, M., 2001 Movement of solid particles emitted from the Mineral Processing and Pelletizing Plant ZELBA, inc. Nižná Slaná into the surrounding area. *In: Proceedings New Trends in Mineral Processing IV – Part I. 28. 6.–30. 6. 2001 VŠB Ostrava, Czech Republic VSB H-G Fakulta TU Ostrava, Institut environmentálního inženýrství, 241–247.*

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 367–370

Skratky minerálov schválené IMA

DANIEL OZDÍN

Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, ozdin@fns.uniba.sk

(Doručené 9. 8. 2004)

Symbols of minerals approved by IMA

The valid symbols of minerals being used and approved by International Mineralogical Association and Commission on nomenclature and terminology in mineralogy of Slovak Geological Association are presented in this paper. Usage of these symbols is obligatory in Slovak language.

Key words: symbol of minerals, terminology

V posledných rokoch autori vedeckých článkov najmä pri obrázkoch z elektrónového mikroanalyzátora alebo rastrovacieho elektrónového mikroskopu používajú nejednotné symboly (skratky) minerálov, ale niektorí navyše aj skratky hojných minerálov vysvetľujú v texte pod obrázkami. Takéto vysvetľovanie väčšiny skratiek je úplne zbytočné, pretože výsledkom kongresu Medzinárodnej mineralogickej asociácie (IMA) v roku 1998 v Toronte bol zborník príspevkov o nomenklatúrach, definíciách a klasifikáciách publikovaných v rozličných vedeckých časopisoch a jeho súčasťou je aj zoznam symbolov vybraných horninotvorných a rudotvorných minerálov (Martin, ed., 1998). Tento zoznam je kompilátom zoznamu uverejneného Kretzom (1983) doplneného Spearom (1993) a najčastejšie používaných skratiek minerálov v časopise The Canadian Mineralogist.

Na Slovensku skratky minerálov a minerálnych zložiek (komponentov) publikoval Hovorka a Spišiak (1984). Vyšli z pravidiel a skratiek minerálov, ktoré navrhol Kretz (1983), ale išlo iba o návrh, ku ktorému sa mala vyjadriť terminologická komisia. Aj keď spočiatku väčšina autorov v domácich vedeckých časopisoch rovnaké skratky minerálov viac-menej používala, neskôr – aj vinou redakcií časopisov – sa opäť začali objavovať aj iné skratky. Proti tomu nemohol nik oficiálne namietať, lebo u nás – ale rovnako aj vo svete – neboli skratky minerálov kodifikované.

Vďaka komisii pre nomenklatúru a terminológiu v mineralógii pri SGS, ktorá pôsobí od roku 2001, sú už aj na Slovensku kodifikované skratky minerálov. Ich zoznam je v záujme kompatibility a globalizácie vied rovnaký ako v zborníku IMA z kongresu v Toronte. Zoznam schválila aj IMA a má sa používať nielen v slovenskej, ale aj v zahraničnej vedeckej literatúre. (Z pôvodného zoznamu sa vyradil londonit – Ldn; angl. *londonite*, pretože v súčasnosti nie je minerálnym druhom.)

Minerály a symboly, ktoré nie sú v tab. 1, môžu autori v príspevkoch označovať ľubovoľne a ich skratku zvyčajne vysvetliť pod obrázkom alebo v texte. Zásady písania skratiek minerálov sú v práci Kretza (1983) a niektoré námety z nej uvádza aj Hovorka a Spišiak (1984).

Písanie skratiek minerálov uvedených v tab. 1 je po schválení odbornej komisie pri SGS v našej odbornej literatúre platné a záväzné, a preto sa iné skratky nemajú používať. Po schválení kryštalografického (Ďurovič et al., 1989) a mineralogického názvoslovia (Ozdín a Uher, 2002) je schválenie skratiek minerálov ďalším významným aktom vedúcim k zjednoteniu a zjednodušeniu používania názvov a skratiek najmä v časti geovedných disciplín.

Literatúra

Ďurovič, S., Gruber, B., Fejdi, P. & Žák, L., 1989: Československé kryštalografické názvoslovie. *Mineralia Slov., 21, 4, 369–378.*

Hovorka, D. & Spišiak, J., 1984: Návrh skratiek minerálov. *Mineralia Slov., 6, 583–587*

Kretz, R., 1983: Symbols for rock-forming minerals. *Amer. Mineralogist, 68, 277–279.*

Martin, R. F., 1998: The nomenclature of minerals: A compilation of IMA reports. *Ottawa, 149.*

Ozdín, D. & Uher, P., 2002. Slovenské názvy minerálov. Minerály schválené Medzinárodnou mineralogickou asociáciou do konca roku 2001. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 203.*

Spear, F. S., 1993: Metamorphic phase-equilibria and Pressure – Temperature – Time Paths. *Mineral. Soc. Amer. (Washington), D. C.*

Tab. 1
Zoznam schválených skratiek minerálov
List of approved mineral abbreviations

Slovenský názov	Symbol	Anglický názov	Slovenský názov	Symbol	Anglický názov
aikinit	Aik	aikinite	diaspor	Dsp	diaspore
åkermanit	Ak	åkermanite	digenit	Dg	digenite
aktinolit	Act	actinolite	diopsid	Di	diopside
alaktit	All	allactite	dolomit	Dol	dolomite
albit	Ab	albite	dravit	Drv	dravite
allanit*	Aln	allanite*	dumortierit	Dum	dumortierite
almandín	Alm	almandine	eastonit	Eas	eastonite
amfibol*	Amp	amphibole*	eckermannit	Eck	eckermannite
analcím	Anl	analcime	edenit	Ed	edenite
anatas	Ant	anatase	egirín	Ae	aegirin
andalusit	And	andalusite	elbait	Elb	elbaite
andradit	Adr	andradite	enstatit	En	enstatite
anhydrit	Anh	anhydrite	epidot	Ep	epidote
ankerit	Ank	ankerite	esseneit	Ess	esseneite
annit	Ann	annite	fayalit	Fa	fayalite
anortit	An	anorthite	fenakit	Phk	phenakite
antigorit	Atg	antigorite	fengit*	Phg	phengite*
antofylit	Ath	anthophyllite	fero-aktinolit	Fac	ferro-actinolite
apatit*	Ap	apatite*	ferocolumbit	Fcl	ferrocolumbite
apofylit*	Apo	apophyllite*	fero-edenit	Fed	ferro-edenite
aragonit	Arg	aragonite	ferosilit	Fs	ferrosilite
arfvedsonit	Arf	arfvedsonite	ferotantalit	Ftn	ferrotantalite
armangit	Arm	armangite	ferotschermakit	Fts	ferrotschermakite
arzenopyrit	Apy	arsenopyrite	feruvit	Fer	feruvite
aspidolit	Asp	aspidolite	flogopit	Phl	phlogopite
augit	Aug	augite	fluorit	Fl	fluorite
barit	Brt	barite	foitit	Foi	foitite
barrerit	Brr	barrerite	forsterit	Fo	forsterite
barroisit	Brs	barroisite	friedrichit	Frd	friedrichite
barylit	Blt	barylite	galenit	Gn	galena
barysilit	Bsl	barysilite	gedrit	Ged	gedrite
benjaminit	Bnj	benjaminite	gehlenit	Gh	gehlenite
berryit	Ber	berryite	gersdorffit	Gdf	gersdorffite
beryl	Brl	beryl	gibbsit	Gbs	gibbsite
berylonit	Bry	beryllonite	giraudit	Gir	giraudite
betafit	Bet	betafite	gladit	Gld	gladite
beusit	Beu	beusite	glaukofán	Gln	glaucophane
biotit*	Bt	biotite*	glaukonit*	Glt	glauconite*
bizmutinit	Bmt	bismuthinite	goethit	Gt	goethite
böhmit	Bhm	böhmite	grafit	Gr	graphite
bóralsilit	Bor	boralsilite	graftonit	Gft	graftonite
bornit	Bn	bornite	granát*	Grt	garnet*
bournonit	Bnn	bournonite	grandidierit	Gdd	grandidierite
braggit	Brg	braggite	greenalit	Gre	greenalite
brookit	Brk	brookite	greigit	Grg	greigite
brucit	Brc	brucite	grosulár	Grs	grossular
bustamit	Bst	bustamite	grunerit	Gru	grunerite
celestín	Cls	celestite	hakit	Hak	hakite
coesit	Coe	coesite	halit	Hl	halite
cooperit	Cpr	cooperite	hambergit	Ham	hambergite
cordierit	Crd	cordierite	hammarit	Hmr	hammarite
correnzit	Crr	correnzite	hastingsit	Hs	hastingsite
covellit	Cv	covellite	haüyn	Hyn	haüyne
cristobalit	Crs	cristobalite	heazlewoodit	Hz	heazlewoodite
cummingtonit	Cum	cummingtonite	hedenbergit	Hd	hedenbergite
hedleyit	Hdl	hedleyite	lazurit	Lzr	lazurite
helvit	Hlv	helvite	lepidolit*	Lpd	lepidolite*
hematit	Hem	hematite	leucit	Lct	leucite
hercynit	Hc	hercynite	lindströmit	Lnd	lindströmite
herderit	Hrd	herderite	lizardit	Lz	lizardite
heulandit*	Hul	heulandite*	löllingit	Lol	löllingite
hornblend*	Hbl	hornblende*	loparit	Lop	loparite
humit	Hu	humite	loughlinit	Lou	loughlinite
chabazit*	Cbz	chabazite*	lueshit	Lue	lueshite
chalkopyrit	Ccp	chalcopyrite	mackinawit	Mkw	mackinawite

Pokračovanie/continue – tab. 1

Slovenský názov	Symbol	Anglický názov	Slovenský názov	Symbol	Anglický názov
chalkozín	Cc	chalcocite	maghemit	Mgh	maghemite
chamosit	Chm	chamosite	magnetit	Mgt	magnetite
chlorit*	Chl	chlorite*	magneziohornblend	Mhb	magnesiohornblende
chloritoid	Cld	chloritoid	magneziokatoforit	Mkt	magnesiokatophorite
chondrodit	Chn	chondrodite	magnezioriebeckit	Mrb	magnesioriebeckite
chrisstanleyit	Csl	chrisstanleyite	magneziotaramit	Mtm	magnesiotaramite
chromit	Chr	chromite	magnezit	Mgs	magnesite
chryzokol	Ccl	chrysocolla	manganocolumbit	Mcl	manganocolumbite
chryzotil*	Ctl	chrysotile*	manganotantalit	Mtn	manganotantalite
illit*	Ill	illite*	margarit	Mrg	margarite
ilmenit	Ilm	ilmenite	medait	Med	medaite
inezit	Ins	inesite	melilit	Mel	melilite
ixiolit	Ixl	ixiolite	menšikovit	Mnv	menshikovite
jadeit	Jd	jadeite	merenskyit	Mrk	merenskyite
jarosit	Jrs	jarosite	merwinit	Mer	merwinite
johannsenit	Jh	johannsenite	mikroklín	Mc	microcline
johnsomervilleit	Jsv	johnsomervilleite	mikrolit	Mic	microlite
junoit	Jnt	junoite	minnesotait	Min	minnesotaite
kaersutit	Krs	kaersutite	molybdenit	Mlb	molybdenite
kalcit	Cal	calcite	monazit*	Mnz	monazite*
kalsilit	Kls	kalsilite	mončeit	Mon	moncheite
kankrinit	Ccn	cancrinite	montebrasit	Mbs	montebrasite
kaolinit	Kln	kaolinite	monticellit	Mtc	monticellite
karyopilit	Car	caryopilite	montmorillonit	Mnt	montmorillonite
kasiterit	Cst	cassiterite	mordenit	Mor	mordenite
katoforit	Ktp	katophorite	morimotoit	Mmt	morimotoite
klinohumit	Chu	clinohumite	mullit	Mul	mullite
klinoptilolit*	Cpt	clinoptilolite*	muskovit	Ms	muscovite
klinopyroxén*	Cpx	clinopyroxene*	nadorit	Nad	nadorite
klinozoisit	Czo	clinozoisite	nasinit	Nas	nasinite
kobaltit	Cbt	cobaltite	natrolit	Ntr	natrolite
kobellit	Kob	kobellite	nefelín	Ne	nepheline
kornerupín	Krn	kornerupine	neyit	Ney	neyite
korund	Crn	corundum	nikelín	Nc	nickeline
kremeň	Qtz	quartz	norbergit	Nrb	norbergite
krupkait	Krp	krupkaite	noseán	Nsn	nosean
kutnohorit	Kut	kutnohorite	olivín*	Ol	olivine*
kyanit	Ky	kyanite	omfacit	Omp	omphacite
K-živec*	Kfs	K-feldspar*	ortoklas	Or	orthoclase
laitakarit	Ltk	laitakarite	ortopyroxén*	Opx	orthopyroxene*
lanarkit	Lan	lanarkite	osumilit	Osm	osumilite
latrappit	Ltp	latrappite	palygorskit	Pal	palygorskite
laumontit	Lmt	laumontite	paragonit	Pg	paragonite
laurit	Lrt	laurite	pargasit	Prg	pargasite
lawsonit	Lws	lawsonite	parkerit	Prk	parkerite
pekoit	Pek	pekoite	strontianit	Str	strontianite
pektolit	Pct	pectolite	talk	Tlc	talc
pentlandit	Pn	pentlandite	tapiolit*	Tap	tapiolite*
periklas	Per	periclase	tausonit	Tsn	tausonite
perovskit	Prv	perovskite	tefroit	Tep	tephroite
petalit	Pet	petalite	tennantit	Tn	tennantite
pigeonit	Pgt	pigeonite	tetraedrit	Td	tetrahedrite
plagioklas*	Pl	plagioclase*	thomsonit	Thm	thomsonite
plumbomikrolit	Pmc	plumbomicrolite	tiemannit	Tmn	tiemannite
pollucit	Pol	pollucite	tilleyit	Til	tilleyite
prehnit	Prh	prehnite	titanit	Ttn	titanite
prizmatín	Prm	prismatine	topás	Toz	topaz
pumpellyit*	Pmp	pumpellyite*	torit	Thr	thorite
pyrit	Py	pyrite	tremolit	Tr	tremolite
pyroaurit	Pya	pyroaurite	tridymit	Trd	tridymite
pyrofanit	Pyf	pyrophanite	trifylit	Tph	triphylite
pyrofylit	Prl	pyrophyllite	troilit	Tro	troilite
pyrochroit	Pyc	pyrochroite	tschermakit	Ts	tschermakite
pyrop	Prp	pyrope	turmalín*	Tur	tourmaline*
pyrotit	Po	pyrrhotite	ulvöspinel	Usp	ulvöspinel
pyroxmangit	Pxm	pyroxmangite	uraninit	Urn	uraninite
rankinit	Rnk	rankinite	uránmikrolit	Umc	uranmicrolite
rodizit	Rdz	rhodizite	uvarovit	Uv	uvarovite

Pokračovanie/continue – tab. 1

Slovenský názov	Symbol	Anglický názov	Slovenský názov	Symbol	Anglický názov
riebeckit	Rbk	riebeckite	vermikulit	Vrm	vermiculite
rodochrozit	Rds	rhodochrosite	vesuvianit	Ves	vesuvianite
rodonit	Rdn	rhodonite	viitaniemiit	Vtm	viitaniemiite
rossmanit	Rsm	rossmanite	vysockit	Vsk	vysotskite
rustenburgit	Rsb	rustenburgite	wairakit	Wai	wairakite
rutil	Rt	rutile	werdingit	Wrd	werdingite
sadrovec	Gp	gypsum	witherit	Wth	witherite
sanidín	Sa	sanidine	wittichenit	Wtc	wittichenite
sarkopsid	Sar	sarcopside	wollastonit	Wo	wollastonite
sekaninait	Skn	sekaninaite	wüstit	Wus	wüstite
seladonit	Cel	celadonite	xenotím*	Xnt	xenotime*
sépiolit	Sep	sepiolite	zafirín	Spr	sapphirine
serpentín*	Srp	serpentine*	zirkón	Zrn	zircon
sfalerit	Sp	sphalerite	zoisit	Zo	zoisite
siderit	Sd	siderite			
sillimanit	Sil	sillimanite			
skapolit*	Scp	scapolite*			
skoryl	Srl	schorl			
smektit*	Sm	smectite*			
sodalit	Sdl	sodalite			
spessartin	Sps	spessartine			
spinel	Spl	spinel			
spodumen	Spd	spodumene			
spurrit	Spu	spurrite			
staurolit	St	staurolite			
stellerit	Stl	stellerite			
stibiobetafit	Stf	stibiobetafite			
stibiomikrolit	Stm	stibiomicrolite			
stibiopaladinit	Std	stibiopalladinite			
stilbit*	Stb	stilbite*			
stilpnomelán	Stp	stilpnomelane			
stišovit	Sti	stishovite			

Poznámka: Hviezdičkou (*) sú označené všeobecné názvy minerálov a skupín minerálov resp. izomorfných radov, nie schválené minerálne druhy
1 – loparit = loparit-(Ce)

Names designated with an asterisk (*) refer to general mineral names, groups of minerals and isomorphous series respectively, they are not the names approved for a mineral species

Nové minerály schválené IMA a publikované v rokoch 2001–2002

DANIEL OZDÍN

Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; ozdin@fns.uniba.sk

(Doručené 9. 8. 2004)

New minerals approved by IMA and published in 2001–2002

Key words: new minerals, Slovak terminology, nomenclature, type locality, origin of mineral name

Cieľom príspevku je najmä doplnenie nových minerálov v zozname, ktorý publikoval Ozdín a Uher (2002). Názvy minerálov a ich kryštalochemické vzorce schválila komisia pre nomenklatúru a terminológiu v mineralógii Slovenskej geologickej spoločnosti. V zozname sú iba minerály schválené komisiou pre nové minerály a názvy minerálov pri Medzinárodnej mineralogickej asociácii (CNMMN IMA – Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association) a zároveň publikované, čo je dôležitá podmienka na uznanie nového minerálu. Citácie a zoznam literatúry v tomto príspevku sú iné ako v ostatných článkoch časopisu Mineralia Slovaca, ale rovnaké a štandardné ako vo väčšine európskych a svetových periodík s takýmto druhom príspevkov.

Minerály sú zoradené podľa roku ich publikovania a potom v abecednom poradí. Pri každom, pokiaľ boli o ňom tieto informácie zverejnené, sa v prvom riadku uvádza jeho názov, skratka pôvodu názvu, kryštalochemický vzorec, priestorová grupa a číslo, pod ktorým je evidovaný v IMA. V druhom riadku sa vysvetľuje pôvod názvu a citácia a v riadkoch sa postupne uvádzajú typové lokality, vzťah k ďalším minerálom a prípadne aj poznámky.

Skratky použité v texte

AM – American Mineralogist, CM – Canadian Mineralogist, DAN – Doklady Akademii Nauk, EJM – European Journal of Mineralogy, JMPS – Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, MM – Mineralogical Magazine, MÖMG – Mitteilungen Österreichische Mineralogische Gesellschaft, MP – Mineralogy and Petrology, MR – Mineralogical Record, NJMM – Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, ZVMO – Zapiski Vserossijskogo Mineralogičeskogo Obščestva

PN – pôvod názvu, **TL** – typová (-é) lokalita (-y), **VM** – vzťah k ďalším minerálom

2001

BIGCREEKIT (zem.) $BaSi_2O_5 \cdot 4H_2O$, romb., Pnma; (IMA 1999-015)
PN: podľa typovej lokality Big Creek (Dunning et al., 2001; CM, 39, 761–768)
TL: Big Creek, Fresno County, Kalifornia, USA
VM: kryštálová štruktúra podobná sanbornitu a gillespitu

BRADACZEKIT (m.) $NaCu_4(AsO_4)_3$, mon., C2/c; (IMA 2000-002)
PN: podľa kryštalografa z Berlína H. Bradaczeka (Filatov et al., 2001; CM, 39, 1115–1119, a Krivovičeva et al., 2001; ZVMO, 130, 5, 1–8)
TL: tzv. severná puklina, Tolbačik, Kamčatka, Rusko
VM: skupina alluauditu-hagendorfitu

BURJATIT (zem.)
$Ca_3(Si,Fe^{3+},Al)(SO_4)[B(OH)_4](OH)_5O \cdot 12H_2O$, trig., P31c; (IMA 2000-021)
PN: podľa geografického názvu oblasti typovej lokality (Malinko et al., 2001; ZVMO, 130, 2, 72–78)
TL: Solongo, Vitimská vrchovina, Burjatsko, Rusko
VM: B-Si koncový člen skupiny ettringitu
Pozn.: anglický názov buryatite

BUSSENIT (m.) $Na_2Ba_2Fe^{2+}TiSi_2O_7(CO_3)(OH)_3F$, trikl., P1; (IMA 2000-035)
PN: názov podľa ruskej mineralogičky a petrologičky Iriny V. Bussenovej (Chomjakov et al., 2001; ZVMO, 130, 3, 50–55)

TL: Kukisvumčorr, chibinský alkalický masív, Kola, Rusko
VM: štruktúrne podobný bafertisitu

CEPINIT-Na (m.)
$(Na,H_3O,K,Sr,Ba)_{12-x}Ti_8(Si_4O_{12})_4(OH,O)_8 \cdot 12\text{-}16H_2O$, mon., kde x = 0–6, Cm; (IMA 2000-046)
PN: podľa A. I. Cepina (Šljukova et al., 2001; ZVMO, 130, 3, 43–50)
TL: Chibinpachkchorr, chibinský masív a Lepche-Nelm, lovozerský masív, Kola, Rusko
VM: skupina labuncovitu, štruktúrny analóg vuorijarvitu-K a polymorfná modifikácia korobicynitu
Pozn.: v pôvodnom opise je uvedený vzorec: $(Na,H_3O,K,Sr,Ba)_2(Ti,Nb)_2[Si_4O_{12}](OH,O)_2 \cdot 3H_2O$; anglický názov tsepinite-(Na)

CLEARCREEKIT (zem.) $Hg^{1+}{}_3(CO_3)(OH) \cdot 2H_2O$, mon., $P2_1/c$; (IMA 1999-003)
PN: podľa typovej lokality Clear Creek (Roberts et al., 2001; CM, 39, 779–784)
TL: Clear Creek, New Idria district, San Benito Co., Kalifornia, USA
VM: polymorfná modifikácia peterbaylissitu

DICKTHOMSSENIT (m.) $MgV_2O_6) \cdot 7H_2O$, mon., C2/c; (IMA 2000-047)
PN: podľa amerického geológa Richarda W. Thomssena (Hughes et al., 2001; CM, 39, 1691-1700)
TL: Firefly-Pigmay, La Sal, Juan Co., Utah, USA
VM: štruktúrou podobný muniritu a rossitu

FEKLIČEVIT (m.)
$Na_{11}Ca_9(Fe^{3+},Fe^{2+})_2Zr_3Nb(Si_{25}O_{73})(OH,H_2O,Cl,O)_5$, trig., R3m; (IMA 2000-017)
PN: na počesť ruského mineralóga a kryštalografa V. G. Fekličeva (Pekov et al., 2001; ZVMO, 130, 3, 55–65)
TL: Kovdor, kovdorský alkalický masív, Kola, Rusko
VM: skupina eudialytu
Pozn.: anglický názov feklichevite

FENCOOPERIT (m.) $Ba_6Fe^{3+}{}_3Si_8O_{23}(CO_3)_2Cl_3 \cdot H_2O$, trig., P3m1; (IMA 2000-023)
PN: podľa nálezcu minerálu J. Fenimora Coopera z USA (Roberts et al., 2001; CM, 39, 1059–1064, a Gricea, 2001; CM, 39, 1065–1071)
TL: Trumbull Peak, Mariposa County, Kalifornia, USA
VM: špecifická štruktúra

KAMPFIT (m.) $Ba_6[(Si,Al)O_2]_8(CO_3)_2Cl_2(Cl,H_2O)_2$, hex., $P6_3mc$; (IMA 2000-003)
PN: podľa pracovníka Múzea prírodných vied v Los Angeles A. R. Kampfa (Dunning et al., 2001; CM, 39, 1053-1058)
TL: Esquire #1 claim, Rush Creek a Esquire #7 Big Creek, obidva Fresno County, Kalifornia, USA
VM: chemicky a štruktúrne blízky cymritu
Pozn.: okrem uvedenej grupy $P6_3/mmc$ je možná aj priestorová grupa $P\text{-}62c$, $P\text{-}3_1c$ a $P3_1c$

KOBALTNEUSTÄDTELIT (chem., zem.)
$Bi_2Fe^{3+}CoO_2(OH)_2(AsO_4)_2$, trikl., P-1; (IMA 2000-012)
PN: podľa obsahu kobaltu a typovej lokality Schneeberg-Neustädtel (Krause et al., 2001; Mitteilungen Österreichische Mineralogische Gesellschaft, 146, 157–159)
TL: Güldener Falk, Schneeberg-Neustädtel, Sasko, Nemecko
VM: Co-dominantný člen skupiny medenbachitu, tvorí izomorfný rad s neustädtelitom
Pozn.: anglický názov cobaltneustädtelite

KRONOSIT (m.) $Ca_{0.2}CrS_2 \cdot 2H_2O$, trig., R3m alebo R32; (IMA 1999-018)
PN: názov z gréckej mytológie podľa syna boha Urána Kronosa (Britvin et al., 2001; ZVMO, 130, 3, 29–36)
TL: enstatitový achondrit Norton County, na hranici štátov Nebraska a Kansas, USA
VM: –
Pozn.: anglický názov cronusite

KURGANTAIT (zem.) $CaSr(B_5O_9)Cl \cdot H_2O$, trikl., P1; (IMA 2000-B)
PN: názov podľa lokality Kurgan-tau (Pekov et al., 2001; ZVMO, 130, 3, 71–79)
TL: Kurgan-tau, ložisko bóru Inder, Atyrauská oblasť, Kazachstan
VM: skupina hilgarditu
Pozn.: Kurgantait bol z ložiska Inder Jaržemským (1952) opísaný ako stronciohilgardit, neskôr v r. 1984 diskreditovaný a v r. 2000 opäť schválený ako nový minerál pod súčasným názvom.

LABUNCOVIT-Fe (m., chem.)
$Na_4K_4(Ba,K)_2(Fe,Mg,Mn)_{1+x}Ti_8(Si_4O_{12})_4(O,OH)_8 \cdot 10H_2O$, mon., C2/m; (IMA 1998-051)
PN: názov podľa ruských mineralógov A. N. Labuncova a Je. E. Labuncova-Kostyljeva a obsahu Fe (Chomjakov et al., 2001; ZVMO, 130, 4, 36–45)
TL: Kukisvumčorr, Chibinský masív, Kola, Rusko
VM: Fe-dominantný člen skupiny labuncovitu
Pozn.: anglický názov labuntsovite-(Fe)

LABUNCOVIT-Mg (m., chem.)
$Na_4K_4(Ba,K)(Mg,Fe)_{1+x}Ti_8(Si_4O_{12})_4(O,OH)_8 \cdot 10H_2O$, mon., C2/m; (IMA 1998-050, IMA 2000-A)
PN: názov podľa ruských mineralógov A. N. Labuncova a Je. E. Labuncova-Kostyljeva a obsahu Mg (Chomjakov et al., 2001; ZVMO, 130, 4, 36–45)
TL: Kovdor, Kola, Rusko
VM: Mg-dominantný člen skupiny labuncovitu
Pozn.: anglický názov labuntsovite-(Mg)

LANMUCHANGIT (zem.) $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, kub., Pa3; (IMA 2001-018)
PN: podľa ložiska Lanmuchang (Chen Daiyan et al., 2001; Acta Mineralogica Sinica, 21, 271–277)
TL: Lanmuchang, Xinren, prov. Guizhou, Čína
VM: Tl-dominantný člen skupiny kamencov

LEMMLEJNIT-Ba (m., chem.)
$Na_2K_2Ba_{1+x}Ti_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot 5H_2O$, mon., C2/m; (IMA 1998-052A)
PN: podľa ruského mineralóga a kryštalografa G. G. Lemmlejna (Čukanov et al., 2001; ZVMO, 130, 4, 36–43)
TL: Kukisvumčorr, Chibinský masív, Kola, Rusko
VM: Ba-dominantný člen skupiny labuncovitu
Pozn.: anglický názov lemmleinite-(Ba)

LONDONIT (m.) $(Cs,K,Rb)Al_4Be_4(B,Be)_{12}O_{28}$, kub., *P*-43m; (IMA 1999-014)
PN: názov podľa profesora geológie a geofyziky v Oklahome D. Londona (Simmons et al., 2001; CM, 39, 747–755)
TL: Antandrokobmy, dol. Manandona, obl. Antsirabe, Mahaiza, Madagaskar
VM: Cs-analóg rodizitu

LUKRAHNIT (m.) $CaCuFe^{3+}(AsO_4)_2(OH,H_2O)_2$, trikl., P-1; (IMA 1999-030)
PN: názov podľa geológa a zberateľa minerálov Ludgera Krahna (Krause et al., 2001; NJMM, 11, 481–492)
TL: Tsumeb, Namíbia
VM: Ca-analóg gartrellitu, skupina tsumcoritu

MICHEELSENIT (m.)
$(Ca,Y)_3Al(PO_3,OH,CO_3)(CO_3)(OH)_6 \cdot 12H_2O$, hex., P63; (IMA 1999-033)
PN: názov podľa profesora mineralógie H. I. Micheelsena (Niedermayr et al., 2001; NJMM, 8, 337–351)
TL: lom Poudrette, Mt. Saint-Hilaire, Quebec, Kanada, a pegmatit Nanna, Narsaarsuup Qaava, Grónsko, Dánsko
VM: skupina ettringitu

NATROLEMOYNIT (chem., m.) $Na_4Zr_2Si_{10}O_{26} \cdot 9H_2O$, mon., C2/m; (IMA 1996-063)
PN: názov podľa obsahu sodíka a Ch. Lemoyna (McDonald a Chao, 2001; CM, 39, 1295–1306)
TL: lom Poudrette, Mt. Saint-Hilaire, Quebec, Kanada
VM: chemicky podobný lemoynitu

MONAZIT-(Sm) (gr., chem.) $(Sm,REE)PO_4$, mon., P21/n; (IMA 2001-001)
PN: z gréckeho monazein (osamotený, samostatne stojaci) a chemického zloženia (prevažujúceho obsahu Sm) (Masau et al., 2001; MÖMG, 146, 189–190, a Masau et al., 2002; CM, 40, 1649–1655)
TL: Greer Lake, Archean Bird River, prov. Superior, juhovýchodne od Manitoby, Kanada
VM: skupina monazitu

NEUSTÄDTELIT (zem.) $Bi_2Fe^{3+}{}_2O_2(OH)_2(AsO_4)_2$, trikl., P-1; (IMA 1998-016)
PN: podľa typovej lokality Schneeberg-Neustädtel (Krause et al., 2001; MÖMG, 146, 157–159, a Krause et al., 2002; AM, 87, 726–738)
TL: Güldener Falk, Schneeberg-Neustädtel, Sasko, Nemecko
VM: Fe-dominantný člen skupiny medenbachitu tvorí izomorfný rad s kobaltneustädtelitom

NIKELLOTHARMEYERIT (chem., m.)
$Ca(Ni,Fe)_2(AsO_4)_2(H_2O,OH)_2$, mon., C2/m; (IMA 1999-008)
PN: podľa chemického zloženia a nemeckého profesora chémie J. L. Meyera (Krause et al., 2001; NJMM, 558–576)
TL: Pucher schacht, Schneeberg-Neustädtel, Sasko, Nemecko
VM: skupina tsumcoritu

NOVGORODOVAIT (m.) $Ca_2(C_2O_4)Cl_2 \cdot 2H_2O$, mon., I2/m; (IMA 2000-039)
PN: podľa riaditeľky Fersmanovho mineralogického múzea Ruskej akadémie vied v Moskve mineralogičky M. I. Novgorodovej (Čukanov et al., 2001; ZVMO, 130, 4, 32–35)
TL: vrt (hĺbka 850–900 m) soľného pňa Čelkar, Uralská oblasť, Kazachstan
VM: organický minerál, oxalát

ORTOMINASRAGRIT (gr., zem.) $V^{4+}O(SO_4) \cdot 5H_2O$, romb., $Pmn2_1$; (IMA 2000-018)
PN: názov odráža rombickú symetriu a príbuznosť k minasragritu (Hawthorne et al., 2001; CM, 39, 1325–1331)
TL: bane North Mesa, Temple Mountain, Emery County, Utah, USA
VM: polymorfná modifikácia monoklinického minasragritu

OSWALDPEETERSIT (m.) $(UO_2)_2CO_3(OH)2 \cdot 4H_2O$, mon., P21/c; (IMA 2000-034)
PN: názov podľa belgického kryštalografa Oswalda Peetersa (Vochten et al., 2001; CM, 39, 1685–1689)
TL: uránová baňa Jomac, Brown's Rim, San Juan County, Utah, USA
VM: polymorfná modifikácia monoklinického minasragritu

PARAKUZMENKOIT-Fe (gr., m., chem.)
$(K,Ba)_2Fe(Ti,Nb)_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot 7H_2O$, mon., C2/m; (IMA 2001-007)
PN: para- z gréckeho blízky, príbuznosť s kuzmenkoitom a dominancia Fe v jednej zo štruktúrnych pozícií (Čukanov et al., 2001; ZVMO, 130, 6, 63–67)
TL: Kedykverpachk, lovozerský masív, Kola, Rusko
VM: skupina labuncovitu, Fe-analóg kuzmenkoitu-Mn, izoštruktúrny s organovaitom-Mn a organovaitom-Zn

PARARZENOLAMPRIT (gr., chem.) As, romb., $Pmn2_1$ alebo $P2_1nm$; (IMA 1998-047)
PN: názov podľa príbuznosti s arzenolampritom (Matsubara et al., 2001; MM, 65, 6, 807–812)
TL: baňa Mukuno, Jamaga-cho, prefektúra Óita, Kjúšu, Japonsko
VM: tretia polymorfná modifikácia As

POLJAKOVIT-(Ce) (m., chem.)
$(Ce,La,Nd,Pr,Ca)_4(Mg,Fe^{2+})(Cr^{3+},Fe^{3+})_2(Ti,Nb)_2Si_4O_{22}$, mon., C2/m; (IMA 1998-029)

PN: názov podľa uralského mineralóga V. O. Poljakova (Popov et al., 2001; CM, 39, 1095–1104)
TL: Ilmenské hory, južný Ural, Rusko
VM: Cr-Mg-dominantný analóg čevkinitu-(Ce)
Pozn.: anglický názov polyakovite-(Ce)

RINMANIT (m.) $Zn_2Sb_2Mg_2Fe_4O_{14}(OH)_2$, hex., P63mc; (IMA 2000-036)
PN: podľa švédskeho banského odborníka, metalurga a chemika S. Rinmana (Holtstam et al., 2001; CM, 39, 1675–1683)
TL: baňa Garpenberg Norra, Hedemora, Dalarna, Švédsko
VM: izoštruktúrny s nolanitom

TEOPARACELSIT (m.) $Cu_4(OH)_2As_2O_7$, romb., Pnma; (IMA 1998-012)
PN: názov podľa švajčiarskeho fyzika, chemika, alchymistu a lekára Philippusa Theophrastusa Bombastusa von Hehenheim alias Theophrastusa Paracelsusa zaoberajúceho sa aj mineralógiou (Sarp a Černý, 2001; Archs Sci. Genève, 54, 1, 1–14)
TL: obec Guillaumes a Daluis, dolina Var, dept. Alpes-Maritimes, Francúzsko
VM: –

THOMSONIT-Sr (m., chem.)
$(Sr,Ca)_2Na[Al_5Si_5O_{20}]\cdot 6\text{-}7H_2O$, romb., Pcnn; (IMA 2000-025)
PN: názov podľa škótskeho profesora chémie T. Thomsona a prevládajúceho obsahu Sr (Pekov et al., 2001; ZVMO, 130, 4, 46–55)
TL: Rasvumčorr, Chibinský masív, Kola, Rusko
VM: Sr-dominantný analóg thomsonitu-Ca

2002

ALLABOGDANIT (m.) $(Fe,Ni)_2P$, romb., Pnma; (IMA 2000-038)
PN: názov podľa ruskej kryštalografky Ally N. Bogdanovovej (Britvin et al., 2002; AM, 87, 1245–1249)
TL: železný meteorit (ataxit) Onello nájdený v r. 1997 v alúviu rieky Bolšoj Dolguchan v povodí rieky Onello, Aldanský štít, Jakutsko, Rusko
VM: polymorfná modifikácia barringeritu (hex.)

BAUMSTARKIT (m.) $AgSbS_2$, trikl., P$\bar{1}$; (IMA 99-049)
PN: názov podľa nemeckého mineralóga M. Baumstarka (Effenberger et al., 2002; AM, 87, 753–764)
TL: San Genaro, department Huancavélica, Peru
VM: polymorfná modifikácia miargyritu (mon.) a kuboargyritu (kub.), izotypný s aramayoitom

BOBKINGIT (m.) $Cu_5Cl_2(OH)8\cdot 2H_2O$, mon., C2/m; (IMA 2000-029)
PN: názov podľa mineralóga Roberta Kinga (Hawthorne et al., 2002; MM, 66, 2, 301–311)
TL: New Cliffe Hill, Leicestershire, Anglicko, Veľká Británia
VM: podobný atacamitu

BRINROBERTSIT (o.)
$(Na, K,Ca)_{0.3}(Al,Mg,Fe)_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4\cdot 3.5H_2O$, mon., psedo 2/m, (IMA 97-040)
PN: názov dostal na počesť Brina Robertsa z Londýnskej univerzity (Dong et al., 2002; MM, 66, 605–617)
TL: Bangor, Wales, Veľká Británia
VM: –

BRODTKORBIT (m.) Cu_2HgSe_2, mon., $P2_1/n$; (IMA 99-023)
PN: názov na počesť argentínskeho profesora M. K. de Brodtkorba (Paar et al., 2002; CM, 40, 225–237, 989–990)
TL: Tuminico, obl. Sierra de Cacho (Sierra de Umango), La Rioja, Argentína
VM: –

BURNSIT (m.) $KCdCu_7O_2(SeO_3)_2Cl_9$, hex., $P6_3/mmc$; (IMA 2000-050)
PN: názov podľa amerického mineralóga a štruktúrneho kryštalografa P. C. Burnsa (Krivovičev et al., 2002; CM, 40, 1171–1175, Burns et al., 2002; CM, 40, 1587–1595)
TL: sopka Tolbačik, Kamčatka, Rusko
VM: podobný ilinskitu

BUŠMAKINIT (m.) $Pb_2Al(PO_4)(VO_4)(OH)$, mon., $P2_1/m$; (IMA 2001-031)
PM: podľa ruského mineralóga A. F. Bušmakina (Pekov et al., 2002; ZVMO, 131, 62–71, a Jakubovičа et al., 2002; DAN, 382, 388–393)
TL: baňa Severnaja, Berezovsk, Stredný Ural, Rusko
VM: skupina brackenbuschitu
Pozn.: angl. názov je bushmakinite

CATTIIT (m.) $Mg_3(PO_4)_2\cdot 22H_2O$, trikl., P-1; (IMA 2000-032)
PN: na počesť talianskeho profesora fyzikálnej chémie M. Cattiho (Britvin et al., 2002; NJMM, 160–168)
TL: lom Železnyj, masív Kovdor, Kola, Rusko
VM: polytyp 1A2 syntetického $Mg_3(PO_4)_2\cdot 22H_2O$

CERIT-(La) (chem.)
$(La,Ce,Ca)_9(Fe,Ca,Mg)(SiO_4)_3[(SiO_3(OH)]_4(OH)_3$, trig., R3c; (IMA 2001-042)
PN: pomenovaný podľa Levinsonovho pravidla ako La-dominantný analóg ceritu-(Ce) (Pachomovskij et al., 2002; CM, 40, 1177–1184)
TL: Juksporr, Chibinský masív, Kola, Rusko
VM: La-dominantný analóg ceritu-(Ce)

CIPRIANIIT (m.)
$Ca_4[(Th,U)REE]_2Al\square_2[Si_4B_4O_{22}](OH)_2$, mon., P2/a; (IMA 2001-021)
PN: pomenovaný na počesť talianskeho profesora mineralógie a riaditeľa Prírodovedného múzea vo Florencii C. Ciprianiho (Ventura et al., 2002; AM, 87, 739–744)
TL: Tre Croci, Vetralla, Taliansko

VM: koncový člen skupiny hellanditu
Pozn.: v literatúre ešte nie je ustálené písanie chemického vzorca

DECRESPIGNYIT-(Y) (m.)
$(Y,REE)_4Cu(CO_3)_4Cl(OH)_5 \cdot 2H_2O$, mon., P2, Pm alebo P2/m; (IMA 2001-027)
PN: na počesť austrálskeho rektora Adelaidskej univerzity a riaditeľa Juhoaustrálskeho múzea v Adelaide R. J. Ch. de Crespignyho (Wallwork et al., 2002; MM, 66, 181–188)
TL: Paratoo, Yunta, provincia Olary, Južná Austrália, Austrália
VM: –

FERIALLANIT-(Ce) (chem., m.)
$CaCeFe^{3+}AlFe^{2+}(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$, mon., $P2_1/m$ (IMA 2000-041)
PN: názov odvodený od allanitu-(Ce), ktorého je Fe^{3+} dominantným analógom (Kartašov et al., 2002; CM, 40, 1641-1648)
TL: pegmatit „neprimetnyj", Ulyn Khuren, Altaj, Mongolsko
VM: skupina epidotu

FERIPEDRIZIT (chem., m.)
$NaLi_2(Fe^{3+}{}_2Mg_2Li)Si_8O_{22}(OH)_2$, mon., C2/m; (IMA 2001-032)
PN: podľa obsahu Fe a typovej lokality (Caballero et al., 2002; AM, 87, 976–982)
TL: masív Pedraza, dolina Arroyo de la Yedra, pohorie Sierra de Guadarrama, Španielsko
VM: jeden z koncových členov skupiny amfibolu

GJERDINGENIT-Fe (zem., chem.)
$K_2[(H_2O_2)_2(Fe,Mn)][(Nb,Ti)_4(Si_4O_{12})_2(OH,O)_4] \cdot 4H_2O$, mon., C2/m; (IMA 2001-009)
PN: podľa lokality Gjerdingselva (predtým Gjerdingen) (Raade et al., 2002; CM, 40, 1629–1639)
TL: Gjerdingselva, Lunner, Oppland, kraj Oslo, Nórsko
VM: skupina labuncovitu
Pozn.: Pri gjerdingenite-Fe doteraz nie je ustálené používanie okrúhlych zátvoriek v názve a hranatých vo vzorci, a tak viacerí z autorov, odvolávajúc sa na Medzinárodnú mineralogickú asociáciu, píšu jeho vzorec a názov rozdielne.

GREIFENSTEINIT (zem.)
$Ca_2Be_4(Fe^{2+},Mn)_5(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 6H_2O$, mon., C2/c; (IMA 2001-044)
PN: podľa lokality Greifenstein (Čukanov et al., 2002; ZVMO, 131, 47–52)
TL: Greifenstein, Sasko, Nemecko
VM: Fe-dominantný analóg roscheritu a zanazzitu

GUTKOVAIT-Mn (m.)
$CaK_2Mn(Ti,Nb)_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot 5H_2O$, mon., Cm; (IMA 2001-038)
PN: podľa ruskej mineralogičky N. N. Gutkovovej (Pekov et al., 2002; ZVMO, 131, 51–57)
TL: Malyj Mannepachk, chibinský alkalický masív, Kola, Rusko
VM: skupina labuncovitu

HOGANIT (m.) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, mon., C2/c; (IMA 2001-029)
PN: na počesť austrálskeho baníka a zberateľa minerálov G. P. Hogana (Hibbs et al., 2002; MM, 66, 459–464)
TL: Potosi, Broken Hil, Nový Južný Wales, Austrália
VM: prírodný ekvivalent syntetického hydrátovaného acetátu medi

HUBEIT (zem.) $Ca_2Mn^{2+}Fe^{3+}[Si_4O_{12}(OH)] \cdot 2H_2O$, trikl., P-1; (IMA 2000-022)
PN: podľa lokality v provincii Hubei (Hawthorne et al., 2002; MR, 33, 465-471)
TL: baňa Daye, Huangši, Hubei, Čína
VM: štruktúrne a chemicky podobný ruizitu $CaMn^{3+}Si_2O_6(OH) \cdot 2H_2O$

KALIO-CHLOROPARGASIT (chem., zem)
$(K,Na)Ca_2(Mg, Fe^{2+})_4Al(Si_6Al_2O_{22})(Cl,OH)_2$, mon., C2/m; (IMA 2001-036)
PN: názov odvodený od chemického zloženia a podľa lokality Pargas vo Fínsku (Čukanov et al., 2002; ZVMO, 131, 58–62)
TL: Elgoras, masív Salnyje Tundry, Kola, Rusko
VM: skupina amfibolu
Pozn.: anglický názov je potassic-chloropargasite

KALIOLEAKEIT (chem., m.)
$KNa_2Mg_2Fe^{3+}{}_2LiSi_8Al_2O_{22})(OH)_2$, mon., C2/m; (IMA 2001-049)
PN: názov odvodený od chemického zloženia a B. E. Leaka (Matsubara et al., 2002; JMPS, 97, 177–184)
TL: baňa Tonohata, pref. Iwate, Japonsko
VM: skupina amfibolu
Pozn.: anglický názov je potassicleakeite

KANONEROVIT (m.) $MnNa_3P_3O_{10} \cdot 12H_2O$, mon., $P2_1/n$; (IMA 1997-016)
PN: podľa nálezcu ruského montanistu Múzea ťažobného priemyslu (Nižnij Tagil) (Popovova et al., 2002; NJMM, 117–127)
TL: pegmatit Kazennica, Alabaška, Stredný Ural, Rusko
VM: prvý prírodný trifosfát

KARUPMØLLERIT-Ca (m., chem.)
$(Na,Ca, K)_2Ca(Nb,Ti)_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot 7H_2O$, mon., C2/m; (IMA 2001-028)
PN: podľa dánskeho mineralóga S. Karupa-Møllera (Pekov et al., 2002; NJMM, 433–444)
TL: dolina Mellemelv, obl. Kangerluarsuk, Illímaussaq, Grónsko (Dánsko)
MV: skupina labuncovitu

KEILIT (m.) (Fe,Mg)S, kub., Fm3m; (IMA 2001-053)
PN: na počesť K. Keila pôsobiaceho na Havajskej

univerzite v Honolulu, ktorý študoval chondrity (Shimizu et al., 2002; CM, 40, 1687–1692)
TL: enstatitový chondrit Abee, Alberta, Kanada, Adhi Kot, Pundžáb, Pakistan, a Saint-Sauveur, Haute-Garonne, Francúzsko
VM: Fe-dominantný analóg niningeritu a kubického FeS

KOBALTARTHURIT (chem., m.) **$Co^{2+}Fe^{3+}_2(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$, mon.,** P21/c; (IMA 2001-052)
PN: podľa chemického zloženia (obsahu Co) podobnosti arthuritu (Jambor et al., 2002; CM, 40, 733–737)
TL: Dolores, Pastrana, prov. Murcia, Španielsko
VM: Co-dominantný člen skupiny arthuritu
Pozn.: angl. názov cobaltarthurite

KOBALTKIESERIT (chem., m.) **$CoSO_4 \cdot H_2O$, mon.,** C2/c; (IMA 2002-004)
PN: podľa chemického zloženia (obsah Co) a podobnosti kieseritu (Holstamt, 2002; Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar, 124, 117–119)
TL: Bostnäs, Riddarhyttan, Skinnskatteberg, Švédsko
VM: Co-dominantný analóg kieseritu
Pozn.: angl. názov cobaltkieserite

KOBALTNEUSTÄDTELIT (zem.) **$Bi_2Fe^{3+}CoO_2(OH)_2(AsO_4)_2$, trikl.,** P-1; (IMA 2000-012)
PN: podľa obsahu Co a typovej lokality Schneeberg-Neustädtel (Krause et al., 2002; AM, 87, 726–738)
TL: Güldener Falk, Schneeberg-Neustädtel, Erzgebirge, Sasko, Nemecko
VM: Co-dominantný člen skupiny medenbachitu, tvorí izomorfný rad s neustädtelitom

KOBALTTSUMCORIT (chem., org.) **$Pb(Co,Fe)_2(AsO_4)_2(H_2O,OH)_2$, mon.,** C2/m; (IMA 1999-029)
PN: podľa chemického zloženia (obsah Co) a názvu organizácie (Krause et al., 2001; NJMM, 558–576)
TL: Am Roten Berg, Schneeberg, Sasko, Nemecko
VM: skupina tsumcoritu
Pozn.: angl. názov cobalttsumcorite

KRISTIANSENIT (m.) **$Ca_2ScSn(Si_2O_7)(Si_2O_6OH)$, trikl.,** C1; (IMA 2000-051)
PN: podľa nórskeho zberateľa minerálov R. Kristiansena (Raade et al., 2002; MP, 75, 89–99)
TL: Heftetjern, Tørdal, Telemark, Nórsko
VM: špecifická štruktúra

KUZMENKOIT-Zn (m., chem.) **$K_2Zn(Ti,Nb)_4(Si_4O_{12})_2(OH,O)_4 \cdot 6\text{-}8H_2O$, mon.,** Cm; (IMA 2001-037)
PN: podľa ruskej mineralogičky a geochemičky M. V. Kuzmenkovej a obsahu Zn (Čukanov et al., 2002; ZVMO, 131, 45–50)
TL: Kedykverpachk + Lepche Nelm + Karnasurt, všetko Lovozerský masív, Kola, Rusko
VM: Zn-dominantný analóg kuzmenkoitu-Mn, skupina labuncovitu

LAFLAMMEIT (m.) **$Pd_3Pb_2S_2$, mon.,** C2/m; (IMA 2000-014)
PN: na počesť kanadského vedca J. H. G. Laflamma (Barkov et al., 2002; CM, 40, 671–678)
TL: Kirakkajuppura, intruzívny komplex Penikat, Fínsko
VM: štruktúrne blízky parkeritu

MANGÁNLOTHARMEYERIT (chem., m.) **$(Ca,Mn^{3+},\square,Mg)_2\{AsO_4,[AsO_2(OH)_2]\}_2(OH,H_2O)_2$, mon.,** C2/m; (IMA 2001-026)
PN: podľa chemického zloženia (obsah Mn) a po nemeckom profesorovi chémie J. L. Meyerovi (Brugger et al., 2002; CM, 40, 1597–1608)
TL: Starlera, Švajčiarsko
VM: skupina tsumcoritu, podskupina lotharmeyeritu
Pozn.: niekedy sa uvádza aj jeho zjednodušený vzorec $Ca(Mn^{3+},Mg)_2(AsO_4)_2(OH,H_2O)_2$

MANGÁNVESUVIANIT (chem., zem.) **$Ca_{19}Mn^{3+}(Al,Mn^{3+},Fe^{3+})_{10}(Mg,Mn^{2+})_2Si_{18}O_{69}(OH)_9$, tetr.,** P4/n, P4nc; (IMA 2000-040)
PN: podľa chemického zloženia (obsah Mn) a geografického názvu Vezuv v Taliansku (Armbruster et al., 2002; MM, 66, 137–150)
TL: bane Wessels a N'Chwaning II, Kalahari, Južná Afrika
VM: skupina vesuvianitu

MATSUBARAIT (m.) **$Sr_4Ti_5(Si_2O_7)_2O_8$, mon.,** $P2_1/a$ (pseudo C2/m); (IMA 2000-027)
PN: na počesť pracovníka Národného múzea v Tokiu S. Matsubara (Miyajima et al., 2002; EJM, 14, 1119–1128)
TL: rieka Kotaki-gava, pri meste Itoigava, pref. Niigata, Japonsko
VM: Sr-Ti analóg perrieritu-(Ce) a rengeitu

MEGAKALSILIT (gr., chem.) **$KAlSiO_4$, hex.,** P63; (IMA 2001-008)
PN: názov je zložený z gréckeho megas (veľký) a chemického zloženia (Chomjakov et al., 2002; CM, 40, 961–970)
TL: Koašva, Chibiny, Kola, Rusko
VM: piata polymorfná modifikácia $KAlSiO_4$

MOËLOIT (m.) **$Pb_6Sb_6S_{17}$, romb.,** $P2_122_1$; (IMA 1998-045)
PN: na počesť francúzskeho mineralóga Y. Moëla (Orlandi et al., 2002; EJM, 14, 599–606)
TL: lom Ceragiola, Saravezza, Toskánsko, Taliansko
VM: –

MOTTANAIT-(Ce) (m.) **$Ca_4(Ce,Ca)AlBe_2(Si_4B_4O_{22})O_2$, mon.,** P2/a; (IMA 2001-020)
PN: na počesť profesora mineralógie na Rímskej univerzite (Ventura et al., 2002; AM, 87, 739–744)
TL: Monte Cavalluccio, Sacrofano, Taliansko
VM: člen skupiny hellanditu
Pozn.: napriek prijatej klasifikácii IMA skupiny hellanditu písanie vzorca nie je ustálené

NABESIT (chem.) $Na_2BeSi_4O_{10}\cdot 4H_2O$, **romb.,** $P2_12_12_1$; (IMA 2000-024)
PN: podľa chemického zloženia (Petersen et al., 2002; CM, 40, 173–181)
TL: Kvanefjeld, Illímaussag, Grónsko (Dánsko)
VM: skupina zeolitu, nový štruktúrny typ zeolitu podobný štruktúre weinebeneitu

NIKELSCHNEEBERGIT (chem., zem.)
$BiNi_2(AsO_4)_2[(H_2O)(OH)]$, **mon.,** C2/m; (IMA 1999-028)
PN: podľa chemického zloženia a typovej lokality Schneeberg (Krause et al., 2002; EJM, 14, 115–126)
TL: Am Roten Berg, Schneeberg, Sasko, Nemecko
VM: skupina tsumcoritu

ORGANOVAIT-Zn (m., chem.)
$K_2Zn(Nb,Ti)_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4\cdot 4H_2O$, **mon.,** C2/m; (IMA 2001-006)
PN: podľa ruskej kryštalografky N. I. Organovovej (Pekov et al., 2002; ZVMO, 131, 29–34)
TL: Karnasurt, Lovozerský masív, Kola, Rusko
VM: skupina labuncovitu

PACEIT (m.) $CaCu(CH_3COO)_4\cdot 4H_2O$, **tetr.,** I4/m; (IMA 2001-030)
PN: podľa bývalého austrálskeho baníka a zberateľa minerálov F. L. Pacea (Hibbs et al., 2002; MM, 66, 459–464)
TL: Potosi, Broken Hill, Nový Južný Wales, Austrália
VM: prírodný ekvivalent syntetického hexaakvatetraacetátu vápnika a medi

RADOVANIT (m.) $Cu_2Fe^{3+}(As^{5+}O_4)(As^{3+}O_2OH)_2\cdot H_2O$, **romb.,** Pnma; (IMA 2000-001)
PN: podľa kryštalografa českého pôvodu Radovana Černého zo Ženevskej univerzity (Sarp a Guenee, 2002; Archives des Sciences Genève, 55, 47–55)
TL: Roua, dolina Var, Barrot Dome, dept. Alpes Maritimes, Francúzsko
VM: štruktúra podobná lirokonitu

ROUAIT (zem.) $Cu_2(NO_3)(OH)_3$, **mon.,** $P2_1$; (IMA 1999-010)
PN: podľa typovej lokality Roua (Sharp et al., 2002; Riviéra Scientifique, 85, 3–12)
TL: Roua, dolina Var, Barrot Dome, dept. Alpes-Maritimes, Francúzsko
VM: polymorfná modifikácia gerhardtitu

SEWARDIT (m.) $CaFe^{3+}{}_2(AsO_4)_2(OH)_2$, **romb.,** Cccm; (IMA 2001-054)
PN: podľa profesora geochémie v Züriche T. M. Sewarda (Roberts et al., 2002; CM, 40, 1191–1198)
TL: Tsumeb, Namíbia + Mina Ojuela, Mapimí, Durango, Mexiko
VM: Ca-dominantný analóg karminitu

SCHNEEBERGIT (zem.) $BiCo_2(AsO_4)_2[(H_2O)(OH)]$, **mon.,** C2/m; (IMA 1999-027)
PN: podľa typovej lokality Schneeberg (Krause et al., 2002; EJM, 14, 115–126)
TL: Am Roten Berg, Schneeberg, Sasko, Nmecko
VM: skupina tsumcoritu, Bi-dominantný analóg kobaltlotharmeyerit a nikellotharmeyerit

TEDHADLEYIT (m.) $Hg^{2+}Hg^{1+}{}_{10}O_4I_2(Cl,Br)_2$, **trikl.,** $A\bar{1}$; (IMA 2001-035)
PN: podľa amerického zberateľa minerálov Teda A. Hadleya (Roberts et al., 2002; CM, 40, 909–914)
TL: Clear Creek, New Idria, San Benito county, Kalifornia, USA
VM: nový štruktúrny typ

TISCHENDORFIT (m.) $Pd_8Hg_3Se_9$, **romb.,** Pmmn, $P2_1mn$ alebo $Pm2_1n$; (IMA 2001-061)
PN: podľa nemeckého geochemika a mineralóga G. Tischendorfa (Stanley et al., 2002; CM, 40, 739–745)
TL: Tilkerode, Harz, Nemecko
VM: –

TWEDDILLIT (m.) $CaSr(Mn^{3+},Fe^{3+})_2Al(Si_3O_{12})(OH)$, **mon.,** $P2_1/m$; (IMA 2001-014)
PN: podľa prvého kurátora geologického múzea v Pretórii v Juhoafrickej republike S. M. Tweddilla (Armbruster et al., 2002; MM, 66, 137–150)
TL: Wessels, Kalahari, Južná Afrika
VM: skupina epidotu, štruktúrne aj chemicky podobný stronciopiemontitu

VAJDAKIT (m.) $(Mo^{6+}O_2)_2As^{3+}{}_2O_5\cdot 3H_2O$, **mon.,** $P2_1/c$; (IMA 1998-031)
PN: podľa zberateľa minerálov J. Vajdaka z Montany v USA (Ondruš et al., 2002; AM, 87, 983–990)
TL: baňa Svornost, Jáchymov, Krušné hory, Česká republika
VM: –
Pozn.: jeho štruktúrny vzorec je $[(Mo^{6+}O_2)_2(H_2O)_2As^{3+}{}_2O_5]\cdot H_2O$

VERBEEKIT (m.) $PdSe_2$, **mon.,** C2/m, C2 alebo Cm; (IMA 2001-005)
PN: názov na počesť T. Verbeeka (Roberts et al., 2002; MM, 66, 173–179)
TL: Musonoi, Kolwezi, prov. Shaba, Zair + Hope's Nose, Torquay, Devon, Anglicko, Veľká Británia
VM: nový štruktúrny typ

VITIMIT (zem.) $Ca_6B_{14}O_{19}(SO_4)(OH)_{14}\cdot 5H_2O$, **mon. (pseudohex.),** P2/m, P2 alebo Pm; (IMA 2001-057)
PN: podľa geografického názvu typovej lokality (Čukanov et al., 2002; ZVMO, 131, 41–46)
TL: Solongo, Vitimská vrchovina, Burjatsko, Rusko
VM: –

WALKERIT (m.)
$Ca_{16}(Mg,Li,\square)_2[B_{13}O_{17}(OH)_{12}]_4Cl_6\cdot 28H_2O$, **romb.,** Pba2; (IMA 2001-051)
PN: názov na počesť mineralóga T. L. Walkera (Grice et al., 2002; CM, 40, 1675–1686)
TL: Penobsquis, Sussex, Kings County, New Brunswick, Kanada
VM: štruktúra podobná penobsquisitu a pringleitu

Mineralia Slovaca, 36 (2004), 378–379

Erráta publikácie Slovenské názvy minerálov

DANIEL OZDÍN[1] a PAVEL UHER[2]

[1]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; ozdin@fns.uniba.sk
[2]Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

(Doručené 29. 9. 2004)

Error correction in the monograph Slovak names of minerals

V roku 2002 Štátny geologický ústav Dionýza Štúra vydal publikáciu D. Ozdína a P. Uhera **Slovenské názvy minerálov. Minerály schválené medzinárodnou mineralogickou asociáciou do konca roku 2001.** Nedopatrením sa do nej dostalo niekoľko chýb, a pretože je normotvorná a erráta nie sú jej súčasťou, zverejňujem ich aspoň v tejto podobe.

Na viaceré chyby upozornili používatelia, za čo im ďakujeme. Relevantné pripomienky na uvedených adresách radi prijmeme aj v budúcnosti. Autori poskytnú erráta každému, kto o ne požiada.

str. 5	15. riad.	správne má byť Commission
str. 6	5. od., 8. riad.	správne má byť pr. □ pyrit (gr.) FeS_2, kub.
str. 7–8	od. d–j	správne majú byť označené ako a–g
str. 13	13.–16. riad.	správne názvy sú **amonioalunit, amonioborit, amoniojarosit, amonioleucit**
str. 13	22. riad.	správny názov minerálu je **andalusit**
str. 21	3. riad.	správny názov a pôvod minerálu je **bizmutocolumbit** (chem., zem.)
str. 22	11. riad.	správny vzorec **brabantitu** je $Ca_{0.5}Th_{0.5}(PO_4)$
str. 23	9. riad.	správny vzorec **buckhornitu** je $AuPb_2BiTe_2S_3$, romb.
str. 25	18. riad.	správny vzorec **cassedanneitu** je $Pb_5(VO_4)_2(CrO_4)_2 \cdot H_2O$
str. 25	19. riad.	správny vzorec **cassidyitu** je $Ca_2(Ni,Mg)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
str. 30	39. riad.	správny vzorec **dietrichitu** je $(Zn,Fe^{2+},Mn^{2+})Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
str. 35		vložiť heslo **evansit** (m.) $Al_3(PO_4)(OH)_6 \cdot 6H_2O$, amorf.
str. 44	39. riad.	správny vzorec **görgeyitu** je $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$
str. 56	29 riad.	správny názov minerálu je **izocubanit**
str. 57	24. riad.	správny vzorec **jaskólskiitu** je $Pb_{2+x}Cu_x(Sb,Bi)_{2-x}S_5$
str. 59	7. riad.	správny názov minerálu je **julgoldit-(Fe^{3+})**
str. 62	17. riad.	správny vzorec **kasolitu** je $Pb(UO_2)SiO_4 \cdot H_2O$
str. 66	14. riad.	správny názov minerálu je **kryolitionit**
str. 68	25. riad.	správny vzorec **larnitu** je β-Ca_2SiO_4
str. 70	12 riad.	správny názov má byť **levinsonit-(Y)**
str. 77	21 riad.	správny vzorec **menšikovitu** je $Pd_3Ni_2As_3$
str. 89	7. riad.	správny vzorec **pahasapaitu** je $(Ca,Li,K,Na)_{17}Li_8Be_{24}(PO_4)_{24} \cdot 38H_2O$
str. 90	11. riad.	správny vzorec **paragonitu** je $NaAl_2\square AlSi_3O_{10}(OH)_2$
str. 91	13. riad.	správny názov minerálu je **patronit**
str. 114	10. riad.	správny vzorec **todorokitu** je $(Mn^{2+},Ca,Mg)Mn^{4+}{}_3O_7 \cdot H_2O$
str. 119	5. riad.	správny vzorec **vanádiumdravitu** je $NaMg_3V^{3+}{}_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH,O)_4$
str. 120	7. riad.	správne vzorce **vernaditu** sa uvádzajú δ-MnO_2 alebo $(Mn^{4+},Fe^{3+},Ca,Na)(O,OH)_2 \cdot nH_2O$
str. 129	33. riad.	správny názov minerálu je **zugshunstit-(Ce)**
str. 162	4. riad.	správny odkaz ferropseudobrookitu má byť **armalcolit**, Fe-analóg
str. 175	35. riad.	správny odkaz má byť **kalio-fluororichterit**
str. 175	36. riad.	správny odkaz má byť **kalio-magneziosadanagait**
str. 175	37. riad.	správny odkaz má byť **kaliopargasit**
str. 175	38. riad.	správny angl. názov a odkaz má byť potassicsadanagait → **kaliokaliosadanagait**
str. 176		vložiť heslo pyrotín → **pyrotit**, syn.
str. 176	19. riad.	správny odkaz pyrrhotitu má byť **pyrotit**
str. 191	hodrušit	správna citácia je Makovicky a Maclean (1972)
str. 193	wavellit	správna citácia je (D. Ozdín a J. Bukovina, 2001)

str. 5	15. riad.	správne má byť Commission
str. 6	5. od., 8. riad.	správne má byť pr. □ pyrit (gr.) FeS_2, kub.
str. 7–8	od. d–j	správne majú byť označené ako a–g
str. 13	13.–16. riad.	správne názvy sú **amonioalunit, amonioborit, amoniojarosit, amonioleucit**
str. 13	22. riad.	správny názov minerálu je **andalusit**
str. 21	3. riad.	správny názov a pôvod minerálu je **bizmutocolumbit** (chem., zem.)
str. 22	11. riad.	správny vzorec **brabantitu** je $Ca_{0.5}Th_{0.5}(PO_4)$
str. 23	9. riad.	správny vzorec **buckhornitu** je $AuPb_2BiTe_2S_3$, romb.
str. 25	18. riad.	správny vzorec **cassedanneitu** je $Pb_5(VO_4)_2(CrO_4)_2 \cdot H_2O$
str. 25	19. riad.	správny vzorec **cassidyitu** je $Ca_2(Ni,Mg)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
str. 30	39. riad.	správny vzorec **dietrichitu** je $(Zn,Fe^{2+},Mn^{2+})Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
str. 35		vložiť heslo **evansit** (m.) $Al_3(PO_4)(OH)_6 \cdot 6H_2O$, amorf.
str. 44	39. riad.	správny vzorec **görgeyitu** je $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$
str. 56	29 riad.	správny názov minerálu je **izocubanit**
str. 57	24. riad.	správny vzorec **jaskólskiitu** je $Pb_{2+x}Cu_x(Sb,Bi)_{2-x}S_5$
str. 59	7. riad.	správny názov minerálu je **julgoldit-(Fe^{3+})**
str. 62	17. riad.	správny vzorec **kasolitu** je $Pb(UO_2)SiO_4 \cdot H_2O$
str. 66	14. riad.	správny názov minerálu je **kryolitionit**
str. 68	25. riad.	správny vzorec **larnitu** je β-Ca_2SiO_4
str. 70	12 riad.	správny názov má byť **levinsonit-(Y)**
str. 77	21 riad.	správny vzorec **menšikovitu** je $Pd_3Ni_2As_3$
str. 89	7. riad.	správny vzorec **pahasapaitu** je $(Ca,Li,K,Na)_{17}Li_8Be_{24}(PO_4)_{24} \cdot 38H_2O$
str. 90	11. riad.	správny vzorec **paragonitu** je $NaAl_2\square AlSi_3O_{10}(OH)_2$
str. 91	13. riad.	správny názov minerálu je **patronit**
str. 114	10. riad.	správny vzorec **todorokitu** je $(Mn^{2+},Ca,Mg)Mn^{4+}{}_3O_7 \cdot H_2O$
str. 119	5. riad.	správny vzorec **vanádiumdravitu** je $NaMg_3V^{3+}{}_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH,O)_4$
str. 120	7. riad.	správne vzorce **vernaditu** sa uvádzajú δ-MnO_2 alebo $(Mn^{4+},Fe^{3+},Ca,Na)(O,OH)_2 \cdot nH_2O$
str. 129	33. riad.	správny názov minerálu je **zugshunstit-(Ce)**
str. 162	4. riad.	správny odkaz ferropseudobrookitu má byť **armalcolit**, Fe-analóg
str. 175	35. riad.	správny odkaz má byť **kalio-fluororichterit**
str. 175	36. riad.	správny odkaz má byť **kalio-magneziosadanagait**
str. 175	37. riad.	správny odkaz má byť **kaliopargasit**
str. 175	38. riad.	správny angl. názov a odkaz má byť potassicsadanagait → **kaliokaliosadanagait**
str. 176		vložiť heslo pyrotín → **pyrotit**, syn.
str. 176	19. riad.	správny odkaz pyrrhotitu má byť **pyrotit**
str. 191	hodrušit	správna citácia je Makovicky a Maclean (1972)
str. 193	wavellit	správna citácia je (D. Ozdín a J. Bukovina, 2001)

PRÍSPEVKY DO TOPOGRAFICKEJ MINERALÓGIE SLOVENSKA

Cinabarit z metabazitov ložiska Pezinok-Kolársky vrch

DANIEL OZDÍN[1] a MILOŠ GREGOR[2]

[1]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; ozdin@fns.uniba.sk
[2]Geologický ústav Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

(Doručené 9. 8. 2004)

Cinnabar from the metabasite deposit Pezinok-Kolársky vrch

Cinabarit sa našiel v roku 1993 v štôlni Budúcnosť približne 500–700 m od jej ústia v bočnom prekope zo slednej chodby. Je sýtočervenej farby (obr. 2 na zadnej strane obálky), má polokovový lesk, tvorí veľmi malé, maximálne 0,5 mm veľké morfologicky nedokonale obmedzené kryštály zoskupené do agregátov na plochách ~ 2 cm^2. Je narastený na bielom poréznom kremeni spolu s maximálne 0,5 mm veľkými idiomorfnými kryštálmi pyritu. Celá minerálna asociácia vystupuje na pukline v zelenkastosivej aktinolitickej bridlici. Cinabarit sa identifikoval rtg. práškovou analýzou (tab. 1), ktorej výsledky sa dobre zhodujú s tabuľkovými hodnotami (Berry, ed., 1974).

Cinabarit je druhým minerálom Hg z pezinských ložísk. Polák (1955) opísal z čiernych bridlíc (originál „grafitickej horniny") z „kýzového" zrudnenia štôlne Ryhová výskyt kvapôčok ortuti. Vzhľadom na to sa ortuť v asociácii s cinabaritom ani s iným minerálom obsahujúcim ortuť nenašla, vznikla pochybnosť o jej pôvode (pozri Koděra et al., 1990). Potvrdenie výskytu cinabaritu, aj keď z inej štôlne pezinského ložiska, dáva väčšie možnosti na úvahy o prirodzenom pôvode ortuti a na vyčlenenie novej Hg minerálnej asociácie, ktorú v tomto ložisku tvorí cinabarit, pyrit, kremeň a ortuť.

Za poskytnutie vzorky ďakujeme J. Vitálošovi z Pezinka.

Literatúra

Berry, L. G., ed., 1974: Selected powder diffraction data for minerals. *Philadelphia, JCPDS.*

Koděra, M., Andrusovová-Vlčeková, G., Belešová, O., Briatková, D., Dávidová, Š., Fejdiová, V., Hurai, V., Chovan, M., Nelišerová, E. & Ženiš, P., 1990: Topografická mineralógia Slovenska II. *Bratislava, Veda, 581–1100.*

Polák, S., 1955: Príspevok k topografickej mineralógii Malých Karpát. *Geol. Práce, Zpr., 3, 141–145.*

Tab. 1
Rtg. prášková analýza cinabaritu z Pezinka
X-ray powder diffraction data of cinnabar from Pezinok deposit

Pezinok-štôlňa Budúcnosť		SPDDM 6-0256[*1]		
d	I	d	I	hkl
3.585	22.7	3.590	6	100
3.357	100.0	3.350	100	101
3.159	25.8	3.160	30	003
2.850	92.9	2.863	95	102
2.367	9.9	2.375	10	103
2.066	29.0	2.074	25	110
2.019	13.0	2.026	12	111
1.973	23.6	1.980	35	104
1.909	7.7	1.900	4	112
1.759	18.9	1.765	20	201
1.729	24.2	1.735	25	113
1.676	24.2	1.679	25	105
–	–	1.583	6	006
1.561	10.2	1.562	6	203
–	–	1.433	8	204
–	–	1.401	2	115
–	–	1.358	6	210
1.342	13.1	1.344	12	211
1.303	13.0	1.305	10	212, 205
1.267	9.1	1.269	4	107
1.255	11.1	1.258	8	116

Podmienky merania: práškový difraktometer DRON-3 (Geologický ústav Prírodovedeckej fakulty UK), Co antikatóda, napätie 30 kV, prúd 15 mA, krok 0,1° 2θ pri čase 1 s. *1 Berry, ed., 1974

GeoVestník

Informačný spravodajca pre geológiu, baníctvo, úpravníctvo a životné prostredie

Príloha časopisu Mineralia Slovaca, roč. 36, č. 3–4

Obsah

Projekt UNESCO a IUGS IGCP 443 – Magnezity a mastence 1
32. medzinárodný geologický kongres vo Florencii 5
200. výročie objavenia céru 8
2. medzinárodná maarová konferencia 9
10. uhoľná konferencia s medzinárodnou účasťou 10
Erráta 10
5. paleontologická konferencia s medzinárodnou účasťou .. 11
Recenzie 11
Jubilanti SGS 14
Kronika 15
Pozvánka 16

Projekt UNESCO a IUGS IGCP 443 – Magnezity a mastence

Úspešne v cieli

Pro troch rokoch prípravy a piatich rokoch plnenia globálny projekt UNESCO a IUGS IGCP 443 dosiahol cieľ. Je ním úspešné vyriešenie genetických zákonitostí vzniku a lokalizácie výskytov magnezitu a mastenca v alpinotypných geologických jednotkách, príspevok do zefektívnenia prieskumu a ťažby týchto surovín, ako aj do ochrany životného prostredia.

IGCP 443

Aj keď sa projekt naplánoval na obdobie medzi dvom a medzinárodnými kongresmi IGC; 31. v Riu de Janeiro a 32. vo Florencii; 2000–2004), prvý krok k jeho úspešnému schváleniu už na 30. medzinárodnom geologickom kongrese v Pekingu v roku 1996 urobil P. Grecula (ŠGÚDŠ) v diskusii s V. Babuškom, vtedajším riaditeľom divízie prírodných vied UNESCO v Paríži, o trendoch a budúcnosti geologických korelačných projektov. P. Grecula v nej prezentoval myšlienku vytvoriť globálny korelačný projekt o magnezite, ktorý by viedlo Slovensko ako veľmoc v tejto problematike, disponujúca navyše aj silným potenciálom vedeckých pracovníkov a dlhoročnými skúsenosťami v ťažbe a úpravníctve. Predpoklady na schválenie medzinárodného projektu vytvárala aj úspešná a veľmi produktívna účasť Slovenska na skorších korelačných projektoch UNESCO IUGS IGCP 5 a 276. Vedecká rada IGCP vysoko ocenila najmä bulletiny *(Newsletters)* a monografie vydané ako príspevok Slovenska do uvedených projektov. Vo vedení slovenskej národnej skupiny projektu IGCP 276 o paleozoických geodynamických doménach, ich alpínskej evolúcii v tetydnej oblasti a ich paralelnej slovenskej verzie (Paleozoikum Tetydy) stál P. Grecula a Z. Németh (ŠGÚDŠ).

Prípravou a vytvorením nového globálneho korelačného projektu o magnezite bol poverený Z. Németh. Najťažšou úlohou pri príprave bolo získať dosť tzv. podporných listov *(supporting letters)* od zahraničných odborníkov potvrdzujúcich potrebu takéhoto projektu. Po oslovení okolo 800 odborníkov a inštitúcií (vrátane NASA) sa podarilo získať približne 50 podporných listov. V prvom kole schvaľovania na zasadaní vedeckej rady UNESCO v Paríži vo februári 1999 bol projekt zamietnutý, lebo podľa vyjadrenia vedeckej rady nezískal dostatočnú podporu z rozvojových krajín Afriky a Ázie. Nasledoval ďalší rok korešpondencie a osobných kontaktov s čelnými predstaviteľmi IGCP. Po zvýšenej podpore projektu z Brazílie, Turecka, Ruska, Číny, Indie a Pakistanu a jeho rozšírení o problematiku mastenca bol projekt vo februári 2000 schválený. Vedeckým vedúcim projektu sa stal M. Radvanec (Slovensko) a spoluvedúcim W. Prochaska (Rakúsko), A. C. Gondim (Brazília), B. Christaras (Grécko; neskôr Kchaj Kche-čchin, Čína) a medzinárodným organizačným vedúcim a koordinátorom projektu IGCP 443 Z. Németh.

Špecifikom korelačných projektov UNESCO a IUGS je, že disponujú finančnými prostriedkami postačujúcimi nanajvýš na čiastočné pokrytie cestovných nákladov časti účastníkov na každoročné terénne korelácie, a preto sa výskum musí pokrývať z finančných prostriedkov paralelne plnených domácich projektov zúčastnených štátov. Slovenskú verziu projektu Magnezity a mastence spracoval P. Grecula a M. Radvanec a po schválení Ministerstvom životného prostredia SR sa jej zodpovedným vedúcim stal M. Radvanec (ŠGÚDŠ).

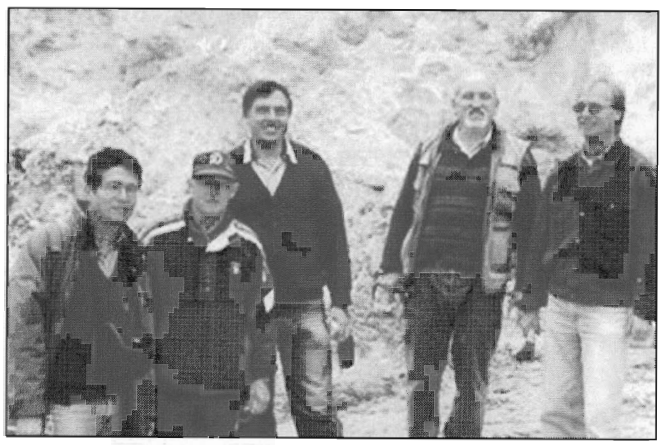
Keďže projekt širokého tematického záberu sa paralelne plnil na všetkých kontinentoch za účasti vyše 100 odborníkov, riešil sa v nasledujúcich štyroch tematických skupinách: 1. *Geológia a štruktúra ložísk magnezitu a mastenca* (vedúci V. Prochaska, Rakúsko), 2. *Geológia, petrológia a mineralógia* (vedúci M. Radvanec, Slovensko), 3. *Metódy geologického prieskumu, výskum technologických vlastností suroviny a úpravníctvo* (vedúci A. C. Gondim, Brazília) a 4. *Geoenvironmentálne metódy* (vedúci Kchaj Kche-čchin, Čína).

Okrem tematických sa v 24 štátoch sveta vytvorili aj národné pracovné skupiny a za ich koordináciu bol zodpovedný Z. Németh.

Všeobecná informovanosť o projekte sa zabezpečovala v spolupráci s L. Martinským (ŠGÚDŠ) prostredníctvom internetovej stránky www.gssr.sk/igcp443/index.html.

Predbežné výsledky projektu sa hodnotili každý rok na pracovných stretnutiach a pri terénnych koreláciách a potom sa publikovali v monotematických číslach odborných časopisov – bulletinoch (Newsletters):

2000 – Inauguračný míting, Rio de Janeiro, Brazília, 9. august 2000. Oficiálny začiatok projektu na 31. medzinárodnom geologickom kongrese. Terénna korelácia v oblasti Curitiba-Castro, Paraná, Brazília, 14.–17. august 2000. Organizátor a vedúci korelácie A. C. Gondim. Vydanie monotematického čísla časopisu Mineralia Slovaca – IGCP 443 Introductory Newsletter v redakcii M. Radvanca, W. Prochaska a Z. Németha.

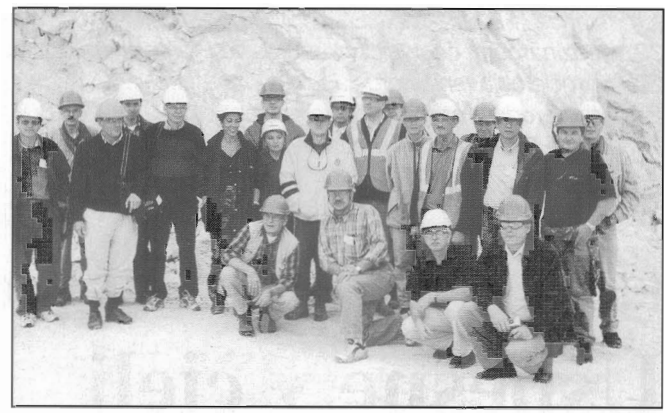


Obr. 1. Časť účastníkov prvej terennej korelácie na mastencových ložiskách v štáte Parana, Brazília, 14.–17. august 2000. Zľava A. C. Gondim, Brazília, hlavný organizátor terénnej korelácie, M. Radvanec, medzinárodný vedecký vedúci projektu, L. de Loyola zo štátnej prieskumnej organizácie Minerais do Parana S. A. Mineropar, L. E. Manovani, Univ. v Curitibe, a M. L. Camlofski z miestnej ťažobnej organizácie Progeo.

Obr. 2. Druhá terénna korelácia – Slovensko 2001. Prehliadka úpravne Bočiar, 2. septembri 2001. Zľava V. Prochaska (Rakúsko), J. Togaši (Japonsko), V. Prasannakumar (India), A. C. Gondim (Brazília), Z. Novek (Slovensko), V. V. Nasedkin (Rusko), I. Tuokko (Fínsko), S. V. Efremova (Rusko), M. T. Krupenin (Rusko), J. Augustin (Slovensko, sprievodca zo závodu Bočiar), M. Bobro (Slovensko) a I. G. Carvalho (Brazília).

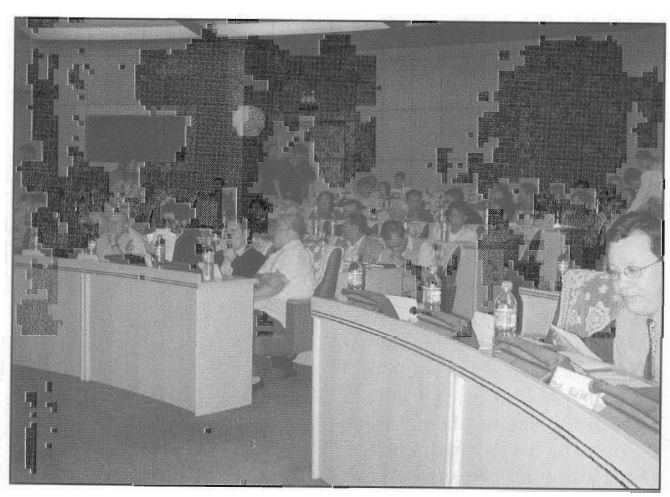
2001 – Ročné pracovné stretnutie na báze kongresu SGA-SEG v Krakove, Poľsko, 29. august 2001, terénna korelácia a návšteva ťažobných a úpravníckych zariadení na Slovensku (Jelšava, Hnúšťa-Mútnik, Gemerská Poloma, Košice, Bočiar; 30. august–3. september 2001). Organizátor a vedúci korelácie Z. Németh. Newsletter No. 1, Mineralia Slovaca, red. M. Radvanec, A. C. Gondim a Z. Németh.

2002 – Ročné pracovné stretnutie a terénna korelácia vo Fínsku (Kuopio, Lahnaslampi, Jormua, Kivikangas, Juurikkaniemi, Horsmanaho, Outokumpu; 10.–15. september 2002). Organizátori a vedúci korelácie Kari Pääkkönen a Ilkka Tuokko (Fínsko). Newsletter No. 2, Boletim Paranaense de Geociencias, Paraná, Brazília, red. M. Radvanec, A. C. Gondim a Z. Németh.



Obr. 3. Účastníci tretej terennej korelácie vo Fínsku. Mastencovo magnezitové ložisko Horsmanaho, 13. september 2002.

2003 – Prezentácia výsledkov IGCP 443 a ročné zasadanie v rámci medzinárodnej konferencie Mineralization in Precambrian terranes v Nan-ting (Nanking), Čína, 21.–22. september 2003. Terénna korelácia v provincii Liao-ning v Číne (Qingshanhuai, Houxianyu, Fanjiabaozi, Huaziyu, Shuiquan, Xiuyan, 24.–28. september 2003, organizátor Shao-Yong Jiang) bola rozšírená o terénnu koreláciu v Rusku (Južný Ural, Šabrovskoje, Syrostan, Satka, Bakal, Katav Ivanovsk; 29. september–7. október 2003, organizátor V. V. Nasedkin a M. T. Krupenin).



Obr. 4. Ročné pracovné zasadanie projektu IGCP 443 ako súčasť programu medzinárodnej konferencie Mineralization in Precambrian terranes, Nan-ting, Čína, 21.–22. september 2003.

Obr. 5. Časť účastníkov terénnej korelácie v provincii Liaoning, Čína, 24.–28. september 2003. Mastencové ložisko Fanjiabaozi.

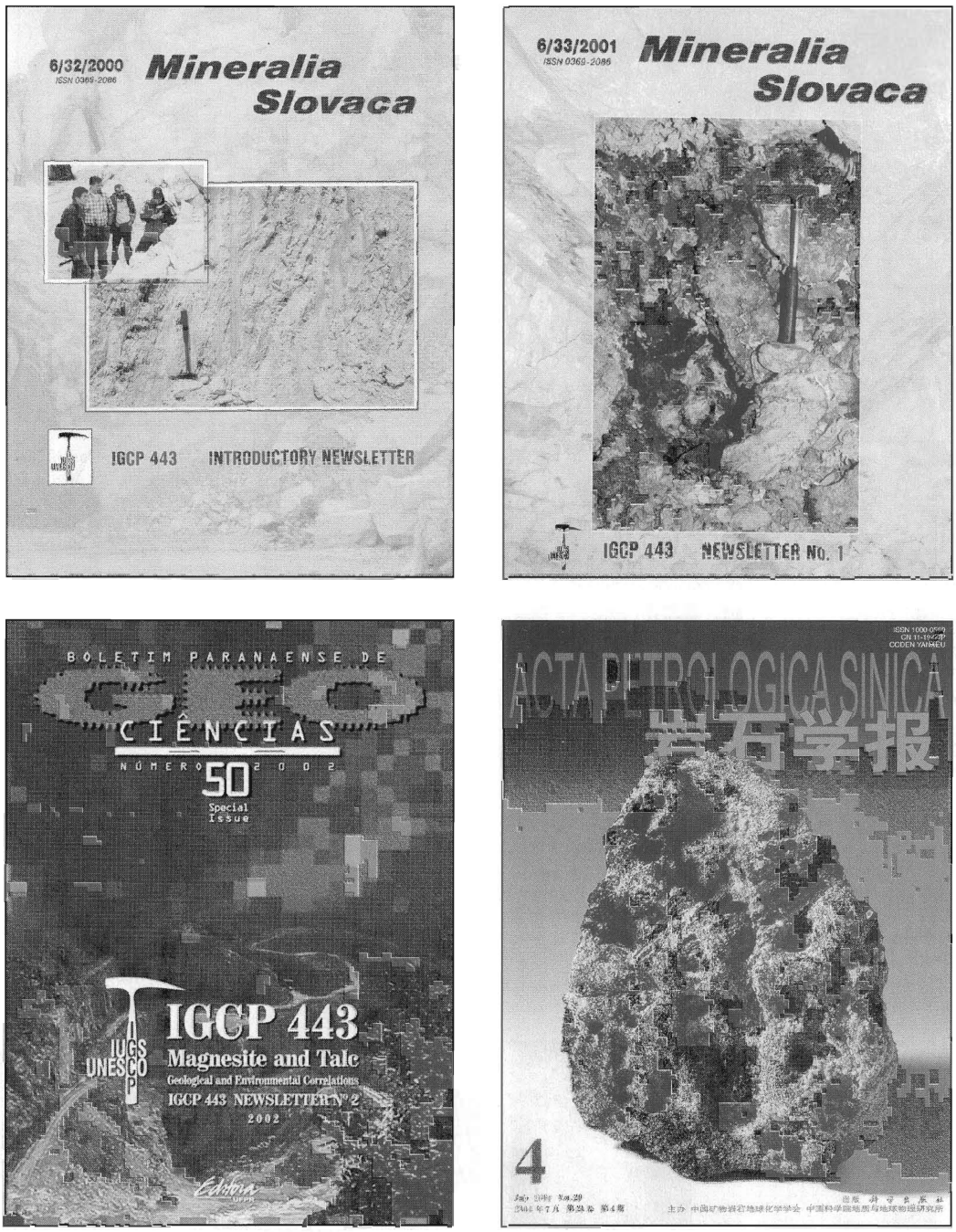
Obr. 6. Prezentácia v múzeu ložiska Satka počas terénnej korelácie na Urale, 4. október 2003. Štvrtý zľava M. Radvanec, piaty zľava P. Grecula.

V záverečnom roku **2004** sa výsledky všetkých štyroch tematických skupín projektu IGCP 443 prezentovali na celodennom seminári *Magnesite and talc – from their origin to the environmental*

Obr. 7. Časť účastníkov seminára DWO 14 počas 32. medzinárodného geologického kongresu vo Florencii, Taliansko, 25. august 2004. Zľava: C. Carbone (Taliansko), S. Strmic (Chorvátsko), Ch. Spagnolo (Taliansko), C. Kaiser (Rakúsko), S.-Y. Jiang (Čína), I. Wilson (Veľká Británia), M. Radvanec (Slovensko), A. M. Azim Zadeh (Irán), M. Wurm (Rakúsko), P. Sorjonen-Ward (Fínsko), E. Schroll (Rakúsko), Z. Németh (Slovensko), W. Prochaska (Rakúsko), A. C. Gondim (Brazília) a F. Ebner (Rakúsko).

impacts of exploitation and dressing, ktorý bol súčasťou oficiálneho programu 32. medzinárodného geologického kongresu vo Florencii, Taliansko (Workshop DWO 14, Fortezza da Basso, Monumentale, 25. august 2004). Súčasne sa odbornej verejnosti predstavil v Číne publikovaný Newsletter No. 3, Acta Petrologica Sinica, redaktor Shao-Yong Jiang (Čína). Po skončení geologického kongresu W. Prochaska zorganizoval záverečnú terénnu koreláciu projektu v Rakúsku. Navštívené lokality magnezitu (Hohentauern, Kraubath, Breitenau) a mastenca (Rabenwald) sa rozšírili o známe ložisko sideritu Erzberg. Všeobecne sa akceptoval model genézy hrubo kryštalického magnezitu typu Veitsch selektívnou magnezitizáciou paleozoických karbonátov podmienenou cirkuláciou soľaniek v permoskýtskom období. Predbežné výsledky z ložiska Rabenwald poukazujú na genézu mastenca pri rovnakej geodynamickej evolúcii, aká sa už potvrdila a opísala v prípade slovenských mastencových výskytov.

Obr. 8. Časť účastníkov záverečnej terénnej korelácie na ložisku Kraubath, Rakúsko, 31. august 2004. Zľava: S. M. Grillo (Taliansko), A. M. Azim Zadeh (Irán), Y.-H. Jiang (Čína), M. Radvanec (Slovensko), M. Fiori (Taliansko), S.-Y. Jiang (Čína), Z. Németh (Slovensko), M. T. Krupenin (Rusko), P. Sorjonen-Ward (Fínsko), I. Tuokko (Fínsko), W. Prochaska (Rakúsko) a F. Ebner (Rakúsko).



Obr. 9. Výsledky projektu IGCP 443 boli priebežne publikované v bulletinoch: 2000 – Introductory Newsletter, Mineralia Slovaca, 32 (6); 2001 – Newsletter No. 1, Mineralia Slovaca, 33 (6); 2002 – Newsletter No. 2 - Boletim Paranaense de Geociencias, 50, Paraná, Brazília; 2004 – Newsletter No. 3 – Acta Petrologica Sinica, 20 (4), Čína.

Slovensko s dlhoročnou tradíciou v ťažbe a úpravníctve magnezitu a mastenca, s ich spravidla negatívnym vplyvom na životné prostredie, sa v projekte IGCP 443 predstavilo ako najaktívnejší štát a svetový etalón v prípade alpinotypných výskytov týchto surovín. Aktivitu Slovenska v tejto problematike potvrdzuje aj to, že z 57 vedeckých článkov o výsledkoch koordinovaného výskumu v rámci projektu IGCP 443 v bulletinoch *(Newsletters)* na slovenských autorov pripadá 19. Slovensko bolo jediným účastníckym štátom, ktorý do projektu prispel novými výsledkami vo všetkých tematických okruhoch, kým viaceré štáty sa zaoberali len geologickogenetickými otázkami. Medzi štáty s výraznejším príspevkom do technologickej a environmentálnej problematiky okrem Slovenska patrila aj Brazília a India a medzi ďalšie aktívne štáty s alpinotypnými ložiskami Rakúsko, Taliansko, Srbsko, Francúzsko, Egypt, Pakistan,

Japonsko a Argentína. Výskyty asociované s predkambrickými horninovými sekvenciami charakterizovali geológovia z Fínska, Ukrajiny, Ruska, Číny, Indie, Brazílie a Austrálie.

Medzi dôležité výsledky slovenských účastníkov projektu v prvých dvoch tematických okruhoch patrí dešifrovanie genézy magnezitového ložiska Dúbravský masív, Hnúšťa-Mútnik, Gemerská Poloma a Košice-Medvedia slovensko-rakúskym riešiteľským kolektívom z ŠGÚDŠ a Univerzity v Leobene (M. Radvanec, P. Koděra, P. Grecula, W. Prochaska). Súčasne sa podarilo doriešiť aj geodynamické pozadie dvojštadiálnej genézy magnezitu a mastenca v alpinotypných terénoch (Z. Németh, W. Prochaska, M. Radvanec, M. Kováčik, J. Madarás, P. Koděra, Ľ. Hraško). V modifikovanej podobe sa začala skúmať možnosť implementácie zistených genetických zákonitostí zo Západných Karpát aj na podmienky predkambrických terénov (napr. S-Y. Jiang a kol., Čína; M. T. Krupenin, Rusko).

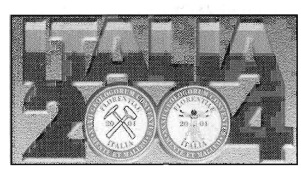
Previazanosť tretej a štvrtej tematickej skupiny – ťažby, úpravníctva a environmentálnej problematiky – podčiarklo viac komplexných štúdií slovenských autorov o optimalizácii týchto činností a o efektívnej ochrane životného prostredia (M. Tréger, P. Baláž a S. Cicmanová, ŠGÚDŠ; M. Leško, M. Búgel, T. Bakalár, Z. Novek†, A. Csikósová a K. Kameníková, Technická univerzita Košice; M. Bobro a J. Hančuľák, Inštitút geotechniky SAV Košice). Cestu k bezodpadovej technológii pri spracúvaní mastencovej suroviny predstavil J. Derco a Z. Németh (ŠGÚDŠ), k minimalizácii vplyvu negatívnych faktorov na zdravie pracovníkov v magnezitovom priemysle Š. Roda, E. Fabiánová, D. Gajdošová, O. Gajdoš a P. Vidová (Štátny zdravotný ústav). Globálny projekt IGCP 443 bol vhodnou bázou na prezentáciu komplexnosti poznania slovenských odborníkov aj v netradičných oblastiach, napr. účinku Mg na trávenie, metabolizmus, reprodukciu a zdravie zvierat (F. Jenčík, J. Bíreš a A. Tesfaye, Univerzita veterinárneho lekárstva Košice).

Slovenský riešiteľský kolektív projektu IGCP 443 vďačí Ministerstvu životného prostredia Slovenskej republiky za podporu, ktorej výsledkom bol rad nových výsledkov v problematike genézy magnezitu a mastenca, a rovnako za možnosť publikovať prvé dve vydania bulletinu *(Newsletter)* na Slovensku.

Z. Németh

32. medzinárodný geologický kongres vo Florencii

Renesancia v geologických disciplínach



32. medzinárodný geologický kongres sa konal 20.–28. augusta 2004 v monumentálnom komplexe starej pevnosti Fortezza da Basso vo Florencii. Pevnosť, ktorú postavil významný architekt Antonio da Sangallo ml. s pomocou Pierfranceca da Viterbo okolo roku 1534 a patrila medzi klenoty rodiny Mediciovcov, dnes slúži ako konferenčné centrum rozličných vedeckých podujatí vo Florencii. V jej rozľahlých priestoroch prebiehali všetky odborné zasadania kongresu s vyše 7000 účastníkmi vrátane 40 sekcií a seminárov *(workshopov)* počas každého zo siedmich rokovacích dní. Prezidentom 32. medzinárodného geologického kongresu bol prof. Attillio Boriani a generálnym sekretárom prof. Ernesto Abbate. Išlo o druhý geologický kongres v stredovekej Florencii – prvý sa konal v roku 1881.

Hlavné tézy kongresu vychádzali z meniaceho sa postavenia geológie v novom tisícročí, ako aj zo zmeny spoločenských požiadaviek na vyššiu praktickú aplikovateľnosť geologických výsledkov: 1. Renesancia geológie, 2. Porozumenie a chápanie Zeme, 3. Úloha geológie pri medzinárodnej kooperácii, 4. Ochrana kultúrneho odkazu prostredníctvom budovania geologických parkov a tvorby geologickonáučných a geologickoturistických máp, 5. Vzťah základných a aplikovaných geologických vied.

Napriek početne zastúpeným geologickým kongresom vo Washingtone a Pekingu sa hranicu 7000 účastníkov podarilo pokoriť až kongresu vo Florencii. Účastníci 32. kongresu pochádzali zo 119 krajín. Popri talianskych účastníkoch ich bolo najviac z USA (675), Ruska (537), Číny (486) a Japonska (346). Slovensko reprezentovalo 25 geológov (obr. 1 a 4). Najpočetnejšie boli zastúpené Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Geologický ústav Slovenskej akadémie vied a Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského. Slovensko sa prezentovalo šiestimi odbornými referátmi a jedenástimi postermi. Reprezentanti Slovenska prispeli do oficiálneho programu kongresu aj organizáciou dvoch generálnych sekcií (G20.01 Rozdiely v litosfére prekambrických kratónov a mladých orogénnych oblastí a G20.09 Geodynamická evolúcia a magmatizmus alpsko-karpatsko-dinársko-balkánskeho regiónu; J. Vozár; 25. a 27. 8. 2004) a celodenného seminára *(workshop)* DWO 14 Magnezity a mastence – od ich vzniku až po environmentálny vplyv ich ťažby a úpravníctva (Z. Németh a M. Radvanec; 25. 8. 2004; obr. 5).

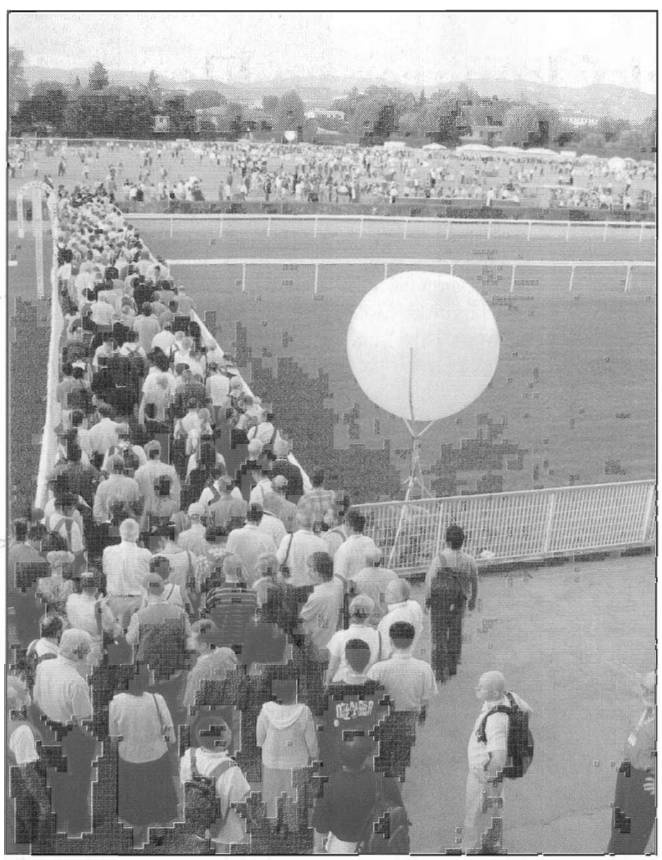
Otvárací ceremoniál sa začal za zvuku typických stredovekých trumpiet Chiarin (obr. 2). Kongres otvoril uvítacím prejavom prof. Cavazza. Prípitky a zdravice kongresu potom predniesol rad významných politických a vedeckých osobností, napr. aj prezident provincie Florencia Matteo Renzi. Jednotlivé štáty na kongrese nezriedka reprezentovali až ministri, napr. minister prírodných zdrojov Ruskej federácie Jurij Trutnev a minister prírodných zdrojov Čínskej republiky Sun Wensheng. Kongres priniesol zmenu vo vedení Medzinárodnej únie geologických vied (IUGS – Interna-

Obr. 1. Cesta slovenskej delegácie na kongres vo Florencii bola plná očakávania. Zľava: J. Kotuľová, M. Radvanec, I. Baráth, A. Nagy, B. Žec a M. Garguľák.

Obr. 2. Otvárací ceremoniál kongresu 20. augusta 2004 v pavilóne Cavaniglia (vyše 5000 účastníkov).

tional Union of Geological Sciences). Jej novým prezidentom sa po Eduardovi F. J. DeMulderovi (2000–2004) stal Zhang Hongren z Číny.

Vedecký program kongresu sa skladal z odborných referátov prednesených na plenárnych zasadnutiach a na špeciálnych sympóziách, z hlavných námetových a všeobecných geologických prednášok a z posterovej sekcie. Rokovalo sa dopoludnia aj popoludní (9.00–12.00 a 14.00–17.00). Každý prednášajúci mal 12 minút na prednášku a tri minúty na diskusiu. Od 17.00 hod do 18.30 hod. bola posterová prezentácia. Keďže sa v rámci jednotlivých geologických disciplín často predkladali výsledky aj v niekoľkých sekciách paralelne, bolo neľahkou úlohou zúčastniť sa na všetkom, čo zaujímalo konkrétneho účastníka. V orientácii pomáhal graficky prehľadne spracovaný časový harmonogram, a najmä rozsiahly dvojdielny zborník abstraktov (vyše 1600 strán). Fungovalo aj tlačové centrum, ktoré každý deň vydávalo a účastníkom kongresu zadarmo distribuovalo noviny s aktuálnymi informáciami o plánovaných akciách a prípadných zmenách a prinášalo aj reportáže o už uskutočnených podujatiach.



Obr. 3. Pre veľký počet účastníkov sa uvítací večierok presunul zo záhrad di Boboli paláca Pittiovcov do rozľahlého hipodrómu.

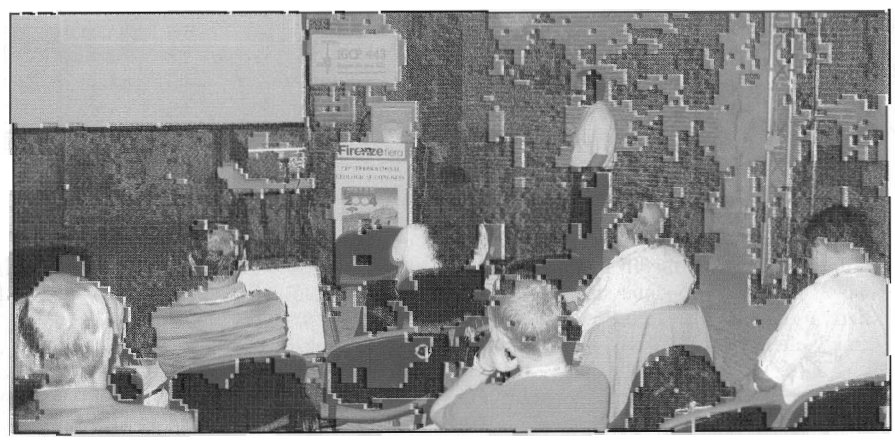
Súčasťou kongresu bola prezentačno-kontraktačno-predajná výstava GEOEXPO. Z vyše 300 vystavovateľov boli najaktívnejšími delegácie z Británie, Číny, Iránu, Japonska, Maroka, Francúzska a z Ruskej federácie. Svoju činnosť predstavili aj geologické služby z USA, Talianska, Veľkej Británie, Iránu, Číny, Japonska, Maroka, francúzska geologická spoločnosť BRGM, IUGS, Kazachstanská geologická spoločnosť, Kórejský inštitút geologických vied a minerálnych zdrojov atď. Zastúpené boli aj vydavateľstvá geologickej literatúry - Springer Verlag, Cambridge University Press, Americký geologický inštitút, Blackwell Publishing Ltd., Elsevier, Kluwer Academic Publishers, Oxford University Press a i. a na zakúpené publikácie ponúkali kongresovú zľavu 20–30 %. Na GEOEXPO sa zúčastnil aj rad domácich, talianskych geologických inštitúcií.

Organizátori kongresu pamätali aj na kultúrny program pre účastníkov a na predstavenie Florencie. Bola to neľahká úloha, lebo pri mnohých akciách sa muselo rátať s účasťou vyše 5000 delegátov. Preto sa aj uvítací večierok ako pokračovanie úvodného ceremoniálu prvý deň kongresu presunul zo záhrad di Boboli paláca Pittiovcov do priestorovo rozľahlého hipodrómu (obr. 3).

Druhý a tretí deň kongresu sa pre účastníkov kongresu konal organový koncert v svetoznámej florentskej katedrále Santa Maria del Fiore, postavenej koncom 13. storočia. Odznelo na ňom Bachovo prelúdium E minor BMW 548 a E minor BMW 544 v podaní maestra Federica Talamucciho. V priebehu kongresu sa uskutočnili aj projekcie prvého filmového festivalu o Zemi.

S očakávaním sa sledovalo hlasovanie o organizátorovi 33. medzinárodného geologického kongresu v roku 2008. O túto poctu

Obr. 4. Časť slovenskej delegácie v areáli pevnosti Fortezza da Basso vo Florencii, kde kongres prebiehal. Zľava M. Chovan, I. Határ, A. Nagy, J. Vozár, K. Marsina, A. Vozárová, J. Franzen, O. Lintnerová, J. Kotulová, R. András, M. Garguľák, E. Lukačík, K. Vrána, I. Baráth, B. Žec, V. Konečný, P. Malík, M. Janák a B. Lupták



Obr. 5. Vystúpenia boli často v pôvodných stredovekých priestoroch s vynikajúcou akustikou, ale za použitia najmodernejšej výpočtovej techniky a datových projektorov (Workshop DWO 14. 25. august 2004).

súťažil Egypt a Nórsko. Úspešnejšie bolo Nórsko a miestom konania kongresu bude Oslo. Práve v roku 2008 Nórska geologická služba oslávi 150. výročie svojho založenia, a tak budú na kongrese dominovať najmä práce geológov severských krajín – Nórska, Švédska a Dánska. Vo Florencii sa rozhodovalo aj o organizácii 34. medzinárodného geologického kongresu. Spomedzi kandidátov – Indie, Írska, Maroka a Austrálie – bola najúspešnejšia Austrália. Kongres bude v Brisbane v roku 2012.

Atraktívne destinácie najbližších geologických kongresov sú dobrou motiváciou zahraničnej aj slovenskej geologickej komunity do novej geologickej činnosti v duchu novodobej geologickej renesancie. Veríme, že výsledky dosiahnuté na Slovensku sa úspešne predstavia v Osle aj v Brisbane a budú impulzom na vznik mnohých medzinárodných projektov so slovenskou účasťou.

B. Žec a *Z. Németh*

Zaujímavosti a rekordy 32. medzinárodného geologického kongresu

Počet účastníkov:	7414
Taliansko	1929
Európa	2455
Afrika	288
Ázia	1431
Severná a Južná Amerika	1260
Oceánia	230
Počet vystavovateľov na GEOEXPO	378
Počet študentov	1244
Počet odborných referátov	3000
Počet posterov	3500
Počet sekcií	336
Počet sekcií a seminárov *(workshopov)* denne	40
Počet obslužného personálu a čašníkov	130
Počet členov ochranky kongresu	100
Počet geologických exkurzií	30
Registrovaní žurnalisti	97
Počet článkov v novinách o kongrese	> 105
Množstvo drinkov/džúsy atď.	2000 l / deň
Množstvo vypitých káv	900 l / deň
(95 % materiálu bolo recyklovaného)	

200. výročie objavenia céru

IGOR BROSKA

Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

Medzi prvky vzácnych zemín patria prvky skupiny 3 A periodickej sústavy – Sc (atómové číslo 21), Y (39), La (57) a lantanoidy, ktoré predstavujú skupinu štrnástich prvkov od Ce (58) po Lu (71), ale v geochémii a mineralógii sa termínom prvky vzácnych zemín označuje len Y, La a lantanoidy alebo iba La a lantanoidy (v angličtine REE).

Geochemické správanie uvedených prvkov bolo predmetom mnohých mineralogických a petrologických štúdií, lebo ich prerozdelenie v magmatitoch má zákonitosti umožňujúce riešiť rad otázok proveniencie resp. komagmatickosti jednotlivých telies. Veľký ekonomický význam týchto prvkov umocňuje záujem o ich výskum, lebo súčasný moderný svet pozná veľa ich aplikácií v praxi.

Tieto prvky sa vo forme solí široko uplatňujú v elektronike, optike, ale aj v metalurgii a v chemickom priemysle. Ich intenzívna luminiscencia napríklad generuje farby v televíznych monitoroch, no využívajú sa aj v laserových zariadeniach alebo aj na celkom obyčajné udržiavanie dokonalej priehľadnosti skla. Sklo obohatené o prvky vzácnych zemín, a najmä o cér je výborným sorbentom UV žiarenia, čo sa dá zužitkovať nielen v medicíne, ale aj v kozmickom priemysle (okná v kozmických lodiach a pod.). Veľmi dôležité sú aj ako hlavná zložka účinných magnetov. Aplikácia v tomto smere je naozaj rozmanitá, počnúc strojárstvom a končiac elektronikou. V metalurgickom procese cér vynikajúco odstraňuje voľný kyslík a síru a v chemickom priemysle slúži ako katalyzátor pri krakovaní ropy na ľahké frakcie. Ale uvedené príklady aplikácie prvkov vzácnych zemín sú iba zlomkom možností ich skutočného využívania.

Na tieto dni pripadá 200. výročie objavenia céru, ktoré nesporne bolo veľkým príspevkom do poznania základov chemickej podstaty sveta. Bol to objav prvého a pritom na Zemi najhojnejšie sa vyskytujúceho prvku zo skupiny tzv. lantanoidov. Cér objavili švédski prírodovedci a patrí sa hneď dodať, že takmer tretina všetkých známych prírodných prvkov sa objavila práve vo Švédsku zásluhou švédskych chemikov, metalurgov a mineralógov. Aj objav céru bol výsledkom prírodovedného bádania v tejto krajine. Sám Hisinger, spoluobjaviteľ céru, na jeho výskum vynaložil nemalé vlastné finančné prostriedky.

História céru sa vlastne začala objavom ytria v roku 1787. Tento nový prvok izoloval chemik Johan Gadolin vo vzorke čierneho minerálu v kremeni a živci pochádzajúcom zo zbierky dôstojníka delostrelectva Carla Axela Arrheniusa. Vzorka bola z lokality Ytterby na SV Švédska a rokom dokázania existencie ytria sa vlastne začalo obdobie objavov prvkov vzácnych zemín trvajúce takmer dve storočia. Minerál, z ktorého sa yterbium izolovalo, dostal názov gadolinit. Wilhelm Hisinger po prijatí tejto správy a prezretí svojich zbierok nadobudol presvedčenie, že by aj „minerál" červený tungsten (tungsten = ťažký kameň) z lokality Båstnäs mohol ytrium obsahovať. Táto lokalita bola neďaleko miesta, kde Hisinger býval, asi 150 km na Z od Štokholmu.

Vzorky červeného tungstenu na lokalite Båstnäs Wilhelm Hisinger zbieral už ako 15-ročný (skôr ako sa stal šľachticom, sa volal Hising) a už vtedy sa ich usiloval analyzovať u chemika Scheeleho, lenže ten napriek svojej povestnej zručnosti nebol schopný okrem kremíka, hliníka a trochy železa zistiť nič viac. Mimochodom, Carl

Wilhelm Scheele z tzv. bieleho tungstenu v roku 1781 z lokality Bispberg opísal neznámu tungstenovú kyselinu prostredníctvom analýzy jej Ca soli, ktorá sa dnes volá scheelit, no v prípade červeného tungstenu nemal šťastie.

Keď si Hisinger neskôr ako úspešný zlievar zriadil vlastné laboratórium a dal sa na štúdium prírodných vied v Uppsale, čoskoro dosiahol sľubné výsledky svedčiace o tom, že ťažký kameň – červený tungsten – by ytrium predsa len mohol obsahovať. Keď ho na jar v roku 1803 v dome v Skinnskattebergu navštívil vtedy ešte len 21-ročný Jakob Berzelius, zhovárali sa aj o týchto jeho najnovších zisteniach. Berzelius hneď začal s ťažkým červeným kameňom experimentovať a už na sklonku roku 1803 vo vzorke identifikoval nielen ytrium, ale aj nový kov, ktorý pomenoval najprv *bastnäs tungsten*. Ďalšie analýzy na prelome rokov 1803–1804 Berzeliusa len utvrdili v presvedčení, že objavil nový prvok, a pomenoval ho podľa lokality Båstnäs *bastium*. Neskôr však pod dojmom objavu asteroidu Ceres z roku 1801 prvok premenovali na *cérium* a jeho zdrojový minerál na *cerit*.

Hisinger a Berzelius svoje zistenia publikovali v roku 1804 vo Švédsku a neskôr aj v Nemecku. V Štokholme sa vytlačilo iba 50 exemplárov opisu nového kovu céria a tie sa poštou posielali do celej Európy iba odborníkom – chemikom a mineralógom. Podľa švédskych muzeálnych pracovníkov sa dnes cena jedného už dvestoročného výtlačku odhaduje až na 10 000 eúr.

V roku 1804 zo vzorky z lokality Båstmäs publikoval aj iný nález „céru" nemecký chemik Klaproth v nemeckom chemickom časopise, ale pretože vlastnosti novej zeminy neidentifikoval správne (nehovoril o kove), prvenstvo objavu céru pripadlo Hisingerovi a Berzeliusovi, a to napriek tomu, že Klaprothova práca bola v roku 1804 publikovaná dokonca o trochu skôr ako Hisingerova a Berzeliusova.

Z ceritu lokality Båstnäs a z gadolinitu lokality Ytterby sa izolovali aj iné nové prvky vzácnych zemín. Ďalším bol lantán (Mosander, rok 1839) a didým (neskôr premenovaný na neodým). Z ceritu z Båstnäsu sa izoloval ešte prazeodým, samárium a európium a z lokality Ytterby z gadolinitu gadolínium, terbium, dysprózium, holmium, erbium, túlium, yterbium a lutécium. Ak sa nevezme do úvahy krátko žijúci nuklid prométium, identifikovaný v roku 1963, posledným objaveným prvkom vzácnych zemín bolo lutécium, a to až v roku 1905.

Prínos Berzeliusa do mineralógie a chémie bol výnimočný aj v ďalších rokoch, pretože sa napríklad usiloval spracovať chemickú klasifikáciu prvkov. Urobil to v roku 1814 a bol to práve on, kto dal prvkom doteraz používané chemické symboly.

2. medzinárodná maarová konferencia

Po veľmi úspešnej konferencii, ktorá bola v oblasti Eifelu v Nemecku, sa miestom konania druhej konferencie o maaroch stala oblasť Lajosmizse v Maďarsku (100 km na JV od Budapešti a 20 km na SZ od Kecskemétu). Jej organizátorom bol Maďarský geologický ústav (MAFI), Štátny geologický ústav Dionýza Štúra (Slovensko) a Würzburská univerzita (Nemecko).

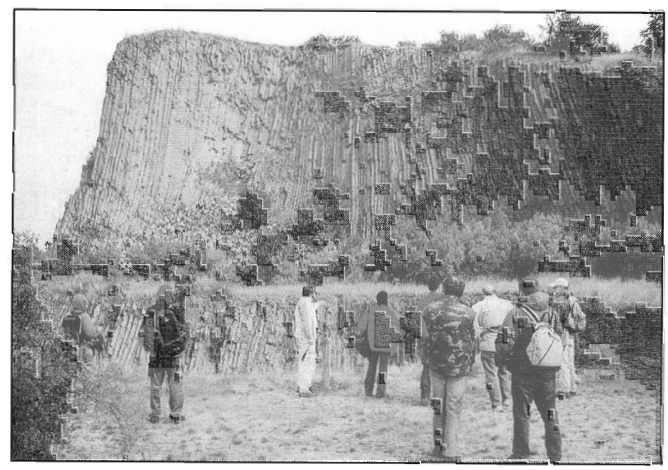
Maar je výsledkom špecifickej vulkanickej činnosti, vzniká a formuje sa pri styku magmy s vodným prostredím alebo s vodou nasýteným okolitým prostredím.

Konferencia prebiehala od 15. do 29. septembra 2004 a tvorilo ju niekoľko akcií. Organizačný výbor podujatia – K. Németh, U. Martin, J. Lexa, V. Konečný, V. Lorenz, K. Goth, P. Suhr – zvládol svoje úlohy veľmi dobre. Od 15. do 17. septembra 2004 bolo pracovné stretnutie v Geologickom inštitúte Würzburskej univerzity a bolo zamerané najmä na otázky fyzikálneho správania sa explozivity vo vzťahu vody a magmy pri formovaní maarových vulkánov. Pozornosť sa venovala erupčnej dynamike týchto vulkánov, ako aj experimentom modifikujúcim jej priebeh. Stretnutie bolo neoficiálnym začiatkom konferencie.

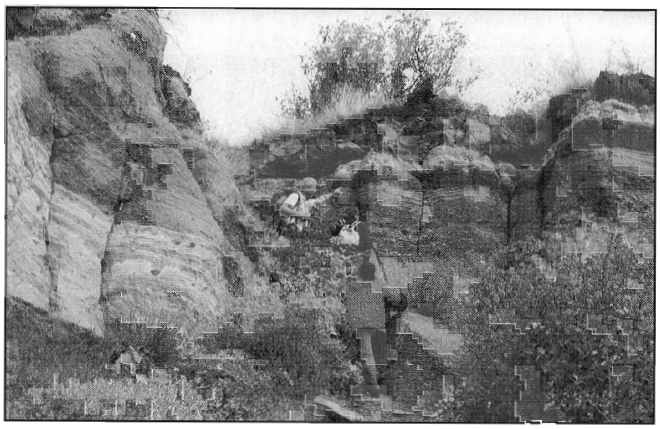
Bezprostredne po skončení opísanej akcie sa účastníci konferencie presunuli na južné Slovensko do oblasti Cerovej vrchoviny a do oblasti Balatonu v západnom Maďarsku, kde od 18. do 21. septembra 2004 prebiehali predkonferenčné exkurzie po vulkánoch, ktoré sú zaujímavé najmä z hľadiska vulkanických produktov vzniknuvších pri vulkanickej činnosti.

Konferencia bola oficiálne otvorená popoludní 21. septembra 2004 a rokovanie prebiehalo v desiatich sekciách. Zúčastnilo sa na nej okolo 110 vedcov z celého sveta – z Argentíny, USA, Kanady, Nemecka, Talianska, Francúzska, Nórska, Islandu, Austrálie, Taiwanu, Nového Zélandu, Filipín, Izraela, Južnej Afriky, Ruska, Mexika, Slovenska a z iných krajín. Medzi účastníkmi bolo aj niekoľko významných osobností, ktoré sa výskumom maarov zaoberajú už niekoľko desiatok rokov. Bol to napr. prof. H. U. Schmincke a prof. V. Lorenz z Nemecka, a prof. A. McBirney z USA.

Obr. 1. P. Kubeš a D. Vass pri posteroch v posterovej miestnosti



Obr. 2. Jedna z navštívených lokalít pri exkurzii okolo Balatonu, lokalita Hegyes-tu a stĺpovitá odlučnosť bazaltov



Obr. 3. Štúdium produktov freatomagmatických erupcií účastníkmi konferencie v sághegyskom tufovom prstenci.

Na konferencii odznelo 150 odborných referátov (obr. 1, 2). Zo Slovenska sa na nej zúčastnili vedeckí pracovníci ŠGÚDŠ s 15 referátmi. Jaroslav Lexa a Vlastimil Konečný so spoluautormi sa zaoberali povahou maarového vulkanizmu na južnom Slovensku a detailne ho predstavili na niekoľkých príkladoch. Branislav Žec so spoluautormi sa venoval charakteru polygenetického vulkanizmu v spätosti s monogenetickým vulkanizmom a ilustroval ho na príkladoch z východného Slovenska. Peter Kubeš (obr. 3) so spoluautormi prezentoval geofyzikálne poznanie maarových štruktúr na južnom Slovensku a Dionýz Vass sa zaoberal charakterom a ekológiou sedimentov (označovaných ako alginity) v týchto vulkanických štruktúrach.

Tematicky boli sekcie zamerané na dešifrovanie maarových štruktúr, diatrém a ich koreňových zón, ako aj ich produktov, na typy erupcií, štruktúrne obmedzenia, geofyzikálny výskum, ale aj na s tým späté riziká a hazardy. Neobišli sa ani environmentálne otázky, problematika geoparkov a ochrany niekedy unikátnych fenoménov. S analyzovaným druhom vulkanizmu sú späté aj prívodné komíny tzv. kimberlitov čiže štruktúr, v ktorých sa vyskytujú diamanty. Geológie kimberlitov sa týkal rad referátov, a to najmä z oblasti Ruska a Južnej Afriky.

Konferencia sa skončila 25. septembra 2004 a mnohí z účastníkov boli 26. až 29. septembra 2004 aj na pokonferenčných exkurziách znova na južnom Slovensku a západnom Maďarsku.

2. medzinárodná maarová konferencia bola z vedeckej stránky veľmi úspešná. Ďalšia bude o štyri roky v Mexiku.

B. Žec

10. uhoľná konferencia s medzinárodnou účasťou

Praha 8.–10. jún 2004

8. až 10. júna 2004 sa v Prahe konala jubilejná 10. uhoľná geologická konferencia. Predchádzala jej jednodňová exkurzia do kladniansko-rakovníckej a sokolovskej uhoľnej panvy. Okrem domácich českých špecialistov sa na nej zúčastnili aj viacerí odborníci z Poľska, Ukrajiny a po jednom zástupcovi z Bieloruska, Slovenska, Slovinska a Turecka. Rokovacím jazykom bola angličtina.

Úvodný referát konferencie zhodnotil úlohu tradičných energetických surovín vo svetle využívania jadrovej energie. Niekoľko referátov sa venovalo problematike síry v uhlí a viac referátov bolo o sedimentológii kontinentálnych sedimentov uhľonosného karbónu a permu v sliezskej, lublinskej a v intrasudetskej uhoľnej panve a v Boskovickej brázde. Pozoruhodné boli podrobné sedimentologické analýzy a z nich vychodiace paleogeografické závery, ktoré predstavila poľská sedimentologická škola, ale na úrovni poľského štandardu boli aj príspevky niektorých českých sedimentológov.

Ďalší okruh tvorili odborné referáty zaoberajúce sa karbónskou a permskou flórou, ichnofaunou, stopami po bioturbácii, ako aj žralokmi obývajúcimi mladopaleozoické jazerá. Odznel aj referát o kvalitatívnych vlastnostiach a zásobe spodnomiocénneho uhlia na severnom svahu šahanskej antiformy (v podloží vulkanitov Krupinskej planiny) a o tektonickej kontrole vývoja uhoľného sloja. Jeden referát informoval o perspektíve využívania lignitu z novoobjavených ložísk v Anatólii (Turecko).

Počas konferencie sa konal aj seminár o grafickom zobrazovaní uhlia, prechodných hornín, o báze dát na hodnotenie uhoľných ložísk, o súčasnom trende klasifikácie uhlia a sprievodných hornín v uhoľnej geológii vo svete a o problémoch pri používaní univerzálneho systému zobrazovania uhlia a sprievodných hornín v grafických materiáloch zo severočeskej hnedouhoľnej panvy.

Abstrakty referátov boli k dispozícii účastníkom konferencie a možno ich kúpiť na Prírodovedeckej fakulte KU v Prahe. Albertov. Zborník referátov z konferencie vyjde tlačou v roku 2005.

D. Vass

ERRÁTA

Prosíme našich čitateľov, aby si opravili chyby v článku R. AUBRECHT a J. SCHLÖGL: **Bradlo Štepnická skala – netypický vývoj czorsztynskej jednotky** uverejneného v Mineralii Slovaca – Geovestník č. 2/2004, ktoré vznikli vinou redakcie. Autorovi i čitateľom sa ospravedlňujeme.

– str. 21, pravý stĺpec, 6 riadok zhora: namiesto ... vývoj Mestečianskej skaly, ... má byť ... vývoj Mestečskej skaly;

– str. 22, ľavý stĺpec, 7 riadok zhora: namiesto ... poukazujúci na kľukatú (zig-zag) zónu ... nahradiť správnym textom ... poukazujúci na zónu zigzag ...;

– str. 22, ľavý stĺpec, 25 riadok zhora: chybný termín ... smoligówskymi ... vymeniť správnym smolegowskými ... ;

– str. 22, ľavý stĺpec, 30 riadok: vymeniť ... smoligówkeho ... termínom ... smolegowského ...

5. paleontologická konferencia s medzinárodnou účasťou

Bratislava 17.–18. júna 2004

17. až 18. júna 2004 sa v priestoroch Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave konala 5. paleontologická konferencia s medzinárodnou účasťou venovaná životným jubileám dvoch významných slovenských paleontológov – doc. RNDr Hedvige Bystrickej, CSc., a doc. RNDr. Jánovi Senešovi, DrSc.†

Na konferencii sa zúčastnilo okolo sto paleontológov z Poľska, Čiech a Slovenska a prednieslo sa 63 odborných referátov a 14 posterov o súčasných trendoch v paleontológii. Zastúpená bola celá stratigrafická škála, ako aj zoopaleontologické a fytopaleontologické skupiny. Zborník abstraktov z konferencie si za 100 Sk (bez poštovného a balného) možno kúpiť v predajni ŠGÚDŠ v Bratislave.

Oficiálnu časť konferencie slávnostne otvoril riaditeľ ŠGÚDŠ doc. M. Kaličiak. V jej rámci odovzdali ďakovné listy riaditeľa ŠGÚDŠ paleontológom – Dr M. Kochanovej, Dr P Snopkovej, Dr A. Ondrejičkovej, Dr. J. Salajovi, Dr. M. Rakúsovi a Dr. J. Pevnému.

Riaditeľ Geologického ústavu SAV Dr J Vozár odovzdal ďakovné listy štyrom zahraničným paleontológom za spoluprácu pri paleontologickom výskume Západných Karpát – prof R. Brzobohatému, Dr M. Siblíkovi, prof. Z. Vašíčkovi a prof. N. Oszczypkovi. Podpredseda Slovenskej geologickej spoločnosti doc. P Reichwalder odovzdal ďakovné listy trom paleontológom – prof. Z. Kvačekovi, prof. R. Musilovi a doc. H. Bystrickej – a čestné členstvo SGS prof. R. Brzobohatému.

Riaditeľ ŠGÚDŠ, doc. RNDr. Michal Kaličiak, CSc., pri slávnostnom otvorení konferencie (foto L. Martinský).

Usporiadateľom konferencie, ktorým bol Štátny geologický ústav D. Štúra a paleontologická skupina Slovenskej geologickej spoločnosti, patrí vďaka za jej výbornú organizáciu a zdarný priebeh.

A. Zlinská

Recenzie

F. Bakos – M. Chovan a kol.: **Zlato na Slovensku.** 1. vyd. Bratislava, Slovenský skauting. 298 s.

Tím erudovaných „zlatogeológov" odkrýva tajomstvá vzniku, osudov i súčasnosti zlata na našom území, zoznamuje s najdôležitejšími ložiskami zlata na Slovensku v histórii aj v súčasnosti, okrem iného aj s najrozsiahlejšími ryžoviskami v Zlatníkoch, Malinovej, medzi zlatokopmi preslávenými lokalitami Slovenského rudohoria, najvýznamnejšími kremnickými a štiavnickými zlatonosnými žilami, s ryžovaním zlata v povodí Dunaja.

„Kniha Zlato na Slovensku ukazuje, čo robia naši dnešní zlatokopi, aká bude budúcnosť zlata a kde sú možné náleziská zlatonosnej rudy v slovenských horách. Zďaleka však nezostáva len pri geologickom a banníckom pohľade. Ukazuje i ďalšie využívanie zlata v mincovníctve, medailérstve, šperkárstve či bankovníctve."

Túto naozaj výstižnú charakteristiku historicky prvého súhrnného diela o zlate na slovenskom území, jedinečnej knižnej publikácie tohto druhu na Slovensku, som prevzal z jej záverečného textu a doslova s ňou súhlasím.

Bohatý textový a mimoriadne rozsiahly obrazový materiál recenzovanej knižnej publikácie predstavuje 298 strán formátu A4 a je vytlačený na kvalitnom papieri, čo okrem iného zaručuje vernú reprodukciu všetkých farebných reprodukcií. Prílohou je aj poskladaná nástenná mapa ložísk zlata na Slovensku v mierke 1 : 500 000 lokalizujúca symbolických 99 výskytov.

František Bakos a Martin Chovan, hlavní zostavovatelia diela, s radom spoluautorov koncipovali dielo ako vedecko-populárne a určili ho najmä tým, ktorí sa problematikou zlata zaoberajú ako koníčkom. A ich rady ustavične rastú nielen u nás na Slovensku, ale aj v zahraničí. Preto asi nie je náhoda, že sa tento sprievodca našou zlatou históriou, ťažbou a náleziskami objavil na knižnom trhu práve pri príležitosti Majstrovstiev sveta v ryžovaní zlata 2004, ktoré boli prvý raz na Slovensku v romantickom prostredí Revištského Podzámčia na brehu Hrona.

O šlichovaní a súťažiach v ryžovaní zlata je aj kapitola Novodobí zlatokopi (František Bakos, Pavel Hvožďara a Richard Kaňa), v ktorej je okrem iného aj prehľad majstrovstiev v ryžovaní zlata na Slovensku a v Čechách, ako aj informácie o ďalších podobných akciách.

Po tradičnom predslove a úvode je jednou z prvých kapitol **História ťažby zlata na Slovensku**. Spracoval ju Ladislav Sombathy s Jurajom Knéslom, ktorých geológovia pokladajú za najvýznamnejších odborníkov histórie baníctva na Slovensku. V tejto kapitole sa na dvanástich stranách možno v stručnom, no ucelenom prehľade dozvedieť o najstaršej aj o nedávnej histórii baníctva na Slovensku.

Kratšia (päťstránková), no zaujímavá kapitola **Koľko zlata sa vyťažilo na Slovensku?** (Juraj Knésl) obsahuje odhad súhrnnej produkcie zlata z najvýznamnejších slovenských ložísk (Kremnické a Štiavnické vrchy, Spišsko-gemerské rudohorie, Nízke Tatry, Malé Karpaty, Považský Inovec, Suchý – Malá Magura). Je v nej aj poznámka o tom, že praktický význam ďalších výskytov je z hľadiska produkcie zlata malý, ale v literárnej tradícii sa často zveličuje (napr. výskyty vo veporiku, ako aj zlatonosné rozsypy s výnimkou ryžoviska pri Zlatníkoch a Malinovej).

Kapitola **Využitie zlata vyťaženého na Slovensku** (Magdaléna Kamhalová) prináša na dvadsiatich stranách rad zaujímavých textov a obrázkov či výsledkov prác zlatníckeho remesla, múzejníctva, numizmatiky, medailérstva a šperkárstva.

Kapitola **Ložiská a výskyty zlata na Slovensku** je ťažiskom celej publikácie a delí sa na tieto podkapitoly: Jadrové pohorie (tatrikum), Slovenské rudohorie – západná časť (veporikum), Slovenské rudohorie – východná časť (gemerikum), Paleorozsypy zlata vo flyši Západných Karpát, Neovulkanity, Dunajské náplavy, Technogénne zdroje zlata a Druhotné zdroje zlata. Je to 100-stránková kapitola, najrozsiahlejšia časť diela, s množstvom dobových obrázkov, mapiek, náčrtov, no najmä vlastných fotosnímok autorov, ktoré dokumentujú ich len nedávno naryžované úctyhodné množstvo zlatiniek na opisovaných lokalitách. Je medzi nimi aj záber na pravdepodobne najväčší doteraz známy nugget zo Slovenska vyryžovaný na prítoku Rimavy medzi Hnúšťou a Hačavou s hmotnosťou 1,85 g.

Lokality v tatriku a gemeriku spracoval František Bakos a Tomáš Mikuš, vo veporiku Ľuboslav Maťo a Štefan Ferenec, neovulkanity Pavel Bačo, Branislav Bahna, Stanislav Jeleň, Richard

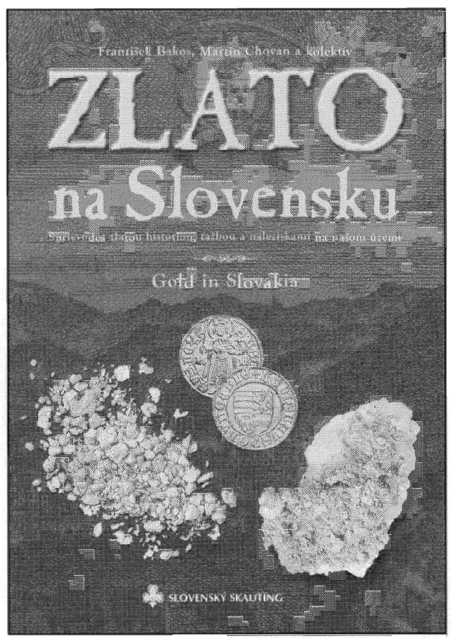
Kaňa, Ľuboslav Maťo, Peter Pauditš a Jozef Šály. Kapitoly o antropogénnych a technogénnych zdrojoch zlata napísal Ivan Križáni, o paleorozsypoch zlata vo flyši Ivan Križáni a Pavel Bačo a o dunajských náplavoch František Bakos.

Je prirodzené, že malé, bezvýznamné výskyty nie sú predmetom opisu v tejto publikácii a podobne ani detaily z lokalít patriacich do chotárov známych zlatorudných revírov.

Z hľadiska histórie ťažby zlata patria jadrové pohoria po neovulkanitoch medzi najvýznamnejšie rudné rajóny. Dôležité boli najmä v začiatkoch získavania zlata, pretože zvetrávaním pomerne chudobných a malých ložísk vznikali ľahko ťažiteľné a pomerne bohaté rozsypy. Pri niektorých dodnes nie je známe primárne ložisko, pretože ich erózia úplne odstránila, no mnohé sú blízko miesta svojho primárneho zrudnenia, a preto právom sa zlatu z rozsypov vo všetkých kapitolách venuje veľká pozornosť.

O zlate z rozsypov je kapitola Novodobí zlatokopi, ktorú som už spomenul. Na tomto mieste nemôžem nespomenúť to, že medzi zostavovateľmi recenzovanej publikácie je aj jeden z najúspešnejších súťažných slovenských zlatokopov Richard Kaňa a dlhoročný prezident Asociácie slovenských zlatokopov Pavel Hvoždara.

Medzi nasledujúce kapitoly patria. **Ako a kedy vzniklo zlato a Ako a kedy vznikalo zlato na Slovensku**. Členia sa na podkapitoly: Všeobecne o zlate, Typy ložísk zlata, Obdobia vzniku ložísk zlata, Predterciérne ložiská zlata, Terciérne ložiská zlata, Rozsypy zlata a Supergénne zlato. Tieto kapitoly spracoval Martin Chovan, popredný predstaviteľ rudnej mineralógie a metalogenézy Západných Karpát, v spolupráci s Františkom Bakosom. Je v nich prehľad náhľadov na vznik zlata, ako aj ich aplikácia na zrudnenia na Slovensku, na Západné Karpaty Na území Slovenska sa začala história zlata už zhruba pred 500 miliónmi rokov, keď sa v oceánskych sedimentačných panvách staro-



paleozoickej Prototetydy usádzalo súvrstvie čiernych bituminóznych hornín a neskôr aj pestrý vulkanický komplex s obsahom rozmanitých prvkov, medzi ktorými bolo aj zlato.

Medzi záverečné kapitoly patrí **Budúcnosť slovenského zlata, Register** odborných a málo známych výrazov, **Použitá a odporučená literatúra**. V prvej z nich sa dá dozvedieť o reálnych možnostiach súčasnej a budúcej ťažby, ako aj o známej zásobe zlata v slovenských horách. Tiež sa pripomína, že baňa Rozália pri Hodruši je poslednou v súčasnosti aktívnou zlatou baňou v strednej Európe.

Žiaľ, slovenské ložiská s malou zásobou zlata sa vonkoncom nemôžu porovnávať s veľkými svetovými. Vychodí to nielen zo stoviek záverečných správ, posudkov a publikácií, v ktorých sú naše výskyty so zlatým zrudnením zdokumentované, ale aj z histórie. Výber z nich resp. iba ich malá časť sa uvádza v kapitole Použitá a odporučená literatúra. V prevahe sú citácie z posledných rokov, ale sú tam aj citácie najstarších známych diel (Agricola, Becker, Ferber, Tóth). A vari len pre nedostatok miesta tam chýba autor topografickej mineralógie Zipser (1917) a mineralogického lexikónu Zepharovich (1859, 1973). Na druhej strane je potešiteľné, že mali veľký a priaznivý ohlas mineralogicko-ložiskové konferencie o zlate usporadúvané v ostatnom čase – **Zlato na Slovensku** (1999), **Zlato v Západných Karpatoch** (1987) a **Scheelitovo-zlatonosné zrudnenie v Nízkych Tatrách** (1983).

Publikáciu vhodne dopĺňa aj register odborných a málo známych výrazov, ktorý zostavil Štefan Ferenec. Autorsky sa na príprave zúčastnil aj Ľudovít Krasnec napísaním časti o úlohe zlata v centrálnych bankách.

O vysokú redakčnú úroveň sa nemalou mierou zaslúžili odborní recenzenti (Peter Morávek a Milan Háber), obidvaja s osobnými skúsenosťami s redigovaním diel takéhoto druhu (Morávek et al., 1992: Zlato v Českém masívu; Morávek et al., 1996) Gold deposits in Bohemia. 96 p., Milan Háber ako redaktor zborníka materiálov z konferencie Zlato na Slovensku, 466-stránkového dvojčísla časopisu Mineralia Slovaca v roku 1999.

Osobne pokladám za mimoriadne pozitívum recenzovaného diela použitie ideálnej veľkosti písma, takže všetky jeho stránky môže ľahko a bez používania rozličných pomôcok čítať a prezerať aj staršia generácia záujemcov Veľkým kladom sú aj abstrakty v angličtine za každou kapitolou, anglický preklad textu pri obrázkoch a nadpisoch, čo umožňuje použiť toto vzácne knižné dielo aj ako vhodný a reprezentatívny darček aj v zahraničí.

J. Stankovič

F. Bakos – M. Chovan a kol.: **Zlato na Slovensku.** 1. vyd. Bratislava, Slovenský skauting 2004. 298 s. s obr.

Medzi anorganickými surovinami, ktoré ľudstvo využíva už tisícročia, má zlato výnimočné a zároveň nezastupiteľné miesto. Nadobúdalo ho postupne svojou úžitkovou, ale zároveň aj estetickou hodnotou. Aj v súčasnosti jeho dominantné postavenie medzi anorganickými prírodnými materiálmi pramení z jeho neopakovateľných a zároveň nemenných fyzikálnych vlastností, ktoré predurčili jeho mnohostranné používanie najmä v prítomnosti Na Slovensku sa zlato vyskytovalo, vyskytuje a ťažilo sa (nedokázane) už v predhistorickej dobe.

Zámer autorského kolektívu recenzovaného diela podať prehľad problematiky zlata na našom území v čo najširších súvislostiach hodnotím veľmi vysoko. Je to aj výsledok toho, že do jeho prípravy zostavovatelia dokázali zainteresovať nielen geológov, ale aj odborníkov z iných oblastí. Tak sú v diele nielen údaje o geológii a mineralógii zlata, ale aj veľmi výstižné kapitoly o dejinách jeho ťažby, spracúvania, množstve, o technologických otázkach na jednej, ale aj príklady jeho používania v mincovníctve, v medailovej tvorbe atď. na druhej strane. Tento neúplný prehľad námetov obsiahnutých v recenzovanej monografii opakovane dokazuje, že pri komplexnom spracúvaní akejkoľvek témy súvisiacej s ľudskou činnosťou je potrebná, žiaduca, ba nevyhnutná spolupráca odborníkov rozličných špecializácií, ktorí sa podradia ústrednej téme a do diela prinesú poznatky zo svojho odboru.

Ak akceptujeme tézu, že najmä v predhistórii, t. j. v období vývoja ľudstva, z ktorého sa nezachovali písomné, ale iba hmotné pamiatky, výber, a najmä technologická úroveň úpravy prírodných materiálov (kameň – hlina – meď a zlato – bronz – železo – rádioaktívne suroviny, ale aj ropa a výrobky z nej) dokumentujú mentálnu aj fyzickú úroveň človeka, zlato v niekoľkotisícročnom vývoji človeka predstavuje „prierezovú" surovinu. Z toho zároveň rezultuje, že najprv vyhľadávanie a neskôr aj ťažba minerálov a hornín všetkých druhov, ale najmä technológia ich spracúvania boli vždy činnosťou, ktorá dvíhala poznatky ľudstva na stále vyššiu úroveň.

Podľa uvedených hľadísk musíme pripomenúť aj málo uznávaný fakt o nezastupiteľnom vstupe baníctva minulosti z nášho územia do technológie ťažby surovín rozličného druhu, ako aj to, že bol priekopnícky, inovačný a myšlienkovo nenapodobniteľný Preto je logické konštatovať, že mnohé originálne, novátorské spôsoby ťažby a spracúvania surovín z nášho územia sú najcennejším vkladom našich predkov do kultúrneho dedičstva ľudstva. Žiaľ, cení sa to viac v cudzine ako doma.

Nesporne jedným z mocných impulzov napísať recenzovanú knižnú monografiu bola veľmi úspešná vedecká konferencia o slovenskom zlate v Banskej Štiavnici v roku 1999 a z nej vydané monotematické dvojčíslo periodika Mineralia Slovaca (31, č. 3–4). Takýto postup možno v našich podmienkach pokladať za optimálny –

autori vytasili svoje zbrane, zistili chýbajúce témy, doplnili ich a pustili sa do organizácie a prípravy monografie. Dovoľujem si konštatovať, že tá príprava bola na naše podmienky neuveriteľne krátka, a najmä veľmi efektívna.

Publikácia má pri každej kapitole resumé v angličtine. Cenná je najmä prezentáciou množstva historických grafických dokumentov – máp, profilov, fotografií a nákresov. Vytlačila ju Neografia Martin (už to je značka najvyššej tlačiarskej a tlačiarenskej kvality) pre Slovenský skauting.

Medzi geológmi, hlavne medzi „najplodnejšími", koluje a prijíma sa mienka, že nie je problém zmocniť sa nejakej témy písomnou formou, ale získať financie na jej vydanie. Autorský kolektív pod vedením F. Bakosa a M. Chovana dokázal, že výnimka potvrdzuje pravidlo aj v tejto oblasti.

Aj touto cestou si dovoľujem autorom, ale aj všetkým, ktorí sa zúčastnili na redakčných prácach, vydavateľstvu Slovenský skauting, ako aj Neografii v Martine k vydaniu knižnej monografie Zlato na Slovensku pogratulovať. Ide o dielo prevažne s geologickou problematikou, ktoré však svojím – na naše pomery výnimočným – technickým spracovaním aj estetickým stvárnením „chytí za srdce" každého, kto siahne za týmto zdrojom poučenia, ale aj očakávaného estetického dojmu. Odporúčam ho všetkým, ktorí majú pozitívny vzťah k akejkoľvek stránke neživej prírody našej vlasti. Táto kniha by mala mať vyhradené miesto aj v knižniciach všetkých vlastivedných ustanovizní, múzeí, stredných škôl, prírodovedeckých a príbuzných fakúlt našich univerzít. Mňa osobne veľmi mimoriadne potešila, ale v mnohom i poučila.

Na vydanie recenzovanej monografie finančne prispelo Združenie autorov vedeckej a odbornej literatúry (SAVOL), predseda vlády Slovenskej republiky, GEO-TECHNIC-CONSULTING, s. r. o., Slovenské združenie výrobcov kameniva, RNDr. K. Piovarcsy a Ing. J. Knésl (KKÁ-DSGC, s. r. o.). Publikáciu distribuuje Slovenský skauting (Pražská 11, 811 04 Bratislava) aj predajňa publikácií ŠGÚDŠ (Mlynská dolina, 817 04 Bratislava).

D. Hovorka

Prírodné dedičstvo Slovenska – základné informácie pre verejnosť v elektronickej forme

Slovenská agentúra životného prostredia, stredisko environmentálnej výchovy Geopark Banská Štiavnica, 25. júna 2004 predstavila širšiemu okruhu odborníkov a potenciálnym využívateľom prepotrebný a zároveň zaujímavý elektronický produkt pod názvom *Prírodné dedičstvo Slovenska*.

Cédérom je dielom širšieho autorského kolektívu odborníkov pod vedením Barbory Úradníkovej a Milana Zemka ako editorov. Zhŕňa základné informácie o živej aj neživej prírode Slovenska v podobe jednoduchým jazykom napísanej textovej časti, fotografií, máp a explikatívneho slovníka. Materiál je určený žiakom, študentom a učiteľom základných a stredných škôl a dôležité informácie z neho môžu čerpať aj univerzitní študenti a rozličné mimoškolské organizácie, ale aj ostatná verejnosť. Ponúknutý materiál sa dá dobre a efektívne zužitkovať ako východisková základňa informácií o slovenskej prírode, pri tvorbe učebných osnov, školských projektov, olympiád, v stredoškolskej odbornej činnosti, pri príprave referátov, seminárnych prác a pod.

V samostatnej časti *Ovzdušie* je výklad o atmosfére a o jej hlavných plynných zložkách, v časti *Voda* o hydrosfére a jej špecifikách, v časti *Horniny (litosféra)* základná charakteristika troch hlavných skupín hornín – magmatických, sedimentárnych a metamorfovaných, základy tektoniky litosférických dosák s akcentom na jej rozhodujúcu úlohu v ustavične prebiehajúcom horninovom cykle, ale aj základné geologické členenie Západných Karpát. Časť *Pôda (pedosféra)* je venovaná otázkam vzniku pôdy, jej skladby, úlohy v potravinovom reťazci, charakteristike pôdneho profilu, rozdielom či odlišnostiam poľnohospodárskej a lesnej pôdy a na mape sa zobrazuje distribúcia hlavných pôdnych typov na Slovensku. Časť *Organizmy (biosféra)* ponúka informácie o nerovnomernom rozmiestnení organizmov a biomasy v atmosfére, litosfére, hydrosfére a pedosfére.

Osobitné miesto majú otázky ochrany prírody, a najmä prírodného dedičstva Slovenska s akcentom na osobitnú a osobnú povinnosť každého občana chrániť prírodu, krajinu, prirodzenú diverzitu a ekologickú stabilitu. Z toho vychodí povinnosť pre každého – podľa vlastných možností – pomáhať pri trvalom udržiavaní, obnovovaní a pri racionálnom využívaní prírodných zdrojov. Jednoduchým krokom v tomto smere, ktorý sa od každého občana očakáva, je napr. aj obyčajná separácia domového odpadu.

Ťažiskom recenzovaného cédéromu je časť venovaná národným parkom, chráneným krajinným oblastiam a ostatným chráneným prírodným javom. V opise a charakteristike národných parkov a chránených krajinných oblastí sa okrem iného venuje pozornosť aj geologickej stavbe a zaradeniu územia do príslušných západokarpatských geologických jednotiek alebo do priľahlej Panónskej nížiny.

Osobitne treba vyjadriť editorom elektronického produktu uznanie za to, že v bohatej a pestrej palete informácií o neopakovateľnom prírodnom dedičstve Slovenska venovali pozornosť aj neživej prírode, najmä geologickej stavbe, na ktorú sa v podobných materiáloch o ochrane prírody často zabúda, ktorá nedostáva adekvátne miesto, býva spracovaná nedostatočne alebo na nízkej odbornej úrovni. V recenzovanom elektronickom médiu *Prírodné dedičstvo Slovenska* je nielen živá príroda, ale aj geológia – a ostatné zložky neživej prírody – spracovaná vyvážene, na solídnej odbornej úrovni a spôsobom prístupným nielen odbornej, ale aj laickej verejnosti.

Vyjadrujeme presvedčenie, že cédérom *Prírodné dedičstvo Slovenska* ako obsahovo aj technicky moderný prostriedok pomôže študujúcej mládeži, ale aj jej učiteľom a širokej verejnosti pri rozširovaní a prehlbovaní poznatkov o slovenskej prírode, ale aj pri chápaní potreby chrániť vzácnu a neopakovateľnú prírodu a prostredie, v ktorom na Slovensku žijeme.

D. Vass

Daniel Ozdín a Pavel Uher: **Slovenské názvy minerálov**. Bratislava, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra 2002. 203 s.

Od publikovania slovenských názvov minerálov (M. Koděra – S. Ďurovič – I. Masár – V. Justinová: Slovenské názvy minerálov. Bratislava, Alfa 1977, 82 s.) s kryštalochemickými vzorcami uplynulo už 25 rokov. V tomto období bolo objavených vyše 700 nových minerálov a na základe nových poznatkov sa zmenili aj kryštalochemické vzorce a spresnila ich štruktúra. Významné zmeny nastali aj v klasifikácii minerálov. Nové poznatky a zmeny si vyžadovali ich prehľadné zachytenie v slovenskom názvosloví. Potreba takejto publikácie ustavične rástla, na čo sa poukazovalo na mnohých zasadnutiach SGS, kde sa navrhovalo konštituovať skupiny pre nomenklatúru v rozličných geovedných disciplínach.

S potešením konštatujeme, že recenzované *Slovenské názvy minerálov* umožňujú používať aktuálnu medzinárodnú terminológiu v slovenčine. Autori sa pri tvorbe názvov na rozdiel od minulosti, keď sa u nás tradične – podobne ako v češtine a čiastočne aj v ruštine – viac používali termíny pochádzajúce z nemčiny, priklonili k všeobecne používanej angličtine.

Publikácia sa člení na časť s platnými minerálmi (čiže s minerálmi schválenými CNMMN IMA) a na viac častí neplatných minerálov (variet minerálov, skupinových názvov, synoným a pod.).

Takéto delenie nie je najšťastnejšie, lebo ak čitateľ nenájde názov medzi platnými názvami minerálov, musí ho niekedy hľadať aj v niekoľkých ďalších kapitolách, ale vyplynulo to zo záverov seminára SGS venovaného terminologickej problematike.

V zozname je vyše 3800 platných minerálnych druhov a vyše 2100 neplatných názvov minerálov, s ktorými sa v praxi môže najčastejšie stretnúť odborná aj laická verejnosť. Kryštalografické vzorce sú v súlade s písaním chemických vzorcov v chemickej nomenklatúre. Vhodným doplnkom publikácie sú aj chemické názvy organických minerálov

Vďaka prázdnemu okienku (□) pred názvom každého minerálu môžu publikáciu vo väčšej miere využívať aj muzeálni pracovníci a zberatelia minerálov, lebo im dáva možnosť označiť si minerál zastúpený v ich zbierke.

Viac-menej neodbornej verejnosti poslúži aj vyznačenie minerálov, zmesí minerálov a výnimočne aj hornín používaných v gemológii s vysvetlením, ktorým minerálom alebo ich zmesiam zodpovedajú. Je to príkladný spôsob sprístupňovania vedeckej literatúry aj širšiemu okruhu záujemcov.

V publikácii – ako skoro v každej – sú aj chyby, ale nie sú erráta, ktoré bývajú bežnou súčasťou takýchto normotvorných diel. Autori ich však na požiadanie poskytujú.

I. Rojkovič

Jubilanti SGS

Významné životné jubileá členov Slovenskej geologickej spoločnosti v roku 2005

Päťdesiatroční jubilanti

RNDr. Dušan Majcin, CSc.
Ing. Peter Kotuľák
RNDr. Igor Broska, CSc.
RNDr. Miloš Kováčik, CSc.
RNDr. Daniela Reháková
RNDr. Miriam Fendeková, CSc.
RNDr. Soňa Bellanová
RNDr. Marianna Šuchová

Šesťdesiatroční jubilanti

RNDr. Ján Nádaský
RNDr. Elena Kaličiaková
Doc. RNDr. Marián Dyda, CSc.
Ing. Mária Némethyová
RNDr. Karol Együd, CSc.
RNDr. Mária Bizubová
RNDr. Lídia Turanová, CSc.
RNDr. Ján Greguš, CSc.

Sedemdesiatroční jubilanti

RNDr. Tibor Ďurkovič, CSc.
RNDr. Vlastimil Konečný, CSc.
RNDr. Ján Jetel, CSc.
RNDr. Oľga Belešová
RNDr. Ladislava Ožvoldová, CSc.
Prof. RNDr. Dušan Hovorka, DrSc.
Ing. Ján Tulis
RNDr. Osvald Trtílek
RNDr. Jozef Pevný, CSc.
Ing. Rudolf Rudinec, DrSc.
RNDr. Jarmila Papšová, CSc.
Prof. Ivan Kraus, DrSc.
Ing. Štefan Tuňák, CSc.
RNDr. Anton Nahálka
RNDr. Pavol Gross, CSc.
RNDr. Anna Ondrejičková, CSc.

Sedemdesiatpäťroční jubilanti

RNDr. Dušan Kubíny, CSc.
RNDr. Anton Biely, CSc.
RNDr. Galina Vlčeková-Andrusovová, CSc.
RNDr. Jozef Gubač, CSc.

Osemdesiatroční jubilanti

Ing. Ján Kuráň, CSc.
RNDr. Ivan Vojtaško, CSc.

V mene celej geologickej verejnosti všetkým jubilantom srdečne blahoželáme a do ďalších rokov želáme veľa tvorivých síl a dobré zdravie.

Doc. RNDr. Dušan Plašienka, CSc.
predseda SGS

Spomienka na Ing. Jána Slávika, DrSc.

Človeku sa ani veriť nechce, že už tridsať rokov nie je medzi nami. V spomienkach sa vraciam do čias gymnaziálneho štúdia koncom štyridsiatych rokov minulého storočia v Prešove, kde už bol medzi nami, študentmi nižších ročníkov, známy bohatými vedomosťami a šikovnosťou. Mohol nám byť príkladom aj svojou húževnatosťou a vytrvalosťou, ale ako mladí chlapci sme si to tak neuvedomovali. Po dlhšom čase sme sa opäť stretli až v Geologickom prieskume. Teraz si naňho spomínam ako na kolegu, významného odborníka a vedca medzinárodného významu, ale tiež ako na dobrého priateľa.

Listujem v Histórii geológie Slovenska a pred očami sa mi vynárajú udalosti prežitých rokov, spolupracovníci, priatelia a všetko sa mi v myšlienkach prepletá jedno cez druhé. Zmysel čítaného textu sa nevdojak rozmazáva a ponáram sa do minulosti. Obedujeme s Jankom Slávikom v košickej reštaurácii, vyberá korektúru rukopisu pripravovanej knihy Nerastné suroviny Slovenska a dáva mi čítať kapitoly o ložiskách antimónových a polymetalických rúd. „Všímaj si predovšetkým oblasti, v ktorých si pracoval, aby som ich prípadne mohol upraviť." K jeho charakteristickým vlastnostiam patrila dôslednosť a presnosť, ale aj umenie rýchlo a dobre zorganizovať a koordinovať prácu širokého kolektívu geológov. Preukázal to nielen ako hlavný autor uvedenej knihy, ale aj ako vedúci špeciálnych geologických zložiek Uhoľného prieskumu v Turčianskych Tepliciach a vedúci strediska Geologického prieskumu v Košiciach.

Svoje charakteristické vlastnosti a prednosti zužitkoval v príprave a pri zriaďovaní Slovenského geologického úradu (SGÚ), ktorý takmer štvrťstoročie zastrešoval geologické organizácie na Slovensku, a napokon sa stal jeho prvým riaditeľom. Široké spektrum v odbornej problematike spočiatku zameral na vyhľadávanie a prieskum uhlia, keramických surovín, nerudných a rudných surovín, ale ohnisko svojej činnosti postupne stále viac presúval na problematiku geologickej stavby a vzťah ložísk nerastov k nej.

Napriek veľkému zaneprázdneniu vo funkcii riaditeľa Slovenského geologického úradu si vždy našiel čas navštíviť odborné semináre, porady geologického strediska či prísť na oslavy Baníckeho dňa, na športové hry a na iné akcie geologických organizácií. Utkvel mi v pamäti spoločenský večer po odbornom seminári na Sigorte pri Prešove. Spontánne sa uvoľnil od povinností a odborných otázok. Bavili sme sa, vtipkovali a doberali si jeden druhého, ako sa to zvyčajne medzi geológmi robí. Keď sa ozvali tanečné melódie, bez váhania sme odišli na parket. Po tanci bolo na ňom vidieť mierne vyčerpanie, ktoré sa snažil zakryť žartovaním. Na slová, aby sa tak nenamáhal, odpovedal „Nedá sa nič robiť, musím rýchlo žiť." Bolo to jeho životné krédo? Zrejme áno, veď počas aktívnej odbornej činnosti zhodnotil ložiská nerastov v takmer dvadsiatich záverečných správach, odbornej verejnosti predložil výsledky vo viac ako osemdesiatich významných odborných publikáciách a v širokej verejnosti propagoval činnosť a význam geológie formou viacerých vedecko-populárnych príspevkov a prednášok. O jeho vysokej odbornej erudícii svedčí aj to, že ako mladý vedec po úspešnej obhajobe dizertačnej práce získal titul DrSc. Jeho biografiu a bibliografiu publikovalo niekoľko časopisov a sú uvedené aj v 5. zväzku Slovenského biografického slovníka (1992) a v publikácii Významní slovenskí geológovia (VEDA, VSAV, 2000).

Keď bol v roku 1974 na liečení v sanatóriu na Železnej studničke pri Bratislave, navštívil som ho s riaditeľom Geologického prieskumu Ing. Jánom Bartalským, CSc. Pookriał, boli sme radi, že sme sa s ním mohli porozprávať, dokonca si s nami chvíľu zahral stolný tenis a veselo sme sa rozlúčili. Pre podlomené zdravie v auguste 1974 odstúpil z funkcie riaditeľa SGÚ a naplno sa venoval vedeckému výskumu v Geologickom ústave Dionýza Štúra. Počas predvianočného zhonu sme so smútkom prijali správu, že Ing. Ján Slávik, DrSc., nás v šestnástom dni decembra 1974 opustil.

Vo vestibule Geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave sme zadumaní stáli pred rakvou na katafalku s baníckou zástavou v pozadí, baníckou prilbou a karbidkou vpredu. Významní vedúci a odborní pracovníci držali čestnú stráž po obidvoch stranách rakvy. Početná domáca i zahraničná geologická verejnosť mu prišla vzdať poctu a tým aj poďakovať za jeho celoživotné dielo, vedecký prínos a spoluprácu. V tento sychravý decembrový deň ho dlhý smútočný sprievod odprevadil na cintorín v Slávičom údolí, kde spočinulo jeho telo v rodnej a jemu tak dôverne známej zemi.

M. Slavkay

Na sedemdesiatiny prof. Gézu Hámora

Prof. Dr. Géza Hámor, DrSc., popredná osobnosť maďarskej geológie, sa 3. júna 2004 dožil významného jubilea – sedemdesiatich rokov.

Jubilant sa narodil v Kecskeméte na Veľkej maďarskej nížine podstlanej hrubými kvartérnymi, no najmä neogénnymi sedimentmi panónskej panvy. Tento geologický fakt akoby predurčil jeho životnú dráhu, lebo ako geológ sa celoživotným dielom upísal neogénnym panvám, ich litostratigrafii, biostratigrafii, paleostratigrafii a tektonike.

Jubilant už ako stredoškolský študent brigádničil pri vrtoch odhaľujúcich geologickú stavbu Veľkej maďarskej nížiny. Na Univerzite Lóranda Eötvösa v Budapešti si ako odbor štúdia zvolil geologické vedy. Už počas univerzitných štúdií bol pomocnou vedeckou silou v Maďarskom štátnom geologickom ústave (MAFI) v Budapešti, po zavŕšení štúdií tam vstúpil do trvalého pracovného pomeru a tomuto vedeckému ústavu zostal verný až do konca roka 1991. Začínal ako asistent, v roku 1964 sa stal vedúcim oddelenia geologických máp, v roku 1974 ho vymenovali za zástupcu riaditeľa a od roku 1979 do roku 1991 bol riaditeľom MAFI. Už pred nomináciou za riaditeľa ho vymenovali za profesora Technickej univerzity v Miškovci (bývalá Vysoká škola baníckо-hutnícka v Miškovci) a v roku 1988 sa stal profesorom na Univerzite L. Eötvösa v Budapešti a viedol tam katedru regionálnej geológie.

Géza Hámor sa vo vedeckej práci sústredil na geologickú stavbu vrchov Mecsek, Börszöny a na región Nógrád – Cserhát. Osobitnú pozornosť venoval stratigrafii a paleogeografickej rekonštrukcii neogénu. Ako riaditeľ MAFI dôrazne presadzoval tvorbu a publikovanie geologických máp. Sám bol autorom alebo spoluautorom 46 geologických máp rozličnej mierky a zamerania a 36 vysvetliviek k nim. Bol iniciátorom geologického atlasu Maďarska a zúčastnil sa pri tvorbe jeho 19 máp. V zozname jeho vedeckých diel sú aj monografie o geológii východného Mecseku, Nógradu a Cserhátu. Zúčastnil sa na tvorbe dvoch dielov edície *Chronostratigraphie und Neostratotypen, Miozän der Zentral Paratethys* (najmä 3. zväzku Otnang a 4. zväzku Báden). Bol hlavným redaktorom veľkého medzinárodného mapového diela *Paleogeografický atlas neogénu strednej a východnej Európy* a spoluautorom monografie *Geology of Hungary* (2001). Je aj autorom manuálu kvantitatívnych metód paleogeografickej a faciálnej analýzy. Okrem toho publikoval rad prác o metodike geologického mapovania, využívania leteckých snímok pri geologickom mapovaní, zúčastnil sa na charakteristike a opise základných litostratigrafických jednotiek maďarského paleogénu a miocénu, na opise kľúčových geologických profilov maďarského terciéru, ako aj na interpretácii K/Ar a magnetostratigrafického výskumu na území Maďarska.

Jubilant bol a je nadšeným podporovateľom a realizátorom medzinárodnej spolupráce v oblasti geológie. Geologické úsilie sa vždy usiloval interpretovať aspoň v rozsahu Parathetys, čiže od alpskej čelnej hlbiny až po Aralské more, ale aj v širších súvislostiach mediteránnej oblasti.

Bol aj predsedom Maďarského národného komitétu IUGS, viceprezidentom regionálnej komisie pre stratigrafiu mediterránneho neogénu (RCMNS)

a predsedal jej 8. kongresu v Budapešti v roku 1985, bol vedúcim projektu 3 RDP – IUGS a členom Maďarského národného komitétu IGCP

Z hľadiska slovenskej geológie osobitne treba oceniť plodnú spoluprácu jubilanta v oblasti Novohrad/Nógrad a Cerová vrchovina/Cserhát a jeho stály záujem o nové geologické poznatky zo slovensko-maďarského pomedzia, ako aj z neogénnych panví Západných Karpát.

Jubilant je kandidátom vied (1967), doktorom vied (1987), laureátom dvoch akademických ocenení (1976, 1986), nositeľom Kochovej medaily Maďarskej geologickej spoločnosti (1972), korešpondujúcim členom Rakúskeho geologického ústavu (1985), čestným členom Poľskej (1986) a Maďarskej geologickej spoločnosti (1994) a za zásluhy vo výskume a vyhľadávaní nerastných surovín ho ocenili pamätnou medailou Pro Facultate Rerum Metallicum (1994).

Jubilant Géza Hámor je srdcom Maďar, duchom a genézou Európan. Jeho rodové priezvisko, ale aj fyziognómia prezrádzajú germánsku afinitu a jeho korene po matke siahajú na slovenský Gemer, čím netvrdím, že v jeho žilách nekoluje aj maďarská krv. Táto multietnickosť – taká príznačná pre Stredoeurópanov, potomkov niekdajšieho Rakúsko-Uhorska, sa odzrkadľuje aj v životných a vedeckých proeurópskych postojoch jubilanta.

Slovenská geologická obec vyslovuje jubilantovi uznanie za jeho celoživotnú prácu v oblasti geológie neogénu, želá mu pevné zdravie, optimizmus, pokoj, pochopenie uprostred jeho najbližších v rodinnom kruhu i v odborných a vedeckých kruhoch maďarskej aj európskej geologickej komunity.

Ad multos annos! Sok bóldog esztendót! Na mnogaja lita!

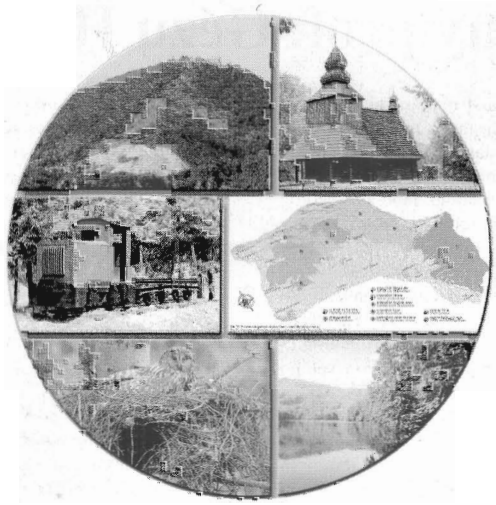
D. Vass

Pozvánka

KONGRES 2005
Slovenskej geologickej spoločnosti

1. cirkulár

MINULOSŤ, PRÍTOMNOSŤ
A BUDÚCNOSŤ
GEOLOGICKÉHO POZNANIA
(*RENESANCIA GEOLÓGIE*)



Medvedia hora, Zemplínska šírava
Región Východného Slovenska
Slovenská republika
20. 6. – 23. 6. 2005

Mineralia Slovaca

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

Vedúci redaktor – Chief editor
PAVOL GRECULA
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Regionálne centrum Košice
Jesenského 8, 040 01 Košice, Slovakia

REDAKČNÁ RADA – EDITORIAL BOARD

Predseda – Chairman
MICHAL KALIČIAK
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

Vladimír Bezák, Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava
Miroslav Bielik, Geofyzikálny ústav SAV, Bratislava
Jozef Franzen, Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava
Jozef Daniel, Uranpres, s. r. o., Spišská Nová Ves
Peter Hanas, Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava
Dušan Hovorka, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava
Pavel Hvožďara, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava
Juraj Janočko, Fakulta BERG, TU Košice
Vlastimil Konečný, Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava
Ivan Kraus, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava
Jozef Lanc, Geocomplex, a. s., Bratislava
František Marko, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava
Karol Marsina, Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava
Jozef Michalík, Geologický ústav SAV, Bratislava
Ľubomír Petro, Štátny geologický ústav D. Štúra, Košice
Miroslav Pereszlényi, SPP-OZ VVNP. š. p., Bratislava
Martin Radvanec, Štátny geologický ústav D. Štúra, Sp. N. Ves
Peter Reichwalder, Slovenská geologická spoločnosť, Bratislava
Igor Rojkovič, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava
Ján Soták, Geologický ústav SAV, Banská Bystrica
Dionýz Vass, Lesnícka fakulta, Technická univerzita, Zvolen
Ivan Vrubel, Geospektrum, s. r. o., Bratislava
Ján Zuberec, Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava

Zostavovateľ čísla/Editor of the issue 3–4 – DANIEL OZDÍN

REDAKCIA – EDITORIAL STAFF

Vedúca redakcie – Managing editor
Gabriela Šipošová
Jazykoví redaktori – Lingual editors
Pavol Kušnír – Zoltán Németh
Technická redaktorka – Production editor
Alena Wolfová
Redaktorka – Editorial assistent
Mária Dryjová

Mineralia Slovaca (ISSN 0369-2086) vychádza štyrikrát ročne. Vydavateľ: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava. Spracované systémom DTP Apple Macintosh. Tlač: ALFAPRINT, Vladimír Čižmárik, Thurzova 16, 036 01 Martin
Predplatné v roku 2004 pre jednotlivcov 200,- Sk, pre členov Slovenskej geologickej spoločnosti 160,- Sk, pre organizácie 250,- Sk. Cena jednotlivého čísla je 50,- Sk, cena dvojčísla je 100,- Sk. Časopis možno objednať v redakcii a v knižnici regionálneho centra v Košiciach.
Adresa redakcie: Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice (Mineralia Slovaca), Jesenského 8, 040 01 Košice. Telefón: 055/625 00 46, fax: 055/625 00 44. E-mail: mineralia@gssr-ke.sk. E-mail knižnica: velgos@gssr-ke.sk

Mineralia Slovaca (ISSN 0369-2086) is published quarterly by the Geological Survey of Slovak Republic, Bratislava. Text was written, edited and composed on a DTP system using Apple Macintosh computers.
Subscription for 2004 calendar year: 92 USD including postage. Claims for nonreceipt of any issue will be filled gratis. Order send to Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice (Mineralia Slovaca), Jesenského 8, 040 01 Košice, Slovakia or SLOVART - G.T.G., Krupinská 4, P. O. Box 152, 852 99 Bratislava. Phone: ++421/55/625 00 46, fax: ++421/55/625 00 44, e-mail: mineralia@gssr-ke.sk, e-mail to library: velgos@gssr-ke.sk.

© Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

1

2

3

Rady autorom

Každý autor sa usiluje, aby jeho článok bol nielen obsahovo, ale aj graficky na vysokej úrovni. Vaše ilustrácie budú kvalitné, ak presne dodržíte naše inštrukcie.

Už pri príprave obrázka treba zvážiť, či sa umiestni na jeden stĺpec alebo na dva stĺpce, resp. na celú tlačenú stranu. Vhodne upravený obrázok (veľkosť písmen, hrúbka čiar) možno reprodukovať aj v pomere 1:1 alebo odporúčame urobiť kresby (perovky) väčšie, ako sa predpokladá ich veľkosť po vytlačení. Perovky majú byť zhotovené sýtym čiernym tušom. Pri obrázkoch urobených na počítači treba redakcii poslať originálne obrázky (nie xeroxové kópie) vytlačené na pauzovacom papieri - *tlač laserovou tlačiarňou v kamerálnej podobe pri vysokom rozlíšení (min. 300 DPI).* Pri zostavovaní obrázkov redakcia odporúča pracovať s programami vo vektorovom zobrazení (napr. Corel Draw — TIFF). Neodporúčame používať veľmi tenké čiary (tzv. vlasovej hrúbky) ani na obrysy, ani vo výplni.

Úmerne k predpokladanému zmenšeniu treba zvoliť hrúbku čiar, veľkosť písma, čísiel, hustotu šrafovania a pod. Text možno napísať väčším aj menším písomom (nie verzálkami - veľkými písmenami), a to podľa toho, čo sa má zvýrazniť. Optimálna veľkosť písma v časopise po zmenšení je pri veľkých písmenách a číslach 2 mm a pri malých písmenách 1,6 mm.

Všeobecne

1. Rukopis v dvoch exemplároch a originál obrázkov s jedným odtlačkom musia byť vyhotovené podľa inštrukcií pre autorov časopisu Mineralia Slovaca. V opačnom prípade redakcia článok vráti autorovi pred jeho zaslaním recenzentovi.
2. Ak je možnosť, pošlite text článku na diskete 3,5", spracovaný v editore T602 (WinText602, Ami Pro, MS Word, WordPerfect: PC) alebo MS Word, QuarkXPress (Mac) v norme Kamenických alebo Latin2. S disketou zašlite aj jeden výtlačok textu na papieri.
3. Rozsah článku je najviac 20 rukopisných strán včítane literatúry, obrázkov a vysvetliviek. Uverejnenie rozsiahlejších článkov musí schváliť redakčná rada a ich zaradenie do tlače bude zdĺhavejšie.
4. Články sa uverejňujú v slovenčine, češtine, angličtine, resp. ruštine. Abstrakt a skrátené znenie článku (resumé) je obyčajne anglické (ak je článok v angličtine, potom resumé je v slovenčine).
5. Súčasne s článkom treba redakcii zaslať autorské vyhlásenie. Obsahuje meno autora (autorov), akademický titul, rodné číslo, trvalé bydlisko.

Text

1. Úprava textu včítane zoznamu literatúry prispôsobte súčasnej úprave článkov v časopise.
2. Text sa má písať s dvojitou linkovou medzerou (riadkovačom 2), na strane má byť 30 riadkov, šírka riadku je asi 60 znakov.
3. Abstrakt aj s nadpisom článku sa píše na samostatný list. Obsahuje hlavné výsledky práce (neopakovať to, čo je už vyjadrené nadpisom), nemá obsahovať citácie a jeho rozsah nemá byť väčší ako 200 slov. (Abstraktu treba venovať náležitú pozornosť, lebo slúži na zostavovanie anotácií.)
4. Text má obsahovať úvod, charakteristiku (stav) skúmaného problému, resp. metodiku práce, zistené údaje, diskusiu a záver.
5. Zreteľne treba odlíšiť východiskové údaje od interpretácií.
6. Neopakovať údaje z tabuliek a obrázkov, iba ich komentovať a odvolať sa na príslušnú tabuľku, resp. obrázok.
7. Text treba členiť nadpismi. Hlavné nadpisy písať do stredu, vedľajšie na ľavý okraj strany. Voliť najviac tri druhy hierarchických nadpisov. Ich dôležitosť autor vyznačí ceruzkou na ľavom okraji strany: 1 - hierarchicky najvyšší, 2 - nižší, 3 - najnižší nadpis.
8. V texte sa uprednostňuje citácia v zátvorke, napr. (Dubčák, 1987; Hrubý et al., 1988) pred formou ... podľa Dubčáka (1987). Ani v jednom prípade sa neuvádzajú krstné mená.
9. Umiestnenie obrázkov a tabuliek sa označí ceruzkou na ľavom okraji rukopisu, resp. stĺpcového obtahu.
10. Grécke písmená použité v texte treba identifikovať na ľavom okraji slovom (napr. sigma).
11. Pri písaní starostlivo odlišujte pomlčku od spojovníka.
12. Symboly, matematické znaky, názvy skamenelín, slová a pod., ktoré treba vysádzať kurzívou, autor v rukopise podčiarkne vlnovkou.
13. K článku treba pripojiť kľúčové slová.
14. Abstrakt, resumé, vysvetlivky k obrázkom a názvy tabuliek predloží autor redakcii aj v angličtine.

Ilustrácie

1. Musia byť vysokej kvality. Majú dokumentovať a objasňovať text. Originál (pred zmenšením) môže mať rozmer najviac 340 x 210 mm. Maximálny rozmer ilustrácie vytlačený v časopise je 170 x 230 mm. Skladacie ilustrácie treba úplne vylúčiť.
   V prípade ilustrácií vytvorených na počítači prosíme o ich zaslanie na diskete 3,5" vo formáte CorelDraw (PC), Adobe Illustrator (PC, Mac) alebo Aldus FreeHand (Mac).
2. Ilustrácie pripravovať s vedomím, že sa budú zmenšovať (zvyčajne o 50 %) na šírku stĺpca (81 mm) alebo strany (170 mm). Podľa toho pripravovať ich veľkosť a formu, resp. ich zoskupenie.
3. Voliť takú veľkosť písma a čísel, aby najmenšie písmená po zmenšení boli veľké aspoň 1,2 mm. Úmerne zmenšeniu voliť aj hrúbku čiar
4. Obrázky popisovať šablónou, nie voľnou rukou.
5. Všetky ilustrácie včítane fotografií musia obsahovať grafickú (metrickú) mierku.
6. Zoskupené obrázky, napr. fotografie, diagramy, musia byť pripravené (nalepené) ako jeden obrázok a jeho časti treba označiť písmenami (a, b, c atď.). Takto zoskupené obrázky sa citujú ako jeden obrázok. Zoskupené fotografie treba starostlivo upraviť a nalepiť na biely kriedový papier.
7. Fotografie musia byť ostré, čiernobiele, kontrastné a vyhotovené na lesklom papieri. Je vhodné, aby sa zmenšovali minimálne o 50 %.
8. Na všetkých obrázkoch sa na okraji (na fotografiách na zadnej strane) ceruzkou uvedie číslo obrázku a meno autora. Na fotografiách sa šípkou doplní aj orientácia obrázku.
9. Na mapách a profiloch voliť jednotné vysvetlivky, ktoré sa uvedú pri prvom obrázku.
10. Názvy obrázkov a vysvetlivky sa píšu strojom na osobitný list.
11. Všetky ilustrácie sa musia citovať v texte.
12. Ilustrácie sa zasielajú redakcii už imprimované, teda pri korektúre ich už nemožno opravovať a dopĺňať.
13. Farebné ilustrácie sú vítané, ale náklady na ich tlač hradí autor

Tabuľky

1. Tabuľky sa píšu na osobitný list. Ich rozsah a vnútornú úpravu treba voliť tak, aby sa tabuľka umiestnila do stĺpca alebo na šírku strany. Rozsiahlejšie tabuľky sa neprijímajú.
2. Údaje zoraďujte do tabuľky iba vtedy, ak sa neďajú uviesť v texte.
3. Nadpis tabuľky a prípadný sprievodný text sa píše strojom na osobitný list (úpravu nadpisov pozri v časopise).
4. Vertikálne čiary v tabuľkách nepoužívať.
5. Tabuľky sa číslujú priebežne a uverejňujú sa v číselnom poradí.

Literatúra

1. V zozname literatúry sa v abecednom poriadku uvádza iba literatúra citovaná v danom článku. Citácia označená „v tlači" sa môže uviesť v zozname, len ak je z citovaného článku aspoň stĺpcová korektúra. Citácie s doplnkom „v prípade", „zadané do tlače" sú neplnohodnotné a nemajú sa používať ani v texte. Citácia „osobná informácia" sa cituje iba v texte (Zajac, os. informácia, 1988).
2. Používať nasledujúci spôsob uvádzania literatúry:
   Kniha
   Gazda, L. & Čech, M., 1988: Paleozoikum medzevského príkrovu. Alfa Bratislava, 155.
   Časopis
   Vrba, P., 1989: Strižné zóny v komplexoch metapelitov. Mineralia Slov., 21, 135 - 142.
   Zborník
   Návesný, D., 1987: Vysokodraselné ryolity In: Romanov, V. (red.): Stratiformné ložiská gemerika. Špec. publ. Slov. geol. spol., Košice, 203 - 215.
   Manuskript
   Radvanský, F., Slivka, B., Viktor, J. & Srnka, T., 1985: Žilné ložiská jedľoveckého príkrovu gemerika. Záverečná správa z úlohy SGR-geofyzika. Manuskript—archív GP Spišská Nová Ves, 28.
3. Pri článku viac ako dvoch autorov sa v texte cituje iba prvý autor s dodatkom et al., ale v zozname literatúry sa uvádzajú všetci.
4. Ak sa v článku (knihe) cituje názov, údaje a pod. iného autora, ktorý nie je spoluautorom publikácie, potom sa v texte cituje vo forme (Gerda in Kubka, 1975), ale v zozname literatúry sa uvádza iba Kubka, J., 1975.