ZÁPADNÉ KARPATY

SÉRIA

mineralógia petrografia geochémia ložiská 3

GEOLOGICKÝ ÚSTAV DIONÝZA ŠTÚRA, BRATISLAVA 1977









601/22

SÉRIA

mineralógia petrografia geochémia ložiská 3

GEOLOGICKÝ ÚSTAV DIONÝZA ŠTÚRA, BRATISLAVA 1977

Geologický KNIN ignatúra : at. čís. kupa : VÝMA Kes da

© Geologický ústav Dionýza Štúra, 1977

čs Kis

Obsah — Inhalt — Contents

Kantor, J.—Ďuřkovičová, J. Izotopové zloženie síry a štruktúrne modifikácie pyrhotínov zo sulfidických ložísk rôznych genetických typov — Isotopic composition of sulphur and structural modifications of pyrrhotites from sulphidic deposits of various genetic types	7
Mihaliková, A.—Konečný, V.: Petrografia a petrológia intruzívneho komplexu kremito-dio- ritových porfýrov v hodrušsko-štiavnickej oblasti — Contribution to petrography and petrolo- gy of the quartz diorite porphyry intrusive complex in the area of Banská Hodruša and Banská	
Stiavnica	57
Cubinek, J.: Die Distribution der Mikroelemente in Melaphyrgesteinen der Kleinen Karpaten	
- Distribúcia mikroelementov v melafýrových horninách Malých Karpát	87
Vozárová, A.: Petrografia mladopaleozoických sedimentov v juhovýchodnej časti Spišsko-ge-	
merského rudohoria - Petrography of Late-Paleozoic sediments in southeastern part of	
Spišsko-gemerské rudohorie Mountains (West Carpathians)	147
Repčok, I.: Stopy delenia uránu a možnosti ich využitia pre datovanie na príklade vulkanických	
skiel — Fission tracks of uranium and possibility its application for dating on example of	
volcanic glasses	175
Marková, M.: Lussatit – opál CT v sideritových konkréciách spodného miocénu Západných	115
Karpát — The Jussatite — onal CT in siderite concretions of Lower Miocene in West	
Carnathians	107
	197

- K an to r. (-- D ur ko vikovik.). (antonová ztořenie sty a struktúrne modifikkce nyrholtaný zo satilálecské ložité rikovah přiořeckých typny -- le topic compositior al salphur sel-structural modifications of pyrotespectrom subphile deseste of variote generic type:
- removes portfore a holinistic transicitary solare --- Configuration and particular and the quarts dischargen intra intracive complex in the error of florate Helinery and Theories bitantics
- Distributes 1.1. the totality into our determined in recently and the set for the set of the s
- Rep Col. 1. Stopy defenia uction a motionation symitta pre distovaria ni pril lade vali anatolet biel — Fissica metta of uranium and possibility its understop for during an example of volcanic pissos
- Markovs, M., Lussiti opil CT v interitorech inverter potentio investor Západných Karpit – The Inserite – opil CT in siderito conceptora of Lover Minocriz in West Carpathians

Ján Kantor — Jarmila Ďurkovičová

Izotopové zloženie síry a štruktúrne modifikácie pyrhotínov zo sulfidických ložísk rôznych genetických typov

6 obr. v texte, 8 tab. na kriede, anglické resumé

Abstract. The distribution of members of the pyrrhotite-troilite series and their sulphur isotopic composition in ore deposits of magmatic segregation to low temperature ones is discussed. More members displaying decreasing Fe-contents with decreasing P-T-conditions are usually present in each deposit. Monoclinic pyrrhotite is the only representant in low tempered mineralizations. The mutual relations and certain genetic implications are treated.

Úvod

Výskumné práce v Západných Karpatoch v posledných 15—20 rokoch, ktoré boli zamerané predovšetkým na geológiu ložísk nerastných surovín, na ich mineralogicko-geochemické pomery a na riešenie metalogenetických otázok vôbec, priniesli veľa pozoruhodných poznatkov teoretického i praktického významu.

Napriek tomu jestvujú citeľné medzery v rôznych oblastiach ložiskových výskumov. Sčasti je to spôsobené tým, že u nás zatiaľ nebolo možné použiť najnovšiu prístrojovú techniku, prípadne ťažko realizovateľné metodiky a pod. No medzery sú však niekedy i tam, kde takýchto problémov niet. Týka sa to niektorých celkom bežných oblastí výskumu, medzi ktoré patrí napríklad pyrhotín, jeho štruktúrna charakteristika, fyzikálne vlastnosti, chemizmus a pod. Pritom ide o minerál, ktorý sa bežne vyskytuje v ložiskách najrozmanitejších typov a genézy, vytvorený v magmatických, pneumatolytických, hydrotermálnych, sedimentárnych i metamorfných procesoch. Okrem ložísk sa často nachádza ako akcesorická zložka najmä v metamorfovaných a eruptívnych horninách.

Význam minerálov pyrhotínovo-troilitovej skupiny tkvie v pestrosti ich štruktúrnych modifikácií, ktoré sú opäť závislé od genetických podmienok. Podľa nich sa mení chemizmus i niektoré fyzikálne vlastnosti.

Najvýznamnejšie sú ich magnetické vlastnosti, ktoré sú veľmi zložité. Nakoľko pyrhotín je extenzívne rozšírený a môže byť nositeľom remanentnej magnetizácie

RNDr. J. Kantor, CSc., RNDr. J. Ďurkovičová, CSc. Geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 809 40 Bratislava

hornín, znalosť jeho vlastností je mimoriadne dôležitá aj pri interpretácii geofyzikálnych meraní.

V rámci systematického výskumu distribúcie izotopov síry na západokarpatských ložiskách nerastných surovín sledujeme pomery S^{32}/S^{34} i v pyrhotínoch. Z dôvodov, ktoré sme už uviedli, považovali sme za potrebné venovať pri izotopovom výskume pozornosť i štruktúrnym typom minerálov pyrhotínovo-troilitovej skupiny a ich vzájomným vzťahom.

Štruktúrne typy minerálov pyrhotínovo-troilitovej skupiny

Literatúra týkajúca sa minerálov pyrhotínovo-troilitovej skupiny je rozsiahla a jednotlivé závery si neraz protirečia.

Ak odhliadneme od starších prác, nachádzame novšie údaje o štruktúrnej problematike najmä v článkoch E. F. Bertauta ((1952, 1953, 1956), A. R. Grahama (1949), R. H. Carpentera — G. A. Desborougha (1964), G. A. Desborougha — R. H. Carpentera (1965), N. Morimoto — H. Nakazawu (1968), M. E. Fleeta — N. Mac Rae (1969), N. Morimota et al. (1970), M. E. Fleeta (1971), A. P. Lichačeva et al. (1972), C. E. G. Bennetta et al. (1972) a iných.

Pri nízkych teplotách sú stabilné tieto štruktúrne typy s približnými stechiometrickými pomermi Fe a S:

zloženie	at. % kovov	symetria	so-geocificities politicity
FeS	50,00	hex.	troilit
Fe11S12	47,83	hex.	
Fe10S11	47,62	orthoromb.	
Fe ₉ S ₁₀	47,37	hex.	hex. pyrh.
Fe ₇ S ₈	46,67	mon.	mon. pyrh.

V systéme Fe-S boli v posledných rokoch zistené i zaujímavé nízkotermálne členy, vyskytujúce sa niekedy v asociáciách s pyrhotínom. Patria k nim: mackinawit (FeS-tetragonálny, H. T. Evans et al. 1964), smythit (Fe₃S₄ — romboedrický, R. C. Erd et al. 1957) a greigit (Fe₃S₄ — kubický, B. J. Skinner et al. 1964).

Zloženie troilitu sa prakticky rovná stechiometrickému pomeru — obsahuje 50 at % Fe; v monoklinickom pyrhotíne s maximálnym nedostatkom železa (Fe₇S₈) sa pohybujú obsahy Fe okolo 46,5 at %. Prírodné pyrhotíny s nižšími obsahmi ako 46,4 at % Fe nie sú známe. Na rozdiel od umele pripravených minerálov nejestvuje u prírodných sulfidov súvislý rad medzi monoklinickým pyrhotínom a troilitom. Chýbajú členy, v ktorých by sa obsah Fe pohyboval medzi 48 a 50 at %. Maximálnou variabilitou obsahu Fe sa vyznačujú hexagonálne pyrhotíny (R. H. Carpenter—G. A. Desborough 1964).

Metódy identifikácie hexagonálnych a monoklinických pyrhotínov

Na určenie jednotlivých polymorfných modifikácií pyrhotínu a ich vzájomného pomeru sme použili detailné mikroskopické štúdium metódou magnetitových suspenzií, leptanie pomocou HI a CrO₃ a zahrievania nábrusu, röntgenovú analýzu a v malej miere mikrosondu.

Pomocou mikroskopického štúdia sme získali obraz o rozmiestení jednotlivých modifikácií, ich vzájomnom genetickom vzťahu a kvantitatívnom zastúpení.

Röntgenová analýza nám okrem rýchlej a spoľahlivej identifikácie jednotlivých fáz umožnila stanoviť obsah Fe v pyrhotínoch.

Röntgenové analýzy študovaných pyrhotínov sme robili na prístroji Mikrometa s goniometrom, použili sme FeK α žiarenie. Každú vzorku sme snímkovali 5× za použitia brazílskeho kremeňa ako vnútorného štandardu. Pracovné podmienky 25 kV, 10 mA, rýchlosť posunu goniometra 1/4°/min, posun registračného papiera 600 mm/h časová konštanta T = 16. Priemerné hodnoty d sú uvedené v tab. 1.

		A Stranger	on gand in	in the second	Chathle 1	(And B	10.89	Tab. 1
č. lok.	lokalita	č. vz.	d (102), (202)	d (202)	dØ	Н	M	podm. separ. (A)
1.	Málinec	1170/S	2.063	2.051	2.058	50	50	0.0-0.2
2.	Kokava n. Rim.	1210/S	2.061	2.052	2.056	Sec. 1	100	0.0-0.2
3.	Pohron. Polhora	590/S	HA DARAGE		2.056		100	0.0-0.2
4.	Tisovec, Leopold št.	1208/S	2,064	2.052	2.059	50	50	0.0
	Tisovec, Leopold št.	1208/S	2,064	1277	2.060	60	40	0.1
	Tisovec, Leopold št.	1208/S	2,064	2.052	2,060	55	45	0.0-0.2
5.	Ratkovské Bystré	601/S	2,059	2.052	2.056		100	0.0
	Ratkovské Bystré	2/74	2,061	2.052	2.056	st.	100	0.0-0.2
	Ratkovské Bystré	3/74	2,060	2.051	2.056	30	70	0.0-0.2
	Ratkovské Bystré	4/74	2,059	2,047	2,052		100	0.0-0.2
6.	Revúcke Kúpele	RK65/61A	2,064	2,051	2,059	30	70	0.0-0.2
	Revúcke Kúpele	RK65/61B	2,063	2,051	2,058	10	90	0.0-0.2
	Revúcke Kúpele	RK65/61C	2,060	2,049	2,053		100	0.0-0.2
	Revúcke Kúpele	611/S	2,065	2.050	2,060	30	70	0.0-0.2
7.	Chyžné, Kubej št.	28	2,060	2,049	2,055		100	0.0
	Chyžné, Kubej št.	28	2,059	2,049	2.054		100	0,1
8.	Chyžné, Malá	1222/S	2,058	2.050	2.054		100	0.0-0.2
9.	Trebušková	223a/S	2,062	2.052	2.058	30	70	0.0-0.2
10.	Kopráš	1202/S	2,063	2.048	2.057	40	60	0.0-0.2
11.	Slavošovce	1206/S	2.060	2.053	2.056		100	0.0
12.	Rožňava	1201/S	2.061	2.049	2.055		100	0.0-0.2
13.	Svedlár, Bystrý	Mallan Heard	this stere work	Street and	-,			
	Potok, Alžbeta	191/S	2.059	2.050	2.054		100	
	Švedlár, Bystrý	ndarfa Gineg	1011 d 10 d 22 h 3	and sound				
	Potok, Alžbeta	176/S	2.061	2.052	2.056		100	0.0-0.2
	Švedlár, Bystrý		-,	-,	-,000			-,,-
	Potok, Alžbeta	182d/S	2.059	2.051	2.054		100	0.0-0.2
14.	Svedlár, Mn	198/S	2,059	2.049	2.055	st.	100	0.1
15.	Smol. Mýto	592	2,060	2,053	2,056		100	0,1
-	A CARLEND AND A CARLEND		Country of the second states of the	and a large state	Then Deal		12 11 1	CONTRACTOR OF

č. lok.	lokalita	č. vz.	d (102), (202)	d (202)	d Ø	Н	М	podm. separ. (A)
16.	Smolník, Lack-		C Date Charge	Marrie 2 and a	2,020,000	Challen B	Contra la	ennemo
	-Smrekovec							Besticution
	(Fichtenhübel)	1	2,062	2,051	2,056		100	0,0-0,2
	Smolník, Lack-							
	-Smrekovec		The State of the 's	mosts ou	paratawa			
	(Fichtenhübel)	2	2,062	2,051	2,057		100	0,0-0,2
	Smolník, Lack-							
	-Smrekovec	or faxinge			1180 832		100	
	(Fichtenhübel)	19	2,062	2,052	2,057		100	0,0-0,2
	Smolník, Lack-							
	-Smrekovec						100	00.00
	(Fichtenhübel)	107	2,060	2,051	2,056		100	0,0-0,2
	Smolník, Lack-							
	-Smrekovec	-	2.0/1	0.050	2.054		100	00 02
	(Fichtenhübel)	5	2,061	2,052	2,056		100	0,0-0,2
	Smolnik, Lack-	Anna anna an						
	Smrekovec		2.0(1	2.051	2 057		100	00 02
	(Fichtenhubel)	22	2,001	2,051	2,057		100	0,0-0,2
	Smolnik, Lack-							
	-Smrekovec	22	2.060	2 052	2.056		100	00 02
17	(Fichtenhubel)	22	2,000	2,052	2,055		100	0,0-0,2
17.	Medzev, Cervena st.	40	2,058	2,051	2,055		100	0,0-0,2
	Medzev, Cervena st.	43	2,000	2,050	2,055		100	0,0-0,2
	Medzev, Cervena st.	343	2,000	2,050	2,055		100	0,0-2,2
10	Medzev, Cervena st.	14	2,001	2,054	2,057		100	0,0-0,2
10.	Medzev, Jozefina st.	121/4	2,000	2,032	2,055		100	0,0 0,2
19.	Medzev, Hummel	131/4	2,000	2,049	2,055		100	0,0-0,2
	Medzev, Hummel	21	2,001	2,054	2,057		100	0,0 0,2
20	Grácko Serres	1102/5	2,000	2,050	2,050	100	100	0,0-0,2
20.	Zlatá Hory	577/5	2,000	2 050	2 062	80	20	0.1
21.	Zlaté Hory	577/5	2,004	2,050	2,002	st	100	0.0
	Zlaté Hory	577/5	2,001	2,052	2,059	40	60	00-02
	Zlaté Hory	616/5	2,004	2 051	2,062	80	20	0.1
	Zlaté Hory	616/5	2,062	2 052	2,052	40	60	0.0
22	Šnindlerův Mlýn	010/3	2,063	2 052	2,060	75	25	0.0-0.2
23	Staré Ransko	1218/5	2,064	2 051	2,060	75	25	0.0-0.2
23.	Staré Ransko	1219/5	2.068	2,001	2,000	100	~~	0.0-0.2

pokračovanie tab. 1

Röntgenové difrakčné záznamy hexagonálnych pyrhotínov sa vyznačujú jedným intenzívnym reflexom (102), monoklinické pyrhotíny dvojitým vrcholom (202) a $(20\overline{2})$.

Pre zmesi hexagonálnych a monoklinických pyrhotínov sa vrchol s nižšou hodnotou 2 Θ skladá z dvoch reflexií (102) a (202) a je vyšší ako (202) s vyššou hodnotou 2 Θ . Z pomeru intenzít týchto reflexov sme zisťovali približné zastúpenie jednotlivých zložiek v zmesiach monoklinických a hexagonálnych pyrhotínov.

Na identifikáciu troilitu sme použili difrakčný vrchol zodpovedajúci d (102), ktorý má pre syntetický troilit hodnotu d = 2,0918 Å.

V obmedzenej miere sme na zistenie štruktúrnych typov pyrhotínu používali i práškovú Debeye-Scherrerovu metódu.

Systematicky sme na sledovanie doménnych štruktúr a tým i na zisťovanie monoklinických pyrhotínov používali metodiku magnetitovej suspenzie (F. Bitter 1932), ktorá je veľmi rýchla, spoľahlivá a citlivá. Prípravu magnetitovej suspenzie uvádza E. Angerer (1962 in M. A. Grabovskij—O. N. Žerdenko (1964).

Doménne štruktúry pyrhotínov

Podľa T. Nagatu (1961) môžeme všetky prírodné pyrhotíny FeS_{1+x} , kde x > 0 na základe magnetických vlastností (pri obyčajnej teplote) zadeliť do dvoch skupín:

a) na antiferromagnetické, v rozpätí 0 < X < 0,1

b) na ferrimagnetické so zložením 0,1 < X < 0,14

Toto zatriedenie pravdepodobne zodpovedá alfa a beta pyrhotínom D. Kiskyrasa (1950).

Podľa magnetických vlastností sa materiály dajú začleniť do týchto skupín (M. A. Grabovskij—N. O. Žerdenko l. c.): 1. — diamagnetická, 2. — paramagnetická, 3. — ferromagnetická, 4. — antiferromagnetická, 5. — ferrimagnetická.

V diamagnetických materiáloch chýbajú atómom, iónom a molekulám stále magnetické momenty. Pri naložení vonkajších magnetických polí sa vytvárajú v nich slabé indukované magnetické momenty, ktoré pôsobia proti vonkajšiemu magnetickému poľu.

Paramagnetickými vlastnosťami sa vyznačuje materiál, v ktorom jestvujú stále magnetické momenty, vznikajúce pri pohybe elektrónov okolo jadier (orbitálne) alebo i pri ich otáčaní okolo vlastnej osi (spinové). Pri pôsobení vonkajšieho magnetického poľa na paramagnetiká sa tieto momenty orientujú rovnakým smerom ako naložené pole.

Vo ferromagnetikách jestvujú taktiež stále orbitálne i spinové magnetické momenty. Na rozdiel od paramagentických materiálov sa však v nich spinové momenty bez pôsobenia vonkajšieho poľa orientujú navzájom paralelne. Pri súčasnom pôsobení elektrostatických i magnetických síl sa vo ferromagnetikách vytvárajú drobné domény (0,001-0,1 mm).

Jednotlivé domény môžu byť magneticky nasýtené. Ich magnetické momenty bývajú však rôzne orientované, čím vytvárajú zvláštne doménne štruktúry.

Pri pôsobení silného vonkajšieho magnetického poľa sa ich momenty preskupujú a orientujú sa súhlasne s vonkajším poľom.

Pri preskupovaní domén sa posúvajú ich hranice, t. j. oblastí maximálnej magnetickej inhomogenity. Vizuálne to možno pozorovať pod mikroskopom podľa pohybov naneseného magnetického prášku. Pri plnom nasýtení sa ferromagnetické zrno stáva magneticky homogénnou, jednodoménnou oblasťou, na ktorej zanikajú charakteristické práškové obrazce doménnych štruktúr.

Deštrukciu doménnych štruktúr spôsobuje i zahrievanie ferromagnetických materiálov na určitú charakteristickú teplotu (Curieho bod), pri ktorej nadobúdajú vlastnosti paramagnetík.

V antiferromagnetikách sú magnetické momenty elektrónov orientované vždy antiparalelne v dvojiciach s opačnými smermi. Ich účinok sa navzájom kompenzuje. Sú preto voči magnetizácii vonkajším poľom pomerne rezistentné. Túto vlastnosť možno sčasti oslabiť tým, že sa pôsobenie protismerných spinov naruší zvýšenou temperatúrou. Ako v predchádzajúcich prípadoch sa pri dosiahnutí určitej charakteristickej temperatúry menia antiferromagnetické látky na paramagnetické.

Značnou dekompenzáciou protismerne pôsobiacich magnetických momentov sa vyznačujú ferrimagnetiká. Intenzita magnetických vlastností je u nich úmerná rozdielom týchto momentov.

Vo ferrimagnetikách sa podobne ako vo ferromagnetikách taktiež vyskytujú domény samovoľnej magnetizácie. Ich magnetické momenty sú priestorove rôzne orientované, dajú sa však usmerniť pôsobením vonkajšieho magnetického poľa.

Charakter práškových magnetitových obrázkov je u prírodných pyrhotínov podmienený orientáciou plochy nábrusu vzhľadom na kryštalografické smery príslušného zrna a silnou magnetickou anizotropiou pyrhotínov podľa rôznych smerov.

Ferrimagnetické pyrhotíny sa vyznačujú trojosou anizotropiou, pričom smer osi c je voči magnetizácii najrezistentnejší.

Magnetizácia sa môže ľahšie uplatniť na plochách pinakoidov, a to i pri pôsobení nie veľmi intenzívnych magnetických polí.

V plochách pinakoidu ležia tri smery, pozdĺž ktorých sa magnetizácia uskutočňuje ľahko, so slabým poľom (1120), (1210) a (2110); a tri smery stredne silnej magnetizácie (1010), (0110) a (1100), ktoré si vyžadujú pôsobenie silnejšieho magnetického poľa (Weiss-Forrer, Kaya-Miyahara; in M. A. Grabovskij—N. O. Žerdenko l. c.).

Existencia toľkých smerov s rozdielnou magnetizáciou predpokladá jestvovanie zložitých doménnych štruktúr. Vzhľadom na to, že na ploche nábrusu ležia obvykle vedľa seba zrná s rôzne orientovanými rezmi k smerom magnetizácie, stretávame sa pri nanesení magnetickej suspenzie s neobyčajnou variabilitou práškových figúr.

Najjednoduchšou formou sú krátke, navzájom viac-menej rovnobežné línie, prípadne vretenovité tvary. Vyskytujú sa častejšie napr. v hexagonálnych pyrhotínoch v miestach trhlín a okrajov zŕn, kde sú nahradzované monoklinickou modifikáciou. Príklady tohto typu sú zachytené na mikrofotografiách tab. V, obr. 4 a tab. VI, obr. 1.

Pomerne jednoduchým priebehom sa vyznačujú tiež práškové figúry rezov rovnobežných s prizmatickou plochou (tab. III, obr. 2).

V dôsledku translačného zdvojčatenia zŕn monoklinického pyrhotínu môže byť monotónny priebeh pôvodne subparalelných línií magnetických inhomogenít porušený a mohli sa vytvoriť zložitejšie systémy. Na mikrofotografiách tab. III, obr. 1 a tab. III, obr. 3 sú zachytené práškové obrazce takýchto prípadov. Pritom časti systémov, ktoré sa vyznačujú takýmto subparalelným priebehom línií, sú aj opticky rovnako orientované, čo možno dobre pozorovať pri skrížených nikoloch.

17

Prizmatické a im veľmi blízke rezy dávajú síce pomerne zložité, zato však pravidelne usporiadané práškové obrazce. Hranice hlavných domén sú vytvorené zo súvislých, priebežných, navzájom rovnobežných línií, ktorých hrúbka je závislá od intenzity magnetizácie príslušného smeru.

Miestami bývajú tieto línie mierne zvlnené, prípadne slabšie zúbkované, alebo sa vyznačujú aj určitými diskontinuitami v priebehu, ktoré bývajú výraznejšie v podružných líniách, sprevádzajúcich hranice hlavných domén.

Medzi líniami hlavných domén sa nachádzajú nesúvislé reťazce z drobnejších domén obdĺžnikového, prípadne oválneho tvaru. Magnetizácia je u nich opačná. Príklad takého rezu znázorňuje mikrofotografia práškového obrazca na tab. IV, obr. 1.

V jedinom prípade sme pozorovali neobvyklé doménne štruktúry, zachytené na obr. 2, tab. IV. Hlavné domény sú tu taktiež paralelné. Nepozostávajú však z jemných línií s ostrými kontúrami, ale z plošných útvarov pokrytých magnetitom. Chýbajú tu tiež nesúvislé reťazce z tenko okontúrovaných štvoruholníkov.

V častiach pokrytých magnetitom sa zato nachádzajú kruhovité, prípadne oválne miesta bez magnetitu, ktoré sú zaradené do reťazcov. Celkový priebeh týchto zvláštnych doménnych štruktúr je menej pravidelný ako v predchádzajúcom prípade.

Zložitý priebeh doménnych štruktúr a prítomnosť viacerých smerov magnetizácie je zrejmá i z ďalších mikrofotografií (tab. II, obr. 4, tab. III, obr. 4).

Vo všetkých uvedených prípadoch to boli štruktúry s doménami čiarkovitého priebehu, ktoré pokrývali viac-menej pravidelne celé plochy vyleštených zŕn pyrhotínu.

Magnetit sa však môže deponovať i na vretenovité, prípadne šošovkovité útvary, na ktorých pri silných zväčšeniach badáme zložitú vnútornú stavbu. Podmienená býva systémom drobných, zväčša navzájom rovnobežných domén čiarkovitého priebehu, ktoré sú priečne orientované na predĺženie vretien.

Niekedy môžeme na tom istom zrne pyrhotínu pozorovať viaceré systémy vretenovitých doménnych štruktúr, ktoré sa pretínajú pod rôznymi uhlami a môžu sa odlišovať i rozdielnou intenzitou magnetizácie.

Príklady takýchto komplikovaných systémov domén znázorňujú mikrofotografie na tab. I, obr. 3, 4. O veľmi zložitom vzniku celého radu systémov doménnych štruktúr svedčí zrno pyrhotínu zachytené na mikrofotografii tab. II, obr. 1. Výrazne sa odlišuje od okolitých zŕn, v ktorých je iná orientácia magnetických domén. Pomocou magnetitového koloidu bolo možné zistiť v tomto prípade nielen komplikovanosť magnetických pomerov, ale i deformáciu pyrhotínu podľa mikrovrások doménnych štruktúr.

Charakteristika spracovaných lokalít

O výskytoch pyrhotínov, prípadne o ich genéze a postavení v sukcesii nachádzame zmienky v literatúre, ktorá sa zaoberá problematikou západokarpatských ložísk. Väčšinou ide o veľmi stručné údaje bez ich bližšej charakteristiky.

Výnimku tvorí chemické zloženie pyrhotínov, ktorými sa v osobitnej monografii zaoberal B. Cambel—J. Jarkovský (1969). Táto práca bola zameraná na distribúciu mikroelementov (Mn, Pb, As, Sb, Bi, Mo, Sn, V, Cu, Zn, Ti, Ag, Ni, Co) a uvádza ich kvantitatívne zastúpenie na základe spektrálnych analýz.

V monografii, žiaľ, chýbajú kvantitatívne údaje o obsahoch hlavných zložiek železa a síry a ich variabilite, a to v rámci toho istého ložiska i v rôznych lokalitách. Podľa uvádzaného chemizmu nie je preto možné zistiť, ktorá štruktúrna modifikácia sa v skúmaných ložiskách vyskytuje.

O prítomnosti jednotlivých polymorfných modifikácií vo vzorkách pyrhotínu z lokality Tisovec a Slavošovce sa zmieňuje K. Zapletal (1969, 1972).

Výnimku v Západných Karpatoch tvoria kýzové (pyritovo-pyrhotínové) ložiská od Heľpy v Nízkych Tatrách a z pezinsko-perneckého kryštalinika Malých Karpát, pre ktoré jestvujú pomerne detailné podklady o štruktúrnych typoch pyrhotínov, ich vzájomných vzťahoch a genéze (J. Kantor—J. Ďurkovičová 1973, 1975). V tomto prípade to boli prevažne pyrhotíny z metamorfovaných stratiformných mineralizácií, geneticky spätých s bázickým submarinným vulkanizmom spodnopaleozoického veku. Stručné uzávery týchto výskumov sú zahrnuté aj v predloženej práci.

Pre ďalší prehľadný výskum sme zvolili pyrhotín z takých ložísk a rudných výskytov, aby bola zastúpená celá paleta hlavných západokarpatských mineralizácií.

Sú to: skarnové ložisko od Kokavy nad Rimavicou, kontaktne-metasomatické ložisko od Tisovca, hydrotermálne žilné ložiská sideritovo-sulfidické od Rožňavy, Smolníka, Medzeva atď., stratiformné pyritovo-polymetalické ložiská od Švedlára (Alžbeta), Zlatých Hôr, magmatické Ni-Cu ložisko od S. Ranska, i niektoré mineralizácie s nedostatočne objasnenou genézou.

Paralelne s výskumom štruktúrnych typov minerálov troilitovo-pyrhotínovej skupiny sme v uvedených ložiskách sledovali aj distribúciu izotopov síry v pyrhotínoch, a to väčšinou na tých istých vzorkách.

Skúmané ložiská zo Západných Karpát prislúchajú buď ku kryštaliniku veporíd, alebo sa nachádzajú v Spišsko-gemerskom rudohorí, prípadne sú lokalizované blízko styku veporíd s gemeridami (príl. 1).

Málinec

Rudný výskyt leží na južnom okraji veporidného kryštalinika v katastri obce Málinec 100 m, sv. od osady Štefančíkovci. Bezprostredné okolie výskytu tvoria migmatity a granodiority.



Príl. 1

Schematický náčrt geologických pomerov s lokalitami študovaných pyrhotínov. Spracované podľa geologickej mapy ČSSR v mierke 1:500 000. Vysvetlivky: 1. neogén, 2. mezozoikum, 3. perm, 4. karbón, 5. rakovecká séria gemeríd, 6. gelnická séria gemeríd, 7. porfyroidy, 8. granity a granodiority, 9. leukokrátne granity, 10. pararuly, svory a fylity kohútskeho pásma veporíd, 11. migmatity, 12. žuloruly. Označenie lokalít: 1. Málinec, 2. Kokava n. Rim., 3. Pohronská Polhora, 4. Tisovec, 5. Ratkovské Bystré, 6. Revúcke Kúpele, 7. Chyžné, Kubej št., 8. Chyžné, Malá, 9. Trebušková, 10. Kopráš, 11. Slavošovce, 12. Rožňava, 13. Švedlár, Alžbeta, 14. Švedlár, Mn., 15. Smolnícke Mýto, 16. Smolník, 17. V. Medzev, Červená št., 18. Medzev, Hummel, Jozefína št., 19. Medzev, Hummel, št. pri Kríži.

Minerálnu výplň rudnej žily tvorí kremeň, ankerit a pyrhotín, v menšej miere chalkopyrit, sfalerit, pyrit, siderit a hematit. Podľa F. Slávika (1968) pyrhotín ako hlavný rudný minerál kryštalizoval ako prvý sulfid po kremeni a karbonátoch.

Vo vzorkách, ktoré sme mali z tejto lokality k dispozícii, bol pyrhotín zastúpený oboma štruktúrnymi modifikáciami vo veľmi premenlivých množstvách. Miestami sa hexagonálny typ vyskytoval iba v nepatrných stopách, inde bol prevládajúcou zložkou.

Tendencia ku koncentrácii monoklinickej variety pozdĺž okrajov zŕn a zhlukov hexagonálneho pyrhotínu býva zrejmá (tab. I, obr. 1).

Hodnoty d (102), (202) a d ($20\overline{2}$) sú uvedené v tab. 1. Vyplýva z nich, že ide o členy s nižším obsahom železa (príl. 3).

Zaujímavé výsledky poskytla izotopová analýza pyrhotínovej síry:

$$\delta S^{34} = -14,7 \circ /_{00}$$

Vzhľadom na meteoritový štandard je silne obohatená ľahkým izotopom S^{32} . V sulfidoch býva koncentrovaný predovšetkým biogénnymi procesmi, t. j. najmä bakteriálnou redukciou sulfátov a prechodom ľahkého izotopu do H₂S (sulfidov). Oxidačné procesy, zmena pH a pod. sú ďalšími faktormi, ktoré môžu ovplyvňovať distribúciu izotopov síry.

Kokava nad Rimavicou

Šošovkovité polohy skarnov s magnetitom ležia v pruhu migmatitizovaných svorových pararúl a žúl veporidného kryštalinika, asi 2 km sz. od obce Kokava. Nepravidelné šošovky sú uložené konkordantne s okolnými horninami (smer Z-V, klon k SZ-S). Možno v nich pozorovať zonárnu stavbu. V. Zo u be k (1951) predpokladá, že ide o regionálne a kontaktne metamorfované ložisko sedimentárnych Fe rúd, J. G u bač (1957) považuje ložisko za kontaktne metasomatické. Zrudnenie magnetitom sa podľa J. Gubača uskutočnilo v pegmatitovom štádiu mineralizácie, kedy okrem magnetitu kryštalizoval albit, kremeň, muskovit, biotit a granát. V mineralizačnom štádiu postmagmatických roztokov sa v puklinách vylúčili : kremeň, hematit, pyrhotín, chalkopyrit a pyrit. Tieto roztoky spôsobili zatláčanie magnetitu pyrhotínom v dosť značnom rozsahu.

Pyrhotín vytvára pseudomorfózy po magnetite alebo biotite, alebo býva vtrúsený v kremenných žilkách.

V nami preskúmanej vzorke sa pyrhotín vyskytoval iba v monoklinickom štruktúrnom type.

Pre charakterizáciu izotopových pomerov síry z pyrhotínu tohto ložiska sme obdržali hodnotu:

$$\delta S^{34} = +10,1 \circ /_{00}$$

Na rozdiel od zrudnenia v Málinci je tunajšia síra značne obohatená ťažkým izotopom S^{34} .

Pohronská Polhora

SV od Pohronskej Polhory vystupuje zrudnenie v malom bázickom telese vo forme žiliek impregnácií a zhlukov pyrhotínu a chalkopyritu s malým množstvom kremeňa.

Podľa M. Petra (1966) pyrhotín sa tu vyskytuje v rudných šmuhách, ktoré sa striedajú s bezrudnými alebo na zrudnenie chudobnými časťami bázického telesa. Pyrhotín zatláča horninotvorné minerály. Ojedinele sa v ňom vyskytujú tabuľkovité alebo plamienkovité odmiešaniny pentlanditu.

Vzorky impregnačného zrudnenia nám z tejto lokality dal k dispozícii M. Petro. Sulfidy sú zastúpené pyrhotínom, chalkopyritom a pentlanditom.

Röntgenometricky bol stanovený monoklinický typ ako jediný zástupca sulfidov pyrhotínovo-troilitového radu.

Z mikroskopického výskumu vyplývajú podobné závery. Zdá sa však, že hexagonálny pyrhotín sa miestami vyskytuje aspoň v stopách.

Vzhľadom na jemnú impregnačnú povahu nášho materiálu je možné, že takmer všetok hexagonálny pyrhotín bol neskoršími procesmi premenený na monoklinický.

Izotopové zloženie S je veľmi blízke zloženiu meteoritickej síry s

$$\delta S^{34} = -0,1 \circ /_{\infty}.$$

Takéto pomery izotopov sú zväčša charakteristické pre síru z hlbinných, magmatických zdrojov. Vyskytujú sa však aj u sulfidov iného pôvodu.

V danom prípade je však odvodenie síry z hlbinného zdroja veľmi pravdepodobné.

Tisovec

Skarnové ložisko sa nachádza 5 km sz. od Tisovca. Širšie okolie skarnových výskytov má zložitú geologickú stavbu — tvorí ju kryštalinikum Kráľovej hole a jeho metamorfovaný obal, na ktorý je presunutý príkrov gemeríd zastúpený karbónom a triasom. Do tejto stavby vnikli potriasové vulkanity zložené z dioritov a andezitov. Na bezprostrednom kontakte andezitov a dioritov s kryštalickými vápencami a bridlicami vznikli skarnové polohy nepravidelného tvaru so zonárnou stavbou (Z. Bacsó 1964).

Menej preskúmané sú skarny vzdialené od kontaktu, ktoré ležia v tektonicky porušenom nadloží plochy muránskeho nasunutia (štôlňa Leopold). Tvorí ich nižšie termálna skarnová asociácia: zelený granát, karbonát, epidot, chlorit, z rudných minerálov sa okrem magnetitu nachádza pyrit, pyrhotín, sfalerit, galenit a chalkopyrit. Mocnosť rudných polôh dosahuje 15 m, rudné telesá sú magnetitové alebo pyritovo-pyrhotínové (Z. Bacsó, l. c.). M. Petro (1966) uvádza z takejto sulfidickej šošovky takúto postupnosť mineralizácie: kremeň, pyrit, pyrhotín, sfalerit, chalkopyrit, kalcit, sekundárne minerály. Pyrhotín je najrozšírenejším minerálom, vytvára alotriomorfne zrnité agregáty, veľmi často sa vyskytuje pyritovo-markazitový medziprodukt v puklinách pyrhotínu a na styku pyrhotínu s inými minerálmi.

Komplikovaný vývoj tohto ložiska sa odzrkadľuje i v zložitosti vlastnej pyrhotínovej mineralizácie, vo vzájomných vzťahoch medzi hexagonálnymi a monoklinickými typmi, makrodimenziami počínajúc a mikroskopickými až submikroskopickými doménami končiac.

Kvantitatívne zastúpenie hexagonálnych a monoklinických pyrhotínov je veľmi variabilné (príl. 3).

Ako v predošlých prípadoch, stretávame sa miestami i tu so zreteľne neskorším vylučovaním monoklinickej modifikácie, so zatlačovaním hexagonálnej modifikácie od intergranulár, trhlín a pod.

Pyrhotín vznikal tiež sulfidizáciou magnetitu. V našom materiáli sme zistili, že sulfidizáciou sa najprv vytvoril hexagonálny pyrhotín, ktorý bol v neskorších štádiách hydrotermálnej činnosti zatlačovaný monoklinickým pyrhotínom (tab. I, obr. 2).

V tisovskom ložisku sa však stretávame i s viac-menej súčasným vznikom oboch štruktúrnych typov, pričom jeden z nich má formu nepravidelných lamiel nachádzajúcich sa v druhom type.

Pozoruhodné sú tiež doménne štruktúry, ktoré sa nachádzajú vo viacerých, pod rôznymi uhlami sa pretínajúcich systémoch. Pritom aj inhomogenita magnetického poľa medzi doménami jednotlivých systémov býva rozdielna. Príklady takýchto štruktúr sú zachytené na mikrofotografiách: tab. I, obr. 3, 4.

Priestorové usporiadanie magnetických domén v pyrhotíne môže byť aj mimoriadne zložité, ako je to napr. v pyrhotíne zachytenom na mikrofotografii na tab. II, obr. 1. Okrem komplikovaných štruktúr je tu zrejmá aj neskoršia deformácia domén do mikrovrások.

Röntgenometrické údaje analyzovaných vzoriek uvádzame v tab. 1.

Hodnoty d (102), (202) rovné 2,064 nasvedčujú, že hexagonálny pyrhotín obsahuje stredne vysoké hodnoty železa.

Izotopové zloženie síry sme skúmali v jednej vzorke pyrhotínu. Zistená hodnota $\delta S^{34} = -1.5 \, ^{\circ}/_{\infty}$ je dosť blízka meteoritovému štandardu. V porovnaní s ním je síra z pyrhotínu slabo obohatená izotopom 32.

Ratkovské Bystré

Rudný výskyt Ratkovské Bystré — Filier sa nachádza 400 m sv. od obce. Z mineralogického a ložiskového hľadiska ho spracoval M. Petro (1972). Okolie rudného výskytu tvoria migmatity a granodiority, v tesnej blízkosti ich tektonického styku v silne tektonicky porušených migmatitoch sa vyskytuje zrudnená poloha s mocnosťou približne 2 m. Výplň žily tvorí kremeň, ktorý bol intermineralizačnou tektonikou rozrušený a vyhojený sulfidmi: pyritom, pyrhotínom a chalkopyritom.

Pyrhotín tvorí podstatnú časť rudnej mineralizácie, v niektorých úsekoch rudnej žily je jediným sulfidom. Vyskytuje sa vo forme : 1. ojedinelých žiliek v kremeni, 2. ako impregnácie v hornine, 3. ako veľmi bohatá impregnácia v hornine, niekedy temer úplne zatláča horninu (sľučkovitá štruktúra). Pyrhotín je mladší ako pyrit a starší ako chalkopyrit. Pyritovo-markazitový medziprodukt sa v ňom vyskytuje na rozdiel od iných lokalít vo veľmi malom množstve.

Z tejto lokality sme analyzovali materiál zo zberov M. Petru.

Pyrhotín sa tu vyskytuje v podobe monoklinickej i hexagonálnej modifikácie, pričom prvá obyčajne prevláda a býva mladšia (tab. II, obr. 2). Monoklinický pyrhotín sa vyskytuje spolu s chalkopyritom.

Röntgenometrické údaje sú obsiahnuté v tabuľkách 1 a príl. 5.

Izotopové zloženie síry bolo skúmané v piatich vzorkách pyrhotínu. Zistená variabilita sa pohybovala v medziach:

 $\delta S^{34} = -11,6 \text{ až } -14,4 \circ/\infty.$

Síra je v porovnaní s troilitovou sírou meteoritového štandardu veľmi obohatená ľahkým izotopom S³², obvyklým produktom biogénnej frakcionácie.

Revúcke kúpele

V granátických svoroch 2 km zsz. od Revúckych kúpeľov sa vyskytuje zrudnenie, vytvorené v prevažnej miere z pyrhotínu. Hydrotermálna žila má sv.-jz. smer totožný so smerom bridličnatosti okolných hornín. Mocnosť žily je približne 30 cm. Postupnosť vylučovania minerálov podľa M. Petra (1963) je: kremeň, pyrhotín, pyrit-markazit, chalkopyrit, tetraedrit, karbonát.

Pyrhotín je najrozšírenejší a najstarší rudný minerál, tvorí celistvé masy a nepravidelné žilky. Často sa s ním vyskytuje pyritovo-markazitový agregát, ktorý v pyrhotíne vytvára nepravidelné žilky.

Pyrhotín pozostáva z rozličných množstiev oboch štruktúrnych typov. Z nich monoklinický býva zreteľne mladší, lemuje hexagonálny typ, prípadne ho zatláča pozdĺž trhlín.

Vzájomné vzťahy sú dokumentované mikrofotografiou tab. II, obr. 3. Obmedzenie hexagonálneho typu na centrálne časti pyrhotínových zŕn a agregátov je evidentné.

Prítomné sú tiež markazitovo-pyritové agregáty a ich tzv. prechodný typ. Na snímke sú zachytené ako zaoblené agregáty typu "birds eyes".

Izotopové zloženie síry z tohto ložiska je pozoruhodné. Hodnota δS^{34} kolíše v medziach od -10,3 do -15,9 °/_∞.

Síra je silne obohatená ľahkým izotopom S³², ako to býva pri vzniku sulfidov bakteriálnou redukciou sulfátov. J. Kantor (in J. Kantor, M. Petro 1976) na základe izotopového zloženia síry predpokladá, že v prípade lokalít Ratkovské Bystré a Revúcke kúpele môže ísť o stratiformné mineralizácie, ktoré mohli byť vplyvom neskorších procesov remobilizované.

Chyžné

V širšom okolí Chyžného sa nachádza niekoľko rudných výskytov s pestrým minerálnym zložením.

Ložisko Kubej leží 2 km s. od Chyžného. Okolie ložiska je vytvorené z biotitických fylitov. Rudná žila má smer SV-JZ, sklon 70—80 k JV, nepravidelný, šošovkovitý charakter, maximálna mocnosť žily je 45 cm. Minerálnu výplň študovalo viac autorov. J. Kantor (1955) uvádza, že rudná žila sa vyznačuje výraznou symetrickou stavbou. Stred žily je vytvorený zo stebelnatých agregátov antimonitu s malým množstvom kremeňa, okraje žily tvorí bertierit. Okrem týchto minerálov bol v ložisku identifikovaný: arzenopyrit, pyrit, pyrhotín, markazit, sfalerit, chalkopyrit a karbonáty.

Pyrhotín vytvára alotriomorfne zrnité agregáty s veľkosťou zŕn do 0,5 mm, časté je translačné zdvojčatenie, ktoré vzniklo pôsobením tlaku. Sukcesia minerálov podľa M. Petra (1963):

I. perióda — kremeň, pyrit, arzenopyrit, pyrhotín, sfalerit, pyrit + markazit, chalkopyrit,

II. perióda — kremeň, karbonáty, pyrit, arzenopyrit, bertierit, antimonit.

Rudný výskyt "Malá" (8) sa nachádza asi 4 km s. od Chyžného. Pyritovo-pyrhotínová žila má ssv.-jjz. smer a strmý sklon k JV, je uložená taktiež v biotitických fylitoch. Výskyt spracoval J. Kantor (1955), A. Bachňák (1961) a M. Petro (1963). V haldovom materiáli sa vyskytujú pyritovo-pyrhotínové rudy typu liatych kýzov. A. Bachňák (l. c.) vyčlenil 2 subperiódy vzniku minerálnej výplne žily v rámci jednej sulfidickej periódy, ktoré sú navzájom oddelené intermineralizačnou tektonikou.

I. kremeň, pyrit, arzenopyrit, pyrhotín

II. kalcit, chalkopyrit, kremeň.

Pyrhotín je najrozšírenejším minerálom, často sa vyskytuje translačné zdvojčatenie.

Z ložiska Kubej sme mali na výskum k dispozícii kompaktný pyrhotín (šachtica v 22 m), ktorý nie je v bezprostrednom styku s tunajším Sb-zrudnením. Nemôžeme teda povedať, či ide o ten istý genetický typ pyrhotínu, ako to uvádzajú niektorí autori v súvislosti s antimónovou mineralizáciou.

Mikroskopicky i röntgenometricky bol vo vzorke zistený iba monoklinický pyrhotín (príl. 2).

Izotopové zloženie síry sa približuje k meteoritovému štandardu, obsahuje však viac S^{32} . $\delta S^{34} = -1.3 \circ /_{\infty}$.

Aj vo vzorkách z lokality "Malá" bol zastúpený výlučne monoklinický štruktúrny typ.

Síra z pyrhotínu má podobný pomer izotopov ako troilitová síra z meteoritov.

$$\delta S^{34} = +0,5^{\circ}/_{\circ\circ}.$$

Trebušková

Výskyt leží v katastri obce Mníšany v doline Trebušková. Okolie rudnej žily ssv.-jjz. smeru a maximálnej mocnosti 40 cm tvoria albiticko-chloriticko-biotiticko-sericitické bridlice.

Najrozšírenejším minerálom v žilnej výplni je pyrhotín, z rudných minerálov sa vyskytuje pyrit, chalkopyrit a markazit, z nerudných kremeň a karbonáty. Ako sekundárne minerály sa nachádzajú kovelín a limonit. Sukcesia minerálov je podľa A. Bachňáka (1961) takáto:

I. subperióda - kremeň, pyrit, pyrhotín

II. subperióda — markazit, chalkopyrit, pyrit, karbonáty.

Pyrhotín sa vyskytuje v podobe monominerálnej masy so zrnitosťou 0,8—2,4 mm. Zrná bývajú často translačne zdvojčatené. Pyrhotín býva často zatláčaný chalkopyri-



Príl. 2

Röntgenový difrakčný záznam línií (202) a (202) monoklinických pyrhotínov. 16 – Smolník, 13 – Švedlár, 7 – Chyžné, 17 – V. Medzev, 19 – Hummel.



Príl. 3 ·

Röntgenový difrakčný záznam línií
(102) + (202) a (202) zmesi hexagonálneho a monoklinického pyrhotínu.
4 — Tisovec, 9 — Trebušková, 21 — Zlaté Hory,
6 — Rev. Kúpele, 1 — Málinec.

tom. V puklinách sa v ňom vyskytuje pyritovo-markazitový agregát (M. Petro 1963).

V materiáli, ktorý sme preskúmali, sa našiel monoklinický i hexagonálny pyrhotín (príl. 3).

Röntgenometrické údaje sú obsiahnuté v tabuľke 1. Vyplýva z nich, že v prípade hexagonálneho typu ide o člen s obsahom železa, približujúcim sa k spodnej hranici obsahov Fe v hexagonálnych pyrhotínoch.

Pre izotopické zloženie pyrhotínovej síry je opäť charakteristická malá odchýlka od meteoritového štandardu

$$\delta S^{34} = -1,0^{\circ}/_{\circ\circ}$$

Kopráš

V biotitických fylitoch sa nachádzajú rudné žily s kremenno-sulfidickou výplňou. Postupnosť vylučovania jednotlivých minerálov, ktorú udáva M. Petro (1966) na základe mikroskopického pozorovania, je takáto: kremeň, pyrit, pyrhotín, pyrit + markazit, chalkopyrit, karbonát. Pyrhotín je najrozšírenejší rudný minerál, veľkosť zŕn v hrubozrnných agregátoch je 4—5 mm, je silne anizotropný, Do okolnej horniny a do kremeňa preniká vo forme nepravidelných žiliek. Pyrhotín býva popretkávaný žilkami pyritovo-markazitového agregátu.

V našom materiáli sa vyskytoval ako hexagonálny i monoklinický pyrhotín. Kvantitatívne prevládal posledný typ.

Hodnoty d (102), (202) a d (202) sú v tab. 1.

Izotopové zloženie síry z pyrhotínu je takmer zhodné s meteoritovým štandartom, pozitívna odchýlka je $0,1^{\circ}/\infty$.

Slavošovce

Vo svorovej zóne veporíd sa nachádza niekoľko drobných rudných výskytov pyritovo-pyrhotínového zrudnenia s chalkopyritom. Jestvuje o nich veľmi málo údajov. Vo výskyte pri papierni sa nachádza kremeň, pyrit, arzenopyrit, pyrhotín, markazit, chalkopyrit, galenit, sfalerit, karbonát.

Vo vzorkách zo Slavošoviec, ktoré sme preskúmali, bol pyrhotín zastúpený monoklinickou štruktúrnou modifikáciou.

Zrnitosť tu bola často väčšia ako na mnohých iných lokalitách. Preto sme na jeho príklade poukázali na charakter a variabilitu magnetických doménnych štruktúr (tab. II, obr. 4 až tab. IV, obr. 2).

Systémy z navzájom paralelných alebo pod rôznymi uhlami sa pretínajúcich domén čiarkovitého priebehu sú zachytené na mikrofotografii tab. II, obr. 4.

Obraz a charakter priebehu magnetických domén v jedinom zrne pyrhotínu, ktoré bolo pôsobením tlaku translačne zdvojčatené, podáva mikrofotografia na tab. III, obr. 1. Podobným spôsobom vznikali aj systémy pôvodne paralelných domén, zachytené na mikrofotografii tab. III, obr. 3.

Najjednoduchší priebeh doménnych štruktúr pozostávajúci z rovnobežných hraníc inhomogenít magnetického poľa je zrejmý z mikrofotografie na tab. III, obr. 2.

Zložité systémy doménnych štruktúr sa objavujú na rezoch s pyrhotínovými zrnami, ktoré prebiehajú pod rôzne naklonenými uhlami k pinakoidálnym i prizmatickým plochám (tab. III, obr. 4).

Rezy pozdĺž prizmatických plôch alebo málo odklonené od nich sa vyznačujú síce veľmi zložitým, avšak pravidelným priebehom štruktúrnych obrazcov (tab. IV, obr. 1).

Zriedkavý prípad doménnych štruktúr je zachytený na tab. IV, obr. 2. Hranice hlavných inhomogenít magnetických polí nie sú tu čiarkovite úzke, ale zaberajú širšie, klinovité alebo pozdĺžníkovité plochy (na mikrofotografii čierne); majú subparalelný priebeh a obsahujú perličkovite usporiadané plochy kruhovitého alebo elipsovitého tvaru s viac-menej homogénnym magnetickým poľom.

Svojím izotopovým zložením je síra pyrhotínu zo Slavošoviec veľmi blízka troilitovej síre meteoritov s

$$\delta S^{34} = -0,2 \circ /_{\infty}.$$

Rožňava

Územie, v ktorom vystupuje systém rudných žíl, je vybudované v prevažnej miere z fylitov a porfyroidov gelnickej série, menej sú zastúpené zlepence a kvarcity karbónu.

Zo systému paralelných žíl, ktoré majú smer totožný s plochami bridličnatosti okolných hornín, sú najdôležitejšie žily Bernardi a Sadlovská, ktorým bola venovaná najväčšia pozornosť pri štúdiu paragenetických procesov.

Žila Sádlovská má smer SV-JZ, sklon 65° k SZ a priemernú mocnosť 4 m, žila má šošovkovitý charakter a pestrú minerálnu výplň.

Obidve žily majú podobnú minerálnu výplň, zloženú prevažne zo sideritu a kremeňa, v menšej miere obsahuje pestrú asociáciu sulfidov. Žilu Bernardi charakterizuje väčší obsah albitu.

Podrobný opis minerálnej výplne žily Bernardi podal C. Varček (1960). Mineralizačný proces rozdelil do troch periód — albitovej, sideritovej a kremennosulfidickej. Kremenno-sulfidická perióda má najpestrejšie zloženie. Rozdeľuje ju do 2 subperiód — prvá má paragenézu pripomínajúcu zloženie alpských žíl: albit, kremeň, rutil, magnetit; druhú tvoria sulfidy a sulfosoli Fe, Ni a Cu a kremeň.

Pri mikroskopickom i röntgenografickom výskume materiálu zo žily Sadlovská sme zistili iba prítomnosť monoklinického pyrhotínu.

Väčšinou ide o minerál, ktorý sa vyznačuje pod mikroskopom obvyklou charakteristikou. Miestami však má zvláštnu, lamelárnu mikroštruktúru. Viditeľná je i pri mikroskopickom pozorovaní nenaleptaných nábrusov, a to pri paralelných i medzi skríženými nikolmi.

Ide zrejme o lamelárne zdvojčatenie, aké bolo pozorované na monoklinických pyrhotínoch z Kambaldy v Austrálii (C. E. G. Bennet et al. 1972).

Na pyrhotínoch zo žily Sádlovská sa miestami tiež prejavila intenzívna disulfidizácia. Jej produkt — markazit vytvára výrazné, plamienkovité útvary v okolí trhlín pretínajúcich pyrhotín (tab. IV, obr. 3). Na mikrofotografii tab. IV, obr. 4 sú zachytené markazity i práškové obrazce magnetických doménnych štruktúr.

Izotopovou analýzou pyrhotínovej síry bolo dokázané, že je mierne obohatená ťažkým izotopom S³⁴.

$$\delta S^{34} = +3,7 \circ /_{\circ \circ}$$

Švedlár

Sulfidické ložisko Alžbeta v Bystrom potoku leží v horninách drnavskej série gemeríd — v grafitických fylitoch. Smer vrstiev SV-JZ, sklon k JV, rudná šošovka má podobný smer a sklon. Podľa údajov J. K antora (in J. Kantor—O. Fusán 1953) sa tu vyskytujú 2 typy rúd — kompaktné pyrity a polymetalické, sulfidické rudy. Polymetalické rudy okrem pyritu obsahujú pyrhotín, sfalerit, galenit a chalkopyrit. Akcesoricky sa nachádza cínovec, cinvaldit, apatit, rýdze Au, jamesonit, tetraedrit, Sb-Bi sulfid atď. Hojné sú sféroidné útvary pyritu a iných sulfidov. Sulfidy vznikli metasomatickým zatláčaním pôvodných pyritových sféroidov.

Pyrhotín vytvára zrnité agregáty, sféroidy kompaktného pyrhotínu, sféroidy z voľných hexaedrov pyrhotínu. Miestami je prítomný aj vo forme väčších, idiomorfne obmedzených, tabuľkovitých kryštálov.

Rudy nesú miestami znaky výraznej dynamickej metamorfózy, sú brekciovité, polymetalické typy sú tiež intenzívne vyvalcované, rekryštalizované atď.

Dynamometamorfóza býva tiež sprevádzaná mobilizačnými procesmi, a to premiestením časti sulfidov do mladších žiliek.

Vzhľadom na neprístupnosť ložiska nie je možné zistiť, aký je vzájomný vzťah medzi hlavnými typmi rúd, medzi rudami a okolnými horninami, ani vytvoriť si správny obraz o priestorovom rozložení rudných minerálov.

Pyrhotín sa vyskytuje v polymetalickom type rúd a chýba v kompaktných pyritových rudách.

V skúmanom materiáli sme zistili iba monoklinický pyrhotín, hexagonálny pyrhotín sa tu nenachádza. Aj pyrhotínové sféroidy pozostávajú z monoklinického typu (príl. 2).

Diapazón variability v izotopovom zložení pyrhotínovej síry je na základe troch analýz 1,4 °/∞ pri

$$\delta S^{34} = +7.9 \text{ až } +9.3 ^{\circ}/_{\circ\circ}$$

Síra tunajšieho ložiska v porovnaní s troilitovou sírou meteoritov je dosť silne obohatená ťažkým izotopom.

Švedlár (Mn)

V hornej časti údolia Bystrého potoka, 2 km západne od Smolníka, sa vyskytuje Mn-zrudnenie.

Nositeľom zrudnenia sú kryštalické vápence gelnickej série, v blízkosti ktorých sa vyskytujú diabázové tufy. J. K a n t o r (1954) považuje tunajšie ložisko za metamorfné, geneticky spojené s diabázovým vulkanizmom gelnickej série. Podľa jeho údajov sa v ložisku nachádza pestrá asociácia minerálov: v primárnej zóne sú tieto hlavné minerály: rodonit a rodochrozit s prímesami spesartínu, manganokalcitu, silfbergitu a bementitu. Vedľajšiu prímes tvorí kalcit, tremolit, muskovit, kremeň, chlorit, pyrit, pyrhotín, chalkopyrit, galenit, sfalerit, markazit, hematit, apatit, baryt a zirkón. V oxidačnej zóne sa vyskytujú oxidy a hydroxidy Mn a Fe.

Mangánové ložisko je typickým predstaviteľom polymetamorfných ložísk. Pôvodne syngenetická, stratiformná mineralizácia bola zmenená na prevažne rhodonitovo-rhodochrozitové rudy, pričom i primárne sulfidické minerály boli rekryštalizované a metamorfované (premena sulfidov Fe na pyrhotín a pod.).

Prejavy mobilizácie sulfidických minerálov sú bežné. Samotné ložisko sa nachádza v oblasti výskytov mladších hydrotermálnych mineralizácií.

V mnohých prípadoch je preto pri nedostatočnej odkrytosti ložiska ťažko rozhodnúť, či ide o minerály metamorfne remobilizované, alebo produkty mladšej hydrotermálnej činnosti. Platí to najmä o sulfidických mineráloch, ktoré sa vyskytujú sporadicky a môžu byť geneticky späté s oboma typmi zrudnenia.

Pyrhotín, ktorý sme skúmali, vytváral drobné impregnácie a menšie, nepravidelné zhluky v rhodonitovej rude. Zastúpený bol monoklinický štruktúrny typ so stopami hexagonálneho pyrhotínu.

Izotopové pomery síry z pyrhotínu sú zhodné s meteoritovým štandardom

Smolnícke Mýto

 $\delta S^{34} = \pm 0$

V okolí Smolníckeho Mýta vystupujú hydrotermálne žily sideritovo-sulfidickej formácie.

Sulfidické minerály sú zastúpené najmä pyritom, chalkopyritom, arzenopyritom, miestami sa vyskytuje i pyrhotín, sfalerit, galenit atď a bývajú sprevádzané kremeňom.

Zatúpenie sulfidov je premenlivé, vcelku však menšie ako v ložiskách typu Lack-Smrekovec, vo východnom okolí Smolníka.

Podľa mikroskopických a röntgenometrických výskumov je pyrhotín reprezentovaný výlučne monoklinickou štruktúrnou varietou. Pyrhotínová síra je v porovnaní s meteoritovým štandardom slabo obohatená o ťažký izotop síry S³⁴

$$\delta S^{34} = +2,6^{\circ}/_{\circ\circ}$$

Smolník

Lack-Smrekovec (Fichtenhübel)

Z oblasti východne od Smolníckej Huty cez Fichtenhübel a údolie Hummel až po Zlatú Idku sa tiahne mohutný systém rudných žíl.

Celé územie je vybudované z hornín gelnickej série, z kvarciticko-sericitickochloritických fylitov, miestami s grafitickou substanciou, kvarcitmi a porfyroidmi.

Západná časť rudného ťahu, ložisková oblasť Fichtenhübel, má podľa P. Greculu (in J. Bartalský et al. 1962) zložitú tektonickú stavbu. Tvorí ju zložité synklinórium s izoklinálnymi vrásami. Rudné žily, ktoré sa nachádzajú zväčša na rozhraní kremencov a bridlíc, tvoria mohutný žilník v.-z. smeru so strmým sklonom 60-80° na juh. Mocnosť žíl je nepravidelná. Výplň rudných žíl tvorí jemnozrnný alebo hrubozrnný siderit, kremeň a sulfidické minerály. Na základe textúr a mikroskopikkého pozorovania vyčleňuje L. Drnzíková (in J. Bartalský et al. 1962) trištádiá mineralizácie:

I. sulfidicko-sideritové (jemnozrnný siderit) s pyrhotínom, arzenopyritom a minerálmi Co

II. sideritové (hrubozrnný siderit)

III. sulfidicko-kremenné s pestrou asociáciou sulfidov a sulfosolí Cu, Bi, Pb a Fe vrátane pyrhotínu.

Mikroskopickým i röntgenometrickým výskumom (príl. 2) bolo zistené, že ide výlučne o monoklinický štruktúrny typ pyrhotínu. Hexagonálny pyrhotín sa tu nenachádza ani v stopách. Na tab. VII, obr. 4 je zachytený pyrhotín spolu s kobellitom a chalkopyritom.

Izotopové zloženie pyrhotínu sme sledovali v štyroch vzorkách tejto najzápadnejšej časti sideritovo-sulfidickej rudnej zóny. Výsledky sa pohybovali v medziach

$$\delta S^{34} = +6,6 \text{ a} \pm 7,4 \circ/\infty.$$

Obohatenie izotopom S³⁴ v porovnaní s meteoritickým štandardom je výrazné.

Medzev-Červená štôlňa

Ložisko sa nachádza v oblasti Kostolnej doliny a okrem iných miest bolo otvorené Červenou štôlňou.

Je to východné pokračovanie žilného systému zo Smrekovca, s ktorým má podobnú nielen geologickú pozíciu, ale i pomerne pestré minerálne asociácie. V nich sa významnou mierou uplatňuje pyrhotín. Podobne ako v mineralizáciách Lack-Smrekovec i v ložisku Červenej štôlne sa vyskytuje iba monoklinický pyrhotín. Aj tu býva často premenený na markazitovopyritové agregáty cez tzv. "medziprodukt" Ramdohra-Schneiderhöhna.

Síra je v pyrhotíne mierne obohatená izotopom S³⁴.

 $\delta S^{34} = +4,2 \circ/_{\circ\circ}.$

Medzev — štôlňa Jozefína

Ložisko leží na východ od ložiska v Kostolnej doline a bolo.v údolí Hummel otvorené štôlňami Jozefína a Kalte Rinne. Žily tu majú ten istý v.-z. smer a miernejší sklon $40-70^{\circ}$ k juhu. Ložisko je značne tektonicky porušené, intenzívne sa prejavila intermineralizačná tektonika. Podrobne ho spracoval Š. Bajaník (1961). Postupnosť vylučovania minerálov podľa jeho údajov (l. c.):

staršia sideritová perióda - kremeň, pyrit, siderit

kremenno-sulfidická perióda — I. subperióda kremeň, magnetit, arzenopyrit, chlorit, pyrit, markazit

II. subperióda — kremeň, siderit, pyrit, pyrhotín, ankerit, rýdzi Bi, bizmutín, kalcit, antimonit

Pyrhotín sa nachádza v premenlivom množstve na celom ložisku. Lokálne vytvára monominerálnu masu so sporadickými uzavreninami starších minerálov (arzenopyrit), najčastejšie sú xenomorfné zrná.

Pri našich výskumoch vzorkového materiálu z ložiska Jozefína sme identifikovali iba monoklinický štruktúrny typ pyrhotínu.

Jeho izotopové zloženie s $\delta S^{34} = +4,9 \circ/\infty$ svedčí o miernom obohatení síry ťažkým izotopom.

Medzev-Hummel

V údolí Hummel i južne od ložiska Jozefína-Kalte Rinne sa nachádzajú sideritickokremenno sulfidické rudné žily.

Jedným z nich je ložisko pri kríži. Leží na rozhraní kremencov a sericitických fylitov gelnickej (rakoveckej) série.

Žila má smer ZSZ-VJV a úklon 60—70° k juhu. Priebeh má šošovkovitý. Minerálna výplň je prevažne kremenno-sulfidická, v menšej miere sideritická.

Sulfidy sú zastúpené najmä pyritom, arzenopyritom, galenitom, chalkopyritom, pyrhotínom atď.

Pyrhotín je zastúpený iba monoklinickým typom.

Síra v ňom je mierne obohatená ťažkým izotopom:

 $\delta S^{34} = +6,5 \circ /\infty.$

V severnejšie prebiehajúcej žile so sideriticko-kremenno-sulfidickou výplňou sa taktiež vyskytuje pyrhotín — výlučne v monoklinickej modifikácii (príl. 2).

Pomery izotopov síry boli zisťované v dvoch vzorkách z tejto lokality s týmito výsledkami

$$\delta S^{34} = +6.8 \circ/\infty$$

 $\delta S^{34} = +7.5 \circ/\infty$.

Obohatenie ťažkým izotopom tu má podobný rozsah ako v žilnom systéme Lack-Smrekovec.

Na porovnanie so západokarpatskými a na doplnenie genetických typov sme zisťovali štruktúrne modifikácie i v niektorých mimokarpatských ložiskách.

Serres. Grécko - Macedónia

Stratiformné, metamorfované ložiská sulfidických rúd ležia v súvrství rúl a svorov s polohami kryštalických vápencov.

Zo sulfidov prevláda pyrhotín, okrem neho sa vyskytuje pyrit, arzenopyrit, chalkopyrit a iné.

V pyrhotíne sú neobyčajne pekne vyvinuté markazitovo-pyritové agregáty (tab. V, obr. 2, 3).

Pyrhotín je zastúpený hexagonálnym štruktúrnym typom. Vyskytol sa i monoklinický typ, avšak v nepatrných množstvách (príl. 4). Miestami má podobu úzkeho lemu pozdĺž trhliniek, ktoré prestupujú hexagonálnu varietu. (Pozri tab. V, obr. 1. Monoklinický pyrhotín je tmavosivý, pokrytý magnetitom.) Síra v pyrhotíne vykazuje pozoruhodné obohatenie ľahkým izotopom :

$$\delta S^{34} = -12.9 \circ /_{00}$$

Síra takéhoto zloženia býva často produktom biogénnej redukcie, môže však vzniknúť aj inými procesmi.

Zlaté Hory

Územie, v ktorom sa nachádzajú sulfidické ložiská, je vytvorené z epizonálne metamorfovaných hornín devónskeho veku — kvarcitov, fylitov, zelených bridlíc, porfyroidov a v menšej miere z kryštalických vápencov. Zrudnenie tvorí v týchto horninách impregnácie, akumulácie šmuhovitého alebo hniezdovitého charakteru, ktoré vytvárajú ploché šošovky alebo ložné polohy. Počas regionálnej metamorfózy boli rudné ložiská zdeformované, čo sa prejavilo na ich štruktúrach i textúrach.

Názory na pôvod kýzového zrudnenia sú dosť rozdielne — niektorí autori ich považujú za epigenetické — viazané na varíske granitoidy, iní ich považujú za

produkt devónskeho submarinno-extruzívneho vulkanizmu. Analýzy izotopového zloženia obyčajného olova z galenitov poukazujú na mladovarísky, možno až alpínsky vek.

V hlavných sulfidických polohách a v priečnych žilkách boli zistené tieto primárne rudné minerály: pyrit, sfalerit, galenit, chalkopyrit, pyrhotín, arzenopyrit, tennantit, rýdze Au, chalkozín, bornit, rýdzi Bi, bizmutín?, rutil, ilmenit a magnetit. Z nerudných minerálov sa nachádza i kremeň, karbonáty, baryt, živce, sľudy.

Pyrhotín patrí k menej rozšíreným minerálom, najviac sa vyskytuje v zrudnených kryštalických vápencoch. Predpokladá sa, že prevažná väčšina pyrhotínu bola rekryštalizovaná. Deformačné lamelovanie, často viditeľné v ložiskách postihnutých metamorfózou, sa v pyrhotíne nevyskytuje. Okolo okrajov zŕn alebo po puklinách v pyrhotíne často vznikajú rozkladné produkty — tzv. medziprodukt, markazit a pyrit (B. Fojt 1968).

Pyrhotín sa v ložiskách v Zlatých Horách vyskytuje vo forme monoklinického i hexagonálneho štruktúrneho typu. Ich vzájomný pomer je rôzny (príl. 3).

Monoklinický typ smerom od okrajov a trhlín zatláča starší hexagonálny pyrhotín (tab. V, obr. 4).

Charakter výskytu oboch modifikácií veľmi pripomína pomery v malokarpatských kýzových ložiskách.

Röntgenometrické údaje sú uvedené v tab. 1.

Izotopové zloženie pyrhotínovej síry v dvoch analyzovaných vzorkách sa pohybovalo v rozpätí

$$\delta S^{34} = -3,5 \text{ až } -3,9 \circ/_{\infty}.$$

Voči troilitovej síre meteoritov sa vzorky vyznačujú miernym obohatením ľahkou sírou.

Špindlerov Mlyn

Študovaný materiál pochádza z rudného výskytu z oblasti S. Petra. Širšie okolie ložiska je vytvorené z pestrej asociácie hornín kryštalinika (fylity, kryštalické vápence, bázické horniny) a z krkonošského žulového masívu.

V materiáli zo Špindlerovho Mlyna, ktorý sme prezreli, sa vyskytoval hexagonálny i monoklinický pyrhotín (príl. 4).

Podobne ako v mnohých predchádzajúcich prípadoch je pod mikroskopom viditeľná i distribúcia magnetickej variety pozdĺž trhlín v hexagonálnom pyrhotíne (tab. VI, obr. 1).

Izotopicky je síra zo zmesi oboch modifikácií slabo obohatená S³⁴:

 $\delta S^{34} = +2,2 \circ /_{\infty}$

Staré Ransko

Ranský masív bázických hornín sa nachádza na styku moldanubika s kutnohorským kryštalinikom a hlinskou zónou. Jeho lokalizácia je podmienená križovaním dvoch významných hlbinných tektonických línií sz. a ssv. smerov.

Problematikou sulfidickej mineralizácie sa naposledy zaoberal J. Pokorný (1969) a Z. Mísař (1974).

Stavba masívu je zložitá. Vznikla po opakovaných intrúziách bázických až ultrabázických diferenciátov. Zastúpené sú predovšetkým dunity, peridotity, troktolity, olivinické gabrá a amfibolicko-pyroxenické gabrá.

Doba intrúzie gabrovo-peridotitového masívu bola kladená do vrchného proterozoika až spodného paleozoika. Geologickými výskumami posledných rokov bola spresnená na interval medzi hranicou proterozoika a spodného paleozoika (kambrium).

Medeno-niklové rudy sú v ranskom masíve sústredené do mineralizovanej zóny, ktorá v šírke asi 1 km pretína sv.-jz. smerom celý masív (dĺžka asi 3 km). Rudné telesá sú v nej obmedzené hlavne na okolie kontaktov gabroidných hornín s horninami bohatými na olivín.

Na mineralogickom zložení rúd sa podieľajú: pyrhotín, chalkopyrit, pentlandit ako najvýznamnejšie; pyrit, cubanit a magnetit v malých množstvách; sporadicky vystupujú — mackinawit, valeriit (?), sfalerit (?) (J. Pokorný 1969).

Zatiaľ čo J. Weiss (1962 in J. Pokorný 1969) považoval pyrhotínové Ni-Cu rudy za likvačné, vytvorené gravitačnou diferenciáciou "in situ", J. Pokorný, Zd. Mísař (l. c.) zdôrazňujú ich epigenetickú povahu. Predpokladajú, že sulfidy boli oddelené od silikátovej taveniny v hlbších častiach magmatického aparátu a odtiaľ vytláčané do vyšších úrovní v nadväznosti na pohyby intruzívnych más bázických hornín.

J. Pokorný (1969) uvádza túto schému pre postupnosť a paleotemperatúrne podmienky minéralizácie:

kryštalizácia gabroidných a ultrabázických hornín	°C
	625
pyrhotín	610
zrnitý pentlandit odmiesený pentlandit	425
Cu-Fe sulfidy (zatláčanie pyrhotínu) odmiesenie cubanitu	200—300
chalkopyrit odmiesenie valeriitu	225

V ranskom masíve sa vyskytuje aj Zn-Cu mineralizácia zložitej genézy, ktorá je viazaná na zónu intenzívnych vysokotepelných premien vedúcich k pyroxenizácii gabier a ultrabázitov. Jej predstaviteľom je ložisko "Obrázek". Sulfidy sú zastúpené pyrhotínom, chalkopyritom, pyritom, sfaleritom, ku ktorým sa pridružuje baryta Fe-oxidy.

Výskyt niektorých zriedkavejších minerálov, ako cubanit, mackinawit, je dokumentovaný na pripojených prílohách.

V našom materiáli zo Starého Ranska sa zo skupiny minerálov pyrhotín-troilit vyskytovali všetky tri členy: troilit, hexagonálny pyrhotín a monoklinický pyrhotín (príl. 4, 6).

Troilit sa vyskytuje spolu s hexagonálnym pyrhotínom. V jednotlivých zrnách bývajú navzájom veľmi tesne poprerastané vo forme vretenovitých, plamienkovitých i nepravidelných útvarov, ktoré vznikli rozpadom z pôvodne homogénneho, na železo bohatého člena pyrhotínovo-troilitového radu.

Charakter prerastania hexagonálneho pyrhotínu s troilitom je zrejmý z mikrofotografií na tab. VII, obr. 1, 2 a tab. VIII, obr. 1.

Röntgenometrické údaje pre hexagonálny pyrhotín sú uvedené v tab. 1. Vyplýva z nich, že ide o pyrhotín, ktorý sa spomedzi skúmaných vzoriek vyznačuje najvyšším obsahom železa.

Röntgenometrická identifikácia troilitu, podľa výrazného píku v oblasti $2\Theta = 55^{\circ}18$ Fe K α , je doložená difrakčnou krivkou (príloha 6).

Podľa metódy R. G. Arnolda — L. E. Reichenovej 1962) naše merania určujú obsah Fe 47,45 at %. V hexagonálnom pyrhotíne vyskytujúcom sa spolu s troilitom G. Rohde (1968) uvádza 47,55 at %.

Zdá sa, že monoklinický pyrhotín sa viac vyskytuje v rudách s nižšie temperovanými minerálnymi asociáciami (ložisko "Obrázek" a pod.).

Ako v mnohých iných ložiskách, pozorujeme i tu v hexagonálnom pyrhotíne vznik ferromagnetického člena pozdĺž trhlín, hraníc zŕn a pod.

Izotopové zloženie síry bolo zisťované na dvoch vzorkách. V jednej bolo rovnaké ako v troilite meteoritov ($\delta S^{34} = 0$). Druhá bola nepatrne obohatená ťažkou sírou a vykázala hodnotu

$$\delta S^{34} = +0.8 \circ /_{00}$$

Helpa

Ložisko Heľpa, ktoré leží v kryštaliniku Nízkych Tatier, tvoria tri šošovkovité rudné telesá "západné ložisko" s najvyšším obsahom rudných minerálov, "stredné ložisko", v ktorom prevládajú impregnácie sulfidických minerálov a "východné ložisko" s chudobnými rudami.

Rudné telesá ležia v predkarbónskych kryštalických bridliciach a sú viazané na metamorfované diabázy alebo ich pyroklastiká. Geologické a ložiskové pomery



študovali viacerí autori (V. Zoubek —A. Gorek 1951; B. Cambel—J. Jarkovský 1967; J. Kantor et al. 1971).

Minerálne zloženie heľpianskeho ložiska je jednoduché, prevláda pyrhotín nad pyritom, hoci v niektorých častiach je to opačne a okrajové časti telies sú vytvorené iba z pyritu. V malých množstvách sa vyskytuje chalkopyrit a sfalerit, boli nájdené arzenopyrit a Fe-alabadín, a veľmi zriedkavo galenit. Markazit vznikol ako produkt génnych pochodov.

Predpokladaný pôvod ložiska je submarinno-exhalačný. Posledné výskumy založené na distribúcii izotopov síry predpokladajú zložitejšiu genézu s uplatnením redukčnej činnosti sírnych baktérií (J. Kantor et al. 1971).

V ložisku Heľpa sa vyskytujú hexagonálne aj monoklinické pyrhotíny (J. Kantor—J. Ďurkovičová 1975). Mikroskopické štúdium ukázalo, že hexagonálny pyrhotín je starší a pozdĺž trhlín je zatláčaný mladším monoklinickým pyrho-

tínom. Predpokladáme, že monoklinický pyrhotín vznikol pôsobením relatívne nižšie temperovaných roztokov, uvoľnením



Príl. 6

Röntgenový záznam vzorky zo St. Ranska s líniou pyrhotínu d = 2,068 Å a troilitu d = 2,091 Å.

časti Fe z mriežky minerálu. Obsah Fe v študovaných pyrhotínoch stanovený röntgenometricky podľa d (102) dosahuje u monoklinických pyrhotínov hodnoty 46,6-46,7 at %, u hexagonálnej modifikácie 47,2-47,4 at %.

Bohaté rudy západného ložiska sú vytvorené zo zmesi oboch modifikácií pyrhotínu. Premena hexagonálneho pyrhotínu na monoklinický sa tu uskutočnila iba

Príl. 4

Röntgenový difrakčný záznam línie (102) hexagonálnych pyrhotínov. 20 – Serres, 22 – Sv. Petr., 23 – Staré Ransko.

Príl. 5

Röntgenový záznam pyrhotínu s rozličným zastúpením hexagonálnej a monoklinickej modifikácie z lokality Ratkovské Bystré.

čiastočne, a to pozdĺž puklín alebo okraja zŕn. Pre pyrhotín zo západného ložiska je charakteristický vyšší obsah ľahkej síry $\delta S^{34} = -15,7$ až -23,1 °/ ∞ .

V chudobných impregnačných rudách východného ložiska, kde sa premena hexagonálneho pyrhotínu na monoklinický uskutočnila temer úplne, sa hexagonálny pyrhotín vyskytuje ako zriedkavý relikt. Izotopovými rozbormi sa zistilo, že pyrhotín je tu bohatší na ťažšie izotopy síry $\delta S^{34} = -14.3$ až -20.2 °/∞.

Rozdiely v izotopovom zložení síry medzi východným a západným ložiskom sú dôsledkom rôznych genetických podmienok. Pomer izotopov bol len nepatrne ovplyvnený metamorfózou, pri ktorej sa vytvoril hexagonálny pyrhotín v obidvoch ložiskách. Neskôr pôsobiacimi roztokmi bol hexagonálny pyrhotín vo východnom ložisku temer úplne nahradený monoklinickým, kým v západnom ložisku nebolo zatláčanie ukončené, ale vznikli zmesi oboch modifikácií. Tieto procesy viedli k rozdielom v izotopovom zložení síry.

Malé Karpaty

V pezinsko-perneckom úseku kryštalinika Malých Karpát, ktoré tvorí regionálne epimetamorfovaný komplex hornín sedimentárneho a vulkanogénneho pôvodu a granitoidných hornín vystupujú pyritové ložiská viazané na spodnopaleozoický vulkanizmus diabázového charakteru.

Pyritové zrudnenie je viazané na tzv. produktívne súvrstvie, ktoré tvoria aktinolitické a grafitické bridlice a amfibolity. Zrudnenie má exhalačno-sedimentárny pôvod (S. Polák 1956, B. Cambel 1956). Izotopovým výskumom sa zistilo, že v pyritoch tunajších rúd sa mimoriadne silne uplatnila síra biogénneho pôvodu $\delta S^{34} = -8$ až $-20^{\circ}/_{\infty}$ (J. Kantor in J. Kantor—B. Cambel 1972).

Paragenetická asociácia sulfidických minerálov v kýzových ložiskách Malých Karpát je jednoduchá — v málo metamorfovaných typoch rúd je pyrit takmer jediný sulfid. Pridružujú sa k nemu nepatrné množstvá chalkopyritu a sfaleritu. V intenzívne periplutonicky metamorfovaných častiach ložísk v oblasti granitoidných telies sa silne uplatnil pyrhotín.

Pre malokarpatské zrudnenie je charakteristické koexistovanie obidvoch štruktúrnych typov pyrhotínu, pričom hexagonálny pyrhotín prevláda. Rudy vytvorené výlučne z monoklinického pyrhotínu sú zriedkavé — vyskytujú sa niekedy v disperzných chudobných zrudneniach, ako aj v prípadoch, keď pyrhotín vystupuje ako akcesorický minerál.

Podobne ako v ložisku Heľpa, aj v malokarpatských kýzových ložiskách vznikol monoklinický pyrhotín zatláčaním hexagonálnej modifikácie pozdĺž trhlín a hraníc zŕn. Monoklinický pyrhotín vzniká niekedy i na styku hexagonálneho pyrhotínu s inými minerálmi.

I keď procesy, ktoré spôsobili zmenu pyritu na pyrhotín v kontaktnej zóne granitoidných hornín, neboli detailne objasnené, z našich výskumov vyplýva, že pri
tomto procese vznikol hexagonálny pyrhotín s obsahom Fe 47,3–47,4 at %. V tejto modifikácii sme našli uzavreniny pentlanditu. Monoklinický pyrhotín, ktorý vznikol neskôr pravdepodobne účinkom nízkotemperovaných roztokov, má obsahy Fe nižšie (J. Kantor–J. Ďurkovičová 1973). Hodnoty δS^{34} sa v pyrhotínoch z malokarpatských ložísk pohybujú v rozmedzí –13 až –21°/∞.

Chemické zloženie pyrhotínov

A. Zloženie hexagonálnych pyrhotínov podľa d (102)

Variabilitou v chemickom zložení pyrhotínov, v obsahoch síry a kovov, ako aj určením medzí, v rámci ktorých je štruktúrny typ (za daných P-T podmienok) ešte stabilný, sa zaoberalo veľa autorov.

R. G. Arnold (1962) rozpracoval experimentálne túto časť Fe-S systému, ktorý má význam pre interpretáciu genetických podmienok sulfidických ložísk.

Vzťah medzi d (102) hexagonálneho pyrhotínu a jeho obsahom Fe v atómových percentách vyjadril rovnicou d (102) = $-0,0182 + 0,0767 \times -0,00069x^2$, kde d (102) je udané v angströmoch a zloženie pyrhotínu v at % Fe (kovov).

Krivka vyplývajúca z uvedeného vzťahu sa môže použiť na grafické zisťovanie Fe v pyrhotínoch pomocou röntgenových analýz.

Metodiku ďalej rozpracovali R. G. Arnold—L. E. Reichenová (1962) a spresnili P. Toulmin a P. B. Barton (1964).

Vzhľadom na problémy spojené s presným určovaním chemizmu pyrhotínov na mikrosonde sme použili Arnoldovu metodiku na zistenie obsahov Fe v hexagonálnych pyrhotínoch, ktoré sme skúmali.

Difraktometrické záznamy, kalibrácia a určovanie hodnôt d (102) boli robené postupom, o ktorom sme sa už zmienili. Zistené atómové percentá kovov (Fe) uvádzame v tab. 2.

Najvyššími obsahmi železa (47,45 at %) sa vyznačujú hexagonálne pyrhotíny zo St. Ranska. Pochádzajú zo sulfidických Ni-Cu rúd, ktoré vznikli odmiesením v bázickej až ultrabázickej magme.

V skúmanej vzorke je hexagonálny pyrhotín najčastejšie tesne prerastený troilitom. Nepravidelné, plamienkovité, vretenovité a pod. útvary (tab. VII, obr. 1, 2) svedčia o rozpade pôvodne homogénneho vysokotepelného člena troilitovo-pyrhotínového radu na zmes troilitu s hexagonálnym pyrhotínom. Pritom vysoké obsahy železa v hexagonálnom pyrhotíne sú priamo podmienené takýmto vznikom a sú tiež v súlade so všetkými pozorovanými skutočnosťami.

I pyrhotín z ložiska Serres v gréckej Macedónii je pomerne bohatý na železo (47,30 at %). Je prakticky jediným zástupcom pyrhotínu v ložisku, nakoľko sa tu monoklinická modifikácia vyskytuje iba v stopách.

Celkový diapazón variácií našich vzoriek hexagonálneho pyrhotínu obnáša 0,65 at % Fe (od 46,80 do 47,45). Je v súlade s hranicami, ktoré udávajú zahraniční autori (in R. G. Arnold 1967):

at % Fe v hex. pyrhotíne	autor
46.8-48,1	Byström 1945
46,9-47,8	Leončeková 1963
46.9-47.7	Clark 1965
47.2	Groves-Ford 1963
47,2—47,9	Carpenter-Desborough 1964
47,4	von Gehlen-Piller 1964
47,4-47,8	Desborough-Carpenter 1965
47.7-47.8	Arnold 1966
47.8	Kuovo-Vuorelainen 1962
47,9—48,1	Gronvold-Heraldsen 1952

V našich vzorkách mali 100 % obsahy hexagonálnej modifikácie iba dva pyrhotíny, v ktorých boli zistené i maximálne obsahy železa (47,30–47,45 at %). Nemožno celkom vylúčiť, že spodná hranica 46,80 at % Fe, meraná na zmesi hexagonálneho a monoklinického pyrhotínu, môže byť sčasti ovplyvnená naložením reflexií oboch štruktúrnych typov pri nízkych obsahoch hexagonálnej fázy v zmesi.

Z našich výskumov je tiež zrejmé, že hodnoty d (102), t. j. i obsahy Fe hexagonálnych pyrhotínov môžu slúžiť ako kritérium pri pátraní po prípadnom výskyte troilitu v minerálnych asociáciách s pyrhotínom. Priaznivé sú vysoké hodnoty d (102) i obsahov železa.

Obsahy Fe v hexagonálnych pyrhotínoch koexistujúcich s troilitom zisťovali taktiež viacerí autori a zhrnul ich R. G. Arnold (l. c.):

lokalita:	at % Fe v troilite	at % Fe v hex. pyrh.	autor
Long Island, meteorit	50,0	47,2	Carpenter— Desborough 1964
Merenského horizont, Južná Afrika	50,0	47,9	Carpenter— Desborough 1964
Ylöjärvi, Fínsko	50,0	47,7	Clark 1964
Grosse Gill, Anglicko	50,0	47,7	Clark 1965
St. John's Mine, Anglicko	50,0	47,7	Clark 1965
Nigadoo, Kanada	50,0	47,7	Clark 1965

50,0	47,7	Clark 1965
50,0	47,8	Desborough-
		Carpenter 1965
50,0	47,8	Kuovo–Vuorelainen 1962
50,0	47,5	Naldrett 1964
50,0	47,7	von Gehlen 1963
	50,0 50,0 50,0 50,0 50,0	50,0 47,7 50,0 47,8 50,0 47,8 50,0 47,5 50,0 47,7

Náš údaj (47,45 at % Fe) pre hexagonálny pyrhotín vystupujúci spolu s troilitom, zapadá do uvedeného diapazónu, leží však v jeho spodnej časti, ktorá zahrňuje členy chudobnejšie na Fe.

Na základe výskumov J. Pokorného (1969) kolíšu obsahy železa v pyrhotínoch zo St. Ranska medzi 36,60 a 47,07 at %. V dvoch prípadoch šlo o materiál, ktorý obsahoval aj troilit.

lokalita	d (102)	atom. % Fe	% hex. pyrh.
Ratkovské Bystré	2.060	46.80	30
Trebušková	2,062	47.00	30
Málinec	2,063	47.05	50
Kopráš	2,063	47,05	40
Spindl. Mlýn	2,063	47,05	75
lisovec	. 2,064	47,15	50
Zlaté Hory	2,064	47.15	80
Staré Ransko	2,064	47,15	75
Rev. Kúpele	2,065	47,22	30
Serres, Grécko	2,066	47,30	100
Staré Ransko	2,068	47,45	100

Vzhľadom na uvedené skutočnosti i naše stanovenie zdajú sa byť tieto výsledky pre staroranské pyrhotíny (hexagonálnej modifikácie) príliš nízke. Sú nižšie ako všetky doteraz známe hodnoty (47,2—47,8 at % Fe) zistené v zahraničných laboratóriách, hoci prítomnosť troilitu s 50 at % Fe svedčí o tom, že sulfidy vznikli v prostredí bohatom na železo.

Zloženie pyrhotínov podľa údajov optickej spektrografie a mikrosondy

Najdôležitejšie doterajšie štúdie na pomerne bohatom vzorkovom materiáli sa týkali distribúcie mikroelementov v pyrhotínoch, podľa optickej spektrografie (B. Cambel—J. Jarkovský 1969).

V súlade s inými autormi B. Cambel a J. Jarkovský považujú obsahy niklu a kobaltu za najdôležitejšie, nakoľko ide o prvky vstupujúce izomorfne do mriežok pyrhotínov, a tak ich obsah môže byť využitý ako indikátor genetických podmienok.

Tab. 2

Monografia obsahuje faktografický materiál aj o niektorých ložiskách, kde sme sledovali distribúciu štruktúrnych typov a izotopové zloženie síry z pyrhotínov.

V tabuľke 3 sú zachytené medze kolísania obsahov Ni, Co, ich priemerné obsahy, ako aj pomery Ni/Co. Z tabuľky i z analytických údajov v monografii vyplýva, že obsahy mikroelementov v pyrhotínoch sa veľmi líšia. Platí to o priemerných hodnotách obsahov Ni a Co, o medziach v rámci ktorých kolíšu, ako aj o vzájomných pomeroch Ni/Co.

Zdá sa, že osobitným charakterom distribúcie Ni, Co (\pm ostatných mikroelementov) sa vyznačujú pyrhotíny likvačných Ni-Cu mineralizácií, ktoré azda možno na základe menšieho počtu analýz odlíšiť od iných genetických typov.

Väčšinou sa však obsahy mikroelementov v rôznych genetických typoch navzájom tak prekrývajú, že pričlenenie pyrhotínu k určitému genetickému typu ložísk iba na základe mikrochemizmu niekoľkých vzoriek nie je spravidla možné a vyžaduje si zohľadnenie ďalších kritérií.

Je to pochopiteľné, ak máme na zreteli zložitosť procesov, ktoré genézu ložísk a chemické zloženie pyrhotínov v nich môžu ovplyvniť.

Napriek tomu môžeme v konkrétnych prípadoch zistiť medzi rôznymi genetickými typmi ložísk aj celkom výrazné rozdiely v mikrochemizme ich pyrhotínov, ako na to poukazujú B. Cambel—J. Jarkovský (l. c.).

Vplyv heterogénnych prímesí na osobitosť mikrochemizmu pyrhotínov určitých genetických typov býva v mnohých prípadoch evidentný a ich zloženie závislé od paragenetických asociácií.

Distribúcia niklu a kobaltu, pravdepodobne i ďalších mikroelementov, je rozdielna aj podľa štruktúrnych typov pyrhotínu. Odlišujú sa totiž nielen štruktúrami, ale často i rozdielnymi genetickými podmienkami, hoci sa nachádzajú v tom istom ložisku a sú navzájom prerastené.

Na túto skutočnosť a na potrebu štúdia distribúcie mikroelementov podľa štruktúrnych typov sme poukázali na príklade malokarpatských kýzových ložísk (J. Kantor—J. Ďurkovičová 1973). Vzhľadom na ťažkú dostupnosť analýz pomocou mikrosondy sa naše vývody opierali o pomerne obmedzený počet údajov. Sú to však jediné údaje o spoluvystupujúcich monoklinických a hexagonálnych pyrhotínoch zo západokarpatských mineralizácií.

Analogické pomery v distribúcii mikroelementov medzi hexagonálnymi a monoklinickými pyrhotínmi uvádza D. S. Vaughan et al. (1971).

J. Krištín sa podujal pre nás urobiť na mikrosonde viac analýz pyrhotínov z ložiska Heľpa, za čo mu vyslovujeme našu vďaku. Bol to materiál, v ktorom sme predtým detailným optickým a röntgenometrickým štúdiom zistili a zdokumentovali rozloženie hexagonálnych a monoklinických pyrhotínov. Analýzy mali overiť možnosť identifikácie štruktúrnych typov pomocou mikrosondy, ako aj ich prípadné rozdiely v obsahoch mikroelementov Co a Ni. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 4 a analyzované

Zintere di????	annich telev	m Bline v H	and land	alt.	ing bod	Tab. 3
lakelite	medze o	bsahov	Ø NI:	Ø.Co	Co · Ni	počet
юкапта	Ni	Со	Ø INI	000	C0. NI	vzoriek
Kokava n. Rim.	0.0010-0.2000	0,0030-0,0174	0,1005	0,0102	1:9,85	2
Tisovec	0.0016	0.0044-0.0100	0.0016	0,0066	1:0,23	4
Slavošovce	<0.0010-0.0295	0.0129-0.0355	0.0152	0,0280	1:0,54	6
Rožňava	0.098-0.930	0.01-0.155	0,403	0,071	1:5,68	. 4
Smolník	0.0186-0.0630	0.040-0.282	0,0411	0,148	1:0,28	5
V. Medzev	0,0115-0,0660	0,0079-0,224	0,0425	0,0828	1:0,51	3
N. Medzev	0.047-0.093	0.033-0.185	0,073	0,089	1:0,82	3
Zlaté Hory	0.021-0.0510	0,0110-0,0830	0,0134	0,0357	1:0,37	9
Staré Ransko	0,030—1,350	0,020-0,282	0,827	0,156	1:5,30	9

vzorky zdokumentované na mikrofotografiách (tab. VIII, obr. 1, 2, 3). Monoklinický pyrhotín je na nich pokrytý magnetitovou suspenziou.

Profily I, III a IV (tab. VIII, obr. 1, 2) boli vedené väčšími zrnami hexagonálneho pyrhotínu (nepokryté magnetitom) a zasahujú len okrajovými časťami do monoklinickej modifikácie, zatiaľ čo profil II prechádza časťou, kde sa oba štruktúrne typy navzájom prerastajú.

Pyrhotín zachytený na mikrofotografii obr. 3, tab. VIII pozostáva sčasti z monoklinickej variety s reliktmi hexagonálnej variety (profil V); druhá polovica z hexagonálnej variety (profil VI).

Podľa analýz pomocou röntgenovej mikrosondy je zloženie monoklinických pyrhotínov blízke k (Fe, Ni, Co)₇ S₈ a hexagonálnych k (Fe, Ni, Co)₉ S₁₀ prípadne až (Fe, Ni, Co)₁₀ S₁₁. Vzájomne ich možno odlíšiť ak sa vyskytujú vo forme väčších homogénnych zŕn; ťažkosti sú s tesne prerastenými agregátmi. Platí to aj o zisťovaní obsahov Ni a Co v štruktúrnych typoch pyrhotínov. Pri ňom sa vyžaduje najprv presné zistenie rozloženia jednotlivých typov najlepšie pomocou magnetitovej suspenzie, ich dokumentácia (napr. mikrofotografická) a umiestnenie merných bodov podľa štruktúrnych typov.

Z meraní na mikrosonde uvedených v tabuľke 4 nevyplynuli jednoznačné rozdiely v obsahoch Ni a Co medzi monoklinickými a hexagonálnymi pyrhotínmi. Vzhľadom na obmedzený počet nie je však možné považovať tieto údaje za reprezentatívne. Okrem toho sú sčasti skreslené tým, že nebol celkom dodržaný žiadaný postup pri meraní na mikrosonde, v dôsledku čoho nebolo vždy možné presne identifikovať jednotlivé body, v ktorých boli príslušné zložky (Fe, S, Ni, Co) merané. V takýchto prípadoch môžu vzniknúť pochybnosti, či sa v tesne prerastených pyrhotínoch oboch typov všetky merané prvky skutočne vzťahujú na jednu a tú istú modifikáciu.

profil č.	merný bod č.	štrukt. typ	Fe	Ni	Со	S	vzorec
I	1	mon	60.07	0.18	0.05	39 55	(Fe Ni Co)zas
I	2	mon	60.17	0.14	0.03	39.63	(Fe Ni Co) oS
I.	3	mon.	60.05	0.19	0.03	39.48	$(Fe Ni Co)_{a o a}$
I.	4	hex	60.63	0.29	0,05	38.86	(Fe Ni Co)acoSia
I.	5	hey.	60.49	0.32	0.08	38 71	$(Fe Ni Co)_{0.00}S_{10}$
1.	6	hex.	60,69	0.26	0,00	38.65	$(Fe, Ni, Co)_{0.02}S_{10}$
hodring	7	hex.	60,09	0,20	0.01	38.00	(Fe Ni Co) - S
1.	0	her.	60,50	0,24	0,01	38.01	$(Fe, Ni, Co)_{8.95510}$
I. I	9	hex.	60.32	0.23	0.03	38.86	$(Fe, Ni, Co)_{8,97510}$
	CRU	0.0		0	0	2.90.0	(
II.	1	mon.	60,60	0,13		39,38	$(Fe, Ni, Co)_{7,08}S_8$
11.	2	hex.	60,42	0,14	0,02	39,03	$(Fe, Ni, Co)_{8,91}S_{10}$
11.	3	mon.	60,15	0,13	0.01	39,35	$(Fe, Ni, Co)_{7,03}S_8$
11.	4	mon.	60,06	0,13	0,01	39,38	(Fe, Ni, Co) _{7,02} S ₈
11.	2	mon.	60,18	0,12	cur ca ein	39,78	$(Fe, Ni, Co)_{6.96}S_8$
11.	6	mon.	60,25	0,13	(13) 17] (2) (39,55	$(Fe, Ni, Co)_{7,02}S_8$
11.	1	mon.	59,56	0,22	0.00	39,06	$(Fe, Ni, Co)_{7.02}S_8$
II.	8	hex.	59,94	0,24	0,02	38,72	$(Fe, N1, CO)_{8,92}S_{10}$
П.	9	hex.	60,41	0,27	0,03	38,55	$(Fe, Ni, Co)_{9.05}S_{10}$
II.	10	mon.	60,20	0,20	0,02	39,18	$(Fe, Ni, Co)_{7.08}S_8$
II.	11	mon.	60,28	0,26		39,15	$(Fe, N1, CO)_{7,10}S_8$
II.	12	hex.	60,34	0,16	0,01	38,88	$(Fe, N1, CO)_{8,94}S_{10}$
III.	1	hex.	60,78	0,23	0,04	38,24	(Fe, Ni, Co) _{10.08} S ₁₁
III.	2	hex.	60,59	0,18	0,05	38,15	(Fe, Ni, Co) _{10.06} S ₁₁
III.	3	hex.	60,98	0,10	0,01	38,34	(Fe, Ni, Co) _{10.06} S ₁₁
III.	4	hex.	61,20	0,20	168 75099	38,26	$(Fe, Ni, Co)_{10,13}S_{11}$
III.	5	hex.	60,75	0,14	-	38,28	(Fe, Ni, Co) _{10.04} S ₁₁
III.	6	hex.	60,58	0,22	idpich ev	38,60	(Fe, Ni, Co) _{9.04} S ₁₀
III.	.7 .	mon.	59,32	0,24	0,05	39,69	(Fe, Ni, Co) _{6,90} S ₈
III.	8	mon.	59,32	0,18	0,03	39,67	$(Fe, Ni, Co)_{6,90}S_8$
IV	301	mon	60.60	0.14	0.03	39 30	(Fe. Ni. Co), 10Se
IV	2	mon.	60,50	0.22	0.08	39 34	(Fe. Ni. Co)7:1058
IV.	3	her.	61.04	0.21	0.01	39.06	(Fe. Ni, Co)anSia
IV	4	her.	61.15	0.17		38.95	(Fe. Ni, Co)andSin
IV	5	hex	60.77	0.19	0.02	38.92	(Fe. Ni. Co) sooSto
IV	6	hex.	60.89	0.20	0.07	39.05	(Fe. Ni, Co), 08510
IV	7	hex.	60.40	0.23	0.05	38.92	(Fe. Ni Co)e osSio
IV.	8	hex.	60,85	0,18	0,03	38,79	$(Fe, Ni, Co)_{9,04}S_{10}$
0138.52	in the second	Cable V	50.00	0.21	0.00	20.20	(Eo Ni Co) S
V.	1	mon.	59,99	0,21	0,08	39,20	(Fe, NI, CO)7.0638
V.	2	mon.	60,15	0,23	0,04	39,17	$(Fe, NI, CO)_{7.09}S_8$
V.	3	mon.	60,27	0,24	0.05	39,40	(Fe, NI, CO)7,0558
V.	4	mon.	60,17	0,26	0,05	39,20	$(Fe, Ni, Co)_{7,08}S_8$
V.	5	hex.	60,35	0,27	0.02	39,05	$(Fe, Ni, Co)_{8,90}S_{10}$
V.	6	mon.	60,02	0,25	0,03	38,98	$(Fe, Ni, Co)_{7,10}S_8$
V.	7	mon.	60,15	0,27	0,05	39,12	$(Fe, NI, CO)_{7,10}S_8$
VI:	1	hex.	60,30	0,20		38,79	(Fe, Ni, Co) _{8,95} S ₁₀
VI.	2	hex.	60,75	0,19		38,76	$(Fe, Ni, Co)_{9,02}S_{10}$
VI.	3	hex.	60,53	0,20	0,02	38,90	$(Fe, Ni, Co)_{8,96}S_{10}$
VI.	4	hex.	60,48	0,17	a source on	38,50	$(Fe, Ni, Co)_{9,04}S_{10}$
VI.	5	hex.	60,98	0,21	weber	38,60	$(Fe, Ni, Co)_{9,09}S_{10}$
VI.	6	hex.	60,85	0,21	-	38,50	$(Fe, Ni, Co)_{9.09}S_{10}$
VI.	7	hex.	60,88	0,17	101-05	38,70	$(Fe, Ni, Co)_{9.05}S_{10}$
VI.	8	hex.	60,81	0,19	ledit sh	38,40	$(Fe, Ni, Co)_{9,12}S_{10}$
VI.	9	hex.	60,62	0,20	0,02	38,20	$(Fe, Ni, Co)_{9,13}S_{10}$

Tab. 4

Zastúpenie štruktúrnych typov pyrhotínu v jednotlivých ložiskách

V materiáli, ktorý sme na prehľadný výskum mali k dispozícii, sme zistili zástupcov všetkých štruktúrnych typov z minerálov pyrhotínovo-troilitovej skupiny: monoklinický pyrhotín, hexagonálny pyrhotín a troilit.

V mnohých ložiskách sa vyskytoval jediný štruktúrny typ pyrhotínov. Viaceré lokality sa vyznačovali prítomnosťou dvoch modifikácií: monoklinickej a hexagonálnej. Výnimočne sa okrem oboch štruktúrnych typov pyrhotínov vyskytoval v tom istom ložisku aj troilit.

Monoklinický pyrhotín je charakteristický pre tieto nami skúmané ložiská:

- 1. Rožňava
- 2. Smolnícke Mýto
 - 3. Smolník, Lack-Smrekovec
 - 4. Medzev, Červená štôlňa
- 5. Medzev, Jozefína
- 6. Medzev, údolie Hummel, pri kríži
- 7. Chyžné, Kubej štôlňa
 - 8. Chyžné, Malá
- 9. Slavošovce
 - 10. Švedlár, Alžbeta
- 11. Kokava n. Rimavicou
 - 12. Pohronská Polhora

U lokalít sub 1-6 ide o hydrotermálne mineralizácie, ktoré patria k mohutným žilným systémom.

Zrudnenia z lokalít 7–9 majú malý rozsah. Vzhľadom na to, že s výnimkou Kubej štôlne, sa v nich v posledných rokoch nerobili prieskumné práce, sú aj informácie o ložiskových pomeroch veľmi neúplné.

Ložisko Alžbeta pri Švedlári je polymetamorfné, s hojnými prejavmi rekryštalizácie, remobilizácie a s možnou prítomnosťou naloženej, mladšej hydrotermálnej mineralizácie.

Magnetitové ložisko Kokava n. Rimavicou je interpretované buď ako pôvodná syngenetická mineralizácia metamorfovaná granitoidnou intrúziou (V. Zoubek l. c.), alebo ako kontaktne metasomatické zrudnenie, ktorého minerálny obsah pochádza z granitoidnej magmy (J. Gubač l. c.).

V Pohronskej Polhore je pyrhotínová mineralizácia v podobe slabých šmuhovite rozmiestnených impregnácií, lokalizovaná v bázickom telese, s ktorým je tiež geneticky spätá.

Z celkového prehľadu o distribúcii rýdzo monoklinických pyrhotínov vyplýva:

a) Prevažná väčšina lokalít patrí k hydrotermálnym, epigenetickým ložiskám žilného charakteru. Ich termalita je relatívne nízka, ako sa o tom zmienime.

b) Vyskytuje sa i v polymetamorfných ložiskách s výraznejšími prejavmi nalože-

ných remobilizačných a hydrotermálnych prejavov s postupne doznievajúcou termalitou.

c) Bol zistený i v kontaktne metamorfovanom, prípadne kontaktne-metasomatickom ložisku. Materiál z tejto mineralizácie bol pomerne chudobný a možno nevystihuje celkové pomery v zastúpení štruktúrnych typov pyrhotínov.

d) Impregnácie v bázických eruptívach geneticky s nimi späté môžu byť tiež reprezentované monoklinickým typom. Hoci röntgenometricky bol zistený iba monoklinický pyrhotín, podľa mikroskopického štúdia sa zdá, že miestami sa v stopových množstvách vyskytuje aj hexagonálny. Podobne ako v predchádzajúcom prípade by bolo treba preskúmať bohatší materiál z rôznych častí bázického telesa, ktorý sme, žiaľ, nemali k dispozícii.

Zmes monoklinických a hexagonálnych pyrhotínov sa vyskytuje v týchto ložiskách:

Ratkovské Bystré Revúcke kúpele Švedlár, Mn Zlaté Hory Staré Ransko Tisovec Trebušková Kopráš Serres, Grécko Špindlerov Mlyn Heľpa Malé Karpaty, kýzové ložiská

V predchádzajúcich prácach sme podrobne opísali charakter vystupovania štruktúrnych typov pyrhotínu — v mikrodimenziách i makrodimenziách — v kýzových ložiskách Heľpy a Malých Karpát. Zdôraznili sme, že metamorfózou vznikajú najprv hexagonálne pyrhotíny. Pri nižšie temperatúrnych a naložených procesoch vzniká monoklinický typ, a to sčasti výrazným zatlačovaním hexagonálneho typu.

K metamorfovaným, stratiformným mineralizáciám, viac alebo menej podobným heľpianskemu a malokarpatskému typu, patria ložiská od Zlatých Hôr a od Serres v Grécku. I rhodonitovo-rhodochrozitové ložisko od Švedlára patrí k stratiformnému, polymetamorfnému typu.

O prítomnosti oboch modifikácií pyrhotínu a komplikovanosti ich vzájomných vzťahov v kontaktne-metasomatickom ložisku Tisovec sme sa už zmienili. Paragenetické asociácie sú tu veľmi pestré, zahrňujú vysokotemperatúrne i nízkotemperatúrne typy.

Mnohé časti staroranského magmatického ložiska sú vytvorené zmesou hexagonálnych a monoklinických pyrhotínov, pričom prvé prevládajú.

So zmesami hexagonálnych a monoklinických pyrhotínov sa najčastejšie stretáva-

me u magmatických, silne metamorfovaných ložísk najrozmanitejšej genézy. Čím vyššia je teplota ich vzniku a čím menej podliehali pôsobeniu naložených, nízkotepelných procesov, tým výraznejšie v nich prevláda hexagonálny pyrhotín.

Pozoruhodné je vystupovanie zmesi oboch pyrhotínov v Ratkovskom Bystrom, Revúckych kúpeľoch i Málinci, ktoré sú považované za epigenetické, žilné mineralizácie. Prítomnosť hexagonálneho pyrhotínu svedčí o vyššie temperovaných procesoch. To platí aj o lokalitách Trebušková, Kopráš.

Ložiská, v ktorých sa vyskytuje troilit spolu s hexagonálnym a monoklinickým pyrhotínom:

Staré Ransko. Rudné telesá z bázických až ultrabázických hornín od St. Ranska patria k nie veľmi bežnému typu mineralizácií, v ktorej sa popri oboch pyrhotínoch miestami nachádza aj troilit.

Pri našich výskumoch sme našli troilit spolu s hexagonálnym pyrhotínom vo forme navzájom sa prerastajúcich vretenovitých a nepravidelných lamiel v "likvačných" Ni-Cu rudách, bohatých na zrnitý i kríčkovitý pentlandit, na cubanitovo-chalkopyritové lamelárne útvary atď. Asociácia vznikla zrejme pri najvyšších teplotách spomedzi všetkých minerálnych spoločenstiev, ktorých sa týka táto práca.

S poklesom termality rúd strácajú sa rozpadové štruktúry troilit-hexagonálny pyrhotín, dominuje hexagonálny pyrhotín, ku ktorému sa pridružuje monoklinický pyrhotín. Tento má často formu mladších útvarov, pozdĺž okrajov a trhlín v hexagonálnom type.

V metamorfovaných ani hydrotermálnych ložiskách nebol troilit vôbec nájdený.

O termalite pyrhotinov

Vďaka rozsiahlym experimentálnym výskumom sú známe oblasti stability väčšiny členov v Fe-S systéme.

Monoklinický štruktúrny typ sa na ich základe charakterizuje ako nízkotepelný člen, ktorý je stabilný pri nízkych teplotách asi pod 320 °C (R. G. Arnold 1962, R. A. Yund—H. T. Hall 1969).

V skutočnosti bol aj synteticky pripravený pri teplotách do 200 °C (G. Moh-G. Kullerud 1964 in A. P. Lichačev et al. 1972, R. A. Yund-H. T. Hall l. c.).

Takto syntetizované, avšak i mnohé prírodné vzorky monoklinického pyrhotínu sa vyznačujú stabilitou iba do približne 320 °C. Pri zahrievaní na túto teplotu sa stávajú nestabilnými a postupne sa menia na hexagonálny typ, ktorý je stabilný nad 320 °C.

Súčasne so zmenou štruktúrnej modifikácie menia sa i magnetické vlastnosti: výrazné ferrimagnetikum sa mení pri tejto beta-premene na paramagnetikum.

Tento prechod využíva aj Arnoldova (l. c.) metodika röntgenometrického určovania makrochemizmu, (obsahov kovov a síry) v monoklinických pyrhotínoch. Pri nej sa monoklinické pyrhotíny vo vákuu zahrievajú asi na 350 °C, premenia na hexagonálny štruktúrny typ, ktorého zloženie sa stabilizuje rýchlym ochladením na izbovú teplotu.

Pri premene sa uplatňuje i fugacita síry, ktorej priebeh, t. j. kvantitatívna závislosť uvoľnenej síry od teploty môže slúžiť na charakterizáciu pyrhotínových minerálov (J. Kantor—J. Ďurkovičová 1975).

Táto skutočnosť svedčí však o premene monoklinického pyrhotínu bohatého na S, na hexagonálny typ v dôsledku straty síry. Mení sa tu teda nielen chemické zloženie, ale dochádza aj k štruktúrnej inverzii.

Dedukcia z d (102) premeneného hexagonálneho pyrhotínu na chemizmus pôvodného monoklinického typu nie je preto celkom opodstatnená.

Novšie poukázal A. P. Lichačev et al. (1972) na skutočnosť, že monoklinický pyrhotín sa dá pripraviť i pri teplotách nad 325 °C. Súčasne zistili, že i v niektorých prírodných monoklinických pyrhotínoch — predovšetkým z masívnych pyrhotínových Ni-Cu-rúd — nedochádza k štruktúrnej inverzii pri asi 320 °C, ale pri oveľa vyšších teplotách.

Pre pyrhotíny z kokčarského ložiska uvádzajú 720 °C, a z talnachského ložiska 650 °C ako teploty štruktúrnych inverzií a nenávratnej straty magnetičnosti.

Orientačné termometrické údaje o niektorých západokarpatských lokalitách monoklinických pyrhotínov sme zistili na základe dekrepitačných analýz vo vákuu.

Týkajú sa významnej žilnej zóny, v ktorej sa medzi sulfidmi uplatňuje výlučne monoklinický pyrhotín a kde hexagonálny typ nebol zistený ani v stopách. Je to zóna Smolník — Lack-Smrekovec, Červená štôlňa — Hummel.

Intervaly počiatkov hromadných dekrepitácií, t. j. najpravdepodobnejšie nekorigované teploty vzniku niektorých minerálov:

kremeň	210—310 °C
siderit	140—245 °C
pyrit	130—235 °C
chalkopyrit	80?—240 °C
pyrhotín	85—160 °C

Uvedené hodnoty majú orientačný charakter. I na ich základe môžeme však považovať za dokázané, že monoklinický pyrhotín týchto hydrotermálnych ložísk vznikal pri nízkych teplotách, prevažne azda pod 200 °C.

Otázka určenia paleotemperatúr pre polymetamorfné ložiská je podstatne zložitejšia a vyžaduje špeciálne komplexné výskumy.

Izotopové zloženie síry z pyrhotínov

Na sledovanie distribúcie izotopov síry v pyrhotínoch sme používali upravený masspektrometer sovietskej výroby MI-1305. Zmenený bol napúšťací systém, kolektor iónov i zosiľovacie obvody.

Snažili sme sa na analýzy používať monominerálne koncentráty vysokej čistoty. Pravda, túto požiadavku je niekedy možné len ťažko splniť, najmä v prípadoch, keď pyrhotíny obsahujú veľmi drobné uzavreniny odmieseného pentlanditu alebo markaziticko-pyritových agregátov a pod.

Predpokladáme, že síra takýchto minerálnych uzavrenín sa svojím izotopovým zložením dosť podobá síre pyrhotínov. V dôsledku toho malá prímes sulfidických mikrouzavrenín môže len v nepatrnej miere ovplyvniť pomery izotopov v pyrhotínoch.

Masspektrometrické merania robila prom. fyz. M. Hanušová a E. Spišáková, premenu sulfidickej síry na SO₂ V. Wiegerová. Na získavaní monominerálnych koncentrátov a ostatných technických prácach sa podieľali : Z. Trstenská, D. Zaťkovič a A. Maderová. Všetci svojou prácou prispeli k riešeniu uvedenej problematiky, za čo im aj na tomto mieste ďakujeme.

Výsledky izotopových analýz uvádzame voči meteoritovému štandardu ($S^{32}/S^{34} = 22,22; \delta S^{34} = 0$) podľa vzťahu:

$$\delta S^{34} = \frac{S^{34}/S^{32} \text{ vzorky} - S^{34}/S^{32} \text{ štandardu}}{S^{34}/S^{32} \text{ štandardu}} \times 1000$$

V tabuľkách sú uvedené pre analyzované vzorky hodnoty δS^{34} i S^{32}/S^{34} (tab. 5). Izotopové zloženie síry v pyrhotínoch je dosť premenlivé: rozpätie variácií δS^{34} hodnôt dosahuje 26°/..., pričom sa tieto pohybujú od +10,1 do -15,9 °/...

Zistené boli pyrhotíny obohatené ťažkým (S^{34}) i ľahkým izotopom S^{32} v porovnaní s troilitovou sírou meteoritov.

Najväčšie obohatenie ťažkým izotopom vykazujú pyrhotíny z Kokavy n/Rim. a z kýzovo-polymetalického ložiska Alžbeta od Švedlára. Na poslednej lokalite je obohatenie S³⁴ o niečo menšie ako na stratiformnom kýzovom ložisku pri Smolníku a Mníšku nad Hnilcom (J. Kantor—M. Rybár 1970).

Pre mohutnú žilnú zónu sideritovo-sulfidických zrudnení, ktoré sa tiahnu od Smolníka do Údolia Hummel, je charakteristická taktiež ťažká síra s δS^{34} hodnotami, ktoré sa menia od +4,2 do +7,5 °/∞.

O niečo menším obohatením sa vyznačujú pyrhotíny od Smolníckeho Mýta a Rožňavy.

Na základe izotopových výskumov sulfidickej síry môžeme vyčleniť ďalšiu skupinu mineralizácií. Pomery izotopov sú v nich blízke k meteoritovému štandardu.

K nej patria: Staré Ransko, Polhora, Tisovec, Trebušková, Kopráš, Chyžné, Slavošovce.

Staré Ransko je typickým predstaviteľom ložísk likvačného pôvodu s pyrhotínovými Ni-Cu rudami, ktoré sú viazané na hlboké tektonické línie. Minerálny obsah je v bezprostrednej genetickej spätosti s bázickým až ultrabázickým magmatom.

Predstava o hlbokom, podkôrovom pôvode bázitov až ultrabázitov a ich minerálneho obsahu je v dobrom súlade s izotopovým zložením síry.

Tab. 5

1. Málinec 1170/S -14.7 22.552 H. M 2. Kokava n. Rim. 1210/S $+10.1$ 21.998 M 3. Pohron. Polhora 590/S -0.1 22.222 M 4. Tisovec 1028/S -1.5 22.224 H. M Ratk. Bystré 1167a/S -14.4 22.346 M Ratk. Bystré 1166a/S -12.0 22.496 M Ratk. Bystré 1166a/S -12.0 22.491 H. M Ratk. Bystré 1169/S -13.5 22.524 M 6. Rev. Kúpele 1195/S -13.0 22.579 H. M Rev. Kúpele 611/S -10.3 22.452 H. M 8. Chyźné, Malá 1222/S $+ 0.1$ 22.218 M 9. Trebušková 223a/S $- 1.0$ 22.228 M 10. Kopráš 1201/S $+ 3.7$ 22.18 M 11. Slavošovc	č. lok.	lokalita	č. vz.	S ³⁴	S ³² /S ³⁴	štrukt. typ
2. Kokava n. Rim. 1210/S $+10.1$ 21.998 M 3. Pohron. Polhora 590/S -0.1 22.222 M 4. Tisovec 1208/S -1.5 22.224 M 5. Ratk. Bystré 1167a/S -12.2 22.496 Ratk. Bystré 1166a/S -12.0 22.491 H. M Ratk. Bystré 1166a/S -11.6 22.491 H. M Ratk. Bystré 1166a/S -11.6 22.491 H. M Ratk. Bystré 1166a/S -11.6 22.491 H. M Rev. Kúpele 1194/S -15.9 22.573 H. M Rev. Kúpele 1195/S -13.0 22.452 H. M Rev. Kúpele 611/S -10.3 22.452 H. M 7. Chýžné, Kubej 1209/S -1.3 22.224 M 8. Chýžné, Malá 1222/S -0.2 22.208 M 9. Trebušková 223a/S -0.2 22.214 H. M 10. Kopřáš 1201/S	1	Málinec	1170/S	-14,7	22,552	H, M
3. Pohron. Polhora $590/S$ -0.1 $22,222$ M 4. Tisovec $1208/S$ -1.5 $22,224$ H. M 5. Ratk. Bystré $1167a/S$ -12.2 $22,491$ H. M Ratk. Bystré $1166a/S$ -12.0 $22,491$ H. M Ratk. Bystré $1168/S$ -11.6 $22,481$ H. M Ratk. Bystré $1169/S$ -13.5 $22,579$ H. M Ratk. Bystré $1169/S$ -13.0 $22,512$ H. M Rev. Kúpele $611/S$ -10.3 $22,250$ M Rev. Kúpele $611/S$ -10.3 $22,250$ M 8. Chýžné, Malá $1222/S$ $+0.5$ $22,208$ M 9. Trebušková $223a/S$ -1.0 $22,242$ H. M 10. Kopráš $1202/S$ $+0.1$ $22,218$ M 11. Slavošovce $1206/S$ -0.2 $22,242$ M 12. Rožňava $1201/S$ 4.37 $22,016$ M	2	Kokava n. Rim.	1210/S	+10,1	21,998	М
4. Tisovec 1208/S -1.5 22.254 H. M 5. Ratk. Bystré 1061/S -14.4 22.544 M Ratk. Bystré 1167a/S -12.2 22.496 M Ratk. Bystré 1166a/S -12.0 22.491 H. M Ratk. Bystré 1166/S -13.5 22.524 M 6. Rev. Kúpele 1195/S -13.0 22.512 H. M Rev. Kúpele 1195/S -13.0 22.512 H. M Rev. Kúpele 611/S -10.3 22.452 H. M 7. Chyžné, Malá 1222/S $+ 0.5$ 22.208 M 9. Trebušková 223a/S $- 1.0$ 22.242 H. M 10. Kopráš 1202/S $+ 0.1$ 22.208 M 11. Slavošovce 1206/S -0.2 22.218 H. M 11. Slavošovce 1201/S $+ 3.7$ 22.138 M 12. Rožňava 1201/S $+ 7.9$ 22.047 M Švedlár, Alžbeta <td>3</td> <td>Pohron, Polhora</td> <td>590/S</td> <td>- 0,1</td> <td>22,222</td> <td>М</td>	3	Pohron, Polhora	590/S	- 0,1	22,222	М
5. Ratk. Bystré $1073/S$ -14.4 22.544 M Ratk. Bystré $11673/S$ -12.2 22.496 Ratk. Bystré $11663/S$ -12.0 22.491 H. M Ratk. Bystré $11663/S$ -11.6 22.491 H. M Ratk. Bystré $11663/S$ -11.6 22.481 H. M Ratk. Bystré $1169/S$ -13.5 22.579 H. M Rev. Kúpele $1195/S$ -13.0 22.512 H. M Rev. Kúpele $611/S$ -10.3 22.250 M 8. Chyžné, Kubej $1209/S$ -1.3 22.220 M 9. Trebušková $2233/S$ -1.0 22.218 H. M 10. Kopráš $1201/S$ $+9.3$ 22.016 M 11. Slavošovce $1206/S$ -0.2 22.224 M 12. Rožňata $1201/S$ $+9.3$ 22.016 M 13. Svedlár, Alžbeta $197/S$ $+9.3$ 22.016 M 13.	4	Tisovec	1208/S	- 1,5	22,254	H, M
Ratk. Bystré 1167a/S -12.2 22.496 Ratk. Bystré 1168/S -11.6 22.491 H. M Ratk. Bystré 1168/S -11.6 22.481 H. M Ratk. Bystré 1169/S -13.5 22.524 M 6. Rev. Kúpele 1194/S -15.9 22.579 H. M Rev. Kúpele 1195/S -13.0 22.512 H. M Rev. Kúpele 611/S -10.3 22.452 H. M Rev. Kúpele 611/S -10.3 22.452 H. M Rev. Kúpele 611/S -10.3 22.422 H. M Rev. Kúpele 10. Kopráš $1209/S$ -1.3 22.2242 H. M 10. Kopráš $1202/S$ $+0.5$ 22.208 M 11. Slavösövce $1201/S$ $+3.7$ 22.138 M 11. Slavösövce $1201/S$ $+3.7$ 22.147 M 12. Rožňata $191/S$ $+9.3$ 22.047 M Švedlár, Alžbeta	5	Ratk, Bystré	601/S	-14,4	22,544	М
Ratk. Bystré1166a/S -12.0 22.491 H. MRatk. Bystré1168/S -11.6 22.481 H. MRatk. Bystré1169/S -13.5 22.524 M6.Rev. Kúpele1194/S -15.9 22.579 H. MRev. Kúpele1195/S -13.0 22.452 H. M7.Chyžné, Kubej1209/S -1.3 22.452 H. M7.Chyžné, Malá $1222/S$ $+0.5$ 22.208 M9.Trebušková $223a/S$ -1.0 22.242 H. M10.Kopráš $1209/S$ -1.0 22.242 H. M11.Slavošovce $1206/S$ -0.2 22.242 H. M12.Rožňava $1202/S$ $+0.1$ 22.218 H. M13.Svedlár, Alžbeta $191/S$ $+9.3$ 22.016 M14.Švedlár, Alžbeta $191/S$ $+9.3$ 22.016 M15.Smolník, Lack- -Smrekovec $-1198/S$ ±7.4 22.025 M16.Smolník, Lack- -Smrekovec $1199/S$ ±6.6 22.074 M17.Medzev, Jozefína št. $1200/S$ ±7.2 22.062 M18.Medzev, Jozefína št. $1200/S$ ±7.2 22.062 M19.Medzev, Jozefína št. $1200/S$ ±6.6 22.074 M19.Medzev, Jozefína št. $1200/S$ ±7.2 22.062 M19.Medzev, Jozefína št. $1200/S$ ±6.6 22.074 <td>0.</td> <td>Ratk, Bystré</td> <td>1167a/S</td> <td>-12,2</td> <td>. 22,496</td> <td></td>	0.	Ratk, Bystré	1167a/S	-12,2	. 22,496	
Ratk. Bystré1168/S -11.6 22.481H. MRatk. Bystré1169/S -13.5 22.524M6.Rev. Kúpele119/S -15.9 22.579H. MRev. Kúpele611/S -10.3 22.452H. MRev. Kúpele611/S -10.3 22.452H. MRev. Kúpele611/S -10.3 22.452H. M7.Chyžné, Kubej1209/S -1.3 22.250M8.Chyžné, Malá1222/S $+0.5$ 22.208M9.Trebušková223a/S -1.0 22.242H. M10.Kopráš1201/S $+0.1$ 22.218H. M11.Slavošovce1206/S -0.2 22.224M12.Rožňava1201/S $+3.7$ 22.138M13.Švedlár, Alžbeta191/S $+9.3$ 22.016M14.Švedlár, Alžbeta176a/S $+7.9$ 22.047M15.Smolník, Lačk- $-5mrekovec$ 1198/S $+7.4$ 22.056M16.Smolník, Lačk- $-5mrekovec$ 1199/S $+6.6$ 22.074M17.Medzev, Cervená št.1204/S $+4.2$ 22.128M18.Medzev, Cervená št.1203/S $+6.6$ 22.074M19.Medzev, Hummel1196/S $+7.5$ 22.055H19.Medzev, Hummel1205/S $+6.6$ 22.075M19.Medzev, Hummel1205/S $+6.6$ 22.075<		Ratk, Bystré	1166a/S	-12,0	22,491	H, M
Ratk. Bystré1169/S -13.5 22.524 M6.Rev. Kúpele1194/S -15.9 22.579 H. MRev. Kúpele1195/S -13.0 22.512 H. MRev. Kúpele $611/S$ -10.3 22.452 H. M7.Chyžné, Kubej $1209/S$ -1.3 22.250 M8.Chyžné, Malá $1222/S$ $+0.5$ 22.208 M9.Trebušková $223a/S$ -1.0 22.242 H. M10.Kopráš $1202/S$ $+0.1$ 22.218 H. M11.Slavošovce $1206/S$ -0.2 22.224 M12.Rožňava $1201/S$ $+3.7$ 22.138 M13.Švedlár, Alžbeta $191/S$ $+9.3$ 22.016 M14.Švedlár, Alžbeta $176a/S$ $+7.9$ 22.047 M15.Smolnik, Lack- -smrekovec $1198/S$ $+7.4$ 22.025 M16.Smolnik, Lack- -smrekovec $1199/S$ $+6.6$ 22.074 M17.Medzev, Jozefina št. $1201/S$ $+7.2$ 22.062 M18.Medzev, Jozefina št. $1207/S$ $+4.9$ 22.113 M19.Medzev, Hummel $1203/S$ $+6.6$ 22.074 M20.Grécko, Serres $1197/S$ $+6.6$ 22.074 M21.Zlaté Hory $577/S$ -3.5 22.209 H. M22.Spindlerův Mlýn $1207/S$ $+4.9$ 22.113 M <td></td> <td>Ratk, Bystré</td> <td>1168/S</td> <td>-11,6</td> <td>22,481</td> <td>H, M</td>		Ratk, Bystré	1168/S	-11,6	22,481	H, M
6. Rev. Kúpele 1194/S -15.9 22,579 H. M Rev. Kúpele 1195/S -13.0 22,512 H. M Rev. Kúpele 611/S -10.3 22,452 H. M 7. Chyžné, Kubej 1209/S -1.3 22,250 M 8. Chyžné, Malá 1222/S $+0.5$ 22,208 M 9. Trebušková 223a/S -1.0 22,224 H. M 10. Kopráš 1202/S $+0.1$ 22,218 H. M 11. Slavošovce 1206/S -0.2 22,224 M 12. Rožňava 1201/S $+3.7$ 22,138 M 13. Švedlár, Alžbeta 191/S $+9.3$ 22,047 M Švedlár, Alžbeta 182d/S $+8.9$ 22,025 M 14. Švedlár, Mn 198/S $+7.4$ 22,056 M 15. Smolník, Lack- - - Smrekovec 1199/S $+6.6$ 22,074 M 16. Smolník, Lack- - -	e danaha	Ratk, Bystré	1169/S	-13,5	22,524	М
Rev. Kúpele 1195/S -13.0 22.512 H. M Rev. Kúpele 611/S -10.3 22.452 H. M 7. Chyžné, Kubej 1209/S -1.3 22.250 M 8. Chyžné, Malá 1222/S $+0.5$ 22.208 M 9. Trebušková 223a/S -1.0 22.242 H. M 10. Kopráš 1202/S $+0.1$ 22.218 H. M 11. Slavošovce 1206/S -0.2 22.218 H. M 12. Rožňava 1201/S $+3.7$ 22.138 M 13. Švedlár, Alžbeta 191/S $+9.3$ 22.016 M Švedlár, Alžbeta 176a/S $+7.9$ 22.047 M Švedlár, Alžbeta 182d/S $+8.9$ 22.025 M 14. Švedlár, Mn 198a/S ± 0.0 22.220 (H). M 15. Smolník, Lack- - -Smrekovec 1199/S $+6.6$ 22.074 M 16. Smolník, Lack- -Smrekovec 1197/S $+6.6$ 22.074 M 17. Medzev, Jozefína št. 1207/S $+4.9$	6	Rev. Kúpele	1194/S	-15,9	22,579	H, M
Rev. Kúpele $611/S$ $-10,3$ $22,452$ H. M7.Chyžné, Kubej $1209/S$ $-1,3$ $22,250$ M8.Chyžné, Malá $1222/S$ $+0,5$ $22,208$ M9.Trebušková $223a/S$ $-1,0$ $22,242$ H. M10.Kopráš $1202/S$ $+0,1$ $22,218$ H. M11.Slavošovce $1206/S$ $-0,2$ $22,224$ M12.Rožňava $1201/S$ $+3,7$ $22,138$ M13.Švedlár, Alžbeta $191/S$ $+9,3$ $22,016$ MŠvedlár, Alžbeta $176a/S$ $+7,9$ $22,047$ MŠvedlár, Alžbeta $182d/S$ $+8,9$ $22,225$ M14.Švedlár, Mn $198a/S$ $\pm0,0$ $22,220$ H15.Smolník, Lack- - Smrekovec $1199/S$ $+6,6$ $22,074$ M16.Smolník, Lack- - Smrekovec $1199/S$ $+6,6$ $22,074$ M17.Medzev, Jozefína št. $1201/S$ $+7,2$ $22,062$ M18.Medzev, Jozefína št. $1201/S$ $+4,2$ $22,113$ M19.Medzev, Hummel $1203/S$ $+6,6$ $22,075$ M18.Medzev, Hummel $1203/S$ $+6,6$ $22,075$ M19.Medzev, Hummel $1203/S$ $+6,8$ $22,075$ M20.Grécko, Serres $1102/S$ $-12,9$ $22,511$ H (M)21.Zlaté Hory $577/S$ $-3,9$ $22,307$ H	0.	Rev. Kúpele	1195/S	-13,0	22,512	H, M
7. Chyžné, Kubej 1209/S $-$ 1,3 22.250 M 8. Chyžné, Malá 1222/S $+$ 0,5 22.208 M 9. Trebušková 223a/S $-$ 1,0 22.242 H. M 10. Kopráš 1202/S $+$ 0,1 22.224 H. M 11. Slavošovce 1206/S $-$ 0,2 22.224 M 12. Rožňava 1201/S $+$ 3,7 22.138 M 13. Švedlár, Alžbeta 191/S $+$ 9,3 22.016 M švedlár, Alžbeta 191/S $+$ 9,3 22.0016 M Švedlár, Alžbeta 182d/S $+$ 8,9 22.025 M 14. Švedlár, Mn 198a/S \pm 0,0 22.220 (H). M 15. Smolník, Lack- - - - Smekovec 1199/S $+$ 7,4 22.056 M 16. Smolník, Lack- - - - Smekovec 1199/S $+$		Rev. Kúpele	611/S	-10,3	22,452	H, M
8. Chyžné, Malá 1222/S $+ 0.5$ 22.208 M 9. Trebušková 223a/S $- 1.0$ 22.242 H. M 10. Kopráš 1202/S $+ 0.1$ 22.218 H. M 11. Slavošovce 1206/S $- 0.2$ 22.224 M 12. Rožňava 1201/S $+ 3.7$ 22.138 M 13. Švedlár, Alžbeta 191/S $+ 9.3$ 22.016 M 14. Švedlár, Alžbeta 182d/S $+ 8.9$ 22.025 M 14. Švedlár, Mn 198a/S ± 0.0 22.220 (H). M 15. Smolník, Lack- - -Smrekovec 1198/S $+ 7.4$ 22.056 M 16. Smolník, Lack- - -Smrekovec 1199/S $+ 6.6$ 22.074 M 17. Medzev, Červená št. 1200/S $+ 7.2$ 22.062 M 18. Medzev, Jozefína št. 1201/S $+ 4.2$ 22.113 M 19. Medzev, Lack- - Smrekovec 1197/S <	7	Chyžné, Kubej	1209/S	- 1,3	22,250	М
9. Trebušková 223a/S – 1.0 22.242 H. M 10. Kopráš 1202/S + 0.1 22.218 H. M 11. Slavošovce 1206/S – 0.2 22.224 M 12. Rožňava 1201/S + 3.7 22.138 M 13. Švedlár, Alžbeta 191/S + 9.3 22.016 M Švedlár, Alžbeta 182d/S + 7.9 22.047 M Švedlár, Mn 198a/S ± 0.0 22.220 (H). M 14. Švedlár, Mn 198a/S ± 0.0 22.220 (H). M 15. Smolníck Mýto 1221/S + 2.6 22.162 M 16. Smolník, Lack- -Smrekovec 1198/S + 7.4 22.056 M 16. Smolník, Lack- -Smrekovec 1199/S + 6.6 22.074 M Smolník, Lack- -Smrekovec 1199/S + 6.6 22.074 M 17. Medzev, Červená št. 1204/S + 4.9 22.113 M 18. Medzev, Jozefína št. 1204/S + 4.9 22.113 M 19. Medzev, Hummel 1203/S + 6.6 22.075 M 19. Medzev, Hummel 1203/S + 6.6 22.075 M 19. Medzev, Hummel 1203/S + 6.6 22.075 M 19. Medzev, Hummel 1205/S + 6.8 22.075 H Medzev, Hummel 1205/S + 6.8 22.070 M 20. Grécko, Serres 1102/S - 12.9 22.511 H (M) 21. Zlaté Hory 616/S - 3.9 22.307 H. M 22. Špindlerův Mlýn 1217/S + 2.2 22.071 H. M 22. Špindlerův Mlýn 1217/S + 2.2 22.071 H. M 23. St. Ransko 1218/S + 0.0 22.220 H. Trojl.	8	Chyžné, Malá	1222/S	+ 0,5	22,208	М
10.Kopráš $1202/S$ $+$ 0,1 $22,218$ H, M11.Slavošovce $1206/S$ $-$ 0,2 $22,224$ M12.Rožňava $1201/S$ $+$ 3,7 $22,138$ M13.Švedlár, Alžbeta $191/S$ $+$ 9,3 $22,016$ MŠvedlár, Alžbeta $176a/S$ $+$ 7,9 $22,047$ MŠvedlár, Alžbeta $176a/S$ $+$ 7,9 $22,047$ MŠvedlár, Alžbeta $182d/S$ $+$ 8,9 $22,025$ M14.Švedlár, Mn $198a/S$ \pm 0,0 $22,220$ (H), M15.Smolník, Lack- -Smrekovec $1198/S$ $+$ 7,4 $22,056$ M16.Smolník, Lack- -Smrekovec $1199/S$ $+$ 6,6 $22,074$ M7.Medzev, Jozefína št. $1200/S$ $+$ 7,2 $22,062$ M17.Medzev, Jozefína št. $1204/S$ $+$ 4,2 $22,113$ M18.Medzev, Jozefína št. $1207/S$ $+$ 4,9 $22,113$ M19.Medzev, Hummel $1196/S$ $+$ 7,5 $22,055$ HMedzev, Hummel $1205/S$ $+$ 6,8 $22,070$ M20.Grécko, Serres $1102/S$ $-12,9$ $22,511$ H (M)21.Zlaté Hory $616/S$ $-3,9$ $22,307$ H, M22.Špindlerův Mlýn $1217/S$ $+$ 2,2 $22,011$ H, M23.St. Ransko $1218/S$ $+$ 0,0 $22,220$ H. Troil.	9	Trebušková	223a/S	- 1,0	22,242	H, M
11. Slavošovce 1206/S $-$ 0,2 22,224 M 12. Rožňava 1201/S $+$ 3,7 22,138 M 13. Švedlár, Alžbeta 191/S $+$ 9,3 22,016 M Švedlár, Alžbeta 176a/S $+$ 7,9 22,047 M Švedlár, Alžbeta 182d/S $+$ 8,9 22,025 M 14. Švedlár, Mn 198a/S \pm 0,0 22,220 (H), M 15. Smolnícke Mýto 1221/S $+$ 2,6 22,162 M 16. Smolník, Lack- - Smrekovec 1198/S $+$ 7,4 22,056 M 16. Smolník, Lack- - Smrekovec 1199/S $+$ 6,6 22,074 M Smolník, Lack- - Smrekovec 1197/S $+$ 6,6 22,074 M 17. Medzev, Jozefína št. 1204/S $+$ 4,2 22,128 M 18. Medzev, Jozefína št. 1207/S $+$ 4,9 22,113 M 19. Medzev, Jozefína št. 1207/S $+$ 4,9 22,113 M 19. Medzev, Hummel	10	Kopráš	1202/S	+ 0,1	22,218	H, M
12. Rožňava 1201/S $+$ 3,7 22,138 M 13. Švedlár, Alžbeta 191/S $+$ 9,3 22,016 M Švedlár, Alžbeta 176a/S $+$ 7,9 22,047 M Švedlár, Alžbeta 182d/S $+$ 8,9 22,025 M 14. Švedlár, Mn 198a/S \pm 0,0 22,220 (H), M 15. Smolník Lack- $-$ Smrekovec 1198/S $+$ 7,4 22,056 M 16. Smolník, Lack- $-$ Smrekovec 1198/S $+$ 7,4 22,056 M 16. Smolník, Lack- $-$ Smrekovec 1199/S $+$ 6,6 22,074 M Smolník, Lack- $-$ Smrekovec 1200/S $+$ 7,2 22,062 M 17. Medzev, Jozefína št. 1204/S $+$ 4,2 22,113 M 18. Medzev, Jozefína št. 1207/S $+$ 4,9 22,113 M 19. Medzev, Hummel 1196/S $+$ 6,6 22,075 M 19. Medzev, Hummel 1203/S $+$ 6,6 22,075 M	11	Slavošovce	1206/S	- 0,2	22,224	М
12.Švedlár, Alžbeta191/S $+ 9,3$ 22,016MŠvedlár, Alžbeta176a/S $+ 7,9$ 22,047MŠvedlár, Alžbeta182d/S $+ 8,9$ 22,025M14.Švedlár, Mn198a/S $\pm 0,0$ 22,220(H), M15.Smolnicke Mýto1221/S $+ 2,6$ 22,162M16.Smolnik, Lack- -Smrekovec1198/S $+ 7,4$ 22,056M16.Smolnik, Lack- -Smrekovec1199/S $+ 6,6$ 22,074M17.Medzev, Cervená št.1200/S $+ 7,2$ 22,062M18.Medzev, Červená št.1204/S $+ 4,2$ 22,113M19.Medzev, Jozefína št.1207/S $+ 4,9$ 22,113M19.Medzev, Hummel100/S $+ 6,6$ 22,070M20.Grécko, Serres1102/S $-12,9$ 22,511H21.Zlaté Hory616/S $-3,9$ 22,307H, M22.Špindlerův Mlýn1217/S $+ 2,2$ 22,017H23.St. Ransko1218/S $+ 2,2$ 22,017H, M	12	Rožňava	1201/S	+ 3,7	22,138	M
10.Svedlår, Alžbeta176a/S $+$ 7,922,047MŠvedlár, Alžbeta182d/S $+$ 8,922,025M14.Švedlár, Mn198a/S \pm 0,022,220(H), M15.Smolnicke Mýto1221/S $+$ 2,622,162M16.Smolnik, Lack- -Smrekovec1198/S $+$ 7,422,056M16.Smolník, Lack- -Smrekovec1198/S $+$ 7,222,062M16.Smolník, Lack- -Smrekovec1200/S $+$ 7,222,062M17.Medzev, Červená št.1204/S $+$ 4,222,113M18.Medzev, Jozefína št.1207/S $+$ 4,922,113M19.Medzev, Jozefína št.1203/S $+$ 6,622,074M20.Grécko, Serres1102/S $+$ 4,922,113M20.Grécko, Serres1102/S $-$ 12,922,511H (M)21.Zlaté Hory577/S $-$ 3,522,299H, M22.Špindlerův Mlýn1217/S $+$ 2,222,017H, M23.St. Ransko1218/S $+$ 0,822,201H, M	13	Švedlár, Alžbeta	191/S	+ 9,3	22,016	М
Svedlár, Alžbeta 182d/S + 8,9 22,025 M 14. Švedlár, Mn 198a/S \pm 0,0 22,220 (H), M 15. Smolnícke Mýto 1221/S + 2,6 22,162 M 16. Smolník, Lack- -Smrekovec 1198/S + 7,4 22,056 M 16. Smolník, Lack- -Smrekovec 1198/S + 7,4 22,062 M 16. Smolník, Lack- -Smrekovec 1200/S + 7,2 22,062 M 17. Medzev, Červená št. 1204/S + 4,2 22,113 M 18. Medzev, Jozefína št. 1207/S + 6,6 22,074 M 18. Medzev, Jozefína št. 1204/S + 4,2 22,128 M 19. Medzev, Jozefína št. 1207/S + 6,6 22,074 M 19. Medzev, Hummel 1203/S + 6,6 22,074 M 19. Medzev, Hummel 1203/S + 6,6 22,075 M 19. Medzev, Hummel 1205/S + 6,8 22,070 M 20.	10.	Švedlár Alžbeta	176a/S	+ 7,9	22,047	M
14.Svedlår, Mn198a/S \pm 0,022,220(H), M15.Smolnicke Mýto1221/S \pm 2,622,162M16.Smolnik, Lack- -Smrekovec1198/S \pm 7,422,056M16.Smolník, Lack- -Smrekovec1199/S \pm 6,622,074M16.Smolník, Lack- -Smrekovec1199/S \pm 6,622,074M17.Medzev, Cervená št.1200/S \pm 7,222,062M18.Medzev, Jozefína št.1207/S \pm 6,622,074M19.Medzev, Jozefína št.1207/S \pm 4,922,113M19.Medzev, Hummel1196/S \pm 7,522,055HMedzev, Hummel1205/S \pm 6,822,070M20.Grécko, Serres1102/S $-12,9$ 22,511H (M)21.Zlaté Hory577/S $-3,5$ 22,299H, M22.Špindlerův Mlýn1217/S \pm 2,222,01H, M23.St. Ransko1218/S \pm 0,022,220H, Troil.		Švedlár Alžbeta	182d/S	+ 8,9	22,025	М
15. Smolnicke Mýto $1221/S$ $+ 2,6$ $22,162$ M 16. Smolnik, Lack- -Smrekovec $1198/S$ $+ 7,4$ $22,056$ M 16. Smolnik, Lack- -Smrekovec $1199/S$ $+ 6,6$ $22,074$ M 16. Smolnik, Lack- -Smrekovec $1199/S$ $+ 6,6$ $22,074$ M 17. Medzev, Cervená št. $1200/S$ $+ 7,2$ $22,062$ M 17. Medzev, Červená št. $1204/S$ $+ 4,2$ $22,113$ M 18. Medzev, Jozefína št. $1207/S$ $+ 4,9$ $22,113$ M 19. Medzev, Hummel $1203/S$ $+ 6,6$ $22,075$ M 19. Medzev, Hummel $1205/S$ $+ 6,6$ $22,075$ M 19. Medzev, Hummel $1205/S$ $+ 6,8$ $22,070$ M 20. Grécko, Serres $1102/S$ $-12,9$ $22,511$ H (M) 21. Zlaté Hory $616/S$ $-3,9$ $22,307$ H, M 22. Špindlerův Mlýn $217/S$ $+ 2,2$	14	Švedlár Mn	198a/S	$\pm 0,0$	22,220	(H), M
16. Smolnik, Lack- -Smrekovec 1198/S $+$ 7,4 22,056 M 16. Smolnik, Lack- -Smrekovec 1199/S $+$ 6,6 22,074 M Smolnik, Lack- -Smrekovec 1200/S $+$ 7,2 22,062 M Smolnik, Lack- -Smrekovec 1200/S $+$ 7,2 22,062 M 17. Medzev, Cervená št. 1204/S $+$ 4,2 22,128 M 18. Medzev, Jozefina št. 1207/S $+$ 4,9 22,113 M 19. Medzev, Jozefina št. 1203/S $+$ 6,6 22,075 M 19. Medzev, Hummel 1203/S $+$ 6,6 22,075 M 19. Medzev, Hummel 1205/S $+$ 6,8 22,070 M 20. Grécko, Serres 1102/S $-$ 12,9 22,511 H (M) 21. Zlaté Hory 577/S $-$ 3,5 22,299 H, M 22. Špindlerův Mlýn 1217/S $+$ 2,2 22,171 H, M 23. St. Ransko 1218/S $+$ 0,8 22,201 H, M	15	Smolnicke Mýto	1221/S	+ 2,6	22,162	М
10.John Kovec1198/S $+$ 7,422,056M16.Smolník, Lack- -Smrekovec1199/S $+$ 6,622,074M16.Smolník, Lack- -Smrekovec1200/S $+$ 7,222,062M17.Medzev, Červená št.1204/S $+$ 4,222,128M18.Medzev, Červená št.1207/S $+$ 4,922,113M19.Medzev, Jozefína št.1203/S $+$ 6,622,074M19.Medzev, Hummel1203/S $+$ 6,622,075M19.Medzev, Hummel1203/S $+$ 6,622,075M19.Medzev, Hummel1205/S $+$ 6,822,070M20.Grécko, Serres1102/S $-$ 12,922,511H (M)21.Zlaté Hory616/S $-$ 3,922,307H, M22.Špindlerův Mlýn1217/S $+$ 2,222,017H, M23.St. Ransko1218/S $+$ 0,822,201H, M	16	Smolník Lack-		and a second second		
16. Smolnik, Lack- -Smrekovec 1199/S + 6,6 22,074 M Smolnik, Lack- -Smrekovec 1200/S + 7,2 22,062 M -Smrekovec 1200/S + 7,2 22,062 M -Smrekovec 1197/S + 6,6 22,074 M -Smrekovec 1197/S + 6,6 22,074 M 17. Medzev, Červená št. 1204/S + 4,2 22,128 M 18. Medzev, Jozefína št. 1207/S + 4,9 22,113 M 19. Medzev, Hummel 1203/S + 6,6 22,075 M 19. Medzev, Hummel 1205/S + 6,8 22,070 M 20. Grécko, Serres 1102/S -12,9 22,511 H (M) 21. Zlaté Hory 616/S - 3,9 22,307 H, M 22. Špindlerův Mlýn 1217/S + 2,2 22,171 H, M 23. St. Ransko 1218/S + 0,8 22,201 H, M	10.	-Smrekovec	1198/S	+ 7,4	22,056	М
10.John M, Lack1199/S $+ 6,6$ 22,074MSmolnik, Lack- -Smrekovec1200/S $+ 7,2$ 22,062MSmolnik, Lack- -Smrekovec1197/S $+ 6,6$ 22,074M17.Medzev, Cervená št.1204/S $+ 4,2$ 22,128M18.Medzev, Jozefína št.1207/S $+ 4,9$ 22,113M19.Medzev, Jozefína št.1203/S $+ 6,6$ 22,075M19.Medzev, Hummel1203/S $+ 6,6$ 22,075H19.Medzev, Hummel1205/S $+ 6,6$ 22,070M20.Grécko, Serres1102/S -12.9 22,511H (M)21.Zlaté Hory616/S $- 3.9$ 22,307H, M22.Špindlerův Mlýn1217/S $+ 2.2$ 22,171H, M23.St. Ransko1218/S $+ 0.0$ 22,201H, M	16	Smolnik Lack-				
Smolnik, Lack- -Smrekovec 1200/S \pm 7,2 22,062 M Smolnik, Lack- -Smrekovec 1197/S \pm 6,6 22,074 M 17. Medzev, Červená št. 1204/S \pm 4,2 22,128 M 18. Medzev, Jozefína št. 1207/S \pm 4,9 22,113 M 19. Medzev, Hummel 1203/S \pm 6,6 22,075 M Medzev, Hummel 1203/S \pm 6,6 22,075 M Medzev, Hummel 1205/S \pm 6,8 22,070 M 20. Grécko, Serres 1102/S -12.9 22,511 H (M) 21. Zlaté Hory 577/S -3.5 22,299 H, M 22. Špindlerův Mlýn 1217/S \pm 2,2 2,711 H, M 23. St. Ransko 1218/S \pm 0,0 22,201 H, M	10.	-Smrekovec	1199/S	+ 6,6	22,074	М
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Smolník Lack-				
Smolnik, Lack- -Smrekovec 1197/S $+$ 6,6 22,074 M 17. Medzev, Červená št. 1204/S $+$ 4,2 22,128 M 18. Medzev, Jozefína št. 1207/S $+$ 4,9 22,113 M 19. Medzev, Hummel 1203/S $+$ 6,6 22,075 M 19. Medzev, Hummel 1203/S $+$ 6,6 22,075 M 19. Medzev, Hummel 1205/S $+$ 6,8 22,070 M 20. Grécko, Serres 1102/S $-12,9$ 22,511 H (M) 21. Zlaté Hory 577/S $-$ 3,5 22,299 H, M 22. Špindlerův Mlýn 1217/S $+$ 2,2 22,171 H, M 23. St. Ransko 1218/S $+$ 0,0 22,201 H, M 23. St. Ransko 1218/S $+$ 0,0 22,200 H, Troil.		-Smrekovec	1200/S	+ 7.2	22,062	М
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Smolník Lack-		and and a set of the s		
17. Medzev, Červená št. $1204/S$ + 4,2 $22,128$ M 18. Medzev, Jozefína št. $1207/S$ + 4,9 $22,113$ M 19. Medzev, Hummel $1203/S$ + 6,6 $22,075$ M Medzev, Hummel $1196/S$ + 7,5 $22,055$ H Medzev, Hummel $1205/S$ + 6,8 $22,070$ M 20. Grécko, Serres $1102/S$ - 12,9 $22,511$ H (M) 21. Zlaté Hory $577/S$ - 3,5 $22,299$ H, M 22. Špindlerův Mlýn $1217/S$ + 2,2 $22,111$ H, M 23. St. Ransko $1218/S$ + 0,0 $22,201$ H, M		-Smrekovec	1197/S	+ 6,6	22,074	М
17. Inclucity, Jozeffina st. 1207/S $+$ 4,9 22,113 M 18. Medzev, Jozeffina st. 1207/S $+$ 4,9 22,113 M 19. Medzev, Hummel 1203/S $+$ 6,6 22,075 M Medzev, Hummel 1196/S $+$ 7,5 22,055 H Medzev, Hummel 1205/S $+$ 6,8 22,070 M 20. Grécko, Serres 1102/S -12.9 22,511 H (M) 21. Zlaté Hory 577/S $-$ 3,5 22,299 H, M 22. Špindlerův Mlýn 1217/S $+$ 2,2 22,171 H, M 22. Špindlerův Mlýn 1217/S $+$ 2,2 22,171 H, M 23. St. Ransko 1218/S $+$ 0,0 22,220 H, Troil.	17	Medzev Červená št.	1204/S	+ 4.2	22,128	М
16. Medzev, Hummel 1203/S $+$ 6,6 22,075 M 19. Medzev, Hummel 1196/S $+$ 7,5 22,055 H Medzev, Hummel 1205/S $+$ 6,8 22,070 M 20. Grécko, Serres 1102/S -12.9 22,511 H (M) 21. Zlaté Hory 577/S $-$ 3,5 22,299 H, M 22. Špindlerův Mlýn 1217/S $+$ 2,2 22,171 H, M 23. St. Ransko 1218/S $+$ 0,8 22,201 H, M 54. Baneko 1219/S $+$ 0,0 22.220 H, Troil.	18	Medzev, Lozefína št	1207/S	+ 4.9	22,113	M
17.Incluciv, Hummel1196/S $+$ 7,522,055HMedzev, Hummel1205/S $+$ 6,822,070M20.Grécko, Serres1102/S -12.9 22,511H (M)21.Zlaté Hory577/S $-$ 3,522,299H, M22.Špindlerův Mlýn1217/S $+$ 2,222,171H, M23.St. Ransko1218/S $+$ 0,822,201H, M	10.	Medzev, Hummel	1203/S	+ 6.6	22,075	М
Medzev, Hummel $1205/S$ + 6.8 $22,070$ M 20. Grécko, Serres $1102/S$ -12.9 $22,511$ H (M) 21. Zlaté Hory $577/S$ -3.5 $22,299$ H, M 22. Spindlerův Mlýn $1217/S$ $+3.9$ $22,307$ H, M 22. Špindlerův Mlýn $1217/S$ $+2.2$ $22,171$ H, M 23. St. Ransko $1218/S$ $+0.8$ $22,201$ H, M	19.	Medzev, Hummel	1196/S	+ 7.5	22,055	H
20. Grécko, Serres $1102/S$ -12.9 22.511 H (M) 21. Zlaté Hory $577/S$ -3.5 22.299 H, M 22. Špindlerův Mlýn $1217/S$ $+2.2$ 22.307 H, M 22. Špindlerův Mlýn $1217/S$ $+2.2$ 22.171 H, M 23. St. Ransko $1218/S$ $+0.8$ 22.201 H, M		Medzev, Hummel	1205/S	+ 6.8	22,070	M
20.Clock, berlos577/S $-3,5$ $22,299$ H, M21.Zlaté Hory616/S $-3,9$ $22,307$ H, M22.Špindlerův Mlýn1217/S $+2,2$ $22,171$ H, M23.St. Ransko1218/S $+0,8$ $22,201$ H, MSt. Ransko1218/S $+0,0$ $22,220$ H, Troil.	20	Grécko Serres	1102/S	-12.9	22,511	H (M)
Zlaté Hory $616/S$ $-3,9$ $22,307$ H, M22. Špindlerův Mlýn $1217/S$ $+2,2$ $22,171$ H, M23. St. Ransko $1218/S$ $+0,8$ $22,201$ H, MSt. Ransko $1219/S$ $+0,0$ $22,220$ H, Troil.	20.	Zlaté Hory	577/S	- 3.5	22,299	H, M
22.Špindlerův Mlýn $1217/S$ $+$ 2,2 $22,171$ H, M23.St. Ransko $1218/S$ $+$ 0,8 $22,201$ H, MSt. Ransko $1219/S$ $+$ 0,0 $22,220$ H, Troil.	21.	Zlaté Hory	616/S	- 3.9	22,307	H, M
23. St. Ransko $1218/S + 0.8 22,201$ H, M 5. Ransko $1218/S + 0.0 22,220$ H, Troil.	22	Špindlerův Mlýn	1217/S	+ 2.2	22,171	H, M
25. St. Ransko $1219/8 \pm 0.0 22.220$ H. Troil.	22.	St Ransko	1218/5	+ 0.8	22,201	H, M
	23.	St. Ransko	1219/S	± 0,0	22,220	H, Troil.

Maximálnu variabilitu vykazuje biosféra a vrchné časti litosféry. S hĺbkou sa diapazón variácií spravidla znižuje, aby sa v najspodnejšej časti zemskej kôry a v plášti izotopové zloženie síry priblížilo k meteoritovej.

Pri výskyte od Polhory môžeme taktiež predpokladať hlbinný pôvod síry a jej úzky vzťah k bázickému magmatu.

Mineralizácie z okolia Chyžného, Trebuškovej, Kopráša a Slavošoviec sú pozoruhodné úzkou variabilitou δS^{34} hodnôt a ich blízkosťou k meteoritickej síre. Všetky

tieto výskyty sa nachádzajú južne od granitoidných intrúzií Kohúta vo veporidnom kryštaliniku.

Blízkosť v izotopovom zložení poukazuje na možnosť pôvodu týchto mineralizácií v spoločnom hlbinnom zdroji.

Osobitnými pomermi izotopov síry sa vyznačujú pyrhotíny od Ratkovského Bystrého, Revúckych kúpeľov a Málinca.

Všetky sú značne obohatené ľahkým izotopom S^{32} a ich δS^{34} sa pohybuje medzi -10,3 až $-15,9^{\circ}/_{\infty}$. Síra s tak negatívnymi δS^{34} hodnotami býva najčastejšie produktom bakteriálnej redukcie sulfátov.

V Západných Karpatoch bola zistená sulfidická síra podobného zloženia na syngenetických, stratiformných ložiskách kýzových rúd od Pezinku a Perneka v Malých Karpatoch a na heľpianskom ložisku v Nízkych Tatrách (J. Kantor et al. 1971, J. Kantor in B. Cambel—J. Kantor 1972).

Napriek tomu, že sa podľa skromných literárnych údajov mineralizácie od Ratkovského Bystrého, Revúckych kúpeľov a Málinca uvádzajú ako žilné, epigenetické, treba podrobným výskumom zistiť ich prípadný syngenetický pôvod a rozsah remobilizácie.

Vystupovanie hexagonálnych pyrhotínov spolu s monoklinickými treba tiež považovať za kritérium podporujúce takúto interpretáciu.

Záver

Práca je venovaná štruktúrnym typom pyrhotínu na západokarpatských ložiskách, t. j. problematike, ktorá s výnimkou heľpianskych a malokarpatských kýzových ložísk doteraz u nás nebola riešená.

Okrem použitých metodík poskytuje názorný prehľad o zložitosti magnetických doménnych štruktúr, s ktorými sa pri štúdiu monoklinických pyrhotínov zo západokarpatských ložísk stretávame.

Celkove bol výskum zameraný na 25 mineralizácií patriacich k rôznym genetikkým typom: k ložiskám likvačným, kontaktným, polymetamorfným stratiformného typu, k exhalačno-sedimentárnym a hydrotermálnym.

V nich bola stanovená príslušnosť pyrhotínov k štruktúrnym typom, Ak sa v tej istej mineralizácii vyskytovali typy monoklinické s hexagonálnymi, prípadne s troilitom, zisťovali sa ich vzájomné vzťahy.

O distribúcii členov pyrhotínovo-troilitového radu platí:

1. Monoklinický pyrhotín je minerálom nízkotepelných asociácií.

Vyskytuje sa v epigenetických hydrotermálnych žilách, ktoré vznikli pri nízkych teplotách. Predstaviteľom takýchto žíl sú napr. sideritovo-sulfidicko-kremenné žily mohutného systému medzi Smolníkom a Medzevom (Lack-Fichtenhübel — Červená štôlňa — Hummel). Vznikali prevažne za teplôt pod 250 °C a hexagonálny pyrhotín sa na nich nevyskytuje ani v stopách. Monoklinický pyrhotín sa môže vyskytovať i v ložiskách iného, napr. vysokotermálneho typu, ak sú vystavené pôsobeniu naložených nízkotepelných procesov (hydrotermálnych, regionálnej metamorfózy a pod.

2. Troilit je predstaviteľom vysokotepelných minerálnych asociácií. Zo študovaných lokalít sa vyskytuje iba na magmatickom ("likvačnom") ložisku pyrhotínových Ni-Cu rúd od St. Ranska. O vyšších teplotách v tomto ložisku svedčí cubanit, hojné odmiešaniny pentlanditu a celkový vzťah mineralizácie k bázikám až ultrabázikám. Troilit sa nachádza tesne poprerastaný s hexagonálnym pyrhotínom, ktorý sa v takých asociáciách vyznačuje tiež najvyšším obsahom železa zo všetkých nami preskúmaných pyrhotínov.

3. Hexagonálne pyrhotíny vznikajú pri strednej teplote. Výlučne hexagonálny typ sa vyskytuje iba v niektorých častiach staroranského ložiska a na metamorfovanom stratiformnom ložisku Serres. Obyčajne však býva prítomný aspoň v malých množstvách aj monoklinický pyrhotín.

4. Zmesi hexagonálnych a monoklinických pyrhotínov s veľmi premenlivým pomerným zastúpením oboch typov sa obvykle vyskytujú na metamorfovaných stratiformných kýzových a kýzovo-polymetalických ložiskách (Heľpa, Malé Karpaty, Zl. Hory a pod.); nechýbajú ani v likvačných (pyrhotínovo-medeno-niklových atď.), prípadne vyššie tepelných hydrotermálnych mineralizáciách.

5. Na metamorfovaných kýzových a kýzovo-polymetalických ložiskách (Heľpa, Malé Karpaty, Zl. Hory atď.) dosiahla metamorfóza štádium tvorby hexagonálneho pyrhotínu. Spoluvystupujúce monoklinické pyrhotíny sa zväčša javia ako zreteľne mladšie.

6. Obvyklá postupnosť vzniku je troilit, troilit + hexagonálny pyrhotín, hexagonálny pyrhotín, hexagonálny + monoklinický pyrhotín, monoklinický pyrhotín. V jednotlivých ložiskách býva obvykle zastúpená iba časť tohto radu.

7. V polymetamorfných oblastiach môžu v dôsledku zmien v P-T-podmienkach, prínosu alebo odnosu železa a síry vzniknúť zložité a protismerné premeny hexagonálnych pyrhotínov na monoklinické, prípadne aj naopak.

8. Neskorší vznik monoklinického pyrhotínu, prejavy zatlačovania hexagonálneho typu monoklinickým pozdĺž trhlín, okrajov zŕn a pod. sú veľmi rozšírenými javmi v západokarpatských ložiskách a výskytoch. Podľa našich výskumov majú takéto vzťahy všeobecnejšiu platnosť. Doteraz však boli plne vystihnuté iba A. D. Genkinom et al. (1965) pre niektoré kýzové a Cu-Ni rudy v ZSSR.

9. Z uvedeného vyplýva, že naloženými procesmi môže byť napr. pôvodná mineralizácia hexagonálneho pyrhotínu zamenená monoklinickým štruktúrnym typom.

10. Izotopové zloženie síry študovaných pyrhotínov je rôzne. Hodnoty δS^{34} kolíšu medzi +10,1 a -23,1 °/ ∞ .

11. Pre hydrotermálne, žilné ložiská sideritovo-sulfidickej formácie od Smolníka a Medzeva (Lack-Fichtenhübel – Červená štôlňa – Hummel) je charakteristické nielen výlučné zastúpenie pyrhotínov monoklinickým typom, ale aj obohatenie jeho síry ťažkým izotopom S^{34} .

12. V ložiskách likvačného pôvodu (pyrhotínové Ni-Cu rudy od St. Ranska) prevláda hexagonálny pyrhotín a síra sa v ňom svojím zložením blíži k meteoritickej síre. Tieto skutočnosti sú v súlade s hlbinným, podkôrovým pôvodom bázických až ultrabázických hornín a s nimi spätých ložísk.

13. Vo veporidnom kryštaliniku, južne od kohútskej granitoidnej intrúzie sa nachádza niekoľko rudných výskytov a ložísk. Okrem prevládajúceho monoklinikkého pyrhotínu sme v nich zistili aj prítomnosť hexagonálnej modifikácie. Izotopové zloženie síry kolíše okolo hodnôt blízkych k troilitu meteoritov. Tieto skutočnosti hovoria za pôvod mineralizácií z hlbinného, dobre homogenizovaného zdroja, aj keď síra s podobným zložením môže vzniknúť rôznymi procesmi.

14. Na prítomnosť monoklinických a hexagonálnych pyrhotínov v metamorfovaných kýzových ložiskách Malých Karpát a Nízkych Tatier sme už predtým poukázali a zdôraznili obohatenie síry ľahkým izotopom.

15. V rudných výskytoch v Ratkovskom Bystrom, Revúckych kúpeľoch a Málinci sa vyskytujú oba štruktúrne typy pyrhotínov a ich síra je značne obohatená izotopom S³². Vzhľadom na to sa ukazuje potreba podrobnejšie preskúmať tieto lokality. Treba preveriť možnosť syngenetického vzniku týchto rúd, ako aj metamorfne mobilizačných procesov, v dôsledku ktorých mohla časť mineralizácie nadobudnúť charakter epigenetických žiliek.

Do tlače odporučil B. Cambel.

Literatúra

- ARNOLD, R. G. 1962: Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325 to 743 °C. Econ. Geol. 57, Lancaster, Pa, 72–90.
- ARNOLD, R. G. 1967: Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites. Canad. Mineralogist, 9, Ottawa, 31–50.
- ARNOLD, R. G.—REICHEN, L. E. 1962: Measurement of the metal content of naturally occuring, metal deficient, hexagonal pyrrhotite by an X-ray spacing method. Amer. Mineralogist. 47, Washington, 105—111.
- BACSÓ, Z. 1964: Potriasové skarnové ložiská pri Tisovci. Geol. Práce, Správy 31, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 13–45.
- BACHŇÁK, A. 1961: Rudné ložiská v oblasti južnej časti masívu Kohúta a horného toku Štítnického potoka. Diplomová práca. Archív Kat. ner. surovín PFUK, Bratislava.
- BAJANÍK, Š. 1961: Paragenetické pomery na ložisku Hummel. Geol. Práce, Správy 21, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 133–146.
- BARTALSKÝ, J. et al. 1962: Žilné ložiská Cu rúd vo východnej časti Spišsko-gemerského rudohoria. Geol. Práce, Zošit 61, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 215–221.
- BENNETT, C. E. G.—GRAHAM, J.—THORNBER, M. R. 1972: New observations on natural pyrrhotites. Part I. Mineragraphic techniques. Amer. Mineralogist 57, Washington, 445—462.

BEŇO, J.—BEŇKA, J.—VÁCLAV, J. 1962: Záverečná správa k mape nerastných surovín na liste Dobšiná. Archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

BERTAUT, E. F. 1952: La structure de la pyrrhotite, Fe₇S₈ C. R. hebd. Séanc. Acad. Sci. Sér. D. Sci. natur, 234, Paris, 1295.

BERTAUT, E. F. 1953: Contribution a l'étude des structures lacunaires : la pyrrhotine. Acta crystallogr., 6, København, 557–561.

BITTER, F. 1932: Experiments on the nature of feromagnetism. Phys. Rev. 41, 507-512.

BYSTRÖM, A. 1945: Monoclinic magnetic pyrites. Ark. Kemi Mineral. Geol., 198, 3, Stockholm, 1-8.

CAMBEL, B. 1956: Genetické problémy zrudnenia v Malých Karpatoch. Geol. Práce, Správy 9, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 5-25.

CAMBEL, B.—JARKOVSKÝ, J. 1967: Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei. 1. Auflage, Vydav. Slov. Akad. Vied, Bratislava, 493.

CAMBEL, B.—JARKOVSKÝ, J. 1969: Geochemistry of pyrrhotite of various genetic types. I. ed. PFUK, Bratislava, 333.

CAMBEL, B.—KANTOR, J. 1972: Sravnenije izotopnogo i geochimičeskogo issledovanij sulfidov syngenetičeskich kolčedannych mestoroždenij Zapadnych Karpat. Sb. Očerki sovremennoj geochimiji i analitičeskoj chimiji. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 377—389.

CARPENTER, R. H.—DESBOROUGH, G. A. 1964: Range in solid solution and structure of naturally occuring troilite and pyrrhotite. Amer. Mineralogist, 49, Washington, 1350—1365.

CLARK, A. H. 1964: Pyrrhotite-sphalerite in the Ylöjarvi deposit, Southwest Finland: A summary Geologi, 10, Helsinki, 145.

CLARK, A. H. 1965: Iron deficient low temperature pyrrhotite. Nature, 205, London, 792.

DESBOROUGH, G. A.—CARPENTER, R. H. 1965: Phase relation of pyrrhotite. Econ. Geol. Pa, 60, Lancaster, 1431—1450.

ERD, R. C.—EVANS, H. T. Jr.—RICHTER, D. H. 1957: Smythite, a new iron sulfide and associated pyrrhotite from Indiana. Amer. Mineralogist, 42, Washington, 309—333.

EVANS, H. T. Jr. et al, 1964: Valeriite and the new iron sulfide, mackinawite. Geol. Surv. profess. Pap., Art 133, 475 D, Washington, 64-69.

FLEET, M. C. 1971: The crystal structure of a pyrrhotite (Fe₇S₈). Acta crystallogr., B27, 10, København, 1864–1867.

FLEET, M. E.—MACRAE, N. 1969: Two-phase hexagonal pyrrhotites. Cand. Mineralogist, 9, Otawa, 699—705.

FOJT, B. 1968: Chalkografická charakteristika sulfidických ložisek rudní oblasti u Zlatých Hor ve Slezsku. Folia přírodověd. Fak. Univ. J. E. Purkyně, Geol. 14, Brno, 5–41.

GEHLEN von, K.—PILLER, H. 1965: Optics of hexagonal pyrrhotine (~ Fe₉S₁₀). Mineral. Mag., 35, London, 335—346.

GRABOVSKIJ, M. A.—ŽERDENKO, N. O. 1964: Domennaja struktura pirrotinov rozličnogo genezisa. Geol. rud. Mestorožd., 3, Moskva, 90—97.

GRAHAM, A. R. 1949: Artificial pyrrhotite. Amer. Mineralogist, 34. Washington, 462-464.

GRONVOLD, F.—HARALDSEN, H. 1952: On the phase relations of synthetic and natural pyrrhotites (Fe_{1-x}S). Acta Chem. Scand., 6, 1452—1469.

GROVES, D. I.—FORD, R. J. 1963: Note on the measurement of pyrrhotite composition in the presence of both hexagonal and monoclinic phases. Amer. Mineralogist, 48, Washington, 911—913.

GUBAČ, J. 1957: Paragenéza skarnového ložiska v Kokave nad Rimavicou. Geol. Práce, Správy 11, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 89–99.

CHOVAN, M.—PETRO, M. 1972: Vysvetlivky k častiam listov Jelšava, Ratkovská Suchá, Ratkovské Bystré. Čiastková záverečná správa. Archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 77.

KANTOR, J. 1954: O genéze mangánových rúd v Spišsko-gemerskom rudohorí. Geol. Práce, Správy 1, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 70–71.

- KANTOR, J. 1955: Metalogenéza južnej časti kohútskeho masívu (severne od Jelšavy). Archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.
- KANTOR, J.—ĎURKOVIČOVÁ, J. 1973: Structural modifications of pyrrhotite at pyrite-pyrrhotite deposits of the Malé Karpaty Mts. Geol. Zborn., Geologica carpathica Slov. Akad. Vied, 24, 2, Bratislava, 231—246.
- KANTOR, J.—ĎURKOVIČOVÁ, J. 1975: Monoclinic and hexagonal pyrrhotites from the Helpa sulphide deposit, their relations and isotopic composition. Proceedings of the X. congress CBGA. section IV. Bratislava, 121—139.
- KANTOR, J.—FUSÁN, O. 1953: Chalkografické pozorovania na sulfidickom ložisku "Alžbeta" v Bystrom Potoku. Geol. Zborn. Slov. Akad. Vied, 4, 3–4, Bratislava, 623–665.
- KANTOR, J.—PETRO, M. 1976: O niektorých sulfidických mineralizáciách z veporidného kryštalinika od Ratkovského Bystrého a Revúcej a ich izotopovom zložení. V tlači.
- KANTOR, J.—RYBÁR, M. 1970: Sulphur isotopes at the Smolnik and Mnišek nad Hnilcom sulphide deposits of the Cambro-silurian series. Spiš-gemer. ore Mts., Czechoslovakia. Geol. Zborn. Geologica carpathica Slov. Akad. Vied, 21, Bratislava, 3—41.
- KANTOR, J.—RYBÁR, M.—KLINEC, A. 1971: Sulfur isotopes of the metamorphosed pyrrhotite-pyrite deposit of HeIpa, Nízke Tatry Mts., Czechoslovakia. Geol. Zborn. Geologica carpathica Slov. Akad. Vied, 22, 2, Bratislava, 261–280.
- KISKIRAS, D. 1950: Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften des Magnetkieses bei verschiedenen Temperaturen in besonderen Hinblick auf seine Entstehung. Neu. Jb. Mineral., Abh., Beil., 80 A. Stuttgart.

KUOVO, O.-VUORELAINEN, Y. 1962: On the composition of pyrrhotite Geologi. 14, Helsinki, 79.

- LEONČEKOVA, E. T. 1963: O prirode pirrotina v sulfidnych medno-nikelevych rudach. Obogaščenije rud. 1.
- LICHAČEV, A. P.—KOŽEVNIKOVA, L. I.—ČUVIKINA, N. G. 1972: Ob uslovijach obrazovanija pirrotinov. Zap. Vsesojuz. mineral. Obšč., 101, 5, Leningrad, 301—307.
- MISAŘ, Z. 1974: The Ransko gabbro-peridotite massif and its mineralization (Czechoslovakia). KU, 1, Praha, 215.
- MORIMOTO, N.—NAKAZAWA, H. 1968: Pyrrhotites having two new superstructures. Science, 161, Washington, 577-579.
- MORIMOTO, N.—NAKAZAWA, H.—NISCHIGUCHI, K.—TOKONAMI, M. 1970: Pyrrhotites: Stoichiometric compounds with composition Fe_{n-1}S_n(n ≥ 8). Science, 168, Washington, 964—966. NAGATA, T. 1961: Rock-magnetism. Rev. Ed. Maruzen Co. Tokyo.

NEMČOK, A—ZOUBEK, V. 1951: Správa o magnetitovom ložisku v Kokave. Archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

PETRO, M. 1963: Vysvetlivky k listu Revúca 1 : 50 000. Nerastné suroviny. Záverečná správa. Archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

PETRO, M. 1966: Správa o nerastných surovinách na liste Tisovec 1 : 50 000. Archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

POKORNÝ, J. 1969: Sulphide ore deposits in the Ransko basic massif. Sbor. geol. Věd, Ř. LG, 10, Praha, 111–154.

POLÁK, S. 1956: Niekoľko poznámok k otázke vzájomného vzťahu medzi pyritom a pyrhotínom v malokarpatských kyzových zrudneniach. Geol. Práce, Správy 6, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

ROHDE, G. 1968: Mineralogenetische Untersuchungen an Pyrrhotinen der Lagerstätte Stare Ransko bei Chotěboř, ČSSR. Ber. Deutsch. Gesell. geol. Wiss., B 13, Berlin, 557–563.

SKINNER, B. J.-ERD, R. C.-GRIMALDI, F. S. 1964: Greigite, the thio-spinel of iron, a new mineral. Amer. mineralogist 49, Washington, 543-555.

SLÁVIK, F. 1968: Rudné výskyty v oblasti Lovinobaňa — Kokava. Diplom. práca. Archív Kat. ner. surovín PFUK, Bratislava. TOULMIN, P.—BARTON, P. B. 1964: A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite, Geochim. cosmochim. Acta, 28, London, 641—671.

VARČEK, C. 1961: Paragenetické pomery žily Bernardi pri Rožňave. Acta geol. geogr. Univ. Comen. Geologica, 4, Bratislava, 107—145.

VAUGHAN, D. S. et al. 1971: Pyrrhotites from the Strathcona Mine, Sudburg, Canada: A thermomagnetic and mineralogical Study. Econ. Geol. 66, Pa, Lancaster 1131–1144.

- YUND, R. A.-HALL, H. T. 1969: Hexagonal and monoclinic pyrrhotites. Econ. Geol., 64, Pa, Lancaster, 420-423.
- ZAPLETAL, K. 1969: Connection of some magnetic properties with the phase composition of natural pyrrhotites. Studia geoph. et geod., 13, Praha, 191–198.
- ZAPLETAL, K. 1972: On the magnetic phases of natural pyrrhotites. Studia geoph. et geod., 16, Praha, 167–175.
- ZOUBEK, V.—GOREK, A. 1951: Předběžná zpráva o geologické stavbě oblasti kyzových ložisek u Heľpy. Věstn. ústř. Úst. geol., 28, Praha, 42–43.

Ján Kantor-Jarmila Ďurkovičová

Isotopic composition of sulphur and structural modifications of pyrrhotites from sulphidic deposits of various genetic types

Summary of the Slovak text

Presented are the results of detailed examination of pyrrhotites from 25 ore deposits and occurrences.

The purpose of detailed microscopical examination of the samples was to find the distribution and mutual relationships between the hexagonal and the monoclinic modifications of pyrrhotite, and to trace the domain structures in monoclinic pyrrhotites. The distribution of sulphur isotopes in pyrrhotites of the individual deposits was also studied.

In the Helpa deposit the sulphur isotope-ratios were determined in the individual polymorphic modifications, too.

By the X-ray diffraction analysis, the content of Fe in pyrrhotites was determined by R. G. Arnold-L. E. Reichen's (1962) method, as well as an approximate content of the hexagonal and the monoclinic modification in the samples studied. In several pyrrhotite samples the contents of Fe, S, Ni, Co were determined by X-ray microprobe.

Mineralizations examined for pyrrhotites belong to different genetic types: liquation deposits, contact-metamorphic deposits, polymetamorphic deposits of stratabound type, exhalative-sedimentary and hydrotermal vein deposits.

In the material examined representatives of all structural types of minerals of the pyrrhotite-troilite series occur: monoclinic pyrrhotite, hexagonal pyrrhotite, troilite. Many are deposits with only one structural type of pyrrhotite. At more localities both the hexagonal and the monoclinic modifications are present. Exceptionally also troilite occurs besides both types of pyrrhotite.

Monoclinic pyrrhotite is a mineral of low tempered assemblages. It is present in epigenetic

hydrotermal veins mostly consisting of quartz-siderite sulphidic mineral filling at the deposits of Rožňava, Smolnícke Mýto, Smolník, Medzev. These vein systems occur in the rocks of the Gemeride Gelnica (Cambro-Silurian) series. At these deposits not even trace amounts of hexagonal pyrrhotite have been found.

Less extensive mineralization is in the crystalline complex of the Veporides, at the localities Chyžné and Slavošovce.

Other localities where only monoclinic pyrrhotites were recorded, represent, though, higher termal deposits, but later superimposed hydrothermal processes most likely caused transformation of the original hexagonal pyrrhotite into the monoclinic one. Such are the Alžbeta deposit near Švedlár — polymetamorph with abundant recrystallization and remobilization phenomena, the magnetite deposit at Kokava on Rimavica — interpreted either as an original syngenetic mineralization metamorphosed by a granitoid intrusion or as a contact — metasomatic mineralization caused by a granitoid intrusion. At Pohronská Polhora, monoclinic pyrrhotite occurs in the form of weak impregnations distributed irregularly in metabasic rocks.

Many examples of sometimes very intricate domain structures are reported in the paper, too.

Mixtures of hexagonal and monoclinic pyrrhotites with highly variable portions of both types are common in polymetamorph deposits and in stratiform pyrite-pyrrhotite or pyrite mineralizations in HeIpa, Malé Karpaty Mts. and Zlaté Hory Mts. of Lower Paleozoic age are characteristic representatives of the above deposits.

Here the mineralization consists of disseminated ores or of lens-shaped ore bodies in series of metabasic (greenschists) rocks and crystalline schists. Pyrrhotites from the deposits of HeIpa and of the Malé Karpaty Mts. were studied in detail. The examination showed that metamorphosis resulted in hexagonal pyrrhotite. Consequent processes produced monoclinic pyrrhotite, mostly appearing distinctly younger. Replacement of hexagonal pyrrhotite by monoclinic along fractures and boundaries of grains are rather frequent a phenomenon with different degree of intensity. In extreme cases, complete transformation of hexagonal pyrrhotite into monoclinic takes place like in the case of disseminated ores of the "eastern deposit" in HeIpa. The transformations into monoclinic pyrrhotite are less intensive in the pyrite-pyrrhotite deposits in the Malé Karpaty Mts. and in the Zlaté Hory Mts.

At a deposit of analogous genesis in Serres (Greece) the transformation did only reach the initial stage — monoclinic pyrrhotite forms only very narrow rims around grains of the hexagonal structural type.

Associations with hexagonal and monoclinic pyrrhotite were found in a series of ore occurrences in the Veporide crystalline complex: Ratkovské Bystré, Revúcke Kúpele, Málinec of presumably epigenetic hydrothermal origin. Pyrrhotites of these occurrences are markedly enriched in light sulphur isotope which is often indicative of bacteriogenic origin. Therefore a syngenetic origin of the ores which might have acquired at places the nature of epigenetic veinlets as a result of metamorph-mobilization processes is not excluded.

Rather intricate are relations among pyrrhotites at the skarn deposit of Tisovec. Both, the earlier hexagonal pyrrhotite replaced by the later monoclinic variety as well as intimate intergrowth of the two structural types, one of them being present as lamellae in the other, occur.

Hexagonal pyrrhotites form at medium temperatures. Exclusively hexagonal pyrrhotite does only appear in some parts of the deposit Staré Ransko and at the metamorphosed stratiform deposit Serres.

All the members of the troilite-pyrrhotite series were only recorded in the pyrrhotite Cu-Ni mineralization at Staré Ransko. The deposit is ranged among liquation-magmatic deposits

confined to intrusions of gabbroid to ultrabasic rocks. The mineral association of the deposit is the highest-tempered as indicated by the presence of troilite, cubanite, abundant exsolutions of pentlandite, a.o.

Troilite is present in intim intergrowth with hexagonal pyrrhotite in the form of spindleshaped and irregular lamellae. Fe-content in hexagonal pyrrhotite shows highest values in this assemblage viz.: 47,4 atomic percent.

With the decreasing thermality of ores at the deposit, the troilite-hexagonal pyrrhotite exsolution structures disappear and hexagonal pyrrhotite becomes predominant. With further decrease of temperature, monoclinic pyrrhotite formed also at this deposit. It replaced the earlier hexagonal pyrrhotite along fractures and grain-boundaries.

Isotopic composition of sulphur in the pyrrhotites under study is markedly variable. The values of δS^{34} within +10,1 and 23,1 °/ ∞ .

Hydrothermal vein deposits of the siderite-sulphidic formation from Smolník and Medzev are characterized not only by exclusive presence of monoclinic type of pyrrhotites, but also by its sulphur enriched in heavy isotope S^{34} . The value of δS^{34} varies within +2,6 to +9,3 °/...

In deposits of liquation origin, the sulphur of the predominant hexagonal pyrrhotite displays a composition close to that of meteoritic sulphur. This is in accordance with the deep subcrustal origin of basic to ultrabasic rocks and of deposits genetically related to these rocks.

In the Veporide crystalline complex are many ore-occurrences and ore-deposits where hexagonal pyrrhotite is present with the monoclinic type. Isotopic composition of sulphur of these pyrrhotites varies around the value for meteoritic troilite. These are facts in favour of the origin of mineralizations from a deep-seated well-homogenized source. Metamorphosed pyrite-pyrrhotite deposits of the Malé Karpaty Mts. and Nízke Tatry Mts. with both the hexagonal and the monoclinic pyrrhotites present show their sulphur markedly enriched in light isotope. δS^{34} values vary within -13,0 to $-23,1^{\circ}/\infty$.

Sulphur enriched in light isotope was also recorded at the deposits Serres (δS^{34} = $-12.9^{\circ}/_{\circ\circ}$ and Zlaté Hory Mts. ($\delta S^{34} = -3.5$ to $-3.9^{\circ}/_{\circ\circ}$).

Sulphur in ore-occurrences at Ratkovské Bystré, Revúcke Kúpele (spa) and in Málinec does also show marked enrichment in light isotope ($\delta S^{34} = -10,4$ to $-15,0^{\circ}/\infty$).

They might represent original stratiform mineralizations which were to various degrees remobilized by later superimposed processes.

Translated by E. Jassingerová

Vysvetlivky k mikrofotografiám - tabuľky I-VIII

Tab. I

Obr. 1 - hexagonálny pyrhotín (biely, centrálna česť zŕn) je pozdĺž okrajov obklopený obrubou z monoklinického pyrhotínu (svetlo až tmavosivý), pokrytého magnetitovým koloidom. Tiež premena pyrhotínu na obvyklé pyrit-markazitové agregáty. Málinec. Nábrus, magnetitová suspenzia, 450×.

Obr. 2 - zmes hexagonálneho a monoklinického pyrhotínu. Posledný aj zreteľne pozdĺž okrajov izometrických zŕn hexagonálneho pyrhotínu. Tisovec, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Obr. 3 - vretenovité systémy pozostávajúce z čiarkovitých, navzájom rovnobežných magnetických domén. Vyvinuté systémy s rozdielnymi smermi i intenzitou magnetických polí. Tisovec, nábrus, magnetitová suspenzia, 450×.

Obr. 4 - systémy doménnych štruktúr vretenovitej podoby, ktoré sa navzájom pretínajú pod uhlami blízkymi k 90°. Tisovec, nábrus, magnetitová suspenzia, 450×.

Tab. II

Obr. 1 — komplikované pomery systémov doménnych štruktúr, ktoré svedčia tak o neobyčajnej zložitosti distribúcie magnetických vlastností v jedinom zrne pyrhotínu (uprostred), ako aj o neskorších deformáciách (viditeľné predovšetkým v okrajových častiach — mikrovrásy a pod.). Suspenzia odhalila aj rôznu orientáciu pyrhotínových zŕn. Tisovec, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Obr. 2 — hexagonálny pyrhotín (biely) obklopený monoklinickou varietou (so sivou kresbou práškových obrazcov). Ratkovské Bystré, nábrus, magnetit. suspenzia, 150×.

Obr. 3 — hexagonálny pyrhotín zatlačovaný monoklinickým. Markazit-pyritové agregáty oválnych tvarov typu "birds eyes". Revúcke Kúpele, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Obr. 4 — doménne štruktúry v pomerne hrubozrnnom monoklinickom pyrhotíne. Kresba vznikla nanesením koloidného magnetitu. Kresbou je pokrytá celá plocha monoklinického pyrhotínu. Slavošov-ce, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Tab. III

Obr. 1 — systémy magnetických domén s odlišnou orientáciou, ktorá je tu podmienená taktiež translačným zdvojčatením v jednom a tom istom zrne monoklinického pyrhotínu. Slavošovce, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Obr. 2 — pomerne jednoduchý priebeh magnetických domén v monoklinickom pyrhotíne. Slavošovce, nábrus, magnetitová suspenzia, 400×.

Obr. 3 — paralelný priebeh magnetických domén. Rozpad do viacerých systémov v dôsledku translačného zdvojčatenia. Hlavné domény pozdĺž línií silne okontúrovaných magnetitom. Slavošovce, nábrus, magnetitová suspenzia, 400×.

Obr. 4 — doménne štruktúry viacerých systémov, miestami pílovitého rázu s hranatým takmer pravouhlým zúbkovaním. Monoklinický pyrhotín. Slavošovce, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Tab. IV

Obr. 1 — zložité, avšak pravidelné štruktúry magnetických domén na reze rovnobežnom s prizmatickou plochou. Hranice hlavných domén vo forme paralelných, miestami slabo zvlnených, prípadne zúbkovaných čiar. Medzi týmito prstence z prevažne pozdĺžnikovitých, od seba oddelene vystupujúcich útvarov s opačnou magnetizáciou. Slavošovce, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Obr. 2 — neobvyklý obraz doménnych štruktúr. Jednotlivé oblasti hlavných magnetických inhomogenít (pokryté magnetitom — čierny) dosahujú značné rozmery. Ich priebeh je subparalelný, menej pravidelný ako na predchádzajúcom reze (obr. 1). V nich retazcovité útvary z navzájom nesúvisiacich kruhovitých alebo eliptických plošiek, ktoré nie sú pokryté magnetitom — vyznačujú sa malou inhomogenitou magnetických polí. Slavošovce, nábrus, magnetitová suspenzia, 220×.

Obr. 3 — monoklinický pyrhotín s výrazným vývojom markazitu (± pyritu) pozdĺž trhlín. Rožňava, Sádlovská; nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Obr. 4 — ako obr. 3. doménne štruktúry viditeľné pomocou magnetitovej suspenzie.

Tab. V

Obr. 1 — hexagonálny pyrhotín. Pozdĺž trhlín v ňom vzniká magnetická, monoklinická varieta (tmavosivá, pokrytá magnetitom). Serres, Grécko; nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Obr. 2 – vznik sféroidických markazit-pyritových agregátov v pyrhotíne. Serres; nábrus, 150×.

Obr. 3-detail, sféroidického markazit-pyritového agregátu. Kolomorfné textúry. Serres, nábrus, 150×.

Obr. 4 – zatlačovanie hexagonálneho pyrhotínu (biely) monoklinickým (svetlo-tmavosivý) od okrajov a trhlín. Zlaté Hory, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Tab. VI

Obr. 1 — vznik monoklinického pyrhotínu v hexagonálnom pozdĺž trhlín. Špindlerův Mlýn, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Obr. 2 — cubanit v hexagonálnom pyrhotíne z pyrhotín-pentlandit-chalkopyritovej rudy. St. Ransko, nábrus, skrížené nikoly, 450×.

Obr. 3 — zrnitý pentlandit s nepravidelnými útvarmi mackinawitu rozmiestnenými pozdĺž trhlín v hexagonálnom pyrhotíne. Staré Ransko, nábrus, paralelné nikoly, 450×.

Obr. 4 — to isté pri nie celkom skrížených nikoloch. V pentlandite nepravidelné partie s mackinawitom, ktorý sa tu v dôsledku enormnej anizotrópie javí ako biely. Neskorší vznik mackinawitu zatláčaním pentlanditu je zrejmý.

Tab. VII

Obr. 1 – hexagonálny pyrhotín s lamelami troilitu. Staré Ransko, nábrus, 150×.

Obr. 2 — lamelárny agregát hexagonálny pyrhotín-troilit (svetlý), ktorý vznikol rozpadom pôvodne homogénneho, na Fe bohatého člena pyrhotín-troilitového radu. Rozdiely medzi obidvoma minerálmi sú tu zvýraznené miernou defokusáciou pod mikroskopom. Staré Ransko, nábrus, 450×.

Obr. 3 — vznik monoklinického pyrhotínu (tmavosivý, pokrytý magnetitom) pozdĺž trhlín v hexagonálnom pyrhotíne. Staré Ransko, nábrus, 150×.

Obr. 4 — monoklinický pyrhotín (sivý s obrazcami magnetických domén) s kobellitom) veľké sivobiele plochy vpravo dole i v hornej časti obrázku) a chalkopyritom (biely, uprostred i vľavo dole). Monoklinický pyrhotín mladší ako kobellit. Smolník — Raky štôlňa, nábrus, magnetitová suspenzia, 150×.

Tab. VIII

Obr. 1 — rozloženie hexagonálneho a monoklinického (pokrytý magnetitom) pyrhotínu. Body na profiloch I.—III. označujú miesta analyzované na mikrosonde. Výsledky meraní na tab. 4. Heľpa, nábrus, 300×.

Obr. 2 – ako obr. 1. Vrchná časť profilu IV. v monoklinickom pyrhotíne. Heľpa, nábrus, 300×.

Obr. 3 – vzťahy hexagonálneho a monoklinického (pokrytý magnetitovou suspenziou) pyrhotínu. Zrno vpravo (profil VI) – hexagonálny pyrhotín. Ľavá časť obrázku monoklinický pyrhotín (profil V) s nepatrnými reliktmi hexagonálnej modifikácie. Heľpa, nábrus, 150×.

Obr. 3 — monoklinici (pyrhotin s vyrazným výrosimi razkazito (± pyrha) pozdů trália. Rožňava Sodlovská; nábrok megnetitová auspereti. 150%

Contra - and don't promote which and worked pointered pointered on the second s

Sold immer white work strategies in the last on an interest part of a strategies of the strategies of the

A Correlation of the second and the second s

Dit. 1. - statt norostine telo cynjetina v jesptonijnon pozili telito. špindleriv Min, nibrat. norostitiva supernat. 130% – x028. aceratia britinena areter meter vezeriva vezeriva



3



2





Tab. III



4

2 1 4

Tab. IV

Ďurkovičová, J. — Kantor, J.

3

it was appeared



4











Anna Mihaliková-Vlastimil Konečný

Petrografia a petrológia intruzívneho komplexu kremito-dioritových porfýrov v hodrušsko-štiavnickej oblasti

4 obr. v texte, 3 tab. na kriede, anglické resumé

Abstrakt. V predloženej práci sú zhrnuté výsledky štúdia intruzívneho komplexu kremito-dioritového porfýru v centrálnej časti Štiavnického pohoria. Bol konštatovaný diferenciačný trend od telies chudobných na kremeň (silly) cez telesá stredného zloženia (nepravidelné intrúzie a väčšie dajky) do telies bohatých na kremeň (malé dajky). Boli určené prejavy kontaktnej metasomatózy za vzniku skarnových minerálov.

Práca je prínosom k riešeniu stavby intruzívneho komplexu a jeho petrogenézy.

Úvod

Študovaný intruzívny komplex kremito-dioritových porfýrov* sa nachádza v oblasti hodrušsko-štiavnického rudného rajónu v centrálnej časti Štiavnického pohoria.

Petrograficko-petrochemické aspekty týchto hornín zhodnocovali viacerí autori, počínajúc prácami M. V. Lipolda (1867), J. Szabóa (1891) a ďalších, ktorí sa zaoberali geologicko-ložiskovou stavbou v tejto oblasti. Prínos týchto autorov bol podrobne zhodnotený v niekoľkých prácach (naposledy A. Mihaliková 1966, J. Burian et al. 1968).

V našom článku považujeme za potrebné vyzdvihnúť predovšetkým prvé moderné petrograficko-petrochemické spracovanie hornín tohto typu, vykonané prof. J. Šalátom (1954), ktorý pre ne použil termín dacit.

Priamu priestorovú a štruktúrno-tektonickú väzbu intruzívnych foriem kremitodioritového porfýru na priebeh žíl polymetalického zrudnenia konštatoval J. Štohl (1962).

Petrografické štúdium, ktoré nadväzovalo na predchádzajúce práce, sa zameriavalo na riešenie problémov geologicko-ložiskového výskumu (najprv pod vedením

^{*} V staršom ponímaní dacit. A. Mihaliková (1966) na základe štruktúrnej pozície, stupňa kryštalinity základnej hmoty a petrograficko-petrochemickej povahy v zmysle komisie U.S. Geological Survey pre nomenklatúru vyvrelých hornín navrhla označenie kremito-dioritový porfýr.

RNDr. A. Mihaliková-RNDr. V. Konečný, CSc. Geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava.

J. Štohla 1965—1967, neskôr J. Buriana (1967—1968) a základného výskumu (V. Konečný 1968; V. Konečný—J. Lexa—A. Mihaliková 1974). V priebehu výskumu sa ukázalo, že objasnenie petrograficko-petrogenetických otázok má nielen teoretický význam, ale je aj podstatným prínosom pre poznanie stavby a vývoja vulkanickej štruktúry a s ňou späté procesy mineralizácie.

V predloženej práci zhŕňame dosiahnuté výsledky petrografického štúdia a zároveň predkladáme niektoré petrologické interpretácie, ktoré z neho vyplynuli.

Dovoľujeme si na tomto mieste poďakovať Ing. J. Burianovi, CSc. a jeho spolupracovníkom za poskytnutie horninového materiálu z vrtov Geologického prieskumu, ako aj ďalším kolegom za podporu a cenné pripomienky.

Stavba intruzívneho komplexu

Intruzívne telesá kremito-dioritového porfýru vystupujú na povrch v hodrušskoštiavnickej hrasťovej stavbe, kde denudačný zrez zasiahol do hĺbky subvulkanických úrovní. V severozápadnej časti hrasťovej stavby, t. j. v hodrušskej oblasti bolo obnažené predvulkanické podložie vytvorené z hornín kryštalinika, mladšieho paleozoika, mezozoika a paleogénu (O. Fusán—J. Šalát 1952).

V horninách predvulkanického podložia vystupujú intrúzie granodioritu a dioritu, ktoré sú podľa posledných prác (J. Burian—V. Konečný—J. Lexa 1968) a údajov absolútneho datovania považované za pravdepodobne neogénne.

Maximálne nahustenie telies kremito-dioritových porfýrov a ich najväčšia hrúbka sa nachádza (ako to potvrdzujú vrty a viaceré banské práce) v nižších úrovniach vulkanickej stavby, najmä na rozhraní predvulkanického podložia a nadložných vulkanických komplexov.

Typy foriem

Výskumom boli vymedzené tieto formy: a) dajky, b) silly, c) intrúzie s nepravidelným obmedzením.

a) Dajky tvoria telesá veľmi variabilných rozmerov, ich hrúbka kolíše od niekoľko metrov do niekoľko 100 metrov so sledovanou dĺžkou do 1,8 km. V štiavnickej oblasti prevláda smer orientácie SV-JZ. V širšej oblasti hodrušskoštiavnickej hrasťovej stavby sú známe tiež smery SZ-JV a S-J. Z toho usudzujeme, že okrem dominantného smeru SV-JZ sa uplatnila i väzba na koncentrické a pravdepodobne aj na radiálne tektonické systémy.

Dajkové telesá v štiavnickej oblasti sú uklonené prevažne na JV, t. j. v smere od centrálneho bloku, podobne aj pri jz. okraji hrasťovej stavby. Ich maximálna hustota je v spodnej časti vulkanického komplexu, smerom nahor zanikajú.

b) Silly v hodrušskej oblasti sú odkryté denudačným zrezom. V oblasti Banskej
 Štiavnice ich potvrdzujú banské práce a štruktúrne vrty. Ich hrúbka kolíše od

niekoľko desiatok metrov maximálne do 280 metrov. Silly využívajú prevažne rozhrania litologicky odlišných komplexov, t. j. najmä rozhranie medzi horninami predvulkanického podložia a nadložného vulkanického komplexu, ďalej litologické rozhrania v rámci jednotiek mezozoika a paleozoika, resp, násunové plochy, Kombináciou sillových a dajkových telies vznikajú zložité formy komplikovaného priebehu.

c) Intrúzie s nepravidelným ohraničením sa nachádzajú v hodrušskej oblasti a na juhozápadnom okraji hrasťovej stavby (v. od obce Vysoká) i v štiavnickej oblasti (sz. od obce Banská Belá). Rozmery kolíšu od niekoľko 100 metrov do 1,6 km (teleso pri Banskej Belej). Ich ohraničenie býva nepravidelne izometrické až výrazne orientované v jednom smere.

Poznámky k intruzívnemu mechanizmu

Pre objasnenie intruzívneho procesu boli vyslovené tieto koncepcie : L. R ozložník (1968) predpokladá pri formovaní intruzívneho komplexu výstupný vykleňovací pohyb hrasťového bloku. Naproti tomu V. Konečný (1968—1970) spája proces formovania sillových telies a dajkových systémov (s úklonom v smere od centrálneho bloku) s kolapsovými pohybmi centrálneho bloku v priebehu formovania kalderovej štruktúry. Pri dezintegrácii centrálneho bloku sú uvoľňované priestory postupne vyplňované sillovými a dajkovými intrúziami podľa mechanizmu "ring dyke", ktorý navrhol J. Richey (1961). Uvedený mechanizmus je doložený aj tým, že sillové intrúzie maximálnej hrúbky zaberajú viac vnútornejšie časti centrálneho bloku, kým dajkové telesá sú koncentrované predovšetkým pri jeho okraji. Pri formovaní dajkových telies v radiálnom systéme sa pravdepodobne uplatnili relatívne výstupné pohyby centrálneho bloku v smere nahor. Ako je známe z hlboko denudovaných kalderových štruktúr (oblasť Škótska), radiálne a koncentrické dajkové systémy sa vyskytujú často spolu v rámci jednej štruktúry.

Pri posudzovaní vzťahu jednotlivých typov foriem je zrejmé, že nie sú produktom jednorazového intruzívneho aktu, ale skôr výsledkom viacfázového procesu. Na túto skutočnosť poukazuje prerážanie menších dajkových telies cez rozsiahlejšie intruzívne formy (oblasť sz. od Studeného vrchu) a tiež niektoré pozorovania pri banských prácach. V súlade s touto skutočnosťou je aj stanovenie naznačeného diferenciačného trendu v smere k zvýšenej acidite mladších foriem voči starším formám (pozri ďalej).

Pozícia v rámci vývoja vulkanickej štruktúry

Mladšia časová pozícia kremito-dioritových porfýrov voči starším pyroxenickým andezitom je známym faktom hlavne z oblasti ložiska Banská Štiavnica. Ako bolo uvedené, formovanie intruzívneho komplexu spadá do procesu vývoja kolapsovej štruktúry v priebehu extruzívno-efuzívnej aktivity amfibolicko-biotitických andezitov (III. etapa — V. Konečný 1968). Pozorovanie, že v niektorých prípadoch kremito-dioritové intrúzie prenikajú do amfibolicko-biotitických andezitov (pri Banskej Belej — vrt BBR-2 — A. Brlay) poukazuje na pretrvávanie intruzívnej aktivity v mladších obdobiach.

Telesá kremito-dioritových porfýrov prerážajú tiež cez intrúzie dioritu a granodioritu, čím je určený ich vzájomný časový vzťah. Vo vrte KOV-43 (pozri ďalej) vo vrchnej časti vrtného profilu preráža cez kremito-dioritový porfýr roj dajok amfibolicko-biotiticko-pyroxenického andezitu, ktoré s najväčšou pravdepodobnosťou reprezentujú mladšiu, t. j. IV. etapu vulkanickej aktivity, Podľa uvedeného spadá intruzívna aktivita kremito-dioritového porfýru do mladších období III. etapy a pred IV. etapu andezitového vulkanizmu.

Petrografická charakteristika

V rámci uvedených typov boli na základe mineralogického obsahu fenokrystov a ich kvantitatívneho obsahu stanovené charakteristické variety, ktorých opisy uvádzame.

Dajkové telesá

Granodioritový porfýr* (Lokalita Kozí potok)

Makroskopický opis:

Hornina je zelenkastá, prípadne sivozelená podľa stupňa premeny. Veľmi výrazné sú výrastlice plagioklasu (5—7 mm), kremeňa (do 5 mm) a biotitu (4—6 mm). Základná hmota je zrnitá, zelenkastá.

Mikroskopický opis:

Hornina je holokryštalicko-porfyrická s pomerne hrubozrnným vývojom základnej hmoty — alotriomorfne zrnitým, poikilitickým. Prevládajú alotriomorfné draselné živce a plagioklasy 1:1, dosahujúce rozmery $0,18 \times 0,15$ mm. Alotriomorfne-mikroaplitické zrnká kremeňa dosahujú $0,18 \times 0,18$ mm. Okrem kremeňa a draselných živcov sa vyskytujú ešte ihličky chloritizovaných biotitov a snáď aj amfibolov $(0,12 \times 0,7 \text{ mm})$. Z rudných minerálov sa nachádza najmä pyrit $(0,12 \times 0,12 \text{ mm})$.

^{*} Po odovzdaní rukopisu do tlače bol analyzovaný aj granodioritový porfýr typu Zlatno tohto zloženia : plagioklas 35,87 %, ortoklas 16,12 %, kremeň 14,98 %, femické minerály 26,73 %, adulár 6,30 %. (Vzorky z vrtov R-1, R-2–4 poskytol J. Burian).

Svetlé minerály:

Plagioklas-andezín Ab₆₆An₃₄, tabuľkovitý, zonárny dosahujúci $1,95 \times 1,80$ mm, priemer $1,20 \times 0,75$ mm rozmery. V puklinách sericitizovaný a kalcifikovaný.

Kremeň. Vyskytuje sa vo veľkom množstve. Intenzívne korodované jedince dosahujú až $2,10\times0,60$ mm rozmery. Priemer $1,80\times1,65$ mm, najmenšie $0,40\times0,22$ mm.

Tmavé minerály:

Biotit tvorí idiomorfné — hypidiomorfné tabuľkovité tvary v rozmeroch maximálne $2,40 \times 1,55$ mm. Prevláda premenený, čiastočne chloritizovaný tmavý minerál o priemerných rozmeroch $0,45 \times 0,10$ mm. Amfibol je v porovnaní s biotitom v menšom percentuálnom zastúpení, dosahuje $(1,5 \times 0,75 \text{ mm})$, $1,80 \times 1,50 \text{ mm}$ rozmery. Najmenšie rozmery sú približne $0,22 \times 0,12 \text{ mm}$.

Akcesorie:

Apatit je uzatvorený najmä v amfibole.

Zirkón sa v porovnaní s apatitom vyskytuje vo väčšom množstve. Z rudných minerálov sa nachádza najmä pyrit.

Modálne zloženie horniny:

základná hmota porfyrické výrastlice —	54,35 %	
- plagioklasy biotit amfibol kremeň	27,74 % 7,32 % 1,90 % 7,53 %	(dosahujú 2,10×2,60 až
kremeň	0,47 %	$1,80 \times 1,65$ mm) (dosahujú priemerne $0,40 \times$
opacitiz. minerály spolu	0,69 % 100,00 %	×0,22 mm rozmery)

Kremito-dioritový porfýr bohatý na kremeň Typická lokalita: Zárez cesty v doline, 2 km z od Podhoria

Makroskopický opis:

Hornina je sivozelená, celistvá, Rozoznateľné sú porfyrické výrastlice plagioklasu (4-5 mm), amfibolu (do 5 mm) a sporadického biotitu. Základná hmota je jemnozrnná, zelenkastá,

Mikroskopický opis:

Hornina je porfyrická — holokryštalická s ortofyrickým — allotriomorfným zrnitým vývojom základnej hmoty. Základná hmota je vytvorená z allotriomorfných zrniečok, najmä kremeňa (0,045×0,045-0,03×0,03 mm), menej plagioklasu (0,03×0,03 mm), amfibolu magnetitu zrniečok $(0.10 \times 0.07 \text{ mm})$ zo $(0,03 \times 0,03 \text{ mm})$, amfibolu $(0,07 \times 0,06 \text{ mm})$ a ihličiek biotitu $(0,07 \times 0,045 \text{ mm})$,

Svetlé minerály:

Plagioklas idiomorfne — hypidiomorfne obmedzený, tabuľkovitý, zonálny, dosahuje max, 1,80×0,90 mm. Priemerné rozmery 1,05×0,60 mm až 0,52×0,45 mm. Je pomerne čerstvý, v puklinách je slabo sericitizovaný a kalcitizovaný. Kremeň intenzívne korodovaný, rozmery max. 2,70×2,10 mm, priemerne 1,20×0,90 mm.

Tmavé minerály:

Hornina je bohatá na kremeň.

Amfibol je čadičový - hnedý, lištovitý, max. veľkosť 3,00×1,50 mm, priemer 1,80×0,52 mm, najmenšie dosahujú 0,37×0,32 mm.

Akcesórie:

Zirkón a ihličky apatitu. Z rudných minerálov najmä magnetit. Apatit je hodne uzatvorený v amfibole, 0,10×0,15 mm, 0,10×0,07 mm. Tento typ horniny je bohatý na porfyrické výrastlice kremeňa.

Modálne zloženie:	
základná hmota	61,73 %
porfyrické výrastlice — — plagioklas	25,17 %
biotit	3,87 %
amfibol opacitiz, minerály	0,51 %
kremeň	3,22 %
spolu	100,00 %

Kremito-dioritový porfýr stredného zloženia Typická lokalita: (Štôlňa Juraj) dajka väčších rozmerov

Makroskopický opis:

Hornina je porfyrická, šedozelená, výrastlice tvorí plagioklas (do 6 mm), amfibol, biotit (5-7 mm) a kremeň. Mineralogická orientácia všesmerná. Základná hmota ie zrnitá, celistvá.

Mikroskopický opis:

Štruktúra je porfyrická s ortofyrickým až mikroallotriomorfne zrnitým vývojom základnej hmoty. Základná hmota je zložená zo zŕn kremeňa, plagioklasu, magneti-
tu a agregátov sekundárnych minerálov (chlorit, kalcit, sericit, pyrit), veľkosť zrna základnej hmoty do 0,015 mm, (cca 5-8 % draselného živca).

Svetlé výrastlice :

Plagioklas — lištovitý, tabuľkovitý, maximálna věľkosť 2,4 mm, priem. veľkosť 1,3 mm, nahrádzaný je agregátmi sekundárnych minerálov (sericit, kalcit, adulár). Kremeň je korodovaný, maximálna veľkosť 1,05 mm, priemerná veľkosť do 0.4×0.3 mm.

Tmavé výrastlice :

Amfibol — lištovitý, maximálna veľkosť 1,3 mm, priemerná veľkosť 0,75 mm, premenený v sekundárne minerály (chlorit, kalcit, epidot).

Biotit — tabuľkovitý, maximálna veľkosť 2,25 mm, priemerná veľkosť 1,20 mm, baueritizovaný a nahrádzaný sekundárnymi minerálmi (chlorit, kalcit, epidot).

Akcesórie:

Rudné minerály (magnetit, ilmenit) — premena v pyrit, apatit (uzatvorený v amfibole zirkón).

Sekundárne minerály:

chlorit, sericit, kalcit, epidot, adulár, kremeň, pyrit.

modálne	zloženie	normatív	ne zloženie
základná hmota porfyrické výrastlice — plagioklas biotit amfibol kremeň sekundárne minerály výplň karbonátov	63,30 % 26,58 % 3,06 % 4,08 % 1,90 % 0,97 % 0,11 %	or ab an c qz hy mt il	13,40 27,25 20,60 0,81 20,57 8,68 3,25 0,91
spolu	100,00 %	ap	0,93

Sillové telesá

Kremitý dioritový porfýr (chudobný na kremeň) Typická lokalita: Kopanice — kóta 738,4

Makroskopický opis:

Hornina je šedočierna, má stredne zrnitú, všesmerne zrnitú faneritickú textúru. Výrastlice plagioklasu sú cca 2 mm, amfibol 3 mm, biotit 2 mm.

Mikroskopický opis:

Hornina je holokryštalicko-porfyrická s mikroallotriomorfným vývojom základnej hmoty. Skladá sa z allotriomorfne zrnitých zrniečok kremeňa, priemerne $0,06 \times 0,06$ mm; maximálne $0,15 \times 0,10$ mm, menej z mikrolitov plagioklasov $0,12 \times 0,03$ mm, zrniečok magnetitu $0,045 \times 0,045$ mm, izometrických zrniečok amfibolu $0,15 \times 0,06$ mm, (10 % draselného živca).

Svetlé výrastlice :

Plagioklasy tvoria idiomorfné tabuľky max. $2,70 \times 1,65$ mm, priemerne $1,50 \times 0,60$ mm a najmenšie $0,45 \times 0,37$ mm. Sú albiticky a karlovarsky zdvojčatené. Bázicitou odpovedajú Ab₆₀ An₄₀.

Kremeň tvorí maximálne $0,75 \times 0,37 - 0,60 \times 0,42$ mm a najmenšie 0.21×0.10 mm. Vo výbruse sa nachádza najviac jedna porfyrická výrastlica.

Tmavé výrastlice :

Amfibol zodpovedá obecnému hnedému amfibolu $c/\gamma = 13 - 19^{\circ}$, $2V = -82^{\circ}$ intenzívny pleochroizmus n α = svetložltý n β = olivovo zelený n γ = tmavozelený. Dosahuje maximálne rozmery 3,00×1,80 mm, priemerné 1,65×0,45 mm a najmenšie rozmery 0,60×0,18 mm. Na niektorých sa prejavuje intenzívna korózia. Biotit tvorí idiomorfné tabuľky maximálne 2,10×1,35 mm, priemerné 1,61×1,40 mm a najmenšie 0,42×0,42 mm.

Akcesorie:

Apatit vystupuje temer ako výrastlica maximálne $0,45 \times 0,22$ mm, najmä však v menších ihličkách $0,09 \times 0,07$ — $0,14 \times 0,07$ mm. Vyskytuje sa aj zirkón. Z rudných minerálov je prítomný magnetit.

13,40 10,00	modálne zloženie	2.66 76 1.30 %	normatívne zloženie		
základná hmota	3	59,93 %	qz or	14,59 10,57	
- plagioklasy		33,60 % 0.83 %	ab	20,96 27,64	
amfibol		5,00 %	C	0,98	
rudné minerály zirkón		0,62 % 0,02 %	mt	6,96	
modálne ikladná hmota orfyrické výrastlice — - plagioklasy iotit mfibol udné minerály irkón polu		100.00 %	il	1,07	
sporu		100,00 /0	ap	0,62	

Kremito-dioritový porfýr

Typická lokalita: Kozí potok

(BŠL – 95, 126) typ bez výrastlíc kremeňa

Makroskopický opis:

Hornina je sivozelená, celistvá. Výrazné sú veľké porfyrické výrastlice plagioklasu, amfibolu a biotitu. Základná hmota je zrnitá a chloritizovaná.

Mikroskopický opis:

Hornina je porfyricko-holokryštalická s mikroallotriomorfným vývojom základnej hmoty. Základná hmota je vytvorená z allotriomorfných zrniečok, najmä kremeňa 0.045×0.045 , mikrolitov plagioklasov 0.12×0.03 mm, zrniečok magnetitu 0.045×0.045 mm, chloritizovaných biotitov a amfibolov 0.15×0.07 — 0.10×0.045 .

Svetlé minerály:

Plagioklas: idiomorfný — hypidiomorfný, tabuľkovitý, dosahujúci u niektorých jedincov maximálne $3,10\times1,95$ mm rozmery. Zachovali sa len relikty. Bázicitou zodpovedá Ab₆₀ An₄₀. Je intenzívne premenený, najmä adularizovaný, sericitizovaný a miestami premenený v kalcit. Priemerne dosahuje $1,35\times0,75$ mm rozmery. Najmenšie porfyrické výrastlice dosahujú $0,30\times0,22$ mm. Kremeň sa vyskytuje len vo veľkosti cca $0,34\times0,02$ a $0,25\times0,25$ mm allotriomorfných zrniečok.

Tmavé minerály:

Amfibol prevláda nad biotitom. Tabuľky dosahujú až $4,05 \times 1,50$ mm rozmery, priemerne $1,05 \times 0,90$ mm, najmenšie $0,22 \times 0,10$ mm. Je intenzívne premenený najmä v chlorit a kalcit, pri okraji je opacitizovaný.

Biotit: maximálne veľké tabuľky $3,15 \times 0,75$ mm, priemer sa pohybuje v rozmedzí $1,65 \times 1,20 - 0,76 \times 0,60$ mm.

Akcesorie:

 $0,19 \times 0,07 - 0,15 \times 0,10$ mm ihličky opacitu sú uzatvorené v amfibole. Okrem apatitu sa vyskytol aj zirkón. Z rudných minerálov najmä magnetit.

Modálne zloženie			
základná hmota		76,62 %	
porfyrické výrastlice – plagioklasy		14,23 %	
biotit		0,31 %	
premenené minerály (amfibol)		8,28 %	
rudné minerály		0,50 %	
apatit		0,03 %	
spolu	0,02 %	100,00 %	· tilmo

Intrúzie s nepravidelným obmedzením

Granodioritový porfýr Typická lokalita : Banská Belá

Makroskopický opis:

Hornina je tmavošedá (v dôsledku propylitizácie svetlejšie šedozelené odtiene), porfyrické výrastlice plagioklasu do veľkosti 6 mm; ihličkovitý amfibol (približne 3–9 mm), biotit (3–4 mm).

Mikroskopický opis:

Hornina je porfyrická, holokryštalická s alotriomorfne až mikrohypidiomorfne zrnitým vývojom základnej hmoty. Základná hmota je vytvorená zo živcov, kremeňa, opacitizovaného amfibolu, biotitu a zŕn rudných minerálov (magnetit-ilmenit). Zrno základnej hmoty dosahuje veľkosť do $0,1 \times 0,4$ mm. Prítomný je aj ortoklas.

Svetlé výrastlice :

Plagioklas (An_{36-42}) — lištovité, tabuľkovité, dosahuje veľkosť maximálne 3,4 mm, priemerná veľkosť 2,5—2,0 mm. Prítomný je aj ortoklas.

Kremeň korodovaný, maximálna veľkosť 1,05 mm, priemerná veľkosť 0,6 mm.

Tmavé výrastlice :

Amfibol 2V = 80, Chz +, $c/\gamma = 8^{\circ}$ pleochroický podľa na zelenožltý, podľa n γ = tmavohnedý. Niektoré jedince opacitizované. Maximálna veľkosť 3—45 mm, priemerná veľkosť 1,65 mm.

Biotit tabuľkovitý, maximálna veľkosť 2,4×2,2 mm, priemerná veľkosť 1,2 mm.

Akcesorické minerály:

Apatit, zirkón, rudné minerály (magnetit, ilmenit)

modálne zložen	ie	normatív	vne zloženie
základná hmota porfyrické výrastlice —	71,60 %	qz or	21,82 8,34
plagioklasy	20,28 %	ab	18,87
amfibol	3,61 %	an	24,10
kremeň (primárne porfyrické		c hv	2,79
výrastlice)	1,09 %	mt	7,43
apatit	0,02 %	il	0,91
sugne mineraly		ap	0,51

Modálne zloženie kremito-dioritového porfýru z Banskej Belej:

Kontaktno-metasomatické prejavy

U niektorých intrúzií kremito-dioritových porfýrov dochádza pri styku s karbonaticko-dolomitickými sedimentmi podložia k prejavom kontaktno-metasomatickej metamorfózy za vzniku skarnových minerálov. Skarnové procesy nastali pri okraji granodioritovej intrúzie v oblasti Banskej Hodruše (J. Šalát 1950) a v poslednom období ich potvrdili vrty pri jz. okraji hrasťovej stavby (oblasť Zlatna — vrtmi GP Turčianske Teplice, Ing. J. Burián) pri kontakte dajkových telies granodioritových porfýrov so slienito-piesčitými sedimentmi paleozoika a mezozoika. V prípade

intruzívnych telies kremito-dioritových porfýrov kontaktno-metasomatické prejavy doteraz zaznamenané neboli.

Vrt KOV-43 lokalizovaný v blízkosti kóty 875,7 — Studený vrch (sz. od štôlne Juraj pri Banskej Štiavnici) skúmal geologickú stavbu a štruktúru so zameraním na Pb-Zn-Cu mineralizáciu. Overil mohutné teleso kremito-dioritového porfýru, ktoré v spodnej časti pôsobí kontaktno-metasomaticky na uzatvárané bloky karbonaticko-dolomitických sedimentov mozozoika a spôsobuje ich skarnizáciu.

Vrt, ktorý situoval J. Burian nám umožnil detailnejšie spracovať vrtné jadro a využiť výsledky pre riešenie problémov výskumu subvulkanických intruzív, za čo mu vyslovujeme poďakovanie.

Vrt KOV-43 overuje nasledujúcu stavbu (pozri obr. 1):

1. V úseku 0,0—772 m je intruzívne teleso kremito-dioritového porfýru (detailnejší opis pozri ďalej);



2. Od hĺbky 772,0 m do konca vrtu 804,5 m nasleduje drvená žula vyhnianskeho typu (biotitický granit). Žula je silne kataklazovaná až mylonitizovaná. Xenolity žuly uzatvárané v telese kremito-dioritového porfýru sa vyskytujú ďalej v úsekoch 716,4—720,2 m; 740,2—741,5 m; 752,9—753,5 m; 753,8—760,8 m.

3. Xenolity až bloky dioritového porfýru sú v úsekoch 741,5-743,0 m; 745,3-745,8 m; 746,2-749,9 m. Hornina je zrnitá, premenená. Štruktúra je porfyrická s prizmaticko-zrnitým vývojom základnej hmoty. Zo svetlých minerálov

sa vyskytujú len plagioklasy, z tmavých minerálov iba relikty po amfiboloch, biotite a hypersténe? Akcesoricky je prítomný apatit, z rudných minerálov magnetit, pyrit.

4. Xenolity mezozoických sedimentov (slienitých a dolomitických vápencov) v úsekoch 658,4-658,6; 622,30-625,60; 470,80-471 m.

5. Intruzívne brekcie s materiálom pyroxenicko-amfibolických a pyroxenických andezitov. V profile intruzívneho telesa sú pásma brekcií vytvorené z úlomkov starších hornín pohltených a transportovaných intrúziou, ktorá vznikla zo staršej stavby. Sú to niekoľko cm úlomky až väčšie bloky dosahujúce v priemere až niekoľkých metrov. Na fragmentoch je viditeľná čiastočná až temer úplná asimilácia. Obmedzenie fragmentov varíruje od ostrohranných až po nepravidelne obmedzené bizarné tvary. Petrograficky sú identifikované amfibolicko-pyroxenické andezity a pyroxenické andezity. V pásmach brekcií sú pozorovateľné i procesy autobrekciácie vlastného kremito-dioritového porfýru.

6. Vo vrchnej časti intrúzie (kremito-dioriťový porfýr) prerážajú dajky mladších amfibolicko-biotiticko-pyroxenických andezitov (IV. etapy) v úsekoch 31,0-32,0 m; 33,5-40,7 m; 41,7-42,5 m; 61,0-62,7 m; 68,0-68,8 m; 69,8-71,6 m; 72,0-78,3 m. Hornina je tmavošedá, afanitická, štruktúra je porfyrická s mikroliticko-hyalopilitickou základnou hmotou a hnedým sklom.

Svetlé výrastlice tvorí plagioklas (An₄₀) a allotriomorfný korodovaný kremeň. Z tmavých výrastlíc sa vyskytuje obecný amfibol (podľa n α žltozelený, podľa n γ hnedozelený), hyperstén (čiastočne chloritizovaný), biotit (baueritizovaný a chloritizovaný. Akcesoricky je prítomný apatit, rudné minerály — magnetit.

modálne zl	oženie	normatív	ne zlože/ie
základná hmota porfyrické výrastlice —	83,29 %	dz c	17,82 0,88
amfibol	0,47 %	or	9.22
plagioklasy	13,25 %	ab	21.99
biotit	0,92 %	an	26.67
chlorit. hyperstén	0,92 %	hy	14.76
kremeň	0,17 %	mt	4.45
magnetit	0,48 %	il	0,99
spolu	100,00 %	ap	0,46

Vzorka: KOV-43/38,60 m

Petrografická charakteristika kremito-dioritového porfýru v úseku 0,0-772,0 m

Makroskopický opis:

Hornina je šedá až šedozelená. Má všesmerne zrnitú textúru s výraznými výrastlicami amfibolu a biotitu a tabuľkami živcov s maximálnymi rozmermi 3 mm.

Vzorka: KOV-43-732,8 m

modálne zlož	normativ	vne zloženie	
základná hmota porfyrické výrastlice —- — plagioklasy	64,80 % 24 84 %	qz or	21,73 13,90
biotit	4.48 %	ab	18,86
amfibol	3,30 %	an	25,76
kremeň	2,38 %	c	0,68
rudné minerály	0,21 %	di	12,66
spolu	1000,00 %	so liei mt	1,16
	ennene-ennerst extru	il ap	0,76 0,62

Mikroskopický opis:

Štruktúra horniny je holokryštalicko-porfyrická s mikroalotriomorfným, mikroaplitickým až aplitickým vývojom základnej hmoty. Najmä v okrajových častiach a tiež pri intruzívnych kontaktoch so staršími pyroxenicko-amfibolickými andezitmi má jemnozrnnejší charakter. Aplitický vývoj základnej hmoty pozorujeme najmä v stredných častiach telesa. Základná hmota sa prevažne skladá z alotriomorfných zrniečok kremeňa, živcov a sekundárnych minerálov, najmä sericitu, kalcitu a chloritu. Zrnitosť základnej hmoty je od $0,03 \times 0,03$ mm — $0,075 \times 0,075$ mm; $0,22 \times 0,18$ mm.

Svetlé výrastlice :

Plagioklas vytvára idiomorfné tabuľky maximálne $3 \times 1,50$ mm veľké, priemerne $1,95 \times 1,20$ mm veľké a najmenšie $0,25 \times 0,22$ mm. Sú albiticky a karbonaticky zdvojčatené. Často sú premenené najmä v sericit, kalcit a v adulár. Bázicitou zodpovedajú Ab₆₆An₃₄ aj Ab₅₄An₄₆.

Kremeň tvorí intenzívne korodované porfyrické výrastlice dosahujúce maximálne $1,80 \times 0,82$ mm, priemerne $1,05 \times 0,90$ mm a najmenej $0,67 \times 0,52$ mm.

Tmavé výrastlice:

Amfibol tvorí idiomorfné tabuľky o rozmeroch maximálne $2,25 \times 1,65$ mm, priemerne $1,20 \times 0,90$ mm a najmenej $0,45 \times 0,30$ mm. Je intenzívne premenený najmä v chlorit a epidot.

Biotit tvorí maximálne 2,40×1,95 mm, priemerne 1,35×1,12 mm a najmenej $0,30\times0,22$ mm veľké tabuľky s intenzívnym pleochroizmom. Často je premenený najmä v chlorit, u niektorých je baueritizovaný.

Akcesórie:

Idiomorfné ihličky apatitu a izometrické zrnká zirkónu.

Z rudných minerálov sa vyskytuje magnetit a pyrit. Prevažná časť tejto intrúzie je intenzívne premenená a z vyššie uvedených minerálov zostali len relikty.

Plagioklasy sú intenzívne premenené najmä v sericit, kalcit a ojedinele v adulár. Tmavé výrastlice sú premenené najmä na kalcit, chlorit a epidot.

Biotit je baueritizovaný. V hĺbke 310,5 m a 360,5 m boli spozorované čerstvé biotity, čerstvé amfiboly najmä v hĺbke 608,7 m a 530,0 m. V hĺbke 732,8 m mal kremitý dioritový porfýr čerstvé amfiboly aj biotity.

Prejavy kontaktne metasomatického metamorfizmu

Pozoruhodné zmeny nastali od hĺbky 404,80—676,20 m v dôsledku kontaktného metasomatického pôsobenia intrúzie kremito-dioritového porfýru na mezozoické sedimenty. Podľahli kontaktným metasomatickým účinkom a vznikla nová minerálna asociácia rohovcovej fácie, ktorá má podobu kontaktného dvora. Na základe mineralogického a chemického zloženia a diagramu ACF môžeme novovzniknuté minerály zaradiť do troch fácií kontaktného metamorfizmu podľa H.G.F. Winklerra (1967)

1. Albiticko-epidoticko-rohovcová fácia ďalej od kontaktu pri nižšej teplote.

2. Fácia amfibolických rohovcov pri vyššej teplote na kontakte.

3. Fácia K-živca, cordieritovo-rohovcová fácia (pyroxenických rohovcov)

Albiticko-epidoticko-rohovcová fácia

Horniny tejto fácie sa nachádzajú na vonkajšom okraji kontaktného dvora, v hlbke 404,80—414,50 m s nasledujúcou paragenézou minerálov:

a) epidot + tremolit + chlorit + kalcit + albit + kremeň

b) tremolit + kalcit + epidot + zoizit + kremeň

Pre fáciu albiticko-epidotických rohovcov platí táto diagnostická paragenéza: tremolit + kalcit + dolomit

tremolit + kalcit + kremeň

S hĺbkou vrtu progresívne stúpa aj stupeň kontaktného metamorfizmu s výslednou minerálnou paragenézou, ktorá by sa dala zatriediť do

fácie amfibolických rohovcov

Leží vo väčšej hĺbke, zrejme bližšie ku kontaktu s touto paragenézou (414,10 m)

a) kalcit + anortit + diopsid + cordierit + kremeň

b) kalcit + diopsid + tremolit + forstierit

c) wolastonit + diopsid + andradit-grosular + vesuvian + kremeň

Pre fáciu amfibolických rohovcov platí táto diagnostická paragenéza:

diopsid + tremolit + forsterit

diopsid + tremolit + kremeň

diopsid + kalcit + kremeň

Walostonit sa vyskytuje len pri vyššej teplote a pri nízkom tlaku v aureolách okolo plytko uložených intrúzií wolastonit + diopsid + kremeň wolastonit + diopsid + kalcit

Táto paragenéza je zriedkavá vo fácii amfibolických rohovcov.







Obr. 3 Fácia amfibolických rohovcov

Fácia pyroxenických rohovcov (Podľa H. G. F. Winklera 1967 ako K-živec cordieritovo-rohovcová fácia)

Vystupuje na najvnútornejšej časti kontaktného dvora s touto paragenézou:

- 1. wolastonit + diopsid + grosular-andradit + vesuvian + kremeň
- 2. hyperstén + brucit + cordierit + labradorit + skapolit + kremeň



Obr. 4 Fácia pyroxenických rohovcov

Pre fáciu pyroxenických rohovcov je nasledujúca diagnostická paragenéza: wolastonit + plagioklas + diopsid + ±biotit alebo flogopit + grosulár An — bohatý plagioklas + diopsid + hyperstén ± biotit + K-živec

Zo štúdia týchto fácií vyplýva, že prejavy kontaktných tepelných účinkov boli pomerne intenzívne. So zväčšovaním teploty stúpa aj stupeň intenzity kontaktného metamorfizmu. Fácia albiticko-epidotických rohovcov na bezprostrednom styku s kremito-dioritovou magmou prechádza cez fácie amfibolických rohovcov ku fácii pyroxenických rohovcov.

Tepelné účinky sprevádzajú procesy metasomatózy, ktoré umožňujú vznik silikátových skarnových minerálov v prostredí karbonaticko-dolomitických hornín. Aj samotná zóna kontaktného metamorfizmu, a najmä vzdialenejšia exozóna kontaktného dvora je prestúpená sieťou pukliniek, ktoré sú vyplnené mineralizáciou vysokotepelných a nízkotepelných nerudných i rudných minerálov. Tieto javy nepochybne súvisia s prikontaktnými metasomatickými i skarnizačnými procesmi. Mineralizácia kontaktne metasomatického štúdia nie je tu bližšie vyčlenená, nakoľko jej následnosť i zviazanosť s kontaktom je taká komplikovaná, že sa to nedá jednoznačne odčleniť. Tejto otázke budeme sa v budúcnosti viac venovať, analyzovať ju v širších súvislostiach.

Okrem minerálov kontaktno-metasomatických fácií sú tu minerály, ktoré sú produktom regionálnej propylitizácie (epidot, chlorit, albit, pyrit).

Mineralogická charakteristika rohovcov

1. Tremolit je vo výbruse bezfarebný, sivý až pestrofarebný. Je stebelnato vláknitý, $c/\gamma = 14-20^{\circ}$. Zloženie tremolitu:* 100-10 % Si, Mg; 10-1 % Ca, Al, Fe; 0,1-0,01 % Zn, Sr, Mn; 0,001-0,0001 Pb, Cu, Ag, Co, Ni, Ba.

2. Granát (grosuláro-andraditová zložka)

Prevažne sa vyskytuje vo forme allotriomorfných tvarov. Niektoré sú zreteľne zonárne. Je izotropný pri jednom nikole bledožlto-ružovkastej farby. Zloženie granátu:*

100—10 % Si, Ca, Fe, Al; 10—1 % Mg; 0,1—0,01 % V, Ti, Zr, Sr, Mn; 0,01—0,001 % Ca, Sn, Na, Sc; 0,001—0,0001 % Pb, Mo, Li, Lu, Ag, Co, Ba, Cr, K.

3. Epidoticko-zoizitová skupina. V rámci tejto skupiny boli tu na základe optických hodnôt identifikované tieto minerály:

a) epidot $c/\gamma = 5^\circ$; chm —; chz+

b) zoizit $c/\gamma = 0$; 2V = +60

c) klinozoizit — $c/\gamma = 12^\circ$; chm +; chz –

4. diopsid nachádza sa vo forme hypidiomorfných porfyroblastov. Má výbornú štiepateľnosť, typickú pre pyroxény. U niektorých vzoriek dosahujú výrastlice maximálne až 6.0×1.65 mm, priemerne však 3.00×1.50 mm;

5. cordierit vytvára alotriomorfné zrná interferenčné — farba modrastá, u niektorých slabá štiepateľnosť $c/\gamma = 0$, je dvojosový a prejavuje sa na ňom slabá pinitizácia typická pre kordierit;

6. wollastonit je vláknitý minerál, zhášanie $c/\gamma = 31$ Chm —; Chz+;

7. skapolit vytvára idiomorfné stĺpčekovité, rovnobežne zhášajúce tabuľky. Je jednoosový Chm —; Chz +

8. brucit výrazne sľudnaté tabuľky sa nachádzajú v puklinách Chz —; Chm + $c/\gamma = 0$, jednoosový minerál;

9. kremeň tvorí alotriomorfné zrná. Vyskytuje sa v pomerne veľkom množstve;

 uhličitany — kalcit i dolomit (zdá sa, že je jemnozrnnejší a bez lamelovania). Viditeľné sú tiež xenolity po kalcite;

11. ortoklas vytvára hypidiomorfne-alotriomorfné tvary. Nachádza sa najmä bližie ku kontaktu;

^{*} Spektrálna laserová mikroanalýza pomocou LMA 1. Podmienky laser. záblesku: zväčšenie 500×; clona pomocného dielu 0, napätie výbojky 1,8 kV; kapacita 381 F; indukcia 127 H — analyzoval J. Cubínek — GÚDŠ

 plagioklas bázicitou zodpovedá najmä labradoritu. Je karlovarský, zdvojčatený;

13. chlorit vytvára drobné sférolity vo forme žilkových výplní.

14. pleonast vyskytuje sa sporadicky, má typickú šedozelenú farbu, v predchádzajúcom svetle.

15. magnetit mátaké zloženie: 100—10 % Fe; 1—0,1 % Cu; 0,1—0,01 % Si, Mg, Ca; 0,01—0,001 % NI; 0,001—0,0001 % Mn;

16. vesuvian — jednoosový minerál, vysoký reliéf;

17. forsterit — zachovali sa len relikty po forsterite, prevažne je premenený;

18. serpentinit je vláknitý, slabo zelenkastý Chz + Chm — je produktom hydrotermálnej premeny forsteritu.

Pozoruhodné sú polohy Mg skarnových minerálov. Prevláda forsterit. V tejto paragenéze sú tieto minerály: 1. forsterit (podľahol intenzívnej premene v antigorite); 2. brucit; 3. dolomit.

Táto paragenéza minerálov tvorí málo mocné a niekoľkokrát sa striedajúce polohy v Ca skarnovej paragenéze. Aj samotný kremito-dioritový porfýr, ktorý spôsobil túto novú minerálnu asociáciu, podľahol do' určitej miery podobnej premene. Porfyrické výrastlice tmavých minerálov (amfibol a biotit) sú premenené v pyroxéndiopsid. Táto premena zasahuje aj do základnej hmoty, ktorá je obohatená o tieto skarnové minerály. Uvedená skutočnosť úplne jasne potvrdzuje, že ide o prejav kontaktnej metamorfózy účinkom intrudujúcej magmy na karbonatické sedimenty, čím sa vylučuje, že by mohlo ísť o xenolity už skôr kontaktnej metamorfovanej horniny uzatváranej v intrúzii.

Na kontaktno-metasomatické procesy nadviazali procesy regionálnej propylitizácie (epidot, chlorit, albit, pyrit) a proces nízkotepelnej metasomatózy (skarnové minerály sú preniknuté žilkami kremeňa, kalcitu, aduláru, najmladší je anhydrit).

Vyššie opísané minerály v jednotlivých fáciách majú podobu šošovkovitých útvarov s výrazne rohovcovitou štruktúrou, ktorá dokazuje, že vznik tejto minerálnej asociácie bol podmienený prudkou zmenou teploty v sedimentoch, ktorá vyvoláva rekryštalizáciu a vytvorenie novej minerálnej asociácie — kontaktne-metasomatickej — rohovcovej.

Stúpanie teploty v okolitých horninách závisí od teploty intrudujúcej magmy. Teplota magmy granitického zloženia je približne 700—800 °C, syenitovej asi 900 °C a gabroidnej 1200 °C, a preto sa v našom prípade dá predpokladať teplota približne 900—1000 °C. V prípade plošného kontaktu teplota okolitých hornín stúpne o niečo vyššie než 60 % z teploty intrudujúcej magmy a na vzdialenosť 1/10 mocností intrúzie teplota okolitých hornín už len 50 % z teploty intrúzie (H. G. F. Winkler 1967). V prípade vrtu KOV-43, ako vyplýva z jeho profilu, nejde o plošný kontakt so susediacimi horninami, ale o uzavreté bloky vo vnútri intruzívneho telesa, takže sa dá očakávať dokonalejšie ohriatie horniny, spôsobujúce paragenézy temperovanejších fácií. Značnú úlohu pri vytváraní kontaktných dvorov hrá hĺbka uloženia a veľkosť telesa, ktoré priamo určujú dobu chladnutia, a teda čas potrebný pre tvorbu novej minerálnej asociácie. Vývoj základnej hmoty u študovaného telesa kremito-dioritového porfýru (mikroaplitický — alotriomorfný) poukazuje okrem iného na vysoký obsah tekutých zložiek v pôvodnej magme. Ich prítomnosť možno považovať za jeden z hlavných faktorov spôsobujúci kontaktno-metasomatickú rekryštalizáciu. Voda a iné tekuté zložky sú hlavnými činiteľmi prínosu tepla a migrácie prvkov (SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Na₂O), potrebných pre vznik silikátových minerálov rohovcov.

Poznámky o kontaktnej metamorfóze intrúzie kremito-dioritového vo vrte KOV-43 možno sumarizovať nasledovne:

Vrtom KOV-43 je overený profil cez mohutné intruzívne teleso kremito-dioritového porfýru. Intrúzia nemá v svojom rozsahu homogénny charakter. V priebehu výstupu využíva tektonické pásma a drvené zóny pôvodných horninotvorných komplexov a prejavuje sa aj transportným účinkom, ako na to poukazujú xenolity až bloky pôvodných hornín uzatvárané v intrúzii.

Špecifickým účinkom intrúzie je kontaktné pôsobenie na pôvodné karbonatické sedimenty a vytvorenie kontaktných rohovcov.

Charakter pôvodnej stavby môžeme rekonštruovať takto:

1. v spodnej časti vyhnianska drvená žula (vrchná hranica cca 716 m);

2. komplex dolomitov a dolomitických vápencov (stredný trias?), (vrchná hranica cca 405 m);

3. vulkanický komplex — lávové telesá pyroxenicko-amfibolického andezitu (cca 0,0—405,0 m).

Intrúzia pri vnikaní do pôvodnej stavby využívala pásma tektonického drvenia (ako na to poukazujú zóny brekcií pyroxenicko-amfibolického andezitu cementované fluidálnejšou masou kremito-dioritového porfýru (transportovala pohltené časti staršej stavby, o čom svedčí veľké množstvo xenolitov, prípadne blokov týchto hornín. Uvedené hranice je preto treba chápať len orientačne.

V spodnej časti v intervale 741,50—749,90 m intrúzia rozrušila pôvodné teleso dioritového porfýru, ktorý prerážal cez vyhniansku drvenú žulu a uzatvára ho v podobe blokov.

Pri styku s karbonatickými sedimentmi typu dolomitických vápencov až dolomitov (triasu?) v priebehu kontaktne metasomatických procesov vznikli asociácie nových metamorfných rohovcových fácií.

Vyčlenené sú 3 typy fácií:

1. albiticko-epidoticko-rohovcová fácia

2. fácia amfibolických rohovcov, ktorá sa nachádza bližšie ku kontaktnému dvoru

 fácia pyroxenických rohovcov. Vystupuje na najvnútornejšej časti kontaktného dvora.

Východiskové horniny (dolomitické vápence) sa zachovali len v útržkoch. Z rozptylu rohovcových polôh je zrejmé, že došlo k úplnej deštrukcii pôvodnej stavby







Vysvetlivky: Subvulkanické intrúzie: 1—4 dajkové telesá; x₅ sillové teleso; △6 △8 intrúzie s nepravidelným obmedzením Intrúzie: □9—□12 granodiorit Extrúzie a lávové prúdy: 013—018 amfibolicko-biotitický andezit

mezozoického komplexu. Z pôvodného komplexu starších pyroxenických a amfibolicko-pyroxenických andezitov a andezitických porfýrov sa zachovali len väčšie izolované bloky a rozdrvený materiál bol cementovaný a uzatváraný v kremito-dioritovom porfýre ako nesúvislé pásma brekcií a tiež v podobe rozptýlených xenolitov.

Pri styku s reliktmi tejto staršej stavby, najmä vo vrchnejších úrovniach, sú v rámci kremito-dioritových porfýrov badateľné premeny od viac vykryštalizovaných častí (s aplitickou základnou hmotou) na jemnozrnnejšie (s mikroalotriomorfnou základnou hmotou) v blízkosti kontaktu.

Ako mladšie intruzívne formy sú identifikované dajky amfibolicko-biotiticko-pyroxenických andezitov (IV. etapa), ktoré prerážajú cez kremito-dioritový porfýr vo forme roja v intervale 31,0—71,6 m.

Dajky sa vyznačujú sklovitým vývojom základnej hmoty a relatívne nižším stupňom hydrotermálnej premeny. Uvedené dajkové telesá sú priradené k IV. etape aktivity andezitového vulkanizmu, pravdepodobne k jej úvodnému prejavu.

Niekoľko poznámok k petrológii

Horniny III. etapy sa v porovnaní s klasickými oblasťami (A. N. Zavarický 1950) nachádzajú medzi prototypmi Lassen-Peak a Pelée a patria k alkalicko-vápenatej asociácii (K. Karolus 1965). Na priložených variačných diagramoch sú porovnané subvulkanické intruzíva (dajky, sillové telesá a intrúzie s nepravidelným obmedzením) s extruzívno-efuzívnymi produktmi zodpovedajúce amfibolicko-biotitickým andezitom a s intrúziami granodioritu. Ich variačné šírky a priemerné zloženie možno odčítať z diagramu.

Zo štúdia variačných diagramov vidíme, že polia subvulkanických intrúzií kremito-dioritových porfýrov sa prekrývajú s poľami extruzívno-efuzívnych amfibolickobiotitických andezitov s intrúziami granodioritu. Ich chemizmus je veľmi podobný. Študované horniny môžeme na základe petrochemických parametrov považovať za komagmatické, aj keď formy ich výskytu sú rôzne.

Uvedené skutočnosti sú v súlade s geologickými poznatkami, ktoré potvrdzujú vývojovú spätosť extruzívno-efuzívnej aktivity amfibolicko-biotitických andezitov a intruzívnu aktivitu kremito-dioritových porfýrov s vývojom kalderovej štruktúry. Podobne aj formovanie intruzívneho komplexu granodioritu — dioritu, ktorý podľa údajov absolútneho datovania spadá do obdobia po aktivite andezitového vulkanizmu I. etapy a pred aktivitu IV. etapy, resp, ryolitového vulkanizmu, je v korelácii aj s geologickými predpokladmi.

Pri vzájomnom porovnaní foriem subvulkanických intrúzií kremito-dioritových porfýrov pozorujeme naznačený diferenciačný trend, kde sa sillové telesá javia ako najchudobnejšie na SiO₂ a najbohatšie na FeO a MgO, Al₂O₃ a CaO. Intrúzie s nepravidelným obmedzením sú stredného zloženia a dajky sú najbohatšie na diferenciát SiO₂. K podobným záverom sme došli aj pri štúdii petrografického zloženia.

váhové kysličníl	% Ky	1		2	3	4	5	6	7	8
Si0 ₂	62,15 58,06 6		8.06 63.18 59.94			55 32	54 80	56.85	61 20	
TiO ₂		0,	45 (),48	0.45	0.50	0.55	1 01	0.50	01,50
Al_2O_3		16,	24 10	5,31 1	4.99	13.80	17.08	16.65	16.86	16.64
Fe ₂ O ₃		2,	24 2	2,64	1.28	2.56	4.83	3.02	5 15	0.76
Fe0		2,	44 (),86	2,83	4.89	4.10	3,00	2 73	4 80
Mn0		0,	77 (),10	0,13	0.08	0.11	0.10	0.07	0.02
MgO		2,	71 3	3,46	1.81	2.64	4 16	3 15	4 16	1.91
CaO		4,	68 4	,70	3.79	5.28	5 94	6.49	5.05	5 70
Na ₂ O		3,	24 1	,32	3.54	3.45	2.49	4 00	2,25	2.24
K ₂ O		2,	41 4	,32	4,06	3.10	1.83	2 32	1 43	2,24
P_2O_5		0,	43 (),13	0.13	0.23	0.27	0.03	0.12	0.25
str. suš.	110	0,	27 7	,11	0.22	3.35	1 48	1.66	2 32	0,25
str. žíh. 9	950	2,	80 0	,48	0.56	0.27	1.88	4.05	2,52	2 1 9
SO ₃			-	-	0,19				2,40	0,73
spolu:		100,	13 99	,95 10	7,00	100,09	100,04	100,02	99,89	99,84
9	10	(11)	12	13	14	15	16	17	18	19
63,40	62,00	62.50	60.80	57.91	62.8	2 62 30	62.43	61.07	60.04	50 21
0,56	0,55	0.50	0.53	0.50	0.6	8 0.62	0.67	0.80	0.40	0.52
16,24	19,05	15.46	14.79	17.65	16.1	3 15 34	16 50	16.23	16 50	16.62
1,44	0,65	2.07	5.70	4.42	2.9	4 3 76	2 66	6.68	3.80	10,02
3,74	3.13	3.88	0.60	1.86	21	7 2 51	2,53	0,00	2 45	5,07
0,11	0,04	0.09	0.12	0.13	0,00	9 0.10	0.11	0,45	0,10	0,52
2,90	2,57	2.82	2.50	3.23	2 4	1 263	2 12	2.48	2 17	2 20
5,11	4.18	5.04	5.22	5 33	4 24	1 4 26	5 12	2,40	2,17	5,29
2,04	3.80	2.52	4.05	2 92	3.00	3 00	2 24	5,10	3,07	3,04
2,44	3.00	3.00	2.00	2.08	3 3	3 3 2 2	3,34	1,98	3,00	2,00
0,25	0.42	0.02	0.93	0.24	0.2	0.27	0.26	1,00	2,70	1,50
1,41	0.98	1.53	2.90	4 19	1 30) 119	0,20	1.09	stopy	0,20
0,00	0,14	0,00	0,40		1,1	1,10	1,33	2,05	0,16	2,46
96,64	100,47	99,43	100,64	100,46	100,00) 100,20	101,26	100,18	99,62	100,02

Chemizmus intruzívneho komplexu — kremito-dioritového porfýru, granodioritu a extruzívno-efuzívneho komplexu — amfibolicko-biotitického andezitu s hypersténom

Dokumentácia:

č. anal.	hornina	lokalita	analyzoval				
1	kremito-dioritový porfýr	Ban. Štiavnica, štôlňa Juraj, dajkové teleso	J. Franek, K. Vnuková (in Belešová a kol. 1963)				
2	kremito-dioritový porfýr	vrt KOV-42 (226,0 m, Ban. Štiavnica, dajkové teleso	V. Dvonč, GÚDŠ Bratislava (in J. Burian 1968)				
3.	kremito-dioritový porfýr	Vrt VŠ-6 (Horná Roveň — 479,8 m dajkové teleso	V. Dvonč, GÚDŠ Bratislava (in J. Burian 1968)				

č. anal.	hornina	lokalita	analyzoval
4.	kremito-dioritový porfýr	pri jazere Rozgrund	J. Franek, K. Vnuková, UK Bratislava (in Belešová a kol. 1963)
5.	kremito-dioritový porfýr	kopanice — Ban. Hodruša (sillové teleso)	P. Lešták, GÚDŠ Bratislava
6.	kremito-dioritový porfýr	Banská Belá pri JRD (intrúzia s nepravidelným obmedzením)	M. Gregorová, GÚDŠ Bratislava
7.	kremito-dioritový porfýr	Banská Belá pri JRD (intrúzia s nepravidelným obmedzením)	P. Lešták, GÚDŠ Bratislava
8.)	kremito-dioritový porfýr	vrt KOV-43 (732 m Studený vrch Ban. Štiavnica (intrúzia) s nepravidelným obmedzením)	E. Sůrová, GÚDŠ Bratislava
9.	granodiorit	vrt KOV-39 (1303 m)	V. Dvonč, GÚDŠ Bratislava (in J. Burian 1968)
10.	granodiorit	jz. od Ban. Hodruse	(in Belešová a kol. 1963
11.	granodiorit	vrt KOV-39 1291,0 m)	V. Dvonč, GÚDŠ Bratislava (in J. Burian 1968)
12.	granodiorit	jz. od Richňavy	J. Franek, K. Vnuková (in Belešová a kol. 1963)
13.	amfibolicko-biotitický andezit \pm hyperstén	Ban. Studenec (Ovčín) extrúzia	V. Dvonč, GÚDŠ Bratislava
14.	amfibolicko-biotitický andezit ±hyperstén	pri Banskom Studenci	lab. GP Spišská Nová Ves (in V. Konečný 1970)
15.	amfibolicko-biotitický andezit ± hyperstén	Skalka, kóta 882,1 Banský Studenec	J. Franek, K. Vnuková (in Belešová a kol. 1963)
16.	biotiticko-amfibolický andezit	Ban. Štiavnica Duchňová	lab. GP Spišská Nová Ves (in V. Konečný 1970)
17.	amfibolicko-biotitický dacitoidný andezit	zárez železničnej trate pri Kysihýbli	V. Dvonč, GÚDŠ Bratislava
18.	amfibolicko-biotitický andezit	Jasenová pri obci Teplá — Močiar	M. Šulcová, GÚDŠ Bratislava (in K. Karolus 1964)
19.	amfibolicko-biotiticko- -pyroxenický andezit — IV. etapa	vrt KOV-43 (31,3 m Studený vrch. Ban. Štiavnica	P. Lešták, GÚDŠ Bratislava

Zhrnutie

Na základe štúdia kremito-dioritových porfýrov v oblasti Banskej Štiavnice boli špecifikované: a) formy sillového typu (resp. ložných intrúzií); b) intrúzie s nepravidelným obmedzením; c) pravé dajky. Ako pravdepodobný proces formovania intruzívneho komplexu je navrhnutý mechanizmus "ring dyke" v zmysle I. Richeya (1961).

Petrograficko-petrochemické štúdium potvrdilo naznačený diferenciačný trend v tomto poradí:

1. sillové intrúzie (ktoré sa v intruzívnej sukcesii javia ako najstaršie) sú chudobnejšie na kremeň;

2. intrúzie s nepravidelným obmedzením a dajky veľkých rozmerov sú stredného zloženia;

3. dajky malých rozmerov (ktoré sú najbohatšie na kremeň, a teda najdiferencovanejšiím členom uvedenej intružívnej aktivity.

U niektorých intrúzií v priebehu ich výstupu vznikajú kontaktne-metasomatické prejavy pri styku s karbonatickými horninami podložia za vzniku minerálov skarnového typu (vrt KOV-43).

Podľa stupňa kontaktného metamorfizmu sú vyčlenené asociácie minerálov :

1. albiticko-epidoticko-rohovcovej fácie (vznik pri nižšej teplote ďalej od kontaktu);

2. fácie amfibolických rohovcov (pri vyššej teplote bližšie ku kontaktu);

3. fácie pyroxenických rohovcov (relatívne pri najvyššej teplote pri kontakte).

Pri vzniku procesu kontaktného metamorfizmu sú dôležitými činiteľmi teplota intrúzie a jej hĺbka (ktorej prejavom je tlak prostredia). Pre vznik rohovcovej fácie je potrebná hĺbka minimálne 1,5 km a teplota 400 - 530 - 580 - 690, čo názorne ilustruje podmienky intruzívnej aktivity. Významný podiel pri vzniku minerálov rohovcových fácií má chemizmus okolitých hornín, a to najmä komponenty CaO, MgO a SiO₂ a tekuté zložky CO₂ a H₂O.

Je zaujímavé, že len niektoré typy intrúzií sa prejavujú kontaktne metasomatickým účinkom. Neprejavuje sa u sillových intrúzií (resp. ložných intrúzií) a dajkových telies malých rozmerov. Táto otázka, ktorá je zrejme spätá so špecifickými podmienkami intruzívneho procesu, bude predmetom ďalších štúdií.

Z porovnania chemizmu kremito-dioritových porfýrov, amfibolicko-biotitických andezitov a intrúzií granodioritu podľa nášho názoru vyplýva, že ich úzky vzťah je odrazom ich komagmatičnosti. Táto skutočnosť je v súhlase so súčasnými geologickými poznatkami o vývoji týchto komplexov.

Do tlače odporučil M. Kuthan.

Literatúra

BURIAN, J. et al. 1968: Regionálny geologický výskum neovulkanitov, oblasť Banskej Štiavnice. Manuskript – archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

BURIAN, J.—KONEČNÝ, V.—LEXA, J. 1968: in BURIAN, J. et al. 1968: Regionálny geologický výskum neovulkanitov, oblasť Banskej Štiavnice. Manuskript – archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

BURIAN, J. 1970: Perspektívy metasomatického zrudnenia v oblasti Štiavnických baní. Zborn. geol. Vied, Západné Karpaty 12, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

KAROLUS, K. 1970: Chemizmus eruptívnych fáz slovenských neovulkanitov. Sborn. geol. Vied, Západné Karpaty, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 85-136.

KONEČNÝ, V. 1970: Vývoj neogénneho vulkanického komplexu Štiavnického pohoria. Geol. Práce, Správy 51, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

KONEČNÝ, V.—LEXA, J.—MIHALIKOVÁ, A. 1974: Základný geologický výskum a mapovanie v merítku 1:25000 na liste Banská Štiavnica. Záverečná správa. Manuskript — archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

MIHALIKOVÁ, A. 1966: K nomenklatúre tzv. dacitov z oblasti banskoštiavnického rudného obvodu. Geol. Práce, Správy 40. Geol. Úst. D. Štúra, 5-atislava.

RICHEY, J. 1961: Scotland the terciary volcanic district (2. vydanie). British regional geology. Edinburgh.

ROZLOŽNÍK, L. 1968 : Fault tectonics of the Štiavnica horst. Geol. Práce, Správy 44—45, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

ŠALÁT, J. 1950: Kontaktné horniny z okolia Hodruše. Geol. Zborn. Slov. Akad. Vied, 1. Bratislava.

ŠALÁT, J. 1954: Petrografia a petrochémia eruptívnych hornín v oblasti Hodruša-Vyhne. Geol. Práce, Zošit 39. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

ŠTOHL, J. 1962: Štruktúrne pomery banskoštiavnického rudného obvodu. Geol. Práce, Správy 25—26, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

ZÁBRANSKÝ, F. 1969: Skarnové ložiská v oblasti štiavnického ostrova. Mineralia slovaca 1, 3–4, Spišská Nová Ves.

WINKLER, H. G. F. 1967: Petrogenesis of metamorphic rocks. 2. vydanie Springer-Verlag, New York Inc.

VYSVETLIVKY K TABUĽKÁM I-III

Tabuľka I

Obr. 1. Dajkové teleso — granodioritový porfýr (bohatý na kremeň). Štruktúra porfyrická s allotriomorfne zrnitým — poikilitickým vývojom základnej hmoty. Porfyrické výrastlice: Sericitizovaný plagioklas. kremeň, biotit, amfibol. Lokalita: Banská Štiavnica — Kozí potok. Zväčšenie 55×, nikoly X.

Obr. 2. Sillové teleso — kremito-dioritový porfýr (chudobný na kremeň). Štruktúra porfyrická s mikroallotriomorfným vývojom základnej hmoty (Por. výr. biotit, plagioklas) Lokalita Kopanice — kóta 738,4. Zväčšenie 55×, nikoly X.

Obr. 3. Intrúzia s nepravidelným obmedzením. Štruktúra je holokryštalicko-porfyrická s allotriomorfnemikrohypidiomorfným vývojom základnej hmoty (Pv-plagioklas a pri okraji opacitizovaný amfibol. Lokalita: Banská Belá pri JRD). Zväčšenie $55 \times$ nikoly X.

Obr. 4. Intruzívne teleso kremito-dioritového porfýru, ktoré spôsobilo kontaktnú metasomatózu. Štruktúra holokryštalicko-porfyrická s mikroallotriomorfným až mikroaplitickým vývojom základnej hmoty. (Porf. výrast. kremeň, amfibol, biotit plagioklas). Lokalita: Banská Štiavnica — Studený vrch, vrt KOV-/43/732,80 m. Zväčšenie 55×, nikoly X.

Tabuľka II

Obr. 1. Fácia albiticko-epidotických rohovcov s nasledujúcou paragenézou : tremolit, epidoticko-zoizitová skupina minerálov, kalcit, chlorit brucit, kremeň albit — diopsid. Lokalita : Banská Štiavnica vrt KOV-43/418 m. Zväčšenie 55×, nikoly X.

Obr. 2. Fácia amfibolických rohovcov s paragenézou : granát, diopsid, epidot, zoizit, cordierit, wolastonit, skapolit, brucit, hyperstén, labradorit, kremeň, kalcit, dolomit, pleonast, forstierit, magnetit, kalcit, dolomit, kremeň vesuvian. Lokalita : Banská Štiavnica, vrt KOV-43/435 m. Zväčšenie 55×, nikoly X.

Obr. 3. Detto ako obr. 6 Zonárny granát. Nikoly II.

Obr. 4. Fácia amfibolických rohovcov (Premena forsteritu na serpentín). Lokalita: Vrt KOV-43/449 m. Zväčšenie 55×, nikoly X.

Tabuľka III

Obr. 1. Fácia pyroxenických rohovcov s paragenézou ako u amfibolických rohovcov, ale pristupuje naviac hyperstén, plagioklas-labradorit a apatit. Lokalita: Vrt KOV-43/464,50 m. Zväčšenie 55×, nikoly X.

Obr. 2. Fácia pyroxenických rohovcov – hyperstén, diopsid. Lokalita: Vrt KOV-43/451 m. Zväčšenie 55×, nikoly X.

Obr. 3.. Fácia pyroxenických rohovcov (granát – tmavý izotropný, cordierit a diopsid). Lokalita: Vrt KOV-43/459 m. Zväčšenie 55×, nikoly X.

Obr. 4. Kremito-dioritový porfýr a prenikanie skarnovo-rohovcových minerálov do jeho základnej hmoty. Lokalita: Vrt KOV-43/495,30 m. Zväčšenie 55×, nikoly X.

A. Mihaliková-V. Konečný

Contribution to petrography and petrology of the quartz diorite porphyry intrusive complex in the area of Banská Hodruša and Banská Štiavnica

Summary of the Slovak text

The paper deals with petrographic and petrogenetic aspects of the quartz diorite porphyry intrusive complex in the central part of the Štiavnické pohorie mountain range (central Slovakia). It crops out amidst an extensive stratovolcanic complex of the Neogene andesite volcanism.

The intrusive complex was emplaced after andesite volcanic activity leading to the formation of a stratovolcanic complex (the 1st stage) and subsequent denudation accompanied by the subsidence of an intravolcanic depression with tuffaceous sedimentation (the 2nd stage). Emplacement was partially contemporaneous with, but mainly followed closely the activity of hornblende-biotite andesites (the 3rd stage). Extrusions and effusions (domes and thick lava flows) of hornblende-biotite andesite took place along roughly concentric structure of 20 km in diameter that is related to the formation of a caldera. Within the caldera hornblende-biotite and its volcanoclastic rocks accumulated in the thickness of several hundreds meters (around 350—400 m).

Extensive sill-like intrusions of quartz diorite porphyry are present in the center of the collapsed block. These intrusions were emplaced primarily along planes of discontinuity between volcanic complex and the basement and within the basement. Their extent may reach several $\rm km^2$ with the maximum thickness of 250–300 m.

In the marginal parts of the collapsed block and partially also within its central part there are present numerous dykes of quartz diorite porphyry. Dykes are emplaced mainly within lower horizons of the volcanic complex and along its boundary with the basement. Their thickness varies in the range 1—100 m, their length may reach up to 2 km. Dominant strikes are NE-SW to N-S (the Banská Štiavnica area), dips are generally off the central block. Their distribution in space indicates a probable relationship to the concentric and radial fault-systems.

Several irregular intrusive bodies of quartz diorite porphyry have been indentified beside the mentioned sills and dykes. Their extent is limited, maximum dimensions being 1–2 km.

To explain the intrusive process it seems best to apply the ring dyke mechanism in the sense of Richey (1961). Collapse of the central block (caldera) was not a simple act but rather a sequence of subsidence movements. Marginal faults and dislocations served for emplacement of dykes, while desintegration within the block itself lead to the emplacement of sills and sill-like intrusions along major discontinuities (underground cauldron subsidence). Mutual relationships of dykes and sills indicate, that sills are older than some of the dykes (V. Konečný—J. Lexa 1975).

Effusive and intrusive activity of differentiated rocks was followed by renewed activity of pyroxene andesites around the caldera (the 4th stage). It was responsible for the further extention of the surrounding stratovolcanic complex.

Concluding extrusive and intrusive activity of rhyolites (the 5th stage) was related to an uplift of the west-central part of the formerly collapsed block forming a NE-SW trending horst (resurgent dome). Contemporary hydrothermal processes lead to the formation of economically important Au-Ag and Pb-Zn-Cu mineralization spatially bound to the mentioned horst and its marginal faults.

Deep denudation of the uplifted block uncovered subvolcanic intrusive complex and basement rocks in its western part. The intrusive complex is represented by the mentioned quartz diorite porphyry sills and dykes and by more extensive intrusions of grandiorite and diorite, that according to their structural and petrographic features as well as radiometric dating are considered as comagmatic with Neogene volcanics (J. Burian—V. Konečný—J. Lexa 1968).

Quartz diorite porphyries are coarse grained rocks composed of phenocrysts of plagioclase (AN 45—50), hornblende, biotite and quartz in fine grained holocrystalline matrix. As accessories there are present apatite, zircon, magnetite and ilmenite. Secondary minerals epidote, chlorite, albite, carbonate and pyrite are present as a result of propylitization. Hydrothermal processes related to Pb-Zn-Cu mineralization lead to the formation of secondary quartz, carbonate, adularia, sericite and anhydrite that may form microscopic veinlets.

Matrix of quartz diorite porphyries is always holocrystalline, but variable in relation to the size and depth of the intrusion. In central parts of thicker intrusions and in greater depth it is of the microaplitic to aplitic texture being composed of alkaline feldspars and quartz (A. Mihaliková 1966).

A considerable variability has been observed among quartz diorite of quartz diorite porphyry poor in biotite and quartz phenocrysts, quartz may not be present at all. Larger dykes and irregular intrusions are formed of quartz diorite porphyry of an intermediate composition. Coarse grained quartz diorite porphyry rich in biotite and quartz phenocrysts form some of the smaller dykes. Implied differentiation trend corresponds to an increasing silica content of rocks in the intrusive sequence.

Larger quartz diorite intrusions emplaced in carbonate rocks of the basement gave rise to contact metasomatic processes with the formation of skarns and hornfelses. Such the case represents the intrusive body verified by the borehole KOV-43 north of Banská Štiavnica.

The intrusion cuts through the hercynian dynamometamorphosed granite, Triassic dolomites and limestones and higher up through pyroxene andesites of the 1st stage. Blocks of desintegrated carbonate complex have been engulfed by intruding magma and subsequently subjected to processes of contact metamorphism and metasomatism. Newly formed mineral associations correspond to the following facies of contact metamorphism :

- A) albite-epidote hornfels facies represented by mineral associations:
- 1) calcite-albite-epidote-chlorite-tremolite-quartz;
- 2) tremolite-calcite-epidote-zoisite-quartz
- B) hornblende hornfels facies represented by mineral associations:
- 1) calcite-anorthite-diopside-cordierite-quartz;
- 2) calcite-diopside-tremolite-forsterite;
- 3) wollastonite-diopside-andradite(grossularite)-vesuvianite-quartz
- C) pyroxene hornfels facies represented by mineral associations:
- 1) wollastonite-diopside-andradite(grossularite)-vesuvianite-quartz;
- 2) hypersthene-brucite-cordierite-labradorite-scapolite-quartz.

Mineral associations of contact metamorphism and metasomatism are usually accompanied by mineral associations of regional propylitization (epidote, chlorite, albite, calcite, pyrite, serpentinite) and low temperature hydrothermal metasomatism (quartz, calcite, adularia, sericite, anhydrite).

Contact metasomatic processes are dependent upon the size and depth of the intrusion and upon the composition of surrounding rocks. An important factor is the volatiles content of intruding magma, as they are responsible for the transport of SiO₂, Al₂O₃, K₂O, and Na₂O from magma into carbonate rocks and formation of silicate minerals in hornfelses.

Chemical compositions of quartz diorite porphyries, hornblende-biotite andesites and granodiorite (table 5) are alike, so in respect of their compatible petrographic features (similar phenocrysts) we may consider them as comagmatic. This is in an agreement with geological facts, that indicate a very close space-time relationships of hornblende-biotite andesites, quartz diorite porphyries and granodiorite to the evolution of caldera in the center of the large stratovolcanic complex of the Štiavnické pohorie.

Explanations of photo-plates I - III:

Plate I

Figure 1 Quartz diorite porphyry from a dyke, rich in quartz and biotite phenocrysts. Phenocrysts are sericitized plagioclase, quartz, hornblende and biotite. Texture of groundmass is allotriomorphic granular to micropoikilitic. Locality Kozí potok north of Banská Štiavnica, magnification 55×, crossed nicols.

Figure 2 Quartz diorite porphyry from a sill, poor in quartz phenocrysts. Phenocrysts are plagioclase and biotite. Texture of groundmass is microallotriomorphic. Locality Kopanice SW of Banská Štiavnica, magnification 55×, crossed nicols.

Figure 3 Quartz diorite porphyry from an irregular intrusion. Phenocrysts are plagioclase and opacitized hornblende. Texture of groundmass is allotriomorphic to microhypidiomorphic granular. Locality Banská Belá NE of Banská Štiavnica, magnification 55×, crossed nicols.

Figure 4 Quartz diorite porphyry from the intrusion that have caused contact metamorphism described in the paper. Phenocrysts are plagioclase, quartz, hornblende and biotite. Texture of groundmass is microallotriomorphic to microaplitic. Locality: borehole KOV-43 north of Banská Štiavnica, depth 732.8 m; magnification 55×, crossed nicols.

Plate II

Figure 1 Albit-epidote hornfels. Minerals present are tremolite, the group of epidote-zoisite minerals, calcite, chlorite, brucite, quartz, albite. Locality: borehole KOV-43, depth 418 m; magnification $55\times$, crossed nicols.

Figure 2 Hornblende hornfels. Minerals present are garnet, diopside, epidote, cordierite, wollastonite, scapolite, brucite, plagioclase, quatz, calcite, dolomite, pleonast, forsterite, magnetite, and vesuvianite. Locality: borehole KOV-43 north of Banská Štiavnica, depth 435 m; magnification 55×, crossed nicols.

Figure 3 The same as the fig. 6 - zonal garnet. Magnification $55 \times$, parallel nicols.

Figure 4 Hornblende hornfels. Replacement of forsterite by serpentine. Locality: borehole KOV-43, depth 449 m. Magnification 55×, crossed nicols.

Plate III

Figure 1 Pyroxene hornfels. Mineral association the same as in the case of hornblende hornfels, but hypersthene, basic plagioclase and apatite are also present. Locality: borehole KOV-43 north of Banská Štiavnica, depth 464,5 m. Magnification 55×, crossed nicols.

Figure 2 Pyroxene hornfels — minerals hypersthene and diopside. Locality: borehole KOV-43 north of Banská Štiavnica, depth 451 m; magnification 55×, crossed nicols.

Figure 3 Pyroxene hornfels — minerals garnet (dark — isotropic), cordierite and diopside. Locality: borehole KOV-43 north of Banská Štiavnica, depth 459 m. Magnification 55×, crossed nicols.

Figure 4 Quartz diorite porphyry with scarn minerals replacing its groundmass. Locality: borehole KOV-43 north of Banská Štiavnica, depth 495.3 m. Magnification $55 \times$, crossed nicols.

Eplanations of text-fig. 1-5: Figure 1 Schematic profile of the borehole KOV-43 north of Banská Štiavnica. 1 — quartz diorite porphyry; 2 — dykes of hornblende-biotite-pyroxene andesite; 3 intrusive breccia; 4 — cataclastic granite (hercynian); 5 — scarns and hornfelses in quartz diorite porphyry; 6 — diorite porphyry; 7 — blocks of hornblende-pyroxene andesite; 8 — blocks of scarnized limestones and dolomites.

Figure 2 Albite-epidote hornfels facies, compositional field for scarns and hornfelses in the borehole KOV-43 is indicated.

Figure 3 Hornblende hornfels facies. Compositional field for scarns and hornfelses in the borehole KOV-43 is indicated.

Figure 4 Pyroxene hornfels facies. Compositional field for scarns and hornfelses in the borehole KOV-43 is indicated.

Figure 5 Harker's variation diagram for subvolcanic intrusive rocks of the Banská Štiavnica and Hodruša area. 1—4 — quartz diorite porphyry dykes; 5 — quartz diorite porphyry sill; 6—8 — irregular intrusion of quartz diorite porphyry sill; 6—8 — irregular intrusion of quartz diorite porphyry; 9—12 — granodiorite; 13—18 — hornblende-biotite extrusions and lava flows.

Translated by J. Lexa.







3



Jozef Cubínek

Die Distribution der Mikroelemente in Melaphyrgesteinen der Kleinen Karpaten

Abb. 1-39, slowakische Zusammenfassung

Kurzfassung. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage der 3 eochemie von Melaphyrgesteinen der Choč-Einheit aus dem Gebiet der Kleinen Karpaten gelöst. Die Melapyhrgesteine werden petrographisch und genetisch in vier Grundgruppen aufgegliedert: massive fein-bis mittelkörnige, porphyrische, porphyrisch-mandelsteinartige und mandelsteinartige Melaphyre.

Das Augenmerk konzentrierte sich hauptsächlich auf das Studium der Gesetzmässigkeiten der Distribution vom Mikroelementen, bzw. der gegenseitigen Korrelation ihrer Gehalte und auf die Kenntnis der relativen Häufigkeit ihrer Konzentrationen im Rahmen der oben angeführten petrographisch-genetischen Typen. Ausser der Konzentration an Mikroelementen wurde auch der Makrochemismus der Gesteine studiert.

Mit dem Studium von Perm-Vulkaniten in der Choč-Einheit der Kleinen Karpaten befassten sich vordem einige Autoren. Ausser älteren Arbeiten von J. Pettko (1856) und E. G. Stein (1881), waren dies zumal die Forschungen von V. Čechovič (1948), V. Zorkovský (1949), L. Ľuptovčiak (1962), R. Žákovský (1960, 1962) und J. Zuberec (1965), welche sich mit dem petrographischen Studium von Melaphyrgesteinen befassten. Ausser den genannten Autoren befasste sich nur J. Vozár (1965, 1967, 1968, 1973) mit dem komplexen Studium der Perm-Vulkanite der Choč-Einheit der Westkarpaten.

In der vorliegenden Arbeit, welche das Resultat der Teiletappe der Forschung von J. Cubínek (1973) darstellt, wird die Frage der Geochemie der Melaphyrgesteine der Choč-Einheit im Gebiet der Kleinen Karpaten gelöst. Das Hauptvorhaben der vorliegenden Arbeit ist die Zusammenfassung der Grundangaben über Gehalt und Distribution der Mikroelemente Li, Rb, Sr, Ba, Sc, Y, La, Yb, Zr, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Ga und Pb so, damit sie charakterisieren:

a) die einzelnen petrographisch-genetischen Melaphyr-Gesteinstypen;

b) den Grad und den Charakter der autometamorphen Prozesse und der Kontaktmetamorphose.

Das Augenmerk wurde hauptsächlich auf das Studium der Gesetzmässigkeiten der Distribution der genannten Mikroelemente gerichtet, bzw. der gegenseitigen

RNDr. J. Cubínek, Geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava.

Korrelation deren Gehalte und auf die Kenntnis der relativen Häufigkeit ihrer Konzentrationen in den einzelnen petrographisch-genetischen Melaphyr-Gesteinstypen.

Das Material für die laboratoriumsmässige Verarbeitung wurde während der geologischen Kartierungsarbeiten (im M – 1 : 10 000) der Melaphyrgesteinee (J. Vozár 1962–1965) genommen. Dieses Material wurde vom Autor in den folgenden Jahren durch eigene Sammlung erweitert. Die Proben wurden so genommen, dass sie die einzelnen begrenzten Varietäten charakterisierten. Aus einigen Gesteinen wurden die Haupt- und einige Nebenminerale aussepariert, welche ebenfalls detailiert studiert wurden. Ausser der Konzentration der Mikroelemente wurde auch der Makrochemismus der Gesteine studiert.

Die chemischen Analysen der Gesteine wurden in den Laboratorien des Geologický průzkum Brno (Analytiker: Chládková, Odehnalová, Hrubý) und des Geologischen Dionýz-Štúr-Instituts (Analytiker: Dvonč) durchgeführt. Die quantitativen spektrochemischen Analysen der Gesteine wurden vom Autor selbst, nach dem von G. Kupčo (1959) erarbeiteten Verfahren durchgeführt.

Das konzentrierte analytische Dokumentationsmaterial, auf welches sich der Verfasser stützt, repräsentieren insgesamt 30 komplette Silikatanalysen (davon wurden 18 komplette Silikatanalysen aus der Arbeit von J. Vozár (1965) übernommen), 127 quantitative spektrochemische Analysen und 33 semiquantitative spektrochemische Analysen.

Die Bewertung dieses Materials geht von der detaillierten Kenntnis der Petrographie des Melaphyrgesteins aus und stützt sich auf die Ergebnisse dessen grundlegender mathematisch-statistischer Verarbeitung.

Die geologische Position der vulkanischen Körper in der Choč-Einheit der Kleinen Karpaten

Am Bau der Choč-Einheit der Kleinen Karpaten beteiligt sich die Melaphyr-Serie, mächtige Komplexe von Kalksteinen und Dolomiten der mittleren und oberen Trias, sowie die jurassisch-unterkreide-Schichtenfolge (M.Mahel 1961).

Das jüngere Paläozoikum ist in der Entwicklung der Melaphyrserie, welche durch bunte Quarzite, Quarz-Sandsteine, Schiefer und einen Streifen Melaphyrgesteins repräsentiert wird, vertreten.

Die Melaphyrgesteine bilden hier einen in nordöstlich-südwestlicher Richtung verlaufenden mächtigen Streifen einer Gesamtlänge von ca. 15 km und der Breite von 300 bis 2000 m (J.Vozár 1965).

Geographisch kann man die Melaphyrserie, und im Ganzen auch die Melaphyrserie, im SW durch die südliche Umgebung von Sološnica und im NO durch die weitere Umgebung des Škarbák bei Smolenice begrenzen. Im Süden und Norden werden die Melaphyrgesteine durch die Sedimente der Serie begrenzt (siehe Abb. 1).

Abb. 1 Karte der Vorkommen von Melaphyren in den Kleinen Karpaten nach J. Vozár 1965



1 – Lehme und Schutt, 2 – massive fein – bis mittelkörnige Melaphyre, 3 – porphyrische Melaphyre, 4 – porphyrisch-mandelsteinartige bis mandelsteinartig-porphyrische Melaphyre, 5 – mandelsteinartig-poröse Melaphyre, 6 – Melaphyr-Pyroklastika, 7 – Sedimente der "Melaphyrserie".

Die Vulkanite stellen vom petrographischen und petrochemischen Standpunkt eine bunte Gesteinsgemeinschaft (von Differentiaten des Gabbro-Magmas bis zu Gesteinen mit bedeutenden Mengen freien SiO₂) dar, welche grösstenteils Ergussströme und im geringeren Masse hypoabyssale Körper bildet (J. Vozár 1965). Mit der Klassifikation der vulkanischen Gesteine befasste sich zuletzt J. Vozár (1965). Ihmzufolge wurden die vulkanischen Gesteine auf Grund der Makrotexturmerkamale in vier Grundgruppen augegliedert : massive fein - bis mittelkörnige Melaphyre; porphyrische Melaphyre; porphyrisch-mandelsteinartige bis mandelstein-porphyrische Melaphyre und mandelsteinating-poröse Melaphyre.

Ein separate Gesteinsgruppe bilden die Melaphyrpyroklastika.

Die petrographische Charakteristik der massiven fein bis mittelkörnigen Melaphyre

Diese Gruppe vom Melaphyrgesteinen umfasst zwei Varietäten, welche sich durch schnelle gegenseitige Übergänge auszeichnen. Vom Standpunkt ihrer Benennung kann als Massstab ihrer Körnigkeit die Korngrösse 0,8 mm dienen. Gröbere Äquivalente zählen zu den mittelkörnigen, feinere zu den feinkörnigen. Bei ihnen kann eine schnelle, aber gleichmässige Kristallisation bis in die letzten Elemente des Magmas konstatiert werden; lokal verliefen jedoch die Endprozesse der Erstarrung sehr schnell mit dem Endeffekt einer glasartigen Entwicklung. In den Rahmen der massiven feinkörnigen bis mittelkörnigen Melaphyre gehören auch die Varietäten mit bedeutenden, mit dem eigentlichen Vulkanismus verbundenen, hydrothermalen und autometamorphen Wirkungen. Die Gesteine dieser Varietät sind insgesamt massiv, in den Randpartien der vulkanischen Körper selten auch wenig fest, zu scharfkantigen kleinen Bruchstücken zerfallend. Die Gesteine sind überwiegend lichtgrün, schwarzgrün, graugrün, violett bis rotbraun.

Die Struktur der feinkörnigen ist pilotaxisch, mit markant fluidalen Elementen oder hyalopilitisch, bei den mittelkörnigen Varietäten doleritisch, intersertal, fluidal-intersertal und mikroophitisch.

In der mineralischen Zusammensetzung unterscheiden sich die beiden Varietäten kaum mit Ausnahme des prozentuell vertretenen vulkanischen Glases. Sein höherer Anteil bei den feinkörnigen Varietäten steht im Einklang mit den PT Bedingungen.

Von den Mineralen nehmen den vordersten Platz ein: Plagioklase, Olivin, Pyroxen.

Die Plagioklase bilden überwiegend kleine hypidiomorphe Individuen, den Raum zwischen ihnen füllen kleine unregelmässige dunkle Minerale, Glas und Erzminerale aus. Plagioklase sind von der Basizität her Oligoklas-Andesin. Im überwiegenden Masse sind sie von Serizitisation, Chloritisation und Albitisation betroffen, welche die Bestimmung der Basizität beträchtlich erschweren (siehe Abb. 2).

Olivin bildet grössere isometrische Körner von hervortretendem Relief, ist oft

intensiv chloritisiert und beträchtlich opazitisiert. Pyroxene sind intensiv umgewandelt und es sind an ihnen häufig Pseudomorphosen von Chlorit und die Bildung von Epidot zu sehen.

Von den akzessorischen primären Mineralen sind Ilmenit, Apatit und Zirkon vertreten; von den Erzmineralen Pyrit, Chalkopyrit Magnetit, Hämatit und Limonit.

Das in der Grundmasse auftretende Glas ist häufig vom Pigment der Fe-Oxide gefärbt.

Die Produkte der Einwirkung der hydrothermalen Endphase sind bloss lokal in Form von kleinen Kalzit-, stellenweise von Kalzit-Quarz-Chalcedon-Gangfüllungen oder Mandeln entwickelt.



Abb. 2 Feinkörniger Melaphyr. 12× vergrössert, X Nicols, Probe Nr. 9. Photo J. Cubinek.

Weiapnyre	in the state	1		161-					Tab. 1
Probenummer	28	29	30	· 31	32	34	35	36	37
Plagioklas Pyroxen Olivin Amphibol Chlorit Serizit Epidot Kalzit Vulkanisches Glas Akzessorien	41,50 10,50 8,00 12,00 8,00 9,00 	56,10 5,50 14,40 12,00 6,00 4,00 0,50	57,00 	43,00 12,00 5,00 3,00 10,00 10,00 4,00 9,00 1,00	49,00 5,00 12,00 12,50 4,50 8,00 5,00 0,50	54,20 5,80 2,50 10,00 13,00 10,00 	41,00 11,00 5,50 1,50 10,00 10,00 12,00 	42,50 11,50 10,00 2,20 10,00 10,00 4,00 	28,00 5,50 18,00 14,00 25,00 4,00
Erzminerale	4,00	1,50	2,00	3,00	5,00	1,00	6,00	3,80	5,00
Punkteanzahl	1850	2100	1800	2250	1900	2150	3200	2200	1800
								and the second se	and the second sec

Die modale Zusammensetzung der massiven fein- bis mittelkörnigen Melaphyre

Nummer	Li	Rb	Sr	Ba	Sc	Y	La	Yb	Zr	v	Cr	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	В	Ga	Pb
1	43	39	60	234	41	32	_	2	148	251	138	32	62	28	< 5	122	15	10	< 10
2	16	66	45	1000	8	22	< 30	2	100	22	170	< 10	11	32	< 5	52	199	< 10	< 10
3	42	17	89	158	41	46	37	1	347	209	126	20	48	74	< 5	82	4	< 10	10
4	10	37	71	309	25	25	< 30	2	316	174	166	20	78	105	< 5	100	8	< 10	
5	59	23	1585	38	23	. 26	_	3	158	209	174	25	50	4	< 5	68	. 60	16	20
6	18	17	25	144	28	26	-	5	398	59	151	15	45	5	< 5	88	9	< 10	< 10
7	19	32	120	98	26	79	48	4	257	200	158	20	59	3	< 5	100	22	14	< 10
8	10	282	112	100	16	100	< 30	8	316	107	10	10	< 10	12	< 5	60	138	14	< 10
9	50	12	132	47	13	17	_	1	118	214	112	26	46	5	< 5	82	8	< 10	< 10
10	43	0 1	1778	23	28	42		3	132	135	145	25	43	14	< 5	108	8	10	22
11	71	13	631	229	8	< 10	-	1	200	219	151	32	63	7	< 5	86	87	10	16
12	< 10	692	112	214	16	13	< 30	2	159	69	120	13	17	< 3	< 5	72	20	17	< 10
13	63	112	32	105	22	30	_	3	174	234	126	35	87	79	< 5	144	52	10	< 10
14	35	81	59	123	10	33	< 30	4.	389	72	15	14	17	5	< 5	50	19	11	< 10
15	56	199	21	275	35	26		2	240	234	138	32	72	112	< 5	132	37	< 10	< 10
16	55	60	59	57	28	47	68	4	316	151	89	14	34	.25	< 5	80	21	< 10	< 10
17	48	60	56	50	32	62	63	4	427	135	89	17	34	9	< 5	350	34	< 10	< 10
18	47	-	56	20	33	34	< 30	3	275	89	115	17	63	120	< 5	88	4	< 10	< 10
19	40	32	100	89	20	35	.47	2	158	195	85	17	39	10	< 5	76	3	< 10	< 10
20	14	60	78	151	31	35	40	2	219	170	166	19	69	316	< 5	102	8	< 10	< 10
21	9	16	13	50	27	28	< 30	4	224	41	93	19	38	257	< 5	160	18	< 10	< 10
22	79	63	155	389	25	32	37	3	186	190	159	33	79	5	< 5	116	30	17	< 10
23	52	< 10	1349	54	20	25		2	170	178	174	28	59	18	< 5	118	5	17	16
24	43	44	708	234	18	30	< 30	2	275	186	159	32	71	72	< 5	230	32	20	13
25	10	151	23	107	3	41	38	3	692	< 10	20	< 10	< 10	9	< 5	54	204	19	< 10
26	59	55	118	295	20	22	< 30	3	195	209	159	34	83	8	< 5	114	24	15	< 10
27	51		7943	28	31	48	< 30	2	251	240	214	15	22	3	< 5	40	37	35	159
. 28	9	65	170	224	32	45	41	3	631	240	107	. 29	56	• 7	< 5	106	21	10	19
29	< 5	42	100	282	17	37	< 30	3	209	98	12	18	11	5	< 5	114	13	13	10
30	13	109	138	288	11	43	< 30	3	302	40	10	15	10	6	< 5	160	20	16	16
31	18	155	21	41	14	59	45	6	794	49	10	13	10	5	< 5	138	118	14	10
32	7	35	135	269	16	41	< 30	4	525	95	10	15	10	5	< 5	250	13	14	42
33	5	117	105	436	18	74	< 30	6	525	64	19	12	10	5	< 5	400	18	13	10
34	14	33	46	275	35	41	-	2	562	190	112	20	43	22	< 5	230	27	10	10
35	21	10	562	407	31	60	< 30	3	549	282	57	25	30	5	< 5	152	5	12	10
36	19	52	646	562	45	54	3	5	282	204	110	28	63	24	< 5	300	25	10	115
37	85	-	2140	13	22	42	8 -	2	115	229	95	12	66	63	< 5	88	45	20	275

Die Ergebnisse der quantitativen spektrochemischen Analysen der fein - bis mittelkörnigen Melaphyre, in ppm

Tab. 2



Abb. 3 Histogramm der relativen Häufigkeit der Gehalte an einzelnen Elementen für massive feinkörnige bis mittelkörnige Melaphyre.




Petrographische Charakteristik porphyrischer Melaphyre

Diese Melaphyrgesteinsgruppe ist durch die Entwicklung von Plagioklas-, weniger von Olivin- oder Pyroxeneinsprenglingen in der feinkörnigen Grundmasse charakterisiert.

Durch Kristallisation binden sie sich an den internsten Teil des vulkanischen Körpers, wo die Bedingungen der Kristallisation des Magmas im frühen Entwicklungsstadium die Bildung von Einsprenglingen gestatteten und im Endstadium eine schnelle, aber gleichmässige Kristallisation der Grundmasse bewirkten. Das Entweichen der flüchtigen Bestandteile war minimal, wovon der Mangel an Mandeln zeugt. Die Farbe der Gesteine ist dunkelgrau, graugrün bis schwarzgrün.

Die Struktur der Grundmasse ist überwiegend doleritisch bis mikrodoleritisch, weniger pilotaxitisch.

Von den Mineralen dominieren Plagioklase (zweier Generationen), Olivin und Pyroxen.

Die Einsprenglinge bilden milchigweisse

Plagioklase der ersten Generation mit vereinzelten Einsprenglingen Olivins, die in der feinkörnigen, aus allseitig orientiertem, prismatischem Plagioklas der zweiten Generation, Glas und Erzmineralen bestehenden Grundmasse auftreten. In kleinen Mengen sind Akzessorien und Umwandlungsprodukte vertreten. Die Basizität der Plagioklase der ersten Generation bewegt sich im Intervall basischer Albit basischer Andesin. Die Plagioklase der zweiten Generation sind saurer mit dem Basizitätswert An₈—An₁₂.

Die dunklen Minerale sind überwiegend chloritisiert, stellenweise zu Epidot umgewandelt (siehe Abb. 5). In wervitterten Gesteinen ist die vollkommene Limnitisation von Augit und Olivin zu beobachten.

Glas tritt in der Grundmasse vereinzelt auf und ist häufig chloritisiert. Die intensive Chloritisation wird oft von Serizitisation begleitet.

In den porphyrischen Melaphyrvarietäten wurden Vorkommen von Kalzitadern als Produkte der hydrothermalen Phase nicht beobachtet.



Abb. 5 Porphyrischer Melaphyr. 12× vergr. X Nicols. Probe Nr. 43. Photo J. Cubínek.

Die modale Zusammenseizung	g der porphyrischen	Melaphyre Tab. 3
Probenummer	ALC: NO DECEMBER OF	48
Plagioklas Pyroxen Olivin Amphibol Chlorit Serizit Epidot Kalzit Vulkanisches Glas	And a state of the	50,00 9,25 14,30 16,00 6,70 3,75
Erzminerale		0,50
Punkteanzahl		4800

Die Ergebnisse der quantitativen spektrochemischen Analysen der porphyrischen Melaphyre (in ppm)

Nummer	Li	Rb	Sr	Ba	Sc	Y	La	Yb	Zr	v	Cr	Со	Ni	Cu	Ag	Zn	В	. Ga	Pb
38	16	10	83	87	41	55	< 30	2	158	138	126	35	64	16	< 5	182	10	11	< 10
39	52	17	56	120	9	43		3	117	120	214	36	98	64	5	390	13	13	31
40	21	138	316	245	32	27	< 30	3	224	245	115	26	76	166	< 5	80	42	< 10	< 10
41	6	95	200	457	37	79	< 30	10	776	170	18	22	29	30	< 5	501	-	18	21
42	34	17	56	56	22	72		4	355	257	38	18	18	< 3	< 5	230	24	13	< 10
43	7	56	562	676	25	47	< 30	2	316	295	40	22	29	35	< 5	440	13	10	< 10
44	10	123	200	588	17	79	35	7	355	209	21	13	- 11	< 3	< 5	116	132	21	< 10
45	12	148	632	371	26	48	< 30	10	219	158	< 10	15	13	71	< 5	80	22	13	< 10
46	6	141	631	490	33	69	< 30	6	347	148	< 10	14	12	33	< 5	92	37	12	< 10
47	22	22	69	214	24	69	57	5	708	204	29	20	16	16	5	260	10	19	10
48	27	51	263	724	39	102	48	7	575	282	28	17	19	5	5	180	5	14	10

Tab. 4



Abb. 6 Histogramm der relativen Häufigkeit der Gehalte an einzelnen Elementen für porphyrische Melaphyre.



Abb. 7 Histogramm der relativen Häufigkeit der Gehalte an einzelnen Elementen für porphyrische Melaphyre.

Petrographische Charakteristik der porphyrisch-mandelsteinartigen bis mandelstein-porphyrischen Melaphyre

Charakteristischen Merkmal dieser Varietät melaphyrischen Gesteins ist die Gegenwart porphyrischer Einsprenglige und Mandeln in der feinkörnigen Grundmasse (siehe Abb. 8). Vom Gesichtspunkt der Genetik handelt es sich um einen gewissen Zwischentyp zwischen porphyrischen und mandelsteinartigen Melaphyren. Genetisch entspricht diese Varietät den Kristallisationsbedingungen der Einsprenglinge und jenen der schnellen Erstarrung der Grundmasse unter Entweichen der flüchtigen Bestandteile. Sie ist der zweite räumlich verbreitetste Typ in allen Teilen des vulkanischen Körpers. Die Farbe der Melaphyre ist dunkelgrün bis braungrün.

Die Struktur der Grundmasse ist doleritisch, mikrodoleritisch, intersertal, pilotaxitisch, lokal vitroporphyrisch.

Die Plagioklase (zweier Generationen) sind intensiv albitisiert, chloritisiert und schwach kaolinisiert.

Die Pyroxene sind intensiv chloritisiert, epidotisiert und lokal uralitisiert. Olivin ist erhaltener, weniger chloritisiert und opazitisiert. Beide dunklen Minerale sind schwach limonitisiert.



Abb. 8 Porphyrisch-mandelsteinartiger Melaphyr. 12× vergr., X Nicols. Probe Nr. 65. Photo J. Cubinek.

Die Mandeln sind überwiegend von isometrischer, weniger von asymmetrischer Form mit Andeutung fluidaler Elemente. Die Füllung der Mandeln bilden Kalzit, Chalzedon und Chlorit. Diese sind zumeist zonal angeordnet; Kalzit bildet den mittleren Teil Chalzedon und Chlorit den Rand der Mandel. Die Grundmasse wird überwiegend durch allseitig orientierte prismatische und hypidiomorphe Individuen von Plagioklasen der zweiten Generation gebildet, wobei die Zwischenräume zum Teil von Glas, Chlorit und sporadischen Erzmineralen ausgefüllt werden.

Von den akzessorischen primären Mineralen sind anwesend: Apatit, Ilmenit, Zirkon; von den Erzmineralen Hämatit, Magnetit, Pyrit, Chalkopyrit. Von den sekundären Mineralen kommen in Form von Belägen vor: Malachit und Limonit. Neben diesen Mineralen beteiligen sich am Bau Chlorite metamorphen Ursprungs (aus dunklen Mineralen) und Chlorite als Produkt der hydrothermalen Phase. Die teilweise Devitrifikation des Glases der Grundmasse, die Umwandlung der Minerale und die Füllung der Mandeln entstanden während der autometamorphen, mit dem eigentlichen Magmatismus verbundenen Prozesse.

and the second se	C .		and the second se			-		
Probenummer	50	58	64	67	68	69	70	71
Plagioklas	40,00	44,00	41,00	43,50	46,00	42,00	48,00	46,00
Pyroxen	12,00	5,00	9,00	7,00	7,00	12,00	6,90	3,00
Olivin	6,50	1,00	1,00		10,00	8,00	9,00	_
Amphibol	0,50				_	2,00	-	
Chlorit	11.00	20,00	15,00	15,00	17,40	8,00	18,10	17,50
Serizit	10,00	5,00	4,00	1,50	4,70	13,00	4,30	1,50
Epidot	5,50	2,00	6;00	1,80	4,50	1,00	4,40	1,00
Kalzit	_	10,00	14.00	3.00	7,00	_	6.00	7.00
Vulkanisches Glas	9.00	10,00	8.00	26,00	3.00	5.00	1.00	21.00
Akzessorien	2,50	1,00	1,00	1,00		4,50	1,00	1,00
Erzminerale	3,00	2,00	1,00	1,20	0,30	4,50	0,40	2,00
Punkteanzahl	3000	3200	3150	5400	4800	2800	4850	5000

Die modale Zusammensetzung der porphyrisch-mandelsteinartigen Melaphyre Tab. 5

				-								0		1-2 (FF,				
Nummer	Li	Rb	Sr	Ba	Sc	Y	La	Yb	Zr	v	Cr	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Β.	Ga	Pb
49	17	1	14	132	40	56	< 30	3	324	251	251	29	45	120	< 5	300	13	10	20
50	42	11	32	51	35	68		4	302	199	10	37	27	347	< 5	270	8	12	< 10
51	52	74	100	91	30	40	< 30	4	251	199	95	26	45	309	< 5	142	52	< 10	< 10
52	38	56	63	123	20	31	< 30	3	251	129	132	25	38	22	< 5	144	35	15	< 10
53	52	126	83	46	13	24	< 30	4	118	83	78	14	21	. < 3	< 5	108	35	< 10	< 10
54	30	95	105	166	15	22	< 30	3	186	138	126	21	35	4	< 5	112	69	18	< 10
55	43	132	74	148	16	21	< 30	4 .	234	138	112	20	38	5	< 5	114	93	17	< 10
56	46	72	71	76	18	28	30	3	138	112	98	18	32	3	< 5	94	98	10	< 10
57	56	174	63	132	17	25	< 30	3	389	174	135	23	44	3	< 5	128	71	10	65
58	42	100	56	110	30	32	< 30	3	126	186	74	27	50	55	< 5	295	X	< 10	< 10
59	28	316	25	117	40	50	< 30	2	234	224	141	32	71	45	< 5	156	30	< 10	< 10
60	<10	141	79	159	18	33		6	501	182	174	28	46	22	< 5	180	50	22	< 10
61	19	22	22	107	31	4		2	219	219	151	31	89	589	< 5	182	11	10	< 10
62	35	50	100	83	32	58	< 30	5	468	269	43	28	27	214	< 5	350	34	12	28
63	62	148	56	123	28	30		2	282	141	141	23	62	>1000	< 5	168	60	12	< 10
64	50	54	56	224	33	89		5	490	229	20	23	21	186	< 5	160	20	< 10	< 10
65	40	50	93	107	25	141	37	7	490	240	50	22	10	13	< 5	260	15	18	141
66	8	158	22	214	13	40		3	417	81	34	11	12	174	< 5	132	74	11	118
67	22	79	29	170	32	34	< 30	2	479	245	123	27	56	10	< 5	90	12	12	10
68	44	32	47	89	32	56	< 30	3	224	182	85	18	36	12	< 5	52	26	10	10
69	13	100	62	275	35	56	60	5	447	282	14	19	10	5	< 5	2440	19	13	68
70	12	74	186	324	26	72	45	5	708	282	28	25	23	16	< 5	360	22	13	47
71	52	107	63	240	26	32	32	2	282	199	155	25	69	7	< 5	290	32	12	11

Die Ergebnisse der quantitativen spektrochemischen Analysen der porphyrisch-mandelsteinartigen Melaphyre (in ppm)

Tab. 6

Die Grundmasspieleletzgestelletzgestelletzgestelletze Betrikente prigmatische und hypidiomorphe Individuen von VPLagioistaken Vde V Vieleth Generation gebildet, wobei die Zwischen Statte see Statte Researche Bestalt beite Statte geden Erzwinenien anzeitigt worden. V V V V V V



Abb. 9 Histogramm der relativen Häufigkeit der Gehalte an einzelnen Elementen für porphyrischmandelsteinartige Melaphyre.



Abb.10 Histogramm der relativen Häufigkeit der Gehalte an einzelnen Elementen für porphyrischmandelsteinartige Melaphyre.

Petrographische Charakteristik der mandelsteinartig-porösen Melaphyre

Diese Gruppe Melaphyrgesteins repräsentieren die am meisten externen Teille des vulkanischen Körpers. Diese Gesteine haben mandelsteinartig-poröse Textur (siehe Abb. 11), welche die lokalen Bedingungen des Entweichens der flüchtigen Bestandteile bei der Kristallisation des Magmas widerspiegeln. Die gesamtheitliche Orientation der Mandeln und die Orientation der Plagioklase zeugen von einer Kristallisation zu Bedingungen von sich bewegender gasgesättigter Lava.





Die Form der Mandeln pflegt isometrisch oder asymmetrisch zu sein. Ihre Füllung (die gesamte und teilweise) hat zonalen Bau. Kalzit bildet den mitteleren Teil der Mandeln (sein Gehalt dominiert), Chalzedon und Chlorit bilden die Ränder. Neben polymineralen Füllungen kommen auch monominerale Füllungen der Mandeln, vorwiegend aus Chlorit vor. Lokal kommen in den Kernen der Mandeln auch Imprägnationen von Cu-Sulfiden und anderen Erzmineralen vor.

Die Grundmaterie besteht aus kleinen, sekundär intensiv umgewandelten Plagioklasen und Erzmineralen. Die Zwischenräume sind von einer glasartigen Masse (bzw. den Produkten ihrer Umwandlung) und Zusammenballungen kleiner Chloritschuppen ausgefüllt. Die Farbe der Melaphyre ist überwiegend dunkelgrün, graugrün oder schwarzgrün.

• Die Struktur der Grundmaterie ist apointersertal, intersertal, vitrophyrisch und pilotaxitisch mit fluidalen Elementen. In der mineralischen Zusammensetzung unterscheidet sie sich von den vorhergehenden Varietäten von Melaphyrgesteinen durch den Höheren Anteil an glasartiger Masse und durch niedrigen Gehalt an dunkeln Mineralen.

Von den Mineralen überwiegen vulkanisches Glas, bzw. glasartige Masse mit kleinen Kristallen und Einsprenglingen, welche infolge von autometamorphen Prozessen stark chloritisiert, rekristallisiert und durch Pigment von Fe-Oxiden gefärbt sind.

Chlorit, als Produkt autometamorpher Prozesse, bildet Anhäufungen und Pseudomorphosen nach dunklen Mineralen und an den Kontakten mit den Gesteinen bildet er einen chloritischen Saum der Mandlen oder Äderchen.

Die in der Grundmaterie auftretenden Plagioklase sind beträchtlich umgewandelt und getrübt. Ihre Basizität bewegt sich im Intervall : basischer Oligoklas — Andesin.

Olivin und Pyroxene sind durch die Chloritisation völlig verdrängt, im Falle von Pyroxenen durch Epidotisation.

An Akzessorien sind Apatit und Zirkon zugegen. An Erzmineralen: Magnetit, Pyrit, Chalkopyrit. Von den sekundären Erzmineralen: Limonit und Malachit.

Die modale Zusammenstetzung der m	andelsteinartigen Melaphyre	Tab. 7
Probenummer	78	89
Plagioklas	45.00	35.50
Pyroxen	4,50	
Olivin	1.00	
Amphibol		
Chlorit	19.00	15.00
Serizit	2.00	4.00
Epidot	2.20	12.00
Kalzit	10.00	14.00
Vulkanisches Glas	12.00	15.00
Akzessorien	1.00	1.00
Erzminerale	3,00	3,00
Punkteanzahl	3400	2500

Die Ergebr	nisse de	r quant	itativen	spektro	chemi	schen A	nalysen	von m	andeist	emartig	-porose	II Miela	phyten	(in ppin)		_		140.0
Nummer	Li	Rb	Sr	Ba	Sc	Y	La	Yb	Zr	v	Cr	Со	Ni	Cu	Ag	Zn	В	Ga	Pb
72	6	71	178	457	14	48	< 30	2	371	69	44	15	31	355	< 5	270	· 17	11	< 10
73	10	83	68	603	12	47	39	4	490	10	10	10	10	5	< 5	230	30	14	13
74	< 5	52	166	692	15	56	< 30	6	501	. 12	19	14	10	7	< 5	240	16	12	< 10
75	76	50	199	95	40	33	_	3	174	224	120	27	47	123	< 5	114	13	< 10	< 10
76	5	316	11	24	34	28	< 30	2	186	251	107	41	78	>1000	< 5	144	72	10	< 10
77	20		93	14	36	49	38	3	138	71	107	10	51	204	< 5	42	4	< 10	< 10
78	40	126	60	83	37	39	32	. 2	224	209	110	27	39	63	< 5	100	44	< 10	< 10
79	79	38	132	151	21	30	-	3	190	200	159	28	56	3	< 5	130	14	13	< 10
80	16	45	32	83	38	50	-	2	245	209	141	35	87	1000	< 5	160	17	15	< 10
81	< 5	74	56	182	16	17	< 30	2	302	199	263	27	60	234	< 5	240	178	20	16
82	18	144	52	144	28	26	-	2	174	174	38	27	76	447	< 5	130	25	11	< 10
83	29	63	78	174	33	47	< 30	4	190	120	10	20	17	18	< 5	340	33	10	< 10
84	76	32	60	132	13	18	-	2	347	174	135	35	51	< 3	< 5	112	8	11	< 10
85	79	107	36	263	37	42	< 30	. 3	204	100	112	32	59	5	< 5	92	23	< 10	
86	52	45	50	118	23	42	< 30	3	195	162	117	29	42	112	< 5	320	11	19	< 10
87	56	229	26	115	28	43	-	3	288	174	52	32	81	.851	< 5	152	22	13	
88	68	20	63	39	24	54	< 30	2	83	79	68	21	37	7	< 5	84	3	< 10	< 10
89	66	45	39	25	27	35	-	3	83	138	72	23	43	25	< 5	90	6	< 10	< 10
90	48	93	58	174	17	23		3	224	190	159	23	43	4	< 5	310	24	18	< 10
91	34	112	47	76	14	141	32	10	759	60	< 10	< 10	< 10	9	< 5	90	89	16	< 10
92	76	58	49	76	15	37	41	3	525	162	145	33	60	8	< 5	168	30	18	< 10
93	22	186	63	51	17	32	< 30	5	316	170	148	25	46	3	< 5	136	69	21	< 10
. 94	27	30	20	62	12	27	38	3	257	100	68	16	25	• 32	< 5	146	29	< 10	10
95	48	26	234	35	14	23	32	2	100	52	55	10	. 13	11	< 5	60	89	< 10	< 10
96	64	-	1479	10	29	51	< 30	2	214	214	178	24	51	8	< 5	58	11	35	68
97	15	16	89	120	33	35	-	5	562	< 10	118	< 10	< 10	398	< 5	26	186	< 10	58
98	112	-	174	< 10	-	219		6			< 10	-	< 10	< 3	< 5	14			

e Ergebnisse der quantitativen spektrochemischen Analysen von mandelsteinartig-porösen Melaphyren (in ppm)

Tab. 8





Abb. 12 Histogramm der relativen Häufigkeit der Gehalte an einzelnen Elementen für mandelsteinartig-poröse Melaphyre.





Die Füllung der Mandelsteinhohlräume und deren mineralische Assoziation

Bei den aus Mandelstein-Melaphyrgesteinen separierten, geschnittenen und polierten Mandeln ist zu beobachten, dass ihre Füllung zonaren Bau hat (Abb. 14). Es handelt sich hierbei um Chlorit in den Randpartien der Mandeln, der in Richtung zum Inneren mit einigen Schichten Chalzedons, Quarzes und Kalzits abwechselt; lokal befinden sich in den Kernen der Mandeln Erzminerale (Chalkopyrit, Bornit, Specularit, Hämatit, Limonit, Malachit, Sphalerit). Die einzelnen Schichtchen in der Füllung der Mandeln säumen in der Regel den Verlauf der Gestalt des Hohlraumes; sie sind verschieden gefärbt und verschieden durchsichtig.

Eine ähnliche Assoziation der Minerale ist auch bei Gangfüllungen (Abb. 15) zu beobachten. Laut V. Čechovič (1948) handelt es sich um die Füllung von Kontraktionssprüngen, welche bei der Abkühlung der Melaphyre, zumal in den Randpartien des vulkanischen Körpers entstanden. Die Gesteine sind in der Umgebung der Gänge hydrothermal umgewandelt (chloritisiert und zersetzt).



Abb. 14 Zerschnittene und polierte Mandel natürlicher Grösse aus mandelsteinartigen Melaphyrgesteinen der Kleinen Karpaten. Mandelfüllung: 1 bis 3 — Chalzedon, 4 — Kalzit, in akzessorischen Mengen Erzminerale. Ausmasse der Mandel: 12×8×20 cm. Photo M. Švec.



Abb. 15 Gangfüllung aus: Kalzit, Quarz, Chalzedon, Chlorit; akzessorische Pyritkörner, solche Chalkopyrits und Oxydationsprodukte — Malachit, Limonit. Photo M. Švec.

	Hauptkompon. Konz. 100—1 %	Nebenkomp. Konz. 1—0,01 %	Spuren Konzentr. unter 0,01 %
Chalzedon (1)	Si	194.00	B, Al, Fe, Zr, Ca, Mg, Li, Cu, Na, K, Mn
Chalzedon (2)	, Si	В	Fe, Al, Mn, Mg, Li, Cu, Ag, Na, Zr, K
Chalzedon (3)	Si	В	Fe, Al, Mg, Li, Cu, Na, Ca, K
Kalzit (4)	Ca	Mn, Mg	Si, Fe, Al, Li, Sr, Ga, Cu, Ag, Na

Elemente der separierten Minerale aus d. Mandelfüllung, bestimmt mit semiquantitat. Spektralanalyse (Abb. 14)

Elemente der separierten Minerale aus d. Gangfüllung, bestimmt mit semiquantitat. Spektralanalyse (Abb. 15)

Tab. 10

Tab. 9

	Hauptkompon. Konz. 100—1 %	Nebenkomp. Konz. 1—0,01 %	Spuren Konzentr. unter 0,01 %
Chalkopyrit	Cu, Fe	Pb, Zn, As, Si	Ag, Mg, Ca, Na, Ba, Ni, Ti
Specularit	Fe	and the second s	Si, Al, V, Mg, Ca, Na, Cu, Ag, Ni, Mo

Ergebnisse der quantitativen spektrochemischen Analysen von separierten Mineralen aus mandelsteinartigen Melaphyrgesteinen (in ppm)

aus mandelsteinartigen Melaphyrgesteinen (in ppm)	6 7 10	100			1.512	· *·						Tab. 11
Art des Minerals	Sr	Ba	Zr	V	Cr	Со	Ni	Cu	Ag	Zn	Ga	Pb
Quarzsaum aus Mandeln Quarz aus chloritumsäumten Mandeln	29 100	200 26	282 30	=	5 5	Ξ	5 5	6 5	5 5	589	5	8 8
Feinkörniger Kalzit aus Mandeln Großkörniger Kalzit aus Mandeln Rosafarbener Kalzit aus Mandeln	158 417 295	195 14 69	=	 18	6	E	5	5 5 5	5 5 5	758 851 741	Ξ	
Plagioklas merklich zersetzt Plagioklas mit Erzeinsprengungen Plagioklas merklich zersetzt	63 105 120	302 72 98	178 76 24	263 398 66	316 52 10	13 7 7	24 8 8	170 8 5	5 5 5	263 832	8 5 14	89 89 8
Chlorit aus Mandeln Chlorit aus Mandeln (lichtgrün) Chlorit aus Mandeln (dunkelgrün) Chlorit aus der Grundmasse	93 41 $\overline{10}$	37 302 	30 589 144 83	69 105 62 141	19 102 16	199 15 	35 48 47 114	5 8 14 5	5 5 5 5	589 537	5 16 15 47	- 8 24
Epidot (gelbgrün) Epidot (dunkelgrün)	3162 1175	21 10	170	148 126	29 12	5 14	11 22	5 5	5		54 47	891 263



Abb. 16 Die Gehalte der Vertretung von Mikroelementen in Mineralen aus Melaphyrgesteinen.

Die Melaphyr-Pyroklastika

Die Melaphyr-Pyroklastika, genetisch verbunden mit dem Melaphyr-Vulkanismus binden sich ausschliesslich an die Sedimente der sog. Melaphyr-Serie. Sie kommen vor allem am Rande des vulkanischen Körpers und in den diesen begleitenden konkordanten Linsen vor. An den Berührungsflächen zweier unterschiedlicher Gesteinstypen (Vulkanite und Sedimente) machte sich Reduktion geltend, welche nicht nur die Sedimente betraf, sondern auch einen bedeutenden Teil des vulkanischen Körpers (siehe Abb. 17).

Vom Standpunkt des genetischen Verhältnisses von Melaphyren und deren Pyroklastika bestimmte J. Vozár (1966) auf Grund der kontakt-metamorphen Erscheinungen folgende Gruppen:

a) Pyroklastika, betroffen von Kontaktmetamorphose der Melaphyre und den Wirkungen ihrer hydrothermalen Phase (Äderchen und Kalzitkonzentrationen und solche von Chalzedon und Chlorit),

b) kontakt-unmetamorphierte Pyroklastika.

Die erste Gruppe spiegelt die Entwicklung des Anfangsstadiums des Vulkanismus in dessen unmittelbarer Nähe wider (grösstenteils Tuffe und Tuffite).

Die zweite Gruppe repräsentiert die Sedimentation der Pyroklastika im entfernten Gebiet, ausserhalb der Berührung mit Effusivgestein (Tuffit, tuffitische Sedimente und Sedimente mit pyroklastischen Beimengungen), oder aber sie spiegelt die Endphase der Entwicklung des Vulkanismus wider.

Abb. 17 Kontakt v 12× vergrössert, II 1			
on Melaphyr mit Nicols. Probe Nr.		132 Alternational Alternation Alternational Alternational Alternation Alternational Alternat	
Sediment. 104. Photo	Classific and Cl		

Die Ergebnisse der quantitativen spektrochemischen Analysen von Melaphyrpyroklastika (in ppm)

Tab. 12

Nummer	Li	Rb	Sr	Ba	Sc	Y	La	Yb	Zr	v	Cr	Со	Ni	Cu	Ag	Zn	В	Ga	Pb
99	35	_	63	13	28	36	32	3	204	42	110	17	47	5	< 5	52	32	10	< 10
100	14	162	26	724	22	60	< 30	2	457	44	141	< 10	12	398	25	230	34	10	10
101	10	174	17	132	16	44	34	6	794	129	52	17	48	178	25	120	155	- 10	45
, 102	50	17	22	100	34	40	55	2	347	166	117	26	45	355	< 5	410	21	< 10	- 10
103	10	93	79	214	3	35	32	2	575	< 10	17	< 10	< 10	9	< 5	46	14	13	~ 10
104	22	151	17	190	24	47	32	3	331	144	38	21	35	37	< 5	92	54	< 10	> 10
105	110	245	32	>1000	14	63	< 30	3	776	24	26	18	17	12	< 5	52	331	13	28
106	199	537	1000	120	17	89	40	5	151	122	79	19	21	43	< 5	42	22	21	32
107	21	209	148	316	27	316	52	20	>1000	85	26	18	20	135	< 5	220	118	10	16
108	5	12	26	549	32	60	< 30	5	257	71	32	11	< 10	35	< 5	110	.14	10	28
109	10	316	50	145	11	42	< 30	4	933	51	10	18	< 10	5	< 5	96	191	30	- 10
110	< 5	74	22	151	16	17	< 30	2	295	81	316	16	110	> 1000	< 5	240	178	< 10	< 10
111	45	20	38	209	39	41	33	3	89	132	117	24	79	5	< 5	156	14	< 10	14
112	20	123	91	166	13	126	68	6	371	21	< 10	10	10	< 5	64	79	17	< 10	14
113	35	204	91	105	8	33	< 30	6	355	38	39	13	14	8	< 5	138	251	18	< 10

Die Petrochemie

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der petrochemischen Bewertung von 30 Silikatanalysen von Melaphyren zusammengefasst. Die Ergebnisse dieser Analysen werden in den beigefügten Tafeln und graphischen Darstellungen unter der laufenden Nummer der Photographie des Dünnschliffes angeführt. Im Interesse der Gewinnung eines möglichst kompletten Bildes von den Gehalten und der Distribution der Mikroelemente, wurden alle auf Gehalte an petrogenen Elementen analysierten Gesteine auch quantitativ spektrochemisch analysiert. Die Gewichtsprozente der Silikatanalysen wurden auf Grund- und einige Nebenwerte der Niggli-Zahlencharakteristiken umgerechnet. Die errechneten Zahlenwerte werden in den Diagrammen und graphischen Darstellungen erfasst. Zur graphischen Darstellung der Korrelationsverhältnisse einiger Elemente werden hier die Werte % und ppm der jeweiligen Elemente angewendet. In Tabelle 13 werden die Gewichtsprozente der Silikatanalysen der studierten Gesteine angeführt. In Tabelle 14 werden die Niggli-Zahlen-haupt- und- nebencharakteristiken angeführt.

Im Differentiationsdiagramm (Abb. 18) sind die Projektionsprodukte der Niggli-Hauptcharakteristiken *fm*, *c*, *al*, *alk* eingetragen. Im Variationsdiagramm ist die Gruppierung der Projektionspunkte der analysierten Gesteine in drei Gebieten zu beobachten. Die Projektionspunkte im Intervall si = 68—107 gehören den massiven feinkörnigen beträchtlich epidotisierten Melaphyren an. Die zweite Gruppe von Analysen mit den Gehalten si = 114—148 gehören den Melaphyren an, welche nicht von Kontakt- und hydrothermalen Wirkungen betroffen wurden. Die Projektionspunkte im Intervall 182—218 si gehören den, durch eine bedeutende Menge freien SiO₂ angereicherten Melaphyren an.

Im Differentiationsdiagramm sind markant positive Korrelationen der Werte sizu jenen von al und alk zu beobachten. Die Gehalte al und alk steigen mit dem Anwachsen der Werte si, und dies annähernd vom Wert si = 100 an, bis si = 150. Währenddem besteht bei den Verhältnissen si: c, si : fm eine werniger markante Korrelation.

Im Diagramm mg- γ (Abb. 19) sind die Projektionspunkte überwiegend in der Nähe der Kante Mg-Fe plaziert. Die übrigen Projektionspunkte weisen Tendenz zur allmählichen Verschiebung der Projektionen zum Ca-Scheitel hin auf. Hauptpunkte der analysierten Proben sind 37/2, 27, 37, welche dem epidotisierten Typ des Melaphyrgesteins angehören.

Im Diagramm k- π (Abb. 20) haben die Projektionspunkte eine geringere Streuung und sind in Nähe des Na-Pols, mit Tendenz der Verschiebung zum Ca-Pol hin, angeordnet. Die Projektionspunkte der epidotisierten Melaphyre sind im Scheitel Ca.

Im Diagramm k—mg (Abb. 21), welches das Verhältnis von k zu mg ausdrückt, konzentrierten sich die Projektionspunkte in der Mitte in Nähe der Kante mg. Ursache sind die höheren MgO-Gehalte im Gestein (dunkle Minerale).

Die Gew.-% der chemischen Analysen

Tab. 13

Nummer	5	7	8	11	12	14	24	27	28	29
SiO ₂	45.20	48.36	48.73	42.62	53.62	57.96	46.21	35 72	52 17	57 94
TiO ₂	1.90	1.45	1.55	1.50	1.05	1.25	1.50	1.70	1 64	1 34
Ala	14.19	15 35	17.28	14 35	13 58	10 73	15.98	14 32	16.67	17 57
Fe ₂ O ₂	. 6 53	1 70	5 52	5 51	3 79	5 60	2 99	0.62	5.08	1 24
FeO	3.87	4.03	2 25	4.03	2.87	1.86	5.03	2,02	2,00	1,24
MnO	0.13	0.06	0.06	4,05	2,07	1,00	5,05	2,01	2,00	4,12
MaQ	7 47	1 22	2 02	0,15	2.92	2,22	0,07	0,10	0,12	0,00
CaO	9.06	4,23	5,95	0,0/	5,05	3,32	9,29	4,43	5,29	4,14
Na O	4.40	0,15	3,00	9,34	5,00	1,00	5,01	23,20	0,10	5,44
K O	4,40	1,40	1,92	2,80	0,80	4,00	4,00	0,20	4,94	4,42
R ₂ O	0,80	1,08	4,10	0,44	5,00	1,20	1,02	0,04	1,//	1,24
HO 1	0,24	0,30	0,46	0,10	0,12	0,14	0,30	0,26	0,35	0,30
$H_2O +$	3,43	3,30	4,64	5,08	4,67	2,22	5,17	2,96	2,26	2,64
$H_2 O = 0$	0,26	0,26	0,46	1,61	0,56	0,20	0,40	0,14	0,71	0,62
	2,72	4,33	2,70	3,72	3,61	4,47	2,12	3,19	0,95	1,75
Insges.	100,10	100,24	99,28	100,10	99,84	100,08	99,69	99,97	100,93	101,44
		n ninger og som			E State	15.05	2412			
Nummer	30 .	31	32	33	34	35	36	37	37/2	41
SiO ₂	58.96	55.43	56.62	60.46	58.68	46.65	50.09	35.86	38.11	51.02
TiO ₂ '	1.08	1.01	1 14	0.97	1 37	2.26	1.56	0.15	0.16	2 75
Al ₂ O ₂	17.24	17 56	17 43	15 45	12 30	14 27	17.21	13 91	21 31	16.25
Fe ₂ O ₂	1.64	3.95	3 75	3 40	6.25	8.82	0.51	9.29	11.61	4 35
FeO	4 37	4 80	417	4 30	3.16	4 46	5 10	1.87	0.60	5.61
MnO	0.13	0.08	0.24	0.20	0.12	0.24	0.14	0.22	0,09	0.15
MgO	1 07	3 20	4.10	3.01	637	5 21	6.13	5 20	1 73	6.26
CaO	5.06	2 22	2 66	2 38	1.06	7 28	8 42	25.08	23 10	2.24
Na ₂ O	1 12	1 25	2,00	2,30	2 25	2 56	0,42	23,90	25,19	2,24
K ₂ O	1.74	4,55	4,90	4,00	0.87	0,11	4,02	0,14	0,10	1.94
P.O.	0.57	2,00	0,97	0,11	0,07	0,41	1,00	0,00	0,05	1,04
H.O. +	1.76	0,52	0,14	2,00	0,12	0,10	0,30	0,00	0,15	0,48
H.O -	1,/0	3,00	3,24	3,00	4,15	3,90	2,98	0,03	0,81	3,15
$\Gamma_{2}O = CO$	0,48	0,47	1,27	0,05	0,80	1,20	1,07	0,50	0,27	0,39
CO ₂	1,73	1,/8	0,83	0,63	1,23	3,25	1,98	6,08	st.	st.
Inges.	101,15	101,43	101,42	100,59	100,79	101,81	101,68	99,44	98,49	99,49
Nummer	44	47	48	58	67	68	69	70	71	84
SiO ₂	48.38	49 78	47 59	45.62	46.62	45 51	49.20	45.92	46.11	40.94
TiO ₂	1.90	1.60	2.88	1.80	1.54	1.55	2.05	2.74	1.58	1 35
Al ₂ 0 ₃	17.56	16.03	18.63	16.63	17.19	16.48	16.22	14 94	15.60	12.65
Fe ₂ O ₃	4.94	7 27	2 61	3.67	1.44	2 36	7.20	9.05	5.00	6.79
FeO	2.73	6.60	4 46	5.41	5.97	3 55	3 30	4 24	4.53	5.03
MnO	0.08	0.13	0.06	0.10	0.17	0.22	0.34	0.25	0.20	0.10
MgO	3 43	5 27	5.61	7 26	8 30	3.70	7.26	5 50	7 14	9 49
CaO	5 50	2 38	4 00	4 48	4 32	10.08	2.80	3.92	4 48	8 40
Na ₂ O	5.26	4 31	4 96	4 80	3 64	4 60	4 60	4 90	3 94	2 72
K ₂ O	2 64	0.64	1.67	1.60	1.76	0,00	1.03	0.95	1 30	1.02
P2Os	0.38	0.24	0.55	0.20	0.50	0.32	0.17	0.26	0.14	0.15
$H_2O +$	3.47	4.65	2 02	5.42	4.87	3 71	3 22	5 27	5 57	4 01
$H_2O -$	0.28	0.75	0,92	0.28	0,72	0.51	0.80	0.65	1 15	0.24
CO ₂	3,18	1,03	3,91	2,75	4,14	7,26	0,80	1,36	4,05	5,82
Insges.	99,83	100,68	101,51	100,02	101,28	100,76	99,97	99,95	100,97	99,61

Die Nigglischen Zahlencharakteristiken

	5	7	8	11	12	14	24	27	28	29
al	19,83	24,76	31,19	19,97	27,20	21,56	23,36	16,41	26,93	33,73
fm	46,08	30,16	36,51	49,29	37,63	36,76	50,45	30,60	38,92	37,65
c	22,82	23,77	18,53	23,65	20,45	25,65	14,88	52,64	17,90	11,96
alk	11,27	21,31	13,76	7,08	14,72	16,01	11,31	0,35	16,25	16,66
SI	107,42	131,97	148,81	100,57	182,82	198,15	114,44	69,75	142,69	189,22
K	0,10	0,09	0,59	0,10	0,82	0,17	0,15	0.42	0,19	0,17
nig c/fm	0,57	0,37	0,49	0,05	0,52	0,40	0,00	0,42	0,55	0,02
al-alk	8.56	3.45	17.43	12.80	12.48	5 55	12.05	16.06	10.68	17.07
al-an	-26.25	-5.40	-5 33	_20 32	-10.43	-15 20	_27.00	_14 10	_11 00	_3.07
π	0.28	0.08	0.39	0.48	0.30	0.15	0.35	0.96	0.25	0.26
v	0.24	0.40	0.03	0.18	0.18	0.35	0.05	0.55	0.16	0,20
ά	-0.25	-1.11	0.67	0.08	2.05	2.20	-0.16	0.06	0.03	2.30
μ	0,44	0,34	0,48	0,52	0,43	0,30	0,64	0,19	0,46	0,62
Qz	-37,66	-53,27	-6,23	-27,75	23,94	34,11	-30,80	-31,65	-22,31	22,58
Q	22,94	23,06	34,89	24,77	40,21	41,01	26,17	19,01	30,48	41,12
L	39,12	49,71	45,90	35,65	38,73	33,57	41,75	26,96	45,31	39,99
M	37,94	27,23	19,21	39,58	21,06	25,42	32,08	54,03	24,21	18,89
PRE LIPET	30	31	32	33	34	35	36	37	37/2	41
al	35,14	34,40	33,08	32,97	24,15	22,05	26,37	15,49	25,21	26,99
fm	27,44	39,40	40,43	39,05	56,29	47,87	37,29	31,44	24,61	49,07
с	18,71	8,00	9,09	9,11	6,99	20,47	23,40	52,73	49,94	6,79
alk	18,71	18,20	17,40	18,87	12,57	9,61	12,94	0,34	0,24	17,15
si	204,16	184,60	182,01	218,44	195,01	122,36	130,11	68,00	76,60	144,14
k	0,21	0,23	0,11	0,24	0,14	0,07	0,22	0,33	-	0,20
mg	0,37	0,40	0,49	0,42	0,56	0,42	0,67	0,48	0,21	0,54
c/fm	0,68	0,20	0,23	0,23	0,12	0,43	0,62	1,68	2,03	0,14
al-alk	16,43	16,20	15,68	14,10	11,58	12,44	13,43	15,15	24,97	9,84
al-Im	1,10	-5,00	-1,35	-0,08	-32,14	-25,82	-10,92	-15,95	0,00	-22,08
JL	0,51	0,10	0,21	0,19	0,22	0,39	0,54	0,90	0,90	0,17
Y	2 07	1.84	1.81	3 18	2.62	0,14	0,21	0,03	0,00	0.18
u u	0 34	0.40	1,01	0.42	0.56	0.36	0,00	0,05	0,02	0,10
07	29.32	11.80	12.41	42.96	44.73	-16.08	-21.65	-33.36	-24.36	-24 46
Õ	42.42	39.32	39.19	44.20	43.42	29.60	29.92	17.85	25.40	30.12
L	45.13	39.50	39.60	37.96	29.06	37.39	43.77	25.83	37.79	42.76
M	12,45	21,18	21,21	17,84	27,52	33,01	26,31	56,32	36,81	27,12
Correla:		47	10	50	67	69	60	70	71	
-Labor	44	4/	40	38	07	00	09	70	/1	04
AI	30,12	26,48	31,23	25,51	26,61	27,00	25,48	23,75	25,84	17,20
fm	32,58	.53,46	39,93	47,26	48,98	29,00	51,44	50,57	49,51	54,37
C	17,51	7,08	12,12	12,52	12,14	30,00	8,01	11,31	12,99	20,80
alk	19,79	12,98	16,72	14,71	12,28	14,00	15,07	14,37	12,00	1,03
SI	141,16	139,80	136,01	118,94	122,21	120,33	131,25	123,59	124,08	94,59
K	0,25	0,09	0,18	0,18	0,24	0,12	0,21	0,11	0,18	0,20
nig c/fm	0,45	0,41	0,39	0,00	0,07	1.04	0,50	0,44	0,56	0,00
al-alk	10 33	13 50	14 51	10,20	14 33	13.00	10,10	9 38	12 18	9.57
al-fm	-2 46	-26.48	-8 70	-21 75	-22 37	-2.00	-25.96	-26.82	-24.67	-37.17
π	0.21	0.21	0.27	0.27	0.33	0.32	0.21	0.25	0.33	0.39
v	0.18			0.04		0.37		0.04	0,02	0,17
ά	-0.91	0.81	-0.35	-0.63	0.03	-0.29	0,01	-0,29	-0,03	-0,10
μ	0,37	0,41	0,18	0,58	0,67	0,33	0,56	0,42	0,57	0,50
Qz	-38,00	-12,12	-30,87	-39,90	-26,91	-29,67	-29,03	-33,89	-25,96	-35,93
Q	28,07	32,34	29,51	25,09	28,33	28,18	28,18	26,21	28,30	21,20
L	51,44	35,49	48,13	46,56	42,16	46,01	42,11	43,70	42,91	33,95
Μ	20,49	32,17	22,36	28,36	29,40	25,81	29,71	30,09	28,79	44,85



Abb. 18 Differentiationsdiagramm der Nigglischen Werte.









Abb. 21 Niggli k — mg — Diagramm.

Die Geochemie der Mikroelemente

Das objektive geochemische Studium der Mikroelemente erfordert eine grosse Menge reproduzierbarer analytischer Angaben. Nur so lassen sich diese Daten verlässlich statistisch verarbeiten und lässt sich eine folgerichtige Klassifikation der gewonnenen analytischen Parameter durchführen.

Die studierten Mikroelemente wurden vom Verfasser anhand von sechs verschiedenen spektrochemischen Methoden bestimmt:

I. Gruppe - Sr, Ba, Zr, V, Cr, Co, Ni

- II. Gruppe Cu, Ag, Pb
- III. Gruppe (TR)
- IV. Gruppe Li, Rb, Cs
- V. Gruppe B
- VI. Gruppe Zn

Dadurch wurde eine höhere Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse der jeweiligen Elemente, hauptsächlich bei Gruppe (TR), Alkalien und Zink erreicht.

Den semiquantitativen spektrochemischen Analysen zufolge, sind in den studierten Melaphyrgesteinen vereinzelt auch weitere Mikroelemente: Sn, Be, Mo, In (reihenmässig 0,0001–0,001 %), vertreten.

Die Richtigkeit der Ergebnisse der Analysen von Mikroelementen wurde mit den Ergebnissen von Analysen von Weltstandards (BCR-1, GSP-1, AGV-1, W-1) und 30 Analysen von Melaphyr- und Diabasgesteinen zwischen dem spektroskopischen Laboratorium des Geologischen Instituts der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava und jenem des Geologischen Dionýz-Štúr-Instituts in Bratislava verglichen, welche vollauf dem geochemischen Studium der Mikroelemente in den gegebenen Gesteinen entsprechen (J. Medved—E. Plško—J. Cubínek 1974).

In den Tabellen 2, 4, 6, 8, 12 werden die Ergebnisse der quantitativen spektrochemischen Analysen der studierten Melaphyrgesteine angeführt.

Die zahlreichen analytischen Angaben für die statistischen Methoden, sind in den einzelnen Kapiteln aufgeteilt.

Die Korrelationsdiagramme wurden anhand logarithmischer Skalen zusammengestellt. Die Angaben für die Gewichtsprozente der Oxide wurden auf die Prozente der gegebenen Werte umberechnet. Die Gehalte an Mikroelementen werden in ppm angegeben. Die Regressionsgeraden in den Korrelationsdiagrammen werden nur schematisch skizziert, sie sind nicht errechnet.

Bei der Berechnung der gesamtheitlichen Durchschnittswerte der Gehalte an einzelnen Elementen, wurden die unterhalb der Nachweisgrenze liegenden Werte des jeweiligen Elements für Nullwerte erwogen.

Anzahl der quantitativ-geochemischen Angaben	roelenaente	aid the file	Tab. 15
Melaphyre	. 1	2	3
fein - bis mittelkörnige	. 37	19	932
porphyrische	11	4	255
porphyrisch-mandelsteinartige	23	6	498
mandelsteinartige	27	1	500
separierte Minerale	14	1	300
insgesamt	127	31	2755

Legende: 1 — quantitative spektrochemische Analyse auf 19 Komponenten

2 — chemische Analyse auf 14 Hauptkomponenten 3 — Gesamtanzahl der analytischen Angaben

Lithium

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung — Li			
Melaphyr	S.J. Certreten	2	3
fein - bis mittelkörnige porphyrische porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	37 11 · 23 27	5— 85 6— 52 8— 62 5—112	30 19 36 43
insgesamt	. 98	5—112	35 .

Legende: 1 — Anzahl der analysierten Gesteine

2 — Intervall der Angaben in ppm
3 — Durchschnittswert in ppm

Lithium nähert sich, vom kristallchemischen Gesichtspunkt, dem Magnesium und teilweise dem zweiwertigen Eisen. Seine Gehalte in den Melaphyrgesteinen hängen einesteils von der Gesamtbasizität, hauptsächlich aber von der Menge der vertretenen dunklen Minerale (Olivin, Pyroxen), ihren Umwandlungsprodukten (Ilmenit, Magnetit, Hämatit) ab.

Die aufgetragenen Punkte der Korrelationswerte zwischen Li und Mg (Abb. 22), weisen auf eine beträchtliche Enge dieses Verhältnisses hin. Die Korrelation der Gehaltswerte von Li und Fe²⁺ (Abb. 23) ist weniger markant.

Ein hoher Li-Gehalt — 178 ppm wurde im analysierten Epidot (Abb. 16) verzeichnet, was auf die erhöhte Konzentration von Lithium in hydrothermal umgewandelten (epidotisierten) Melaphyrgesteinen hinweist.

Die höchsten Li-Gehalte weisen die mandelsteinartigen Melaphyrgesteine auf.







Rubidium

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung - Rb

	and the second se	
1	2	3
37 11 23 27	10—692 10—148 11—316	75 74 99
21	10-310	/6
98	10—692	80
	1 37 11 23 27 98	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Rubidium ist ein typisch verstreutes Element, welches niemals eigene Minerale bildet. Es hat einen ähnlichen Ionenhalbmesser wie Kalium und begleitet dieses in allen geochemischen Milieus. Die Konzentration dieser Elemente steigt von ultrabasischen zu den sauren Gesteinen hin.

Die in Abb. 24 aufgetragenen Punkte der Korrelationswerte zwischen Rb und K weisen auf eine hohe Bindung dieser Elemente in Melaphyrgesteinen hin. Der wichtigste Teil des in diesen Gesteinen verstreuten Rubidiums tritt in die Plagioklase ein, welche die quantitativ am häufigsten vertretenen Minerale sind. Es wird darauf verwiesen, dass die früheren Generationen der Plagioklase ärmer an Rubidium sind als die späteren Generationen.

Tab. 17

Den niedrigsten Durchschnittswert der Gehalte an Rb, nämlich 74 ppm, sind gerade in jenen Varietäten von Melaphyrgestein zu beobachten, welche durch vollkommene Einsprenglinge von Plagioklasen der ersten Generation repräsentiert werden (porphyrische Varietät).

Der hohe Rb-Gehalt von 427 ppm des analysierten Chlorits (aus der Füllung von Mandeln) verweist darauf, dass vereinzelte höhere Rubidiumgehalte sich in diesen sekundären Mineralen (Produkte autometamorpher Prozesse) konzentrieren. Ein verhältnismässig niedrigerer Rb-3 ehalt, nämlich 107 ppm wurde im Plagioklas verzeichnet (Abb. 16).



Abb. 24 Die geochemische Korrelation zwischen Rubidium und Kalium.

Strontium

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung — Sr			Tab. 18
Melaphyre	1	2	3
fein - bis mittelkörnige porphyrische porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	37 11 23 27	$\begin{array}{c} 10 - 2140 \\ 56 - 632 \\ 14 - 186 \\ 11 - 1479 \end{array}$	324 279 65 134
insgesamt	98	10—2140	204

Strontium bildet in basischen Gesteinen keine selbständigen Minerale. Für sein Auftreten in magmatischen Gesteinen hat zweifelsohne die isovalente Diadochie mit Kalzium Bedeutung, welche die Gegenwart des Strontiums in gesteinsbildenden Mineralen mit Ca-3 ehalt (Plagioklas, Apatit, Kalzit) verursacht. In der Grösse des Ionenhalbmessers steht es Kalzium und teilweise Kalium nahe.

Eine bedeutende Bindung ist bei den aufgetragenen Punkten der Korrelationswerte zwischen Sr und Ca (Abb 25) zu beobachten, wo mit der Steigerung des Kalziumgehaltes das Strontium steigende Tendenz hat.

Die Histogramme der relativen Häufigkeit der Sr-Gehalte (Abb. 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13) weisen beträchtliche Unterschiede auf. Die höchsten Gehalte mit niedrigerer Häufigkeit weisen massive feinkörnige und porphyrische Melaphyre auf. Hydrothermal umgewandelte Gesteine weisen beträchtlich hohe Strontiumgehalte auf. Diese Tatsache wird durch die Analyse des Epidots bestätigt, dessen Sr-Gehalt 3162 ppm beträgt (Abb. 16).

Strontium steht geochemisch dem Barium nahe, mit welchem es ein insgesamt markanteres Verhältnis eingeht, als mit Kalzium (Abb. 26).



Abb. 25 Die geochemische Korrelation zwischen Strontium und Kalzium.

Abb. 26 Die geochemische Korrelation zwischen Strontium und Barium.

Barium

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung — Ba						
Melaphyre 1 2						
fein - bis mittelkörnige porphyrische porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	37 11 23 27	$ \begin{array}{r} 13-1000 \\ 56-724 \\ 46-424 \\ 10-692 \end{array} $	201 366 144 150			
insgesamt	98	10—1000	192			

Vom geochemischen Standpunkt unterscheidet sich Barium vom Strontium durch den grösseren Ionenhalbmesser, welcher es diadochisch an Kalium bindet und es ist eine Bindung mit Kalzium nicht zu bemerken. Infolge Diadochie mit Kalium, verbirgt sich Barium vor allem in gesteinsbildenden Kalium-Mineralen. Wegen seiner vom K⁺ höheren Ladung tritt es, in Übereinstimmung mit den kristallchemischen Regeln von V. M. Goldschmidt (1937), in die frühzeitig kristallisierenden Kalium-Minerale ein. Die Tatsache, dass Barium in grösserem Ausmass nur in früh ausgeschiedene Kalium-Minerale eintreten kann wird dadurch verursacht, dass ein gewisser Anteil im flüssigen Magma verbleibt und schliesslich in die postmagmatischen Produkte übergeht. Dies bekundet auch der höchste Ba-Durchschnittsgehalt, nämlich 366 ppm, in durch porphyrische Einsprenglinge von Plagioklasen der ersten Generation charakterisierten porphyrischen Melaphyr-Varietäten (Abb. 5).

Relativ höhere Bariumgehalte weisen massive feinkörnige Varietäten auf, die im Überfluss durch die postmagmatische Tätigkeit des Vulkanismus vertreten sind.



Abb. 27 Die geochemische Korrelation zwischen Barium und Kalium.

Scandium

Die Gehalte der durchschnittlichen		Tab. 20	
Malashara	1	2	3

wietaphyte	and the second se	-	
fein - bis mittelkörnige	37	3-45	23
porphyrische porphyr,-mandelsteinartige	11 23	9 <u>41</u> 13 <u>4</u> 0	28
mandelsteinartige	27	12—40	23
insgesamt	98	3—45	25

Das Korrelationsdiagramm der aufgetragenen Produkte der Werte zwischen Ba und K (Abb. 27), weist auf einen schwachen Grad der Enge des Verhältnisses hin.

Scandium ist typisches Spurenelement basischer Gesteine. Es ist in Form isomorpher Beimengungen in dunklen Mineralen zugegen.

Es bindet sich diadochisch mit Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} und den Lanthaniden (hauptsächlich aus der Yttrium-Gruppe). Seine Hauptträger in Melaphyrgesteinen sind Eisen (II) - Magnesium (II) - Minerale, zumal Pyroxene, weniger Olivine. Sein Gehalt bewegt sich in den studierten Melaphyrgesteinen zwischen 3 und 45 ppm.

Die aufgetragenen Produkte der Korrelationswerte zwischen Sc und Mg (Abb. 28) weisen auf eine mässige Stufe der Enge des Verhältnisses hin.



Abb. 28 Die geochemische Korrelation zwischen Scandium und Mgnesium.

Yttrium und die Lanthanide

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung — Y			Tab. 21
Melaphyre	ation 1	2	3
fein - bis mittelkörnige porphyrische porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	37 11 23 27	10—100 27—102 3—141 17—219	40 63 45 48
insgesamt	98	4—219	46

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertrett		140.22	
Melaphyre	1	2	3
fein - bis mittelkörnige	37	30-68	(46)
porphyrische	en pitten toe	30-57	(47)
porphyrmandelsteinartige	23	30-60	(41)
mandelsteinartige	27	30-41	(36)
insgesamt	98	30—68	(42)
	ung Vh		Tab. 23
Die Gehalte der durchschnittlichen Vertrett	ing — 10	Service Street Fu	140.20
Melaphyre		2	3
fein - bis mittelkörnige	. 37	1- 8	3
porphyrische	11	2-10	5
porphyr -mandelsteinartige	23	2- 7	4
mandelsteinartige	27 ·	2—10	3
insgesamt	08	1-10	4
msgesume	20	1 10	4

Die grosse Verwandtschaft ihrer Elektronenhüllen bewirkt, dass die Lanthanide und Yttrium in der Natur gemeinsam auftreten. Sie treten in Form eigener Minerale und in verstreutem Zustand in Mineralen anderer Elemente auf.

Die Faktoren der Minerogenese haben ebenfalls einen wichtigen Einfluss auf die Verhältnisse der quantitativen Vertretung der Lanthanide in Mineralen. Die analysierten Minerale - Plagioklas, Chlorit, Epidot (Abb. 16), weisen unscheinbare Unterschiede der Gehalte dieser Elemente auf. Ähnliche Unterschiede sind auch bei



Abb. 29 Die geochemische Korrelation zwischen Yttrium und Scandium.

den Gehalten der durchschnittlichen Vertretung von Lanthaniden in den einzelnen genetischen Typen des Melaphyrgesteins (Abb. 39) zu beobachten. Höhere Gehalte dieser Elemente gehen zugunsten porphyrischer Melaphyrgesteine.

Die Unterschiedlichkeit der Ionenhalbmesser der Steltenerden-Elemente führt zu deren kristallchemischer Verwandschaft mit Fe und Mg. Von den seltenen Elementen machen sich hier die isomorphen Verhältnisse mit Ba, Sr. Zr und Sc geltend. Die in Abb. 29 aufgetragenen Produkte der Korrelationswerte von Y und Sc, weisen auf eine mässige Stufe der Enge des Verhältnisses hin. ,

Zirkonium

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretun	A March dinal Development	Tab. 24	
Melaphyre	1	2	3
fein - bis mittelkörnige porphyrische porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	37 11 23 27	100—794 117—776 118—708 100—759	306 377 329 272
insgesamt	98	100—794	310

Die Unterschiedlichkeit des Ionenhalbmessers des Zirkoniums von jenen der Hauptelemente verursacht, dass es ausser isomorpher Beimengungen eigene Minerale bildet. Der Hauptteil der isomorphen Beimengungen des Zirkoniums ist in den dunklen Mineralen (in Pyroxenen) und in den Akzessorien (Magnetit, Ilmenit, Apatit). Die grössten Gehalte der ganzen Gesamtheit an Durchschnittsgehalten der analysierten Mikroelemente haben porphyrische Melaphyr-Varietäten.

Charakteristisches geochemisches Merkmal des Zirkoniums ist dessen Hang zur Anhäufung in den späteren Phasen der Differentiation. Die aufgetragenen Punkte der Verhältnisswerte zwischen Na + K /Ca + Na + K . 100 und Zr (Abb. 30), weisen auf eine ausgeprägte Korrelation dieses Verhältnisses hin.



Vanadin

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertrete	ung — V	nod of the design of the local states of the second	Tab. 25
Melaphyre	1	2	3
fein - bis mittelkörnige porphyrische porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	37 11 23 27	10—282 120—295 81—282 10—251	154 202 191 131
insgesamt	98	10—251	162

Allgemein wird akzeptiert, dass Vanadin im magmatischen Milieu laufend als V^{3+} auftritt, welches dem Fe³⁺ nahe steht, weshalb es auch das Eisen in dunklen Mineralen vertreten kann.

Die aufgetragenen Punkte der Korrelationswerte zwischen Mg und V (Abb. 31) verweisen darauf, dass auch diese Beziehung einen mässigen Grad der Enge des Verhältnisses der gegebenen Elemente aufweist.

Den grössten Vanadingehalt von den analysierten Mineralen (Abb. 16) haben Chlorit — 355 ppm, Epidot — 129 ppm, Plagioklas — 66 ppm.



Abb. 31 Die geochemische Korrelation zwischen Magnesium und Vanadin.

Tab 26

Chrom

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretu	ing — Cr	all his wall and	140.20
Melaphyre	selten1n Eks	2	3
fein - bis mittelkörnige porphyrische porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	37 11 23 27	$10-214 \\ 10-214 \\ 10-174 \\ 10-263$	107 59 94 95
insgesamt	98	10—263	95

Laut Literaturangaben schwanken die Chromgehalte in basischen Gesteinen in einem breiten Intervall. In basischen Gesteinen ist das Chrom teilweise an Pyroxene und Magnetit gebunden. Die Minerale der postmagmatischen Prozesse (Epidot und Chlorit) weisen beträchtliche Unterschiede in den Chromgehalten auf. Die höchsten Chromgehalte weisen Epidot — 182 ppm und Chlorit 10 ppm auf.

Die Korrelation der aufgetragenen Punkte von Cr - und Fe²⁺-Werten (Abb. 32) weist auf eine beträchtliche Streuung hin.

Die Histogramme der relativen Häufigkeit der Chromgehalte (Abb. 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13) weisen auf die gleiche Häufigkeit in den Intervallen von 10 bis 200 ppm hin. Ausnahme bilden die porphyrischen Melaphyre, wo die höchste Häufigkeit der Gehalte im Intervall 10—50 ppm liegt. Daraus resultiert, dass dieser genetische Gesteinstyp Träger niedriger Chromgehalte ist. Die übrigen Varietäten des Melaphyrgesteins sind reicher durch sekundäre Minerale vertreten.



Abb. 32 Die geochemische Korrelation zwischen Chrom und Eisen.

Kobalt

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung — Co			Tab. 27
Melaphyre	1	ellidgo 2 2 otgà	3
fein - bis mittelkörnige	37	10-35	21
porphyrische	11	13-36	22
porphyrmandelsteinartige	23	11-37	24
mandelsteinartige	27	10-41	22
insgesamt	98	10-41	22

Der Kobaltgehalt des basischen Gesteins hängt einerseits von der Gesamtbasizität des Gesteins (zumal von FeO, MgO) ab, andererseits von der Menge der Erzminerale (Pyrit, Magnetit, Ilmenit u. ä.). Die markante geochemische Verwandtschaft mit Fe^{2+} und Mg^{2+} verursacht, dass Kobalt in jene Strukturen eintreten kann, welche diese Elemente enthalten (Olivin, Pyroxen, Magnetit).

Aus dem Korrelationsdiagramm der aufgetragenen Wertpunkte von Co und Mg (Abb. 33) resultiert dieses Verhältnis. Kobalt, das geochemisch mit dem Nickel eng verbunden ist (Abb. 34), besitzt mehrfach niedrigere Werte.





Abb. 34 Die geochemische Korrelation zwischen Kobalt und Nickel.

Tab. 28

Nickel

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung - Ni

Melaphyre	1	2	. 3
fein - bis mittelkörnige	37	10—87	. 44
porphyrische	11	11-98	35
porphyrmandelsteinartige	23	10-89	39
mandelsteinartige	27	10—87	42
insgesamt	98	10—98	41

Das geochemische Verhalten des Nickels charakterisieren drei Tendenzen:

1. ausgeprägte Sulfophilie,

2. kristallchemisches Verhältnis zu Mg²⁺ und Fe²⁺,

3. Anhäufung in frühmagmatischen Produkten.

Zusammenwirken von 1 und 3 — bedeutener Anteil an Ni (Pyrrhotine). Zusammenwirken von 2 und 3 — Eintritt von Ni in Eisen (II) - Magnesium (II) - minerale (Olivin).
Gemäss den Korrelationsdiagrammen der aufgetragenen Wertpunkte zwischen Ni/Mg²⁺, Ni/Fe²⁺ und Ni/Cr (Abb. 35, 36, 37), ist diese allgemeine Tendenz des allmählichen Eintritts der Elemente in die gesteinsbildenden Minerale offenkundig. Die kristallchemische Begründung dieser Folge ist bislang noch nicht völlig klar, weshalb Ni häuptsächlich in die frühesten Minerale der Kristallisationeintritt, wobei er dem Magnesium der Vorrang gibt.

Aus den Histogrammen der relativen Häufigkeit (Abb. 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13) folgt eine unregelmässige Häufigkeit der Gehalte des jeweiligen Elementes in den

einzelnen Melaphyrvarietäten. Relativ höhere Ni-Durchschnittswerte weisen die massiven feinkörnigen und mandelsteinartigen Melaphyre auf. Diese Erscheinung lässt sich mit dem höheren Anteil an Erzmineralen (Sulfiden) und an Produkten der hydrothermalen Umwandlung — Epidot — erklären, welch letzterer den höchsten Ni-Gehalt von den drei analysierten Mineralen aufweist (Abb. 16).

Abb. 35 Die geochemische Korrelation zwischen Nickel und Magnesium.

10

1

0,5

0,1

10

Fe 2+ 0/0





100

Ni ppm

50

500

Abb. 37 Die geochemische Korrelation zwischen Nickel und Chrom.

Kupfer

Die Genalte der durchschnittlichen vertret	ung — Cu	C. S.	Tab. 29	
Melaphyre		2	3	
fein - bis mittelkörnige porphyrische porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	37 11 23 27	3-316 3-166 3-1000 3-100	40 40 138 183	
insgesamt	98	3—1000	102	

Kupfer gehört zu jenen Elementen, welche in den Melaphyrgesteinen mit hoher Gehaltsstreuung auftreten. In dunklen Mineralen (Amphibol, Biotit) vertritt es isomorph Eisen. Infolge seiner Affinität zum Schwefel bildet es Sulfide in Erzakzessorien, welche in basischen Gesteinen zugegen sind. Der errechnete Cu-Durchschnittsgehalt — 9 ppm entspricht Gesteinen, deren Projektionspunkte im Differentiationsdiagramm (Abb. 18) der zweiten Gruppe angehören (Gesteine, welche nicht von offenbaren Kontakt - und hydrothermalen Einwirkungen betroffen wurden). Demgegenüber weisen jene Gesteine, deren Projektionspunkte im Differentiationsdiagramm der ersten und dritten Gruppe angehören, eine markante Erhöhung der Kupfergehalte auf.

Mandelsteinartige Melaphyre, welche an die Randpartien des vulkanischen Körpers gebunden sind, weisen den höchsten Cu-Durchschnittsgehalt — 183 ppm auf. Analog haben Melaphyr-Pyroklastika erhöhte Kupfergehalte, deren Durchschnittswert 149 ppm beträgt.

Silber

Sämtliche quantitativen spektrochemischen Analysen der analysierten Melaphyrgesteine weisen Silbergehalte auf, welche unter dem Limitwert 5 ppm der Nachweisgrenze liegen.

Zink

Die Gehalten der durchschnittlichen Vertretung — Zn			Tab. 30
Melaphyre	901	2	3
fein - bis mittelkörnige	37	50-400	130
porphyrische	11	80- 501	232
porphyrmandelsteinartige	23	56-2440	284
mandelsteinartige	27	14— 320	149
insgesamt	98	14—2440	183

Im basischen Gestein konzentriert sich Zink in den dunklen Eisen (II) - Magnesium (II) - mineralen. Zink, dessen Ionenhalbmesser jenen von Mg^{2+} und Fe^{2+} nahesteht,

kann deshalb, jedoch nur in beschränkter Menge, diese Metalle in mafischen gesteinsbildenden Mineralen vertreten. Bestimmte Mengen gehen in die postmagmatischen Etappen über, wo sie bereits ausgeprägt sulfophilen Charakter haben. Markante Zink-Konzentrationen von 500 bis 800 ppm wurden in den analysierten Mineralen Chlorit, Quarz, Chalzedon und Kalzit verzeichnet. (Tab. 11).

Aus den Histogrammen der relativen Häufigkeit der Zinkgehalte folgt, dass die höchste Häufigkeit an Gehalten in massiven feinkörnig-bis mittelkörnigen, mandelstein-porphyrischen und mandelsteinartigen Melaphyrgesteinen ist.

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung — B Tab.				
Melaphyre	1	2	3	
fein - bis mittelkörnige porphyrische	37	3—204 5—132	38 28	
porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	23 27	8— 98 3—186	39 39	
insgesamt	98	3—204	37	

In magmatischen Gesteinen ist die Vertretung des Bors nicht gross. In diesen Milieus wird Bor vor allem in Verbindungen mit Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} ausgeschieden. Bor, welches eine hohe Flüchtigkeit besitzt, geht bis zu einem bedeutenden Masse in hydrothermale Lösungen über.

Die beträchtliche Schwankung des Borgehaltes in Melaphyrgesteinen im Intervall 3–204 ppm, macht die Bestimmung des Bor-Durchschnittswertes in diesen Gesteinen problematisch.

Aus den Histogrammen der relativen Häufigkeit der Borgehalte folgt, dass die höchsten Gehalte zugunsten der massiven feinkörnigen, mandelstein-porphyrischen und mandelsteinartigen Melaphyr-Gesteine ausfallen, welche um die Produkte der hydrothermalen Phase angereichert sind (Quarz, Chalzedon). Die semiquantitative spektrochemische Analyse von Chalzedon aus der Füllung von Mandeln (Abb. 14) weist einen Borgehalt im Intervall 1–0,01 % auf (Tab. 9).

Gallium

Bor

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung – Ga		
1	2	3
37	10-35	13 14
23	10-22	13
98	10-35	13
	ng — Ga 1 37 11 23 27 98	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

In der Differentiationsreihe der magmatischen Gesteine ist ein gewisser, unausdrucksvoller Hang des Galliums, sich in der Endphase der Reihe anzuhäufen zu bemerken. Es ist ein typisches verstreutes Element, welches sich kristallchemisch und geochemisch mit Al^{3+} und Fe^{3+} verbindet, was aus der Ähnlichkeit der Ionenradien der genannten Elemente resultiert.

Bei der gesamtheitlich geringen Streuung des Galliums ist bei einigen Melaphyrgesteinstypem ein höherer Gehalt zu bemerken. Es handelt sich hierbei um merklich umgewandelte (albititisierte, chloritisierte und epidotisierte) Melaphyre. Dies bestätigen die analysierten Minerale (Plagioklas, Chlorit, Epidot), deren Ga-Gehalt von 5 bis 60 ppm steigt (Tab. 11).

Blei

Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung — Pb Tab. 3.				
Melaphyre	ditotherstation1 Egren	2	3	
fein - bis mittelkörnige porphyrische porphyrmandelsteinartige mandelsteinartige	37 11 23 27	$10-275 \\ 10-31 \\ 10-141 \\ 10-68 \\ 10$	(45) (18) (52) (42)	
insgesamt	98	10-275	(42)	

Die Gehalte dieses Elementes sind in Melaphyrgesteinen zumeist in Konzentrationen, deren Werte unter dem Limitwert 10 ppm der Nachweisgrenze liegen. Der dem Kaliums naher Ionenradius des Bleies, ermöglicht diesem den Eintritt in die Zusammenstezung der Plagioklase in Form von Beimengungen endokrypter Isomorphie; infolge der dem Blei eigenen starken aktiven Polarisation ist diese Isomorphie stark begrenzt.

Die analysierten Minerale (Chlorit, Plagioklas, Epidot) weisen eine steigende Tendenz der Bleikonzentration von 8 bis 891 ppm (Tab. 11) auf. Erhöhte Bleigehalte wurden bei bedeutend umgewandelten (albitisierten, chloritisierten und epidotisierten) Gesteinen verzeichnet. Die nicht umgewandelten Typen weisen Bleigehalte auf, die unterhalb des Limitwertes der Nachweisgrenze liegen. Die Durchschnittsgehalte des Bleies wurden aus den Werten über der Nachweisgrenze errechnet.

Schlussfolgerung

Die Melaphyre der Choč-Einheit der Kleinen Karpaten bilden einige petrographisch-genetische Gesteinstypen von Differentiaten des Gabbro-Magmas, bis zu Gesteinen mit merklichem Gehalt an freiem SiO₂. Sie bilden merklich kontaktmetamorphierte, autometamorphierte und hydrothermal umgewandelte Gesteine, deren Hauptbauelemente basische Plagioklase (in Form porphyrischer Einsprenglinge, als auch als Bestandteil der Grundmasse), weiters Olivin, Pyroxene, Akzessorien, Erzminerale sowie Produkte, mit dem eingetlichen Vulkanismus verbundener postmagmatischer Prozesse sind.

Bei diesen Prozessen kam es neben den Änderungen in der petrographischen und chemischen Zusammensetzung dieser Gesteine, auch zu einer Redistribution der Gehalte an Mikroelementen.

Auf Grund der tabellarischen und graphischen Verarbeitung des konzentrierten Dokumentationsmaterials über Gehalte und Distribution der studierten Mikroelemente in den einzelnen petrographisch-genetischen Typen von Melaphyrgesteinen ist es offenkundig, dass einige Elemente in allen diesen Varietäten ein verhältnismässig konstantes Vorkommen haben (Abb. 38, 39).

Demgegenüber weisen Durchschnittsgehalte und Distribution von Li, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, V, Cr, Ni, Cu, Zn, B und Pb in den einzelnen Varietäten der Melaphyrgesteine kleinere oder grössere Abweichungen auf.

Die massiven fein - bis mittelkörnigen Varietäten von Melaphyrgesteinen, welche vom genetischen Standpunkt den basalen, bzw. auch inneren Teil des vulkanischen Körpers darstellen, wo es in verschiedenem Masse zu kontakt-metamorphen Erscheinungen kam (Adern und Konzentrationen von Kalzit, Quarz, Chalzedon und Chlorit) liessen eine markante Steigerung der Gehalte an Li, Rb, Sr, Ba, Zr, Cr, Ni, B und Pb erkennen. Ein analoger Trend der Gehaltssteigerung war auch bei den petrogenen Elementen Si, Na, K, Al, Fe und Ca zu bemerken.

In den porphyrischen Melaphyren, welche sich infolge Kristallisation wahrscheinlich an den internsten Teil des vulkanischen Körpers binden, kommt es zu keiner grundsätzlichen Redistribution von Mikroelementen. Bei den autometamorphen Prozessen bleibt der Makrochemismus in diesem genetischen Typ grundsätzlich unverändert, wenngleich es zu einer Umgruppierung der petrogenen Elemente aus den zerfallenden Mineralen in die entstehenden kommt. Die höchsten Durchschnittsgehalte an Mikroelementen weisen bei diesem genetischen Typ von Melaphyrgesteinen folgende Elemente auf: Sr, Ba, Sc, Y, La, Yb, Zr, V und Ga.

Vom Standpunkt der Gesetzmässigkeiten der Distribution von Makro- und Mikroelementen, stellen die porphyrisch - mandelsteinartigen und mandelsteinartigen Melaphyre einen geochemischen Typus dar, obgleich diese Varietäten genetisch durch bestimmte Unterschiedlichkeiten charakterisiert sind. Dies bezeugen die verhältnismässig nahen mineralischen und chemischen Zusammensetzungen dieser Varietäten, als auch die Gleichmässigkeit der Gehalte bei praktisch allen studierten Mikroelementen Li, Rb, Ba, Sc, Y, La, Yb, Cr, Co, Ni, B und Ga; gewisse Differenzen können bei Sr, Zr, V, Cu, Zn und Pb beobachtet werden, deren erhöhte Gehalte dem saureren Charakter des Magmas entsprechen.



Abb. 38 Schaubild der Distribution von Mikroelementen in Melaphyrgesteinen der Kleinen Karpaten.



Abb. 39 Die Gehalte der durchschnittlichen Vertretung der Mikroelemente in Melaphyrgesteinen der Kleinen Karpaten.

Proben -	Gest	
nr.:	typ:	Lokalität:
1	1/c	aus der S Wand d. grossen Steinbruchs im NW von Lošonec
2	1	S von Veľká Vánenná, etwa 320 m nach SW von d K 527 4 m
3	1/c.	NW vom Kolovrátok etwa 320 m nach S von K 563 4 m
1	1	von der N Wand des grossen Steinbruchs im NW von Lečenes
4	1	von der W Wand des grossen Steinbruchs im NW von Losonec
5	1/4	von der w wand des grossen Steinbruchs im NW von Losonec
. 0	1/4	von der w wand des grossen Steinbruchs im Nw von Losonec
1	1	aus der S wand des grossen Steinbruchs im N w von Losonec
8	1/c	aus der S wand des Steinbruchs im w vom Velky Petrklin
9	1/c	aus der S Wand des grossen Steinbruchs im NW von Losonec
10	1/b	aus der N Wand des grossen Steinbruchs im NW von Losonec
11	1/c	aus der N Wand des grossen Steinbruchs im NW von Losonec
12	1 22	aus der S Wand des Steinbruchs im W vom Veľký Petrklín
13	1/d	aus der S Wand des grossen Steinbruchs im NW von Lošonec
14	1	etwa 50 m SW vom Steinbruch im NW von Lošonec
15	1/d	aus der S Wand des grossen Steinbruchs im NW von Lošonec
16	. 1	NW vom Kolovrátok, etwa 250 m nach 0 von der K. 569,6 m
17	1	NW vom Kolovrátok, etwa 250 m nach 0 von der K. 569,6 m
18	1	aus der S Wand des grossen Steinbruchs im NW von Lošonec
19	1/a	etwa 100 m nach NW vom Steinbruch im NW von Lošonec
20 ·	. 1/d	aus der S Wand des grossen Steinbruchs im NW von Lošonec
21	1/d	Kamm im NW von Dolné Žliabky, etwa 250 m nach N v. d. K. 298,2 m
22	1/a	nach NW von Červená, etwa 250 m von der Kote 371,8 m
23	1/b	aus der W Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec
24	1	nach SO von Červená, etwa 200 m von der K. 371.8 m
25	1	aus der S Wand des Steinbruchs im W vom Velký Petrklín
26	1/a	aus der N Wand des grossen Steinbruchs im NW von Lošonec
27	1/b	nach SO von Červená, etwa 250 m von d. K. 371.8 m
28	1	Bláznivá, 300 m W von der K. 385.1 m
29	1/b	Tal von Sološnica S von K. 440.2 m
30	1	W Hang des Veľký Petrklín
31	1/c	W Hang des Velký Petrklín
32	1	250 m W der Kote des Velký Petrklín
32	1	1 km W von Vydelené
33	1	1 5 km W von Vydelené
34	1	500 m W vom Škorbék boj Smolonico
35	1	100 m S von der Kete der Velkri Betrklin
30	1/C	100 m S von der Kole des verky Feirkin
37	. 1/0	aus der w wand des grossen Steinbruchs im Nw von Losonec
38	2	aus der N wand des grossen Steinbruchs im N w von Losonec
39	2/c	Tal von Solosnica, aufgegebener Steinbruch im SO von der
1		Waldhutte Dolina
40	2	Kann im N von Brezová, etwa 200 m nach W von K. 527,4 m
41	2	N von Bláznivé, etwa 200 m SW der K. 404,8 m
42	2	NW von Cervená, etwa 50 m von der K. 371,8 m
43	2	N von Guľkový, etwa 100 m SO von der K. 455,6 m

Dokumentation der analysierten Melaphyrgesteine

44	1	2	N von Červená, etwa 70 m von der K. 371,8 m	
44	5	2	NW von Bláznivé, etwa 200 m SO von der K. 439,2 m	
46	5	2	NW von Guľkový, etwa 150 m S von der K. 455,6 m	
4	7	2	1.5 km NW von Lošonec	
45	8	2	600 m NW des Škarbák bei Smolenice	
40	9	3 0000	Sklenný vrch, etwa 250 m N der K. 483,8 m	
51	0	3	etwa 150 m NW von Brezová	
5	1	3	aus der N Wand des Steinbruchs im W des Velký Petrklín	
5	2	3	aus der N Wand des Steinbruchs im W des Velký Petrklín	
5	3	3	aus der S Wand des Steinbruchs im NW des Velký Petrklín	
5	4	3	W Hang des Veľký Petrklín	
5	5	3	W Hang des Veľký Petrklín	
5	6	3	aus der S Wand des Steinbruchs NW des Velký Petrklin	
5	7	3	N Hang des Veľký Petrklín	
5	8	3	NW vom Kolovrátok, etwa 70 m SW der K. 563,4 m	
5	0 :	3	etwa 1 km NW vom Kolovrátok	
6	0	3 1 100	N Hang des Veľký Petrklín	
6	1	3	aus den NW Wand des grossen Steinbruchs NW von Lošonec	
6	2	3	N von Horné Žliabky, etwa 250 m 0 der K. 607,2 m	
6	3	3	N Hang des Veľký Petrklín	
6	л л	3	kleiner Steinbruch N des grossen Steinbruchs bei Lošonec	
6	5	3	Klokoč etwa 70 m NW der K. 661,2 m	
6	56	3	SW vom Klokoč, bei der K. 563,4 m	
6	57	3	aus der S Wand des grossen Steinbruchs im NW von Lošonec	
	58	3	500 m N vom Vývrat	
	50	3	Klokoč W von Vydelená	
	70	3	400 m S der K. 429.0 m, Tatarské	
-	71	3	NO der K. 429.0 m. Tatarské	
	72	4	aus der N Wand des grossen Steinbruchs im NW des Velký Pet	rklín
	73	4	N Hang des Veľký Petrklín	
	74	4	W Hang des Veľký Petrklín	
the second	75	4/c	aus der N Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec	
	76	4	aus der N Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec	
A DESCRIPTION	77	4	aus der S Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec	
	78	4	NW vom Kolovrátok, etwa 300 m S der K. 563,4 m	
	79	4	S von Červená, etwa 70 m von der K. 371,8 m	
	80	4	aus der W Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec	
	81	4	etwa 300 m SO von der K. 371,8 m	
A BL PR	82	4	SO von Červená, etwa 100 m von der K. 371,8 m	
	83	4	aus der N Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec	
	84	4	SW von Červená, etwa 150 m von der K. 371,8 m	
	85	4	grosser Steinbruch bei Lošonec	
	86	4	etwa 50 m SW vom Steinbruch im NW von Lošonec	
	87	4	grosser Steinbruch im NW von Lošonec. Probenahme a. d. Sti	rnwand
	88	4	aus der N Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec	
	89	4	SW von Červená, etwa 200 m von der K. 371,8 m	
	90	4	SO von Červená, etwa 150 m von der K. 371,8 m	
	91	4	aus der S Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec	
	92	4	O Hang des Veľký Petrklín	

93	4	NO Hang des Veľký Petrklín
94	4	aus der N Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec
95	4	SW Hang des Veľký Petrklín
96	4	SO von Červená, etwa 200 m von der K. 371,8 m
97	4	NW Hang des Veľký Petrklín
98	4	aus der S Wand des Steinbruchs im NW von Lošonec
99	5 .	W der Waldhütte Žliabok, etwa 350 m O der K. 389,7 m
100	5	SW des Klokoč, bei der K. 563,4 m
101	5	Kamm N von Dolné Žliabky, etwa 200 m SO der K 573,2 m
102	5	1 km O von Vápenná K. 747,6 m, Taleinschnitt
103	5	südlicher Hang des Veľký Petrklín
104	5	etwa 100 m SW vom Steinbruch im NW von Lošonec
105	5	Tal von Sološnica, Einschnitt bei der Waldhütte Dolina
106	5	SW Hang des Veľký Petrklín
107	5	Kamm N von Dolné Zliabky, etwa 60 m nach S von K. 573,2 m. Probenahme vom Einschnitt des Waldweges
108	5	Tal des Baches Barina, etwa 250 m nach N von der K. 335,2 m
109	5	aus der O Wand des Steinbruchs im NW vom Velký Petrklín
110	5	NW von Dolné Žliabky etwa 500 m
111	5	SW von Veľká Vápenná etwa 550 m nach N von Brezová
		(Kote 447,6 m)
112	5	aus der S Wand des Steinbruchs im NW des Velký Petrklín
113	5	SO Hang des Veľký Petrklín
Legende:	1	— massive fein - bis mittelkörnige Melaphyre
	1/a	— chloritisierter
	1/b	— epidotisierter
	1/c	— spilitisjerter
	1/d	- mit Produkten hydrothermaler Umwandlung
	2	nornhurischer Melanhur
	2	
	2/C	— spinnsierter
	3 ·	— porphyrischer mandelsteinartiger Melaphyr
	3/c	— spilitisierter
	4	— mandelsteinartiger Melaphyr
	4/a	— chloritisierter
	4/c	— spilitisierter
	5	- Melaphyr-Pyroklastika
	Vie	

Arbeitsbedingungen für die quantitativen spektrochemischen Bestimmungen der Mikroelemente

I. Grupp	e – Sr, Ba, Zr, V, Cr, Co, Ni
Spektrograph	E — 492 Hilger
Puffer	Graphitpulver
Mischungsverhältnis	18CHMIDT, V. M. 1937: The principles of cheir for elements in
Innenstandard	Pd — 3114 Å, In , 4101 Å
Analytische Linie	Sr — 4607 Å, Ba — 4554 Å, Zr — 3392 Å.
	V — 3183 Å, Cr — 4254 Å, Co — 3453 Å.
	Ni — 3414 Å

II. Grupp	be — Cu, Ag, Pb
Spektrograph	E — 492 Hilger
Puffer :	Graphitpulver
Mischungsverhältnis	not and the second state of the second states of th
Innenstandard	In — 2932 Å
Analytische Linie	Cu — 3247 Å, Ag — 3280 Å, Pb — 2833 Å
Analytische Linie	Cu — 3247 Å, Ag — 3280 Å, Pb — 2833 Å

III. Gruppe	— Sc, Y, La, Yb
Spektrograph	ISP-51
Puffer	NaCl
Mischungsverhältnis	1:1,5
Innenstandard	Pd — 3958 Å
Analytische Linie	Sc - 4246 Å, Y - 4375 Å, La - 4333 Å

	IV. Gruppe	— Li, Rb, Cs
Spektrograph	Le rent des alter	ISP-51
Puffer		NaCl
Mischungsverhältnis		1:1
Innenstandard		Linie des NaCl-Spektrums
Analytische Linie		Li — 6707 Å, Rb — 7800 Å, Cs — 8078 Å

V. Gruppe – B

Spektrograph Puffer Mischungsverhältnis Innenstandard Analytische Linie

PGS-2 Graphitpulver mit 2 % Ga_2O_3 — Gehalt 1 : 1 Co — 2415 Å B — 2496 Å

VI. Gruppe - Zn

Die Bestimmung des Zinks wurde mit Atom-Absorptions-Spektralphotometrie durchgeführt. Probeneinwaage 0,5 g.

Milieu HCl, Analytiker: M. Klinčeková.

Übersetzt von E. Walzel.

Schrifttum

CUBÍNEK, J. 1973: Distribúcia stopových prvkov v permských vulkanitoch chočskej jednotky Malých Karpát. Manuskript, Archiv des Geologischen Dionýz-Štúr-Instituts. Bratislava, 116 S.

ČECHOVIČ, V. 1948: Les gisements de barytine dans les environs de Smolenice et de Neštich dans les Petites Carpathes. Geol. Práce, Zošit 17, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 59-71.

- GOLDSCHMIDT, V. M. 1937: The principles of chemical elements in minerals and rocks. Journ. Chem. soc. London, 655 S.
- KUPČO, G. 1959: Die Bestimmung der Spurenelemente in den Gesteinen. Acta geol. et geogr. Univ. Com., 6, Bratislava, 352–359.
- EUPTOVČIAK, L. 1962: Chočská jednotka v Bielom pohorí Malých Karpát. Manuskript, Archiv des Geologischen Dionýz-Štúr-Instituts, Bratislava, 80 S.

MAHEL, M. 1961: Geology of the Small Carpathians. Zjazdový sprievodca, Geologisches Dionýz-Štúr-Institut, Bratislava, 45–61.

MEDVEĎ, J—PLŠKO, E.—CUBÍNEK, J. 1974: Studium der Zuverlässigkeit der Spektrochemischen Methode zur Bestimmung von Mikroelementen in Silikatgesteinen. Acta geol. et geogr. Univ. Comenianae, 27, Bratislava, 183—194.

NIGGLI, P. 1936: Magmentypen. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 16, Zürich, 335-399.

- PETTKO, J. 1856: Bericht über die im Auftrage der geologischen Gesellschaft für Ungarn. I. Heft, Budapest.
- VOZÁR, J. 1965: Petrograficko-geochemický výskum melafýrových hornín v Malých Karpatoch. Manuskript, Archiv des Geologischen Dionýz-Štúr-Instituts, Bratislava, 102 S.

- VOZÁR, J. 1967: Zur petrographischen Charakteristik der Kl. Karpaten. Geol. Práce, Správy 41, Bratislava, 153—163.
- VOZÁR, J. 1968: Der perm-mesozoische Vulkanismus in den Westkarpaten und Ostalpen. Geol. Práce, Správy 44—45, Bratislava, 149—161.
- VOZÁR, J. 1973: Chemismus der permischen Vulkanite der Choč-Einheit in den Westkarpaten. Náuka o zemi, Geologica 7, Slovenská akadémia Vied, Bratislava.

ZORKOVSKÝ, V. 1949: The basic eruptives in the mesozoic of western and central Slovakia. Geol. Práce, Zošit 26, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 44 S.

- ZUBEREC, J. 1965: Štúdium melafýrov a ich doprevádzajúcich hornín v chočskej jednotke Malých Karpát. Manuskript, Archiv Kat. nerastných surovín, Prírodoved. fak. Univ. Komenského, Bratislava, 140 S.
- ŽÁKOVSKÝ, R. 1960: Veľký Petrklín. Záverečná správa výhľadov a priebežného prieskumu. Manuskript. Geofond, Bratislava, 300 S.
- ŽÁKOVSKÝ, R. 1962: Výpočet zásob a záverečná správa, lokalita Lošonec. Manuskript, Geofond, Bratislava, 250 S.

Zum Druck empfohlen von B. Cambel.

VOZÁR, J. 1966: Melaphyr-Pyroklastika in den Kleinen Karpaten. Geol. Práce, Správy 40, Bratislava, 87–92.

Jozef Cubinek

Distribúcia mikroelementov v melafýrových horninách Malých Karpát

Resumé nemeckého textu

V štúdii, ktorá predstavuje výsledok čiastkovej etapy výskumu (J. Cubínek 1973), sa rieši geochémia melafýrových hornín chočskej jednotky z územia Malých Karpát.

Hlavným zámerom štúdie je zhrnutie základných údajov o obsahoch a distribúcii mikroelementov — Li, Rb, Sr, Ba, Sc, Y, La, Yb, Zr, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Ga a Pb tak, aby charakterizovali:

a) jednotlivé petrograficko-genetické typy melafýrových hornín;

b) stupeň a charakter autometamorfných procesov a kontaktnej metamorfózy.

V popredí nášho záujmu bolo najmä štúdium zákonitostí distribúcie uvedených mikroelementov, resp, vzájomnej korelácie ich obsahov a poznanie relatívnej početnosti ich koncentrácií v jednotlivých petrograficko-genetických typoch melafýrových hornín. Z niektorých hornín boli separované hlavné a niektoré vedľajšie minerály, ktoré boli taktiež podrobne študované. Okrem koncentrácií mikroelementov bol študovaný aj makrochemizmus hornín.

Predložený analytický dokumentačný materiál reprezentuje 30 kompletných silikátových analýz (z toho 18 kompletných silikátových analýz prevzatých z práce J. Vozára 1965), 127 kvantitatívnych spektrochemických analýz a 33 semikvantitatívnych spektrochemických analýz.

Zhodnotenie tohto materiálu vychádza z detailného poznania petrografie melafýrových hornín a opiera sa o výsledky jeho základného matematicko-štatistického spracovania.

Klasifikáciou vulkanických hornín sa posledne zaoberal J. Vozár (1965). Podľa neho vulkanické horniny boli na základe makrotextúrnych znakov rozčlenené do štyroch základných skupín: celistvé jemnozrnité až strednozrnité melafýry; porfyrické melafýry; porfyricko-mandľovcové až mandľovcovo-porfyrické melafýry a mandľovcovo-pórovité melafýry.

Petrochémia

Vulkanity predstavujú po petrografickej a petrochemickej stránke pestré spoločenstvo hornín (od diferenciátov gabrovej magmy až po horniny so značným obsahom voľného SiO₂), tvoriacich zväčša výlevné prúdy, v menšej miere aj hypoabysálne telesá (J. Vozár 1965).

Tvoria značne kontaktne metamorfované, autometamorfované a hydrotermálne premenené horniny, ktorých hlavnou stavebnou zložkou sú bázické plagioklasy (vo forme porfyrických výrastlíc i ako súčasť základnej hmoty), ďalej olivín, pyroxény, akcesórie, rudné minerály a produkty postmagmatických procesov, spätých so samotným vulkanizmom.

V záujme získania čo najkompletnejšieho obrazu o obsahoch a distribúcii mikroelementov, všetky horniny analyzované na obsahy petrogénnych prvkov boli analyzované aj kvantitatívne spektrochemicky. Váhové percentá kvantitatívnych silikátových analýz boli prepočítané na základné a niektoré vedľajšie Niggliho číselné charakteristiky. Vypočítané číselné hodnoty sú zachytené v diagramoch a grafoch. Pre grafické zobrazenie korelačných vzťahov niektorých prvkov sú použité hodnoty % a ppm daných prvkov.

V tabuľke 13 sú uvedené váhové percentá silikátových analýz študovaných hornín. V tabuľke 14 sú uvedené hlavné a vedľajšie Niggliho číselné charakteristiky. V diferenciačnom diagrame (obr. 18) sú vynesené projekčné body hlavných Niggliho charakteristík *fm, c, al, alk.* Na variačnom diagrame pozorovať zoskupenie projekčných bodov analyzovaných hornín do troch oblastí. Projekčné body v rozsahu si = 68—107 patria celistvým jemnozrnným, značne epidotizovaným melafýrom. Druhá skupina analýz s obsahmi si = 114—148 patrí melafýrom, ktoré neboli postihnuté kontaktnými a hydrotermálnymi účinkami. Projekčné body v rozsahu 182—218 *si* patria melafýrom, obohateným o značné množstvo voľného SiO₂.

V diferenciačnom diagrame pozorovať výrazné pozitívne korelácie hodnôt si k hodnotám al a alk. Zatiaľ čo pre pomery si : c, si : fm je menej výrazná korelácia.

Geochémia mikroelementov

Objektívne geochemické štúdium mikroelementov vyžaduje veľké množstvo reprodukovateľných analytických údajov. Iba tak možno tieto údaje spoľahlivo štatisticky spracovať a získané analytické parametre dôsledne vytriediť.

Študované mikroelementy sme stanovovali šiestimi odlišnými spektrochemickými metódami:

I. skupina — Sr, Ba, Zr, V, Cr, Co, Ni

II. skupina — Cu, Ag, Pb

III. skupina — (TR)

IV. skupina — Li, Rb, Cs

V. skupina — B

VI. skupina — Zn

Dosiahla sa tým vyššia reprodukovateľnosť výsledkov analýz daných prvkov hlavne u skupiny (TR), alkálií a zinku.

Podľa semikvantitatívnej spektrochemickej analýzy, sú v študovaných melafýrových horninách zastúpené ojedinele i ďalšie mikroelementy: Sn, Be, Mo, In (rádove 0.0001-0.001 %).

Správnosť výsledkov analýz mikroelementov sme porovnávali s výsledkami svetových štandardov (BCR-1, GSP-1, AGV-1, W-1) a 30 analýzami melafýrových a diabázových hornín medzi spektroskopickým laboratóriom Geologického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave a Geologickým ústavom Dionýza Štúra v Bratislave, ktoré plne vyhovuje pre geochemické štúdium mikroelementov daných hornín (J. Medveď—E. Plško—J. Cubínek 1974).

V tabuľkách 2, 4, 6, 8, 12 sú uvedené výsledky kvantitatívnych spektrochemických analýz študovaných melafýrových hornín.

Korelačné diagramy sú zostavené na logaritmickej stupnici. Údaje váh. % kysličníkov sme prepočítali na % daných hodnôt. Obsahy mikroelementov sú udané v ppm. Regresné priamky na korelačných grafoch sú iba schematicky načrtnuté, nie sú vypočítané.

Pri výpočte celkových priemerných hodnôt obsahov jednotlivých prvkov, hodnoty menšie ako medza dôkazu daného prvku sme uvažovali ako nulové hodnoty.

Na základe tabelárneho a grafického spracovania sústredeného dokumentačného materiálu o obsahoch a distribúcii študovaných mikroelementov v jednotlivých petrograficko-genetických typoch melafýrových hornín sa ukazuje, že niektoré prvky majú vo všetkých týchto varietách relatívne konštantné zastúpenie (obr. 38, 39).

Naproti tomu priemerné obsahy a distribúcia prvkov Li, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, V, Cr, Ni, Cu, Zn, B a Pb prejavujú sa v jednotlivých varietách melafýrových hornín väčšími alebo menšími odchýlkami.

Celistvé jemnozrnité až strednozrnité variety melafýrových hornín, ktoré z genetického

hľadiska predstavujú bazálnu, resp, i vnútornú časť vulkanického telesa, kde došlo v rôznej miere ku kontaktno-metamorfným javom (žilky a koncentrácia kalcitu, kremeňa, chalcedónu a chloritu), bolo pozorované výrazné zvyšovanie obsahov Li, Rb, Sr, Ba, Zr, Cr, Ni, B, Pb. Analogický trend zvyšovania obsahov bol zaznamenaný aj u petrogénnych prvkov Si, Na, K, Al, Fe, Ca.

V porfyrických melafýroch, ktoré sa kryštalizáciou viažu na najinternejšiu časť vulkanického telesa, nedochádza k podstatnej redistribúcii mikroelementov. Pri autometamorfných procesoch makrochemizmus v tomto genetickom type v podstate zostáva nezmenený, i keď dochádza k preskupovaniu petrogénnych prvkov z minerálov rozpadajúcich sa do minerálov vznikajúcich. Najvyššie priemerné obsahy mikroelementov v tomto genetickom type hornín vykazujú prvky Sr, Ba, Sc, Y, La, Yb, Zr, V a Ga.

Z hľadiska zákonitosti distribúcie makroprvkov i mikroprvkov tvoria porfyricko-mandľovcové a mandľovcové melafýry jeden geochemický typ, i keď geneticky sú tieto variety charakterizované určitými odlišnosťami. Nasvedčuje tomu ich relatívne blízke minerálne a chemické zloženie, ako aj rovnomernosť obsahov prakticky u všetkých študovaných mikroelementov Li, Rb, Ba, Sc, Y, La, Yb, Cr, Co, Ni, B, Ga; určité diferencie možno pozorovať u Sr, Zr, V, Cu, Zn a Pb, ktorých zvýšené obsahy zodpovedajú acidnejšiemu charakteru magmy.

selevnickei ohie, kioni itelinood a vimeini 1 Saf /1936 -1939 V.

Material predstavnju buzdine resp. - vaurome zast vultautského telesa, koe doslo v regne niere na kontektio-pretuzio (nym. j. kom niak a konosituscii kalčín, krenéha, znikosom žulouta), bolo protovine viriane nyslovenie obsaj ov 1.1 Rh. St. Ba. ŽV Cr. N. 8 Pb stanostov, tred měkovina obsahov por zmanienám ar t petrogenívch pretov. Na K. 8

purty nex veh metaly rocd, iturit si kry traitaciou viržu na inforter ne tru da yunanacitna telesa, badochadza z proastrinej reukritobich mitribeleneanov (rj. mjoritoralno finčh procesosh makro hemronus v tomici geneticion type v podatu s zolitvi ližinenevy (red admatria z mestupovanu peliogenevis prvitov i mineralov romana purch si do alperanov vanitaciesti. Parvešte priemenne otsahy misrosteriternov v tomici genetickom type norma

Z bladiska zakonitorii distribuleie makroprykov i mitropri koʻ ivoris portyrieko-minallovcove a masdiovcové melafyry jeden seocinemický typ. i kod geneticky se tieto variety zaszekterzovace preivyril dolladostani. Yvalvedcule tomu tel returné blake instrume i chemicat slovenie ato al rovatometriosi obsihov gratněky v ketkých slutovnitich mikroelententov LL Bb. Ba. Sc. Y. La. Yb. C. Zor M. I. OF. Bellavedaja acidnějneme postovat a St. Zel V. C. Zar v H. Endych zvylené objintý zběljavedaja acidnějneme chundrictru mamir

K. SLAPPIDI P. BY BY BULLER, P. SHE SHE F.
 B. State and S. BY

III skynthese on (TR)

IV, skuning --- Li, Rb, C

V. skupins -- B

VL skupina --- Zn

 Došishla sa tým stvišia reproduktivateľnosť výdedkov analýž daných prvkov hlavier u skotomy (TR), ulkalij a zinica.

Podla semilavaniitanimej spektrostjomicka) analyny, so v kudoviných melafarových borniušch zastúpené ojedicele i ďalšie mikroslemostry. Sn. Be, Moj In (tádove 0,0001---0,001 %).

Sprismosť výsledkov analyz, mikroelementov sme portovnavuli a výsledkami svetových iznatardov (SCR-1, GSP-1, AGV-1, W-1) a 30 malýzmii melalýrových a diabitrových izmnin melalýrových a diabitrových a diabitrových a diabitrových izmnin melalýrových a diabitrových a diabitrových a melalýrových a diabitrových izmnin melalých izmnin melalýrových a diabitrových izmnin melalýrových izmnin melalých izmnin za diabitrových zakola diabitrových izmnin tá melalých iz

... W rabulterch 2, 4, 6, 8, 12 so ovedené výsladky kvantitativných spektrochemických analys študovaných melefyrových hornín.

Korelačné diagravno súzostavené na logaritnickej stepoici. Udaje váli. % bydlétikov nav propočitali m % daných hodnět. Obsahy mikroelementov snadané v ppm. Regresní prizmžy na korelačných grafoch se iba schomaticky načrtnitě, nie sé vypočítané

Pro výprčno ocikových priemerných hodnos obsahov jednostvých prakov, kodinov menie alco medze dňkazu daného prvku sme prakovali ako metoriť kodputi.

Na ziklade tab-démeiro a graficileho sprácovania starrodozého miseristozého majerosin o obsaticch a distribuciji što-lovaných mikro-deminitor a jednostrvých petrograficko-grantických typoch melafyrových borain se ukrzoja, že stokuscé proky majá so všetkých cřobovořistěch relatívne konštoutas znatívenie (ob. 15, 39).

Naproti tomo ocimercal obsaby a distribucia instator J.a. Rb. Sr. Ta, Y. Zr. V. Cr. Ni, Ca. Zn. B a Ph prejavnjú sa v jedeorňvých varietách melalenových hordin vščí tri alebo monteve odchvikany.

Cellstvé jerminenzité la sicedminimité variery melal gravyet, tarma, ktoré z genetickely

Západné Karpaty, sér. mineralógia, petrografia, geochémia, ložiská, 3, s. 147 – 174 Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 1977

Anna Vozárová

Petrografia mladopaleozoických sedimentov v juhovýchodnej časti Spišsko-gemerského rudohoria

4 obr. v texte, 4 tab. na kriede, anglické resumé

Abstract. Presented are results of petrographical investigation of Late Paleozoic sediments in the southeastern part of the Spišsko-gemerské rudohorie (mountains) in the West Carpathians. The paper is to complete former investigations of coarse clastics (cf. the author 1971, 1973) in the entire area of the mountain range.

Lithological-petrographical analysis of sediments testified to regularities in changes of mineralogic maturity of psammites; showed asymmetrical cyclic sedimentation proceeding in the depositional environment of a broadly deployed alluvial fan. In the distal part of the fan fine-grained lacustrine facies deposited.

Úvod

Mladopaleozoické sedimenty južnej časti gemeríd predstavujú pestrú škálu klastických sedimentov. Keďže ide o sedimenty takmer sterilné na organické zvyšky, neboli doposiaľ v tejto oblasti systematicky použité metódy biostratigrafickej analýzy. Z tohto dôvodu sa často diskutuje o otázke ich stratigrafického zaradenia. Nemenej dôležité je i podrobnejšie poznanie petrografického zloženia sedimentov, ich klasifikácia a genéza a z toho vyplývajúce možnosti litologickej korelácie i stanovenie vzťahov medzi tektonickými pohybmi a sedimentáciou. Predložená práca prináša predovšetkým výsledky sedimentárno-petrografického štúdia psamiticko-pelitových členov a sprievodných vulkanických a vápencových vložiek juhovýchodnej časti gemeríd. Psefity boli študované v roku 1965–1973 (A. Vozárová in lit.).

Sedimenty mladšieho paleozoika medzi Jasovom a Drnavou tvoria súčasť tzv. rožňavsko-železníckej série, ktorú definoval a vymedzil J. Šuf (1936, 1939). V celej oblasti ležia diskordantne na horninách tzv. južného vývoja-rakoveckej série, s výnimkou územia severne od Drnavy, kde ich podložie tvoria psamitické členy kambrosilúrskej gelnickej série. Väčšina autorov ich v minulosti zaraďovala do karbónu (D. Štúr 1869; J. Šuf 1936; J. Kantor 1950; D. Andrusov 1953; O.

RNDr. A. Vozárová, CSc., Geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava

Fusán 1954—1967; A. Klinec 1959; L. Snopko 1956). Na rozdiel od uvedeného názoru niektoré staršie i novšie práce, v ktorých je značné množstvo faktologického materiálu dokazujú, že sedimenty rožňavsko-železníckej série sú permského veku (P. Rozlozsnik 1935; J. Šuf 1939; M. Máška 1957; T. Gregor 1963; P. Reichwalder 1969, 1973; J. Varga 1970, 1971). Valúnová analýza mladopaleozoických zlepencov Spišsko-gemerského rudohoria (A. Vozárová 1970, 1973) dokázala, že rožňavsko-železnícke zlepence sa morfologicky a geneticky ceľkom odlišujú od zlepencov nachádzajúcich sa v paleontologicky doloženom karbóne, čím je opodstatnené aj ich rozdielne stratigrafické a štruktúrno-geologické zaradenie.

Stratigrafické a litologické pomery mladšieho paleozoika v juhovýchodnej časti Spišsko-gemerského rudohoria, na území medzi Jasovom a Zádielskou dolinou, študoval pri zostavovaní geologickej mapy P. Reichwalder (1969, 1973). V pruhu mladopaleozoických hornín, ktoré považuje za perm, vyčlenil dva litostratigraficky odlišné horizonty:

1. spodný vrstevný komplex — s klastickou sedimentáciou, v spodnej časti sa nachádzajú produkty kyslého vulkanizmu (zodpovedá v doterajšom ponímaní rožňavsko-železníckej sérii);

2. vrchný vrstevný komplex — s karbonaticko-pelitickou sedimentáciou, s prejavmi bázického až ultrabázického vulkanizmu (zodpovedá v doterajšom ponímaní meliatskej sérii — V. Čekalová 1953).

Autor (1.c.) ich radí aj napriek výrazným litofaciálnym a tektonickým odlišnostiam k jednému sedimentačnému cyklu, geneticky viazanému na juhogemeridný sedimentačný priestor. Spodný vrstevný komplex možno všeobecne charakterizovať ako pestré psamiticko-pelitické súvrstvie, v bazálnych častiach s výskytom psefitov, koncentrovaných na väčšine územia v dvoch výraznejších polohách, sprevádzaných produktmi kyslého vulkanizmu a vo vrchných častiach šošovkami vápencov s detritickou prímesou.

Najkompletnejší je vrstevný sled spodného vrstevného komplexu, zachovaný v podobe takmer súvislého pruhu tiahnúceho sa od Medzeva smerom do oblasti Zádielskej doliny, vrchu Osadníka, Tupého vrchu až k Drnave. P. Reichwalder (1973) vyčlenil v tejto oblasti vrstevný sled, ktorý pracovne nazval "medzevským vývojom":

1. bazálne súvrstvie kremencov a pieskovcov;

2. pestré polymiktné brekciovité zlepence;

3. tufy a tufity kremenných porfýrov;

 súvrstvie bridlíc a jemnozrnných pieskovcov lokálne s nepravidelnými vložkami zlepencov;

5. pestré polymiktné zlepence;

6. pieskovce a bridlice s tenšími nepravidelnými vložkami zlepencov, vo vrchnej časti s polohami piesčitých kryštalických vápencov.

V ďalšej časti budeme hlavnú pozornosť venovať predovšetkým tomuto vrstevné-

mu sledu, ktorý je typickým a najkompletnejším reprezentantom bazálnych častí permských sedimentov juhovýchodnej časti gemeríd.

Petrografická charakteristika

Bazálne súvrstvie kremencov a pieskovcov

v spodnom vrstevnom komplexe dosahuje hrúbku maximálne 100 m. Makroskopicky sú to horniny šedej, šedozelenej, hrdzavošedej farby, strednozrnné, nerovnomerne zrnité, obvykle s nevýraznou vrstevnatosťou. Textúra je masívna, lokálne plošne paralelná, s koncentráciami klastickej svetlej sľudy a s povlakmi limonitu na nerovných plochách foliácie. Štruktúra blastopsamitická, zriedkavo zúbkovitá.

Hlavné horninotvorné minerály: kremeň, draselný živec, šachovnicový albit, plagioklas o bázicite An_{09-14} , svetlá klastická sľuda. Vybielený a chloritizovaný biotit je v niektorých vzorkách v akcesorickom množstve.

Podľa typov kremenných zŕn rozlišujeme hrubý polykryštalický kremeň, v ktorom sa vzácne vyskytujú červíčkovité uzavreniny chloritu (kremeň žilného pôvodu) a tiež polykryštalický kremeň vytvorený z paralelne usporiadanej mozaiky drobných kremenných zŕn (epimetamorfného pôvodu). Bežný je undulózne zhášajúci kataklastický kremeň s tlakovými vráskami. Vzácne zachovaný je kremeň vulkanogénneho pôvodu so zbytkami korozívnych zálivov, vyplnených afanitickou základnou hmotou. Zrná živcov majú typické klastické obmedzenie s nerovnými okrajmi. Draselné živce nesú znaky slabej albitizácie. Plagioklasy tvoria typické dvojčatné zrasty, sú slabo sericitizované.

Základná hmota je výrazne epimetamorfne rekryštalizovaná, zúbkovitej, prípadne mikrolepidogranoblastickej štruktúry. Tvorí ju kremeň, sericit, chlorit, z minerálov fažkej frakcie sa vyskytuje zirkón, rutil, turmalín, apatit. Sericit narastá lokálne až do veľkosti kryštalov drobného muskovitu. V sukcesii nizkometamorfných minerálov sa nachádza taktiež ihličkovitý rutil, turmalín, epidot, veľmi zriedkavo karbonáty. Rudné minerály: hematit, leukoxén.

shinter or populate	1/71	5a/71	23/71	42/71	47/71	65/71	66/71
kremeň	74.77	76.92	57,57	71,14	65,14	68,66	67,81
K-živec	and the set of the sector		3.04	0,78	0,87	7,13	7,19
plagioklas	Condition Town	ALTERNA DE NA	2.61	1.12	1.69	2.27	2.20
klastická sľuda sericit -	0,22	6(19)42)701	3,48	2,09	0,65	0,80	3,77
muskovit*)	e vuzní usen	Compony	C. O. Van	_	and Torona	14,96	
sericit	24,58	22,50	29,11	15,36	26,02	-	12,50
turmolía	onim Survey	-	1,64	1,51	HALL BUILD	5,70	3.23
Zirkón	0,05	0,06		able add		Allowed and	and in the second
ZII KON	0,05	0,13	-164 - 1964			1991 740-4	100
akcesorické a	0,30	0,37	Net Zidin	and the first state	11.15,000	Selection of	elente.
rudné minerály	100fedyalaty	the standard	2,51	1,92	5,60	0,34	2,87
karbonáty	Kromenten	nittre be	donthing	handste	-	0,09	in this
súčet	99.97	99,98	99,96	99,98	99,97	100,02	98,97
počet bodov	3608	5110	5055	5363	5007	5239	5252

Zloženie bazálnych pieskovcov vyjadrené v %:

* epimetamorfný muskovit

Zoznam lokalít analyzovaných vzoriek:

č. vz. horninový typ a lokalita

1/71 drobový pieskovec — s. od Drnavy, asi 700 m sv. od bane Dionýz
5a/71 drobový pieskovec — s. od Drnavy, 250 m vsv. od k. 677, sz. od bane Dionýz
23/71 drobový pieskovec — dolina Blatnica
42/71 drobový pieskovec — z. od doliny Veľká Kotlina, v nadm. v. 780 m
47/71 drobový pieskovec — s. od Drnavy, vrch Zelený kameň
65/71 droba — dolina Čierna Moldava, hrebeň v. od Vyšnej Ráztoky, 590 m nadm. v.
66/71 droba — dolina Čierna Moldava, hrebeň v. od Vyšnej Ráztoky, 600 m nadm. v.

Podľa modifikovanej klasifikácie F. J. Pettijohna (in J. Petránek 1963) pre sedimentárne horniny zodpovedajú analyzované vzorky drobovým pieskovcom až drobám*. Pre porovnanie boli tie isté vzorky vyhodnotené i podľa klasifikácie R. L. Folka (1954):

1/71 ortokvarcit

5a/71 ortokvarcit

23/71 piesčitá arkóza

42/71 rozhranie ortokvarcit - piesčitá arkóza

47/71 rozhranie ortokvarcit – piesčitá droba

65/71 piesčitá arkóza

66/71 piesčitá arkóza

I keď hlavný dôraz kladieme na všeobecne zaužívanú klasifikáciu sedimentovaných hornín F. J. Pettijohna (in J. Petránek 1963), klasifikácia R. L. Folka (1954) pomohla lepšie vystihnúť niektoré mineralogické a štruktúrne rozdiely v zdanlivo veľmi podobných horninách.

Podľa porovnania vzoriek bazálnych pieskovcov na západnej časti územia (s. od Drnavy) v porovnaní s oblasťou Zádielska dolina — Medzev je mineralogická zrelosť vyššia. Pokiaľ v prvom prípade sú to výlučne drobové pieskovce, podľa R. L. Folka (1954) dokonca ortokvarcity, v oblasti Medzev — Zádielska dolina až droby, resp. piesčité arkózy. Tieto zistené zákonitosti v žiadnom prípade nevyplývajú z genetických odlišností, event. rôznej dĺžky transportu atď. Sú priamo závislé na rozdielnom petrografickom zložení zdrojovej oblasti, teda hornín, ktoré boli v období sedimentácie bazálnych pieskovcov rozrušované a poskytovali stavebný materiál (v západnej časti pieskovcové členy gelnickej série; vo východnej časti južný vývoj rakoveckej série).

V porovnaní s bazálnymi pieskovcami permu nie sú výrazné mineralogicky odlišné (s výnimkou vyššieho obsahu chloritu v pieskovcoch rakoveckej série). Hlavným rozlišovacím znakom je predovšetkým zlá zrnitostná vytriedenosť bazálnych, permských pieskovcov, ktoré zvyčajne nemajú známky vrstevnatosti a sporadicky sa v nich vyskytujú chaoticky usporiadané drobné valúny.

* Sericit a chlorit sú považované za rekryštalizovanú pôvodnú matrix

sedimentari spodnenu krskumeter sonigare	32/71	21/71	64/71
kremeň	75,72	59.19	55.01
K-živec	chine brenither his	2.75	0.09
plagioklas	the second	. 3.50	0.69
klastická sľúda	0,75	1,84	1.98
sericit	22,65	14,74	23,00
chlorit	and the second second second	16,75	18.35
turmalín	0,24	NULL STATE	urado Trata
zirkón	• 0,28	bola na tain	elatorei firmo
rutil	0,34		
akcesorické a opakné min.	aaya <u>s</u> easaasin <u>a</u> aqaa	1,21	0,72
nízkometamorfné živce	dina a colo n cial a talib	ajčas t ejšie i	0,12
súčet	99,98	99,98	99.96
počet bodov	5293	4106	4021

Dokumentácia:

32/71 drobový pieskovec - profil lesnou cestou s. od bane Dionýz (gelnická séria)

21/71 drobový pieskovec - dolina Blatnica (rakovecká séria)

64/71 drobový pieskovec – dolina Čiernej Moldavy (rakovecká séria).

Podľa klasifikácie R. L. Folka (1954):

32/71 ortokvarcit

21/71 piesčitá arkóza

64/71 rozhranie ortokvarcit - piesčitá droba

Spodná poloha zlepencov

Tvoria nesúvislú polohu, laterálne sa vykliňujú. V najväčšom množstve sa nachádzajú v oblasti medzi dolinami Živánska — Nižná Ráztoka. Tento horizont leží v bezprostrednom nadloží bazálnych kremencov a pieskovcov a v podloží kyslých vulkanogénnych hornín (P. Reichwalder 1973).

Valúnový materiál má relatívne pestré zloženie: kremeň, metamorfované kremenné a drobové pieskovce, metakvarcity, fylity, diabázové tufity, porfyroidy, hematitické fylity, hematitické kvarcity atď. (bližšie in lit. A. Vozárová 1973).

Kremenné porfýry, porfyrity, ich tufy, tufity

Odrazom vulkanicej činnosti v mladšom peleozoiku vo východnej časti juhogemeridnej sedimentačnej panvy je sedimentácia pyroklastík — tufov a tufitov, ktoré boli vplyvom alpínskej tlakovej metamorfózy premenené na tufoporfyroidy (P. Reichwalder 1973). Kremenné porfýry tvoria malé telesá vyskytujúce sa v oblasti Jasova (ktoré po prvý raz opísal J. Šuf 1936, pričom ich začlenil do gelnicej série), jz. Medzeva (opísal J. Kantor 1950 ako permské) a v hrebeni v. od doliny Vyšná Ráztoka, nový výskyt mandľovcového kremenného porfyritu (mocnosť 20—25 m). V minulosti boli všetky známe telesá kremenných porfýrov a ich pyroklastík považované za permské (J. Kantor 1950; D. Andrusov 1953), nebola však dokázaná ich priama genetická spätosť so sedimentmi spodného vrstevného komplexu (rožňavsko-železníckej série). Až v poslednom čase P. Reichwalder (1971, 1973) vyčlenil regionálne rozšírený horizont tufoporfyroidov konštantnej stratigrafickej pozície. V oblati sz. od Kováčovej vymedzil teleso porfyroidov P. Kulich (1970).

Tufoporfyroidy. Šedé, svetlohnedé horniny, výrazne bridličnatej textúry, s povlakmi limonitu po plochách bridličnatosti. V predmetamorfnom vývine zodpovedali pieskovým tufom. Majú blastokryštaloklastickú štruktúru. Kryštaloklasty sú vytvorené najčastejšie z kremeňa, a to buď vo forme dobre zachovaných kryštálov bipyramidálneho tvaru, alebo rôznych nepravidelných úlomkov s lastúrnatým lomom. Početné korozívne zálivy sú vyplnené pôvodnou felsitickou základnou hmotou. Vzácne sú kryštaloklasty albitizovaných draselných živcov a plagioklasov (o bázicite An₁₄ — oligoklas).

Základná hmota je nerovnomerne zrnitá, výrazne usmernená. Tvorí ju sericit, kremeň a drobné kryštálky turmalínu. Akcesórie: zirkón, titanit, rutil. Rudné minerály: hematit, limonit, illmenit s leukoxénovými povlakmi. Bežné sú mladšie kavernózne dutiny a žilky s kremenno-chloritovo-hematitovou a veľmi zriedka i barytovou výplňou (najmä v blízkosti známych rudných rajónov).

11/71	17/71	24/71	31/71
17,18	10,85	12,38	7,50
0,63	MEN, AND RO	2,10	9186 - 2810
0,15	and the second of	0,81	0,16
25,92	46,79	36,22	35,67
37,39	36,00	44,17	39,17
15,36	3,96	2,43	6,16
_	0,81		-
3.34	1,57	1,86	7,88
diam roak	ANST ANT	and Entri	3,43
99,97	99,98	99,97	99,97
5238	4311	5184	4981
	11/71 17,18 0,63 0,15 25,92 37,39 15,36 - 3,34 - 99,97 5238	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Zloženie tufoporfyroidov vyjadrené v %:

Dokumentácia:

11/71 tufoporfyroid - sz. od obce Kováčová, 480 m nadm. v., 250 m j. od k. 407,3 m

17/71 tufoporfyroid - jz. svah Gobiča, 675 m nadm. v.

24/71 tufoporfyroid — jz. svah záveru doliny Blatnica 31/71 tufoporfyroid — oblasť Rozvaliny, s. od bane Dionýz, 565 m nadm. v.

V hrebeni východne od doliny Vyšná Ráztoka, sz. od Hačavy vystupuje v tej istej stratigrafickej pozícii ako telesá tufoporfyroidov mandľovcový kremenný porfyrit. Tvorí malé, asi 20-25 m mocné, smerne vykliňujúce teleso. Mandľovcový kremenný porfyrit vplyvom alpínskej tlakovej metamorfózy nadobudol plošne

peralelnú textúru s nerovnými, hrboľatými plochami foliácie. Farba horniny je prevažne šedozelená.

Veľkosť mandlí je približne 0,5 cm, vyplnené sú kremeňom zubovitej štruktúry, na styku s horninou sú lemované hrubozrnným kremeňom. Vo vnútornej časti výplne mandlí sú rozptýlené drobné šupinky sericitu a chloritu. Základná hmota je jemnozrnná, zložená z kremeňa, chloritu a sericitu. Vzácne sa vyskytujú kryštáliky šachovnicového albitu. Z akcesórií je bežný zirkón. Rudné minerály: illmenit, intenzivne premenený na leukoxén.

Chemické zložer	nie mand	ľovcového krei	nenného porfyritu:
SiO ₂	efe <u>zni</u> s	69,60	vrcheeleroske (zadielske vrstvy ako súčisť nim v
TiO ₂	_	0,24	the second se
Al ₂ O ₃	-	11,46	
Fe ₂ O ₃	425	2,96	
FeO	0-01	1,69	
MnO	-	0,07	
MgO	6.6 <u>2</u> GRI	2,61	
CaO	-	3,77	
Na ₂ O	-	1,00	
K ₂ O	-	2,44	tableounded annour axintin ayoutta
P_2O_5	0-100	0,15	
H ₂ O (900 °C)		4,27	
H ₂ O (110 °C)	OF THE OF	0,13	
SO ₃	-	0,42	And a stand of the same of the stand of the standard of the standa
súčet	pP fob	99,60	

Dokumentácia:

67/71 mandľovcový kremenný porfyrit – Čierna Moldava, hrebeň v. od doliny Vyšná Ráztoka, 590 m nadm. v.

Analyzovala: Prokeinová, GP, n. p. Spišská Nová Ves, laboratórne stredisko, Turčianske Teplice.

Táto vzorka bola zaradená k skupine hornín kremenného granodioritu na základe relatívne nižšieho obsahu SiO₂ a vyššieho obsahu CaO — Na₂O oproti K_2O .

Prepočet chemickej analýzy mandlovcového kremenného porfyritu na hodnoty Niggliho:

si	a saanaamina	333.05
al	intel originary	32 19
fm	And the Barton	36.49
c	-	19,25
alk	Peril 10-1 VZ	12,07
k		0,62
mg	que tablimiq (0,51

Podľa chemickej klasifikácie vyvrelých hornín P. Niggliho (1936 str. 350 a 353) patrí táto vulkanická hornina k normálnemu magmatu k Si — tonalitickej skupine draselnovápenatého radu.

Pre porovnanie uvádzame z citovanej práce hodnoty prislúchajúce k tejto skupine vyvrelých hornín : alk 7,5–12,5 ;

fm a al v rozmedzí 27-38;

c — menej ako 27,5, ale viac ako 18;

alk - viac ako 9;

Si 150-250, prípadne pri obohatení i nad 250.

V mandľovcovom kremennom porfyrite je zvýšená hodnota Si, čo je spôsobené hydrotermálnou premenou horniny v podobe kremennej výplne mandlí. Zvýšené číselné hodnoty k sú prevdepodobne ovplyvnené regionálnou metamorfózou.

Súvrstvie bridlíc a pieskovcov s nepravidelnými vložkami zlepencov

Je rozšírené v nadloží vulkanogénneho horizontu. Toto súvrstvie bridlíc a pieskovcov D. Štúr (1896) označil ako "fukoidové vrstvy" a stratigraficky ich zaradil do karbónu. Ten istý názor neskôr zastával J. Šuf (1930), J. Kantor (1950), D. Andrusov (1953) a ďalší. M. Máška (1957) to isté súvrstvie považuje za vrchnopermské (zádielske vrstvy ako súčasť ním vymedzenej železnícko-jasovskej série).

Všeobecne možno súvrstvie bridlíc a pieskovcov charakterizovať ako komplex nepravidelne sa striedajúcich fylitizovaných ílovitých, piesčito-ílovitých bridlíc a metamorfovaných drobových pieskovcov až drob, s podradne sa vyskytujúcimi vložkami polymiktných zlepencov.

Fylitické bridlice ílovité, piesčito-ílovité majú nevýraznú plošne-paralelnú textúru so šupinkami klastickej svetlej sľudy, prípadne s povlakom novovytvoreného sericitu po plochách foliácie. Sú šedofialové, šedozelené, fialovošedé.

Štruktúry sú: blastopelitická, blastoaleuropelitická, blastopsamopelitická, zriedkavo reliktná a v silnejšie metamorfne zastihnutých varietách lepidoblastická. Zrnitosť sa pohybuje v rozmedzí 0,008–0,04 mm.

Na minerálnom zložení fylitizovaných ílovitých, piesčito-ílovitých bridlíc sa podieľajú v podstate tieto zložky:

a) klastická prímes drobnopiesčitej a aleuritickej veľkosti (zrnitosť 0,04-0,1 mm),

b) autigénne a nízkometamorfné minerály,

c) relikty bližšie neurčených rekryštalizovaných ílových minerálov šupinkovitého vzhľadu.

Do prvej skupiny z minerálov patrí predovšetkým kremeň (často nepochybne vulkanogénneho pôvodu), svetlá klastická sľuda, klastický chlorit, albiticky lamelovaný plagioklas, zirkón, rutil. Z horninových úlomkov sú bežné metakvarcity a sericitické fylity.

Novovytvorené (autigénne a nízkometamorfné) minerály sú najmä sericit a chlorit. Okrem nich nachádzame i drobné stĺpčekové kryštály turmalínu, ihličky rutilu a hematitový pigment usporiadaný do prúžkov a nepravidelných šmúh.

Petrograficky možno vyššie opísané horniny nazvať ako chloriticko-sericitické-fylitické bridlice. Ich chemické zloženie charakterizujú silikátové analýzy:

加速的方式的方式的消息的	46/71	. 48/71	52/71
SiO ₂	56.38	50.10	56 35
TiO ₂	1.05	0.99	0.79
Al ₂ O ₃	21.06	20.14	16.03
Fe ₂ O ₃	6.80	7 92	5.07
FeO	4.57	2 60	1.37
MnO	0.14	0.06	0.00
MgO	2.21	3 4 3	2.40
CaO	2.09	3.93	6.11
Na ₂ O	0.63	1.06	1.54
K ₂ O	3.82	4 21	3.49
P ₂ O ₅	0.24	0.33	0,40
H ₂ O (900 °C)	4.70	674	7.12
H ₂ O (110 °C)	0.15	0.50	0.20
SO ₃	0,07	0,34	0,30
spolu	99,62	99,84	99,91

Analyzoval: Prokeinová, GP n. p. Spišská Nová Ves, laboratórne stredisko Turčianske Teplice

Dokumentácia:

46/71 fylitická bridlica ílovitá — s. od Drnavy, v. od k. Zelený kameň vo výške 1025 m n. m. 48/71 fylitická bridlica ílovitá — jz. od k. Zelený kameň vo výške 1010 m n. m.

52/71 fylitická bridlica piesčito-ílovitá - 1200 m j. od k. Zelený kameň vo výške 750 m n. m.

V porovnaní s hodnotami uvádzanými v priemerných silikátových analýzach ílovitých hornín (napr. D. M. Shaw 1954, Z. Kukal 1962) majú analyzované vzorky znížený obsah SiO2. Súvisí to s relatívne nižším obsahom klastického kremeňa, čo môže byť lokálny jav a v žiadnom prípade ho nemožno aplikovať na celú oblasť. Aleuritová a často hrubšia psamitická prímes je bežná a jej percentuálne zastúpenie je variabilné. Na základe pomeru SiO2: Al2O3 (hodnoty 2,6; 2,4; 3,9) možno predpokladať v analyzovaných vzorkách 5 % až 25 %-nú prímes klastického kremeňa (podľa Z. Kukala 1962). Pororuhodné sú taktiež relatívne vyššie obsahy Al₂O₃. Podľa J. Petránka (1963) normálne ílovité bridlice obsahujú asi 15 % Al₂O₃. V našom prípade je to ovplyvnené pravdepodobne vyšším obsahom ílového materiálu (kaolinitového typu) v pôvodnej hornine. Chemická zrelosť analyzovaných vzoriek, zisťovaná na základe hodnoty Al₂O₃: Na₂O je nízka – 10,4; 18,9; 33,4. Z ostatných kysličníkov sú najvýraznejšie rozdiely v obsahoch Fe₂O₃ a FeO. Vo všetkých troch vzorkách prevláda Fe⁻⁻ nad Fe⁻⁻. Hodnoty Fe₂O₃: FeO sú 1,4; 3,0; 3,7. Signalizujú oxidačné procesy zvetrávania typické pre aridné a semiaridné klimatické podmienky v oblasti znosu. Čiastočne to potvrdzujú aj relatívne vyššie obsahy alkalických zemín - vyjadrené CaO, MgO (možnosť chemogénneho vyzrážania karbonátov). Slabá prevaha K2O a TiO2 môže byť ovplyvnená prítomnosťou nízkometamorfného sericitu a rutilu.

Pri posudzovaní chemického zloženia ílovitých bridlíc bol orientačne stanovený i pomer alkálií k alkalickým zeminám vyjadrený pomerom Na – K: Ca – Mg. M. F. Vikulová (1955) (in J. Petránek 1963) túto hodnotu nazýva koeficientom

zásaditosti. Mení sa v závislosti na podmienkach v sedimentačnom prostredí a ak v hornine nenastali druhotné zmeny poukazuje i na jej genézu. Hodnoty koeficientu zásaditosti u jednotlivých vzoriek sú 52/71 - 0.7; 48/71 - 0.7; 46/71 - 1.1.

Na základe porovnania s tabelárnymi hodnotami, ktoré udáva M. F. Vikulová (1958), možno usúdiť, že ide o lagunárne, brakické sedimentačné prostredie.

Drobové pieskovce sú šedofialové a šedozelené. Textúru majú nevrstevnatú, zriedka nevýrazne laminovanú. Bežné sú drobné valúniky kremeňa, prípadne zhluky, závalky hrubopiesčitých častíc. Druhotne nadobúdajú bridličnatý charakter. Štruktúra drobových pieskovcov je najčastejšie blastopsamitická, blastopelitopsamitická.

Kremeň a úlomky stabilných hornín sú prevládajúcou horninotvornou zložkou. Zrná kremeňa nemajú obvykle pôvodné klastické obmedzenie. Obrastané sú novotvoreným kremeňom a pomerne často na nich diablasticky dorastajú nové agregáty paralelne s plochami foliácie. Podľa celkového charakteru kremenných zŕn sú najbežnejšie typy polykryštalického kremeňa, a to s paralelne usporiadanou mozaikou zŕn (epimetamorfný) alebo s červíkovitými uzavreninami turmalínu, chloritu, kremeňa (žilný). Odlíšený bol i kremeň vulkanogénneho pôvodu, magmaticky korodovaný, s uzavreninami rekryštalizovanej hmoty. Stabilné úlomky hornín sú reprezentované metakvarcitmi, často s paralelne usporiadanými šupinkami sericitu. Ťažké minerály: zirkón, rutil, turmalín, titanit. Medzi nestabilné zložky patria albiticky lamelované plagioklasy, albitizované draselné živce, úlomky sericitických, chloriticko-sericitických a hematitových fylitov.

Základná hmota je epimetamorfne rekryštalizovaná. Má charakter výrazne usmerneného agregátu (zrnitosť 0,02 — 0,05 mm), ktorý tvorí okolo psamitických zŕn štruktúry obtekania. Tvorí ju najmä kremeň, reprezentujúci pôvodnú aleuritovú prímes, a sericit s chloritom. Sú to minerály, ktoré bežne vznikajú premenou ílovitej zložky v základnej hmote. Okrem nich nájdeme ešte i nízkometamorfný turmalín, rutil, hematit, vzácne minerály skupiny epidot-zoizit a apatit. V ťažkej frakcii sú koncentrované tiež klastické rudné minerály, illmenit s povlakmi sekundárneho leukoxénu, hematit a klastická svetlá sľuda.

Droby vystupujú v komplexe sedimentov spolu s drobovými pieskovcami a ílovitými, piesčito-ílovitými bridlicami. Tvoria nepravidelné polohy, šošovky, pričom s okolitými horninami sú späté pozvoľnými prechodmi. Nschádzajú sa v podradnom množstve.

Mineralogicky sa líšia od drobových pieskovcov jednak nižším obsahom stabilných zložiek a zároveň prevládajúcim obsahom sericitu (teda pôvodnej ílovitej časti) a úlomkov nestabilných hornín. Medzi úlomkami nestabilných hornín sú bežné i závalky ílovitých bridlíc.

Podľa modifikovaného diagramu F. J. Pettijohna (in J. Petránek 1963) patria analyzované vzorky ku skupine drobových pieskovcov a drob. V zmysle klasifikačného diagramu R. L. Folka (1945) zodpovedajú týmto horninovým skupinám: 9/71 ortokvarcit; 12/71 — ortokvarcit; 13/71 — nečistá droba; 29/71 — ortokvarcit; 33b/71 — ortokvarcit; 51a/71 — piesčitá droba. Zloženie drobových pieskovcov a drob vyjadrené v %:

		the second s		and the second se		
kremeň	9/71 50,40	12/71 24,83	13/71 38,17	29/71 65,09	33b/71 64,81	51a/71 32,37
plagioklas	0,40	t distant	Area - marile	and the same	0,24	0.22
draselný živec	-	-	_	100 m 100	-	0.13
klastická sľuda	0,28	0,09	KEYN & JUN	0,34	1,05	0.50
sericit	29,92	65,63	50,82	32,66	31.20	54.21
chlorit	17,38	-	-	-		
akcesor. a						
opak. minerály	1,95	-	-	_	_	5.72
akcesor. miner.	-	0,59	0,27	1.88	0.90	
opakové minerály	SPS (SAR)-MIT	8,83	5,13	-nite-2392	1.76	to de Araba
úlomky nestab. hornín	and Stand	HERTON.	5,58	no Tales	of The	6,84
spolu	99,97	99,98	99,97	99,97	99,96	99.99
počet bodov	4204	4167	4010	5192	5224	4541

Dokumentácia:

9/71 drobový pieskovec - sz. od obce Kováčová 510 m nadm. v., 250 m sz. od k. 425,0 m

12/71 droba - v záreze lesnej cesty jz. od vrchu Gobič

13/71 droba - zárez lesnej cesty jz. od vrchu Gobič

33b/71 drobový pieskovec - Rozvaliny 680 m nadm. v. oblasť k. 677,3 m

51a/71 droba – 1200 m j. od vrchu Zelenák (k. 1102 m), 750 m nadm. v., s. od obce Lúčka

29/71 drobový pieskovec - Rozvaliny, 565 m nadm. v. defilé v lesnej ceste

Kremenné pieskovce. Sedimenty tohto petrografického zloženia sa nachádzajú v západnej časti pruhu mladopaleozoických hornín, na území s. od Drnavy a Rožňavy. Tvoria tenké polohy v podloží zlepencového horizontu alebo uprostred neho. Makroskopicky sú šedé, svetlošedé a hrdzavošedé. Textúra nevrstevnatá, metamorfne výrazne plošne paralelne usmernená. Na foliačných plochách sú povlaky novovytvoreného sericitu a limonitu. Štruktúra kremenných pieskovcov je obvykle blastopsamitická. Lokálne v silnejšie stlačených varietách granoblastická.

Základnou horninotvornou súčiastkou je kremeň. Of yčajne je to polykryštalický kremeň, obsahujúci množstvo kryptokryštalických agregátov, najmä na hraniciach kremenných kryštálov a tlakových vrások. Sú to zrná postihnuté kataklázou, prejavenou pri alpínskej tlakovej metamorfóze kremenných pieskovcov. Ich pôvodný charakter je zotretý. Veľmi zriedka bol zistený kremeň vulkanogénneho pôvodu. Minerály fažkej frakcie sú zirkón, rutil, turmalín, svetlá sľuda. Základná hmota je metamorfne rekryštalizovaná. Pôvodne bola zrejme bohatá na ílovitú zložku, o čom svedčí aj výrazné zastúpenie nízkometamorfného sericitu. Aleuritová súčasť základnej hmoty je reprezentovaná kremeňom. Z ostatných nízkometamorfovaných minerálov sa vyskytol turmalín, rutil, sporadicky epidot. Veľmi vzácne sú zbytky hematitového tmelu, pomocou ktorého sa dajú miestami dobre sledovať relikty pôvodného obmedzenia kremenných zŕn.

Mineralogické zloženie kremenných pieskovcov:	26/71
kremeň	79,60 19,52
klastická svetlá sľuda rutil	0,36
zirkón	0,10 0,06
spolu počet bodov	100,00 4759

dokumentácia:

Na S od obce Drnava, Rozvaliny, 550 m na JV od k. 677 m vo výške 525 m n. m.

Vrchná poloha zlepencov

Pestré polymiktné zlepence, oligomiktné zlepence. Tvoria výrazný, pomerne mocný horizont (150—200 m), rozšírený regionálne v celom južnom pruhu mladopaleozoických hornín. Vo východnej časti územia (z. od Medzeva) sú zlepence polymiktné, drobnozrnné až strednozrnné, petrografickým zložením sa podobajú na opísané zlepence, ktoré ležia v podloží vulkanogénneho horizontu. Smerom na Z prechádzajú pozvoľne do oligomiktných zlepencov. V oblasti s. od Drnavy (Rozvaliny, k. Gobič) a Rožňavy (k. Tri kopce), kde priame podložie tvoria psamitické členy gelnickej serie, sú zlepence prevažne oligomiktné. Sú však v nich aj šošovky nevytriedených piesčitých bridlíc a pieskovcov, ktorých mineralogické zloženie je zhodné so sedimentami podložného bridličnato-pieskovcového súvrstvia.

Mineralogické zloženie pieskovca z uvedených šošoviek :

kremeň	55,68 %
klastická svetlá sľuda	0,44 %
úlomky hornín (kvarcity, siltovce)	0.34 %
sericit	35,88 %
ťažké minerály (apatit, rutil)	
a novovytvorený turmalín a rutil	2,05 %
opakové minerály (hematit, leukoxén)	5,58 %

Hornina zodpovedá v zmysle modifikovaného diagramu F. J. Pettijohna (in J. Petránek 1963) drobovému pieskovcu.

Závažným poznatkom a zároveň odlišovacím znakom od spodnej polohy zlepencov (tej, ktorá je v podloží vulkanogénneho horizontu) je výskyt valúnov kremenných porfýrov a ich pyroklastík, petrograficky zhodných s výskytmi eruptív v spodnej časti mladopaleozoického sedimentačného komplexu. Z ostatných petrografických typov valúnov je najbežnejší kremeň a rôzne typy metamorfovaných pieskovcov (A. Vozárová 1973). Pieskovcovo-bridličnaté súvrstvie, vo vrchnej časti s polohami piesčitých kryštalických vápencov

Vyvíja sa pozvoľne z podložného zlepencového horizontu. V jeho spodných častiach sa vyskytujú sporadicky vložky zlepencov, prípadne polohy pieskovcov s valúnovým materiálom. Smerom k stratigrafickému nadložiu sa v ňom objavujú šošovky piesčitých kryštalických vápencov. Celý komplex pieskovcovo-bridličnaté-ho súvrstvia je pozvoľnými prechodmi spätý so sedimentami tzv. meliatskej série, (P. Reichwalder 1973).

Fylitické bridlice ílovité, piesčito-ílovité, slienité makroskopicky sú jemnozrnné, majú slabo usmernenú, jemnobridličnatú textúru, šedozelenú, fialovošedú farbu. Na plochách bridličnatosti sú koncentrované svetlé klastické sľudy. Bežná je nepravidelná laminácia, zvýraznená vyšším percentuálnym zastúpením aleuritovej, event, drobnopiesčitej prímesi v príslušných vrstvičkách. Štruktúry fylitických bridlíc sú : blastopelitická, blastoaleuropelitická, blastopsamopelitická.

Horninotvorné minerály fylitických bridlíc možno rozdeliť do dvoch skupín: a) aleuritická, prípadne drobnopsamitická prímes klastických minerálov; b) autigénne až nízkometamorfné minerály.

K prvej skupine minerálov patria predovšetkým kremeň, ďalej plagioklasy (o bázicite $An_{10} - An_{14}$), albitizovaný draselný živec, šachovnicový albit, svetlá klastická sľuda, veľmi zriedka chloritizovaný biotit. Veľkosť klastických minerálov sa pohybuje v rozmedzí 0,04–0,1 mm.

Ostatná časť hornín, pôvodne ílovitá, najmä bridlice obsahujú výraznú karbonatickú prímes, je rekryštalizovaná na agregát novovytvorených minerálov druhej skupiny. Z väčšej časti ide až o nízkometamorfné minerály. Sú to: sericit, chlorit, turmalín, rutil, karbonáty, hematit, pyrit. Obvykle je vápnito-ílovitá hmota rekryštalizovaná celá, bez zachovaných reliktov kryštalických ílových minerálov.

Mineralogické zloženie fylitizovaných slienitých bridlíc charakterizuje planimetrická analýza vz. č. 38/71:

kremeň		
Sericit		13,97 %
živce	And they I stud. (00m to od t. 828 m, vo vilke	24,74 %
karbonáty		15,83 %
chlorit		37,02 %
akcesorické minerály		7,67 %
Opakové minerály		0,37 %
Dočet bodov		0,39 %
poter bouov		5097

Lokalita: s. od obce Lúčka, asi 100 m sz. od k. 828 m.

Drobové pieskovce — v porovnaní s bridličnatými členmi sa v tomto súvrství nachádzajú v menšom množstve. Sú šedé, svetlošedé, šedofialové. Obvykle majú horizontálne alebo nezretelné zvrstvenie. Štruktúra drobových pieskovcov je blastopsamitická.

Medzi najbohatšie stabilné horninotvorné súčiastky patrí kremeň. Jeho genetické variety sú pritom ťažko rozlíšiteľné. Najbežnejší je polykryštalický kremeň, ktorý má znaky kremeňa hydrotermálneho, prípadne nízkometamorfného pôvodu. V silnejšie metamorfne premenených drobových pieskovcoch dochádza k prejavom kataklázy a taktiež blastézy v tlakových tieňoch. V ťažkej frakcii je koncentrovaný turmalín, rutil, zirkón, apatit a z rudných minerálov hematit, illmenit, leukoxén.

Z nestabilných minerálov sú prítomné živce a klastické sľudy. Úlomky nestabilných hornín sa nevyskytli. Zrná živcov sú poväčšine angulárne obmedzené. Vzácne sú zjavy autigénneho dorastania novovytvoreného živca okolo klastického úlomku v centre, ktorým býva obvykle draselný živec. Draselné živce (zväčša ortoklas) sú albitizované. Sporadicky sa vyskytli aj úlomky šachovnicových albitov. Plagioklasy sú charakteristické dvojčatným lamelárnym zhášaním podľa albitového zákona (bázicita An_{11-14}). Úlomky klastickej sľudy sú uložené chaoticky, rôzne sprehýbané a majú oblámané okraje. Prevláda svetlá sľuda nad vybieleným a chloritizovaným biotitom.

V základnej hmote možno zhruba vyčleniť dve zložky: kremenné zrná kategórie aleuritu a novovytvorené minerálky, medzi ktoré patrí sericit, chlorit, turmalín, rutil a vzácne epidot. Tmel je kremitý a sericitický.

Zloženie drobových pieskovcov vyjadrené v %:

	25/11	DITTY	IL REPORTED
home any the dama of pleasing chandle	45.20	58,37	59,17
kremen	2.21	1.86	0,22
draseiny zivec	1 44	2.06	2,50
plagioklas	42.53	20.67	25,52
sericit		5.09	5,72
chlorit	4 17	7.29	4.75
tažké a opakové minerály	4,44	4,63	1,57
and a second the part of the second s	99,99	99,97	99,98
spolu počet bodov	5201	4125	3549

Dokumentácia:

25/71 drobový pieskovec — j. od vrchu Hajdú Oldal, v záreze novej lesnej cesty, výška 890 m n. m. 37/71 drobový pieskovec — s. od obce Lúčka, 100m z. od k. 828 m, vo výške 770 m n. m. 71/71 drobový pieskovec — dolina Čierna Moldava -v hrebeni j. od k. 850 m, 300 m jv. od k. 613 m.

SiO	67,70	CaO	2,66
TiO.	0.68	Na ₂ O	2,95
	13.68	K ₂ Ô	2,61
Fe O	3.53	P2O5	0,16
FeO	1.65	H ₂ O (900 °C)	3,32
MnO	0.04	H ₂ O (110 °C)	0,27
MgO	1,80	SÕ ₃	0,13
Suero Slavedo		analu	99.68

Analyzovala: Prokeinová, GP, n. p. Spišská Nová Ves, laboratórne stredisko Turčianske Teplice.

V porovnaní s analýzami pieskovcov uvádzanými v literatúre výrazne prevláda obsah Al₂O₃, K₂O, Na₂O, MgO. Čiastočne to môže byť spôsobené klastickou prímesou živcového materiálu. Zvýšený obsah uvedených kysličníkov signalizuje chemicky nezrelé sedimenty. Výrazná je i prevaha Fe⁻⁻⁻ nad Fe⁻⁻, charakteristická pre znosovú oblasť s aridnými a semiaridnými podmienkami zvetrávania.

Droby, nečisté arkózy — do tejto skupiny patria jednak horniny, ktoré tvoria prechodné členy k drobovým pieskovcom a tiež iné, na živce bohaté sedimenty, zaujímavé z petrografického hľadiska.

Prvá skupina sedimentov sa mineralogicky výrazne nelíši od drobových pieskovcov. Podstatné je vyššie percentuálne zastúpenie základnej hmoty. Tieto droby tvoria tenké, nepravidelné polohy v drobových pieskovcoch, bez ostrého ohraničenia. Vyskytujú sa však vo veľmi malom množstve.

Druhá skupina sedimentov leží v podloží horizontu piesčitých kryštalických vápencov. Najviac sú rozšírené v oblasti na S od obcí Lúčka a Bôrka. Tvoria smerne sa vykliňujúce šošovky malej mocnosti. Makroskopicky sú drobnozrnné, nevrstevnaté, svetlošedé, všesmernej textúry. Na mineralogickom zložení sa zo stabilných zložiek podieľa jedine kremeň. Jeho pôvodné klastické obmedzenie je zotreté dorastaním novotvarov. Z nestabilných minerálov sa v najväčšom množstve vyskytujú živce. Podstatnou mierou prevládajú živce draselné nad plagioklasmi. Z draselných živcov bol zistený ortoklas a mikroklín. Obvykle sú albitizované. Plagioklasy sú typicky dvojčatne lamelované podľa albitového i periklinového zákona. Vzácnym javom je zatláčanie plagioklasov sericitom. Bežné sú úlomky šachovnicových albitov. Na zložení týchto sedimentov sa výrazne podieľa svetlá klastická sľuda. Je chaoticky uložená a má typické klastické obmedzenie.

Základná hmota je výrazne rekryštalizovaná. Z novovzniknutých minerálov je najhojnejší sercit, menej turmalín, rutil. Tmel je kremitý a sericitový. Klastické minerály ťažkej frakcie: turmalín, rutil, zirkón. Rudné minerály: hematit, leukoxén. Zloženie vyjadrené v %:

any children wany child do log mitistra any children an	35/71	40/71
kremeň	38,64	41,31
draselný živec	24,10	. 17,13
plagioklas	4,48	3,86
sericit	20,78	17,45
klastická sľuda	7,04	16,01
turmalín a rutil	2,47	2,62
ťažká frakcja*	1,48	1,13
opakové minerály	0,98	0,49
spolu	99,97	100,00
počet bodov	5307	5219

* Začlenené klastické minerály ťažkej frakcie. Dokumentácia:

35/71 droba — s. od obce Lúčka, 100 m z. od k. 609 m

^{40/71} droba — s. od obce Bôrka, Prierviská, j. od k. 982 m, vo výške 790 m n. m.

Podľa klasifikácie sedimentárnych hornín J. Petránka (1963, modifikovaný diagram F. J. Pettijohna 1949) patria analyzované horniny k drobám, podľa F. J. Pettijohna (1954) k živcovým drobám. Podľa mineralogického zloženia tieto sedimenty inklinujú však skôr k arkózam alebo subarkózam. Výstižnejšie sa dajú klasifikovať podľa diagramov, v ktorých autori vynechávajú ílovitú alebo sericitickú zložku. Podľa R. L. Folka (1954) patria k nečistým arkózam, podľa J. Huberta (1962) k sľudnatým arkózam.

Piesčité kryštalické vápence až dolomitické vápence — majúšedú, pletovošedú farbu. Nápadná je psamitická, klastická prímes a sporadicky sa nachádzajúce úlomky (1—2 cm) tmavých fylitov. Klastická prímes je obvykle orientovaná do paralelných prúžkov a zvýrazňuje horizontálne zvrstvenie karbonátov. Alpínska tlaková metamorfóza zapríčinila vznik druhotnej bridličnatej textúry, ktorej orientácia je odlišná od smeru primárnej laminácie. Štruktúry piesčitých vápencov a dolomitických vápencov sú veľmi rôznorodé, často zmiešaného charakteru: detritická, psamodetritická, pseudobrekciovitá, zrnitá, mozaikovitá, pelitomorfná, chuchvalcovitá. Stavebnými zložkami piesčitých vápencov sú:

a) karbonáty

b) klastická prímes úlomkov minerálov a hornín

c) autigénne a nízkometamorfné minerály

Z karbonátov boli RTG-analýzami určený kalcit (vz. č. 34/71; 72/71)a dolomit (vz. č. 72/71) (analytik Gavenda, RTG-labor. GÚDŠ).

Kalcit tvorí vo väčšine prípadov nepravidelné zrnitú, anhedrálnu mozaiku. V detritických štruktúrach sú to nepravidelné úlomky, stmelené jemnozrnnou, čiastočne rekryštalizovanou karbonatickou hmotou. Dolomit má však podobu klencov alebo hypidiomorfných kryštálov. Vo vzácnych prípadoch má i zonárnu stavbu s tmavými jadrami, podmienenú prítomnosťou pelitického materiálu. Na základe týchto štruktúrnych znakov možno predpokladať, že ide skôr o dolomit druhotnej genézy (diagenetický). Dôkazom toho je i existencia autigénnych živcov, ktoré vznikajú predovšetkým v diageneticky rekryštalizovaných a dolomitizovaných vápencoch (J. Baskin 1956).

Klastická prímes je reprezentovaná úlomkami kremeňa, svetlej klastickej sľudy, chloritu, ílovitých bridlíc, sericitických fylitov a z minerálov ťažkej frakcie zirkónu, rutilu, apatitu.

Autigénnymi minerálmi v piesčitých vápencoch sú predovšetkým živce. Zistené boli draselné živce (ortoklas, mikroklín) a albit. V niektorých prípadoch novovytvorený draselný živec narastá okolo klastického zrna, ktorým bol obvykle albitizovaný draselný živec. Živce sú hypidiomorfne až idiomorfne obmedzené. Ich veľkosť sa pohybuje od 0,3—0,6 mm, výnimočne dorastajú na 1 mm. Pre autigénne živce je charakteristické veľké množstvo drobných uzavrenín — kalcitu, sericitu, chloritu, rudných minerálov, rutilu a turmalínu. Idiomorfné kryštály živcov sú porušené mladšími foliačnými plochami, na ktorých je koncentrovaný hematitový pigment.

Dvojčatné zrasty živcov sú jednoduché, podľa albitového a periklinového zákona, u albitu zriedka i karlovarského. Ďalším z autigénnych minerálov je kremeň. Vytvára drobné nepravidelné zrniečka, ktoré sa niekedy zhlukujú do väčších útvarov. Menej často sú tu idiomorfne obmedzené kryštály. Je číry, bez zjavov undulózneho zhášania a puklinovosti. Obsahuje drobné uzavreniny muskovitu a pyritu. Nepochybne autigénny pôvod má aj pyrit a hematit. Pyrit má najčastčišie idiomorfné tvary. V dopadajúcom svetle je mosadzné žltý. Hematit vytvára buď idiomorfné kryštály pseudohexagonálneho tvaru alebo jemne rezptýlený pigment višňovočervenej farby.

Pre nízkometamorfné minerály je charakteristická ich prednostná orientácia, paralelná s foliačnými plochami. Sú to šupinky sericitu, tenké stĺpčekové kryštály turmalínu a ihličky rutilu.

Chemické analýzy potvrdzujú výsledky petrografického štúdia. V porovnaní s publikovanými analýzami vápencov sú v týchto vzorkách výrazne zvýšené obsahy SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, čo je spôsobené klastickou prímesou ílovitej a psamitickej zložky. Pomerne vysoká prímes MgO (6.43 %, 1.55 %) signalizuje prítomnosť dolomitu ako samostatnej minerálnej fázy v takom množstve, že môžeme hovoriť o dolomitických vápencoch.

	34/71	69/71	70/71	72/71	74/71	76/71
karbonát	84,66	82,43	71.42	97.83	57.35	53.28
autigénny živec klastický a auti-	0,51	2,61	17,72	0,14	2,19	29,31
génny kremeň	3,21	1,92	1,72	0,14	5.51	0.90
klastický muskovit	5,14	7,14	6,98	13 -1-14	÷	6.15
pyrit		1,88	-			-
úlomky hornín	ang radingunana	3,90	111111111	wou Toup	28,61	5.03
rutil a turmalín	Patrones (+11)	0,11	1,37	Cre-bla	dia -	
sericit		-	-	0,02	1.79	
klastický chlorit akcesorické a opa-	tohr atte (ut a	a state of	-		2,10	N ST SALES
kové minerály	6,45		0,77	1,84	2,42	5,32
spolu:	99.97	99.99	99.98	99.97	99.97	99 99
počet bodov	5095	4520	5039	4060	5189	5203

7 oženio piesžitých význanou a delamitichých význanou viedno (

Dokumentácia:

- 34/71 piesčitý kryštalický vápenec v záreze poľnej cesty, s. od obce Lúčka pod starým kostolom
- 69/71 piesčitý kryštalický, dolomitický vápenec hrebeň sz. od obce Hačava, j. od k. 845,0 vo výške 725 mn.m.
- 70/71 piesčitý kryštalický vápenec, hrebeň sz. od obce Hačava, s. od k. 845,0 m.
- 72/71 piesčitý kryštalický dolomitický vápenec dolina jz. od Medzeva, asi 1200 m jv. od vrchu Golát (k. 724 m)
- 74/71 piesčitý kryštalický vápenec dolina jz. od Medzeva, 1200 m od vrchu Golát (k. 724 m)

76/71 piesčitý kryštalický vápenec – dolina jz. od Medzeva, asi 1200 m j. od k. 384 m.

THERE I AN ADDRESS TO A SUMMER OF	69/71	70/71
SiO ₂	14,45	17,41
TiO ₂	0,28	0,33
Al ₂ O ₃	6,55	5.76
Fe ₂ O ₃	3.17	2.66
FeO	0.32	1.15
MnO	0,08	0.07
MgO	6,43	1.55
CaO	33.13	37.29
Na ₂ O	0,44	1.28
K ₂ O	2.02	1.55
P ₂ O ₅	0,11	0.13
H ₂ O (900 °C)	31.50	30,75
H ₂ O (110 °C)	0,20	0.12
SO ₃	2,61	0,70
celkove S	1,05	

spolu:

99,98

99.77

Analyzovala: Prokeinová, GP n. p. Spišská Nová Ves. laboratórne stredisko Turčianske Teplice

Charakteristika sedimentačného prostredia a genéza sedimentov

Chemické zloženie piesčitých vápencov a dolomitických vápe

Mineralogická zrelosť. Všeobecne používanou metódou na určenie mineralogickej zrelosti sedimentov je stanovenie pomeru stabilných a menej stabilných detritických zložiek. Použitie tejto hodnoty však predpokladá, že minerály a horninové úlomky dávané do vzájomného vzťahu sa v dostatočnom množstve vyskytujú v zdrojovej oblasti, z ktorej sediment vznikol. Stupeň zrelosti klastických hornín je okrem toho ovplyvnený odolnosťou stavebných zložiek voči chemickým a mechanickým účinkom zvetrávania pri transporte, dĺžkou a spôsobom transportu, veľkosťou stavebných častíc, diagenetickou premenou sedimentu po prekrytí, ako aj každou jeho ďalšou druhotnou premenou.

Mineralogická zrelosť klastických sedimentov psamitovej zrnitosti sa v študovanej oblasti vo vertikálnej následnosti relatívne zmenšuje. Svedčia o tom i priemerné hodnoty percentuálneho zastúpenia hlavných stavebných složiek.

1 súvrstvie	
kremeň	68,68 %
živec	4,13 %
klastická sľuda	1.57 %
caricit	20.72 %
chlorit	2,60 %
4. súvrstvie:	
kremeň	50,75 %
živec	0,09 %
klastická sľuda	0,37 %
sericit	40,50 %
chlorit	2,48 %
6 súvrstvie	rational to a Pre- autopernet det
kremeň	48.54 %
živac	11.97 %
zivet klastické sľudo	7 85 %
klasticka sluua	25 30 %
sercit	25,55 %
chlorit	2,10 %





Obr. 1 Klasifikácia pieskovcov v zmysle modifikovaného diagramu F. J. Pettijohna (in J. Petránek 1963):

1. pieskovce v nadloží vrchnej polohy zlepencov;

 pieskovce v nadloží spodnej polohy zlepencov;

3. bazálne pieskovce.



Obr. 2 Hodnotenie pieskovcov v zmysle klasifikačného diagramu R. L. Folka (1954):

1. bazálne pieskovce;

2. pieskovce v nadloží vrchnej polohy zlepencov;

 pieskovce v nadloží spodnej polohy zlepencov.

Smerom od podložia k nadložia sa percentuálny obsah kremeňa znižuje, zvyšuje sa percentuálny obsah sericitu a v 6. súvrství výrazne aj podiel živcov a klastickej sľudy. Ak si všímame iba mineralogické zloženie detritických zŕn patriacich do psamitovej zrnitostnej kategórie, môžeme hovoriť o pomerne dobre mineralogicky vytriedených sedimentoch. Avšak ich štruktúrna zrelosť je nízka. Sú slabo zrnitostne vytriedené, úlomky ostrohranné (ak ich tlaková metamorfóza celkom nepremenila) a obsahujú pomerne vysoké percento sericitu. Domnievame sa, že mineralogické zloženie pieskovcov je v danom prípade ovplyvnené najmä petrografickým charakterom zdrojovej oblasti - epimetamorfovanými horninami staršieho paleozoika gemeríd. Klimatické pomery sú ďalší dôležitý faktor pôsobiaci na mineralogické zloženie psamitov. Všeobecne predpokladáme teplú klímu, v ktorej sa striedali obdobia relatívne suchšie s vlhkejšími obdobiami. Napríklad psamity v 4. súvrství obsahujú relatívne najnižšie množstvo živcového detritu a naopak zastúpenie sericitu, event. rekryštalizovanej ílovej substancie je veľmi výrazné. Predpokladá to silnejšie účinky chemického zvetrávania na klastickú živcovú zložku čo indikuje teplejšiu a vlhkejšiu klímu.



Obr. 3 Klasifikačný diagram pieskovcov v zmysle J. Huberta (1962). Ohraničené je pole sľudnatých arkóz.

Okrem primárnej závislosti meneralogickej skladby pieskovcov od zdrojovej oblasti, od účinkov klimatických zmien, sedimentáciu silne ovplyvňovali diastrofické pohyby. V študovanom profile bola v období sedimentácie spodnej i vrchnej polohy zlepencov zvýšená diastrofická aktivita. Činnosť zlomových systémov v zdrojovej oblasti a v subsidujúcom sedimentačnom bázéne sa odzrkadľuje i v prejavoch vulkanizmu acidného až intermediárneho charakteru. Určité oživenie reliéfu v zdrojovej oblasti v najvrchnejších častiach študovaného komplexu sa odráža aj v sedimentácii pieskovcov bohatých na živec — šošoviek piesčitých alebo nečistých arkóz. Zvyšovanie tektonickej aktivity územia je priamo úmerné znižovaniu mineralogickej zrelosti pieskovcových horizontov v smere od podložia k nadložiu. Kým bazálna poloha pieskovcov (1. súvrstvie) znamenala relatívne pokojné obdobie sedimentácie po čiastočnej peneplenizácii refiéfu zdrojovej oblasti, spodná i vrchná poloha zlepencov s prejavmi syngénneho vulkanizmu a sprievodnými pieskovcov-bridličnatými horizontmi znamenala rapídne oživenie reliéfu a na to nadväzujúcu značnú subsidenciu v sedimentačnom bazéne.

Mineralogická nezrelosť sa prejavuje i na sprievodných bridličnatých členoch pieskovcových súvrství — značná aleuritová a drobnopiesčitá prímes klastického kremeňa, živcov a tiež fragmentov hornín (metakvarcity, fylity).

Cykličnosť sedimentácie. Štúdium mladopaleozoických sedimentov juhovýchodnej časti Spišsko-gemerského rudohoria potvrdilo asymetrickú cykličnosť v sedimentácii (vyplýva to aj z práce P. Reichwaldera 1973).

Jednotlivé cyklicky sa opakujúce členy, ktoré môžeme v priečnych litologických profiloch vyčleniť, sú:

A — pieskovce;
 B — zlepence
 C — zmiešané sedimenty — pieskovce, bridlice;
 D — piesčité vápence, piesčité dolomitické vápence
Ako doplňujúci člen sa objavujú aj vulkanogénne horniny — X. Zjednodušene sa dá model cyklickej sedimentácie mladopaleozoických sedimentov v juhovýchodnej časti Spišsko-gemerského rudohoria vyjadriť takto: A B X C B C D. Samozrejme, laterálne niektorý člen cyklu narastá, prípadne sa stenčuje, dokonca i chýba. Môže to byť vplyvom primárneho prerušenia sedimentácie a nasledovným oderodovaním, alebo sekundárne pomerne zložitým tektonickým prepracovaním celého územia, Potom možno rozlíšiť napr. cykly typu A B C C D, B C B C a v oblasti na z. od Jasova dokonca cyklus C B D B D. No v juhozápadnej časti Spišsko-gemerského rudohoria (najmä na jz. od Štítnika) sa práve v prvom cykle značne primárne zväčšuje mocnosť zlepencových členov a jemnozrnné členy vypadávajú alebo sa stenčujú. Druhý sedimentačný cyklus reprezentujú v tejto oblasti sedimenty tzv. štítnického permu. Na báze sú zlepence s obsahom valúnov kremenných porfýrov (člen B), potom zmiešané súvrstvie pieskovcov a bridlíc (člen C) a nakoniec piesčité a bunečnaté vápence v najvrchnejších častiach (člen D). Zjednodušene možno cyklickú sedimentáciu vyjadriť nasledovne : A B A B C, miestami B A B C D, B X A B C.

Charakteristickou črtou mladopaleozoických sedimentov v južnej časti Spišskogemerského rudohoria je znižovanie zrnitosti a zároveň aj zrelosti sedimentov v smere od podložia k nadložiu. Zachované sú dva veľké sedimentačné cykly, pričom spodný má relatívne hrubozrnnejšie členy ako vrchný, ktorý sa v juhovýchodnej časti územia končí až sedimentàciou vápencov. Dokumentované je to aj vnútornou náplňou zmiešaných členov cyklu (C). Kým v prvom cykle pieskovce so sporadickými vložkami zlepencov percentuálne prevládajú nad bridlicami, v druhom cykle sa percentuálne zastúpenie bridličnatých členov výrazne zväčšuje.

Sedimentačné prostredie. Charakteristickým diagnostickým znakom mladopaleozoických sedimentov južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria je prevaha hruboklastického materiálu — zlepence, pieskovce. Sú to sedimenty slabo štruktúrne vytriedené s častým laterálnym a vertikálnym striedaním. Bridličnaté členy, ak sú v pozícii sprievodných sedimentov, obsahujú často vyššie percento aleuritovej a najmä drobnopiesčitej detritickej prímesi. Podobne je to i u šošoviek karbonátov v najvrchnejšej časti druhého cyklu. Sú veľmi silno znečistené detritickou prímesou, vzácne až psefitickej veľkosti (úlomky tmavých fylitov). Prímes má to isté mineralogické zloženie ako v bridliciach alebo v pieskovcoch. Sedimenty bývajú nevrstevnaté, hrubovrstevnaté, nepravidelne zvrstvené, často s prejavmi asymetrického gradačného zvrstvenia. U zmiešaných typov sedimentov je výrazné chaotické laterálne i vertikálne zastupovanie, pričom sa v pieskovcoch, dokonca i v bridliciach objavujú nepravidelné zhluky valúnov.

Na základe petrografických i litologických štúdií vyššie opísaných sedimentov, ktoré doplňajú štúdium hrubých klastík z predchádzajúceho obdobia (A. Vozárová 1971, 1973), predpokladáme, že mladopaleozoické sedimenty južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria vznikali v sedimentačnom prostredí široko rozvinutého riečneho vejára, ktorý prebiehal smerom od vyvrásnenej znosovej oblasti (staršie paleozoikum gemeríd) do sedimentačného bazéna (generálne S, SV — J. JZ). V dištálnej časti tohto bazénu, ktorý prípadne mohol vyúsťovať do príbrežnej morskej oblasti, sedimentovali jemnozrnné jazerné fácie, t. j. bridlice, v najvrchnejšej časti druhého cyklu znečistené vápence.

Svedčí o tom výrazná prevaha hrubých klastík, charakter zvrstvenia, postupné znižovanie zrnitosti smerom do vrchných častí vrstiev a pod. Cyklická sedimentácia je spôsobená aktívnou eróznou činnosťou v zdrojovej oblasti (v dôsledku diastrofických pohybov, vyššou zrážkovou činnosťou prívalového charakteru) v súvislosti s ktorou sa v zóne akumulácie postupne nahromadili klastiká, slábol prúd, vytvárali sa jemnozrnnejšie fácie, vznikali oddelené vodné plochy, kde mohli vznikať sedimenty jazerného charakteru. Nový sedimentačný cyklus začal opäť s obnovením výraznej eróznej činnosti. Pre aluviálny cyklický režim je charakteristické postupné zmenšovanie zrnitosti smerom od podložia k nadložiu i v druhom sedimentačnom cykle.

Šošovky karbonátov s detritickou prímesou v najvrchnejších častiach vznikali pravdepodobne v oddelených jazerách, príčom prínos detritickej zložky bol veľmi výrazný. Pomerne veľké množstvo autigénnych živcov, ktorých vznik je sprevádzaný dolomitizáciou počas diagenetických premien, signalizuje občasné napájanie týchto vodných bazénov morskou vodou, a teda začiatok postupného ponárania sedimentačnej oblasti a zdvíhania morskej hladiny. Zrejme išlo o menšie jazerá, lagúny v príbrežno-morskej zóne, oddelené od voľnej morskej hladiny bariérovými piesčito-ílovitými nánosmi aluviálneho materiálu prineseného riekami.

Prínos detritického materiálu v tomto období bol už relativne slabší, pri pôsobení teplej klímy prevládala chemická sedimentácia. Detritický materiál usporiadaný v štruktúre vápencov do horizontálnych prúžkov pravdepodobne odzrkadlil sezónne zmeny v klíme a v závislosti od toho i zmeny v eróznej a akumulačnej činnosti riek napojených na príbrežno-morskú oblasť. O existencii aluviálneho faciálneho modelu v mladšom paleozoiku južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria svedčia i šošovky dobre vytriedených kremenných pieskovcov, ktoré by event. mohli zodpovedať viatym pieskom a tiež nález facetovaných hrancov (J. Jablonský 1964) v juhozápadnej časti pohoria. Eolická činnosť v priestoroch aluviálnej plošiny prebiehala za pôsobenie teplej a suchej klímy.

Záver

1. Mineralogická zrelosť pieskovcových členov sa znižuje v smere od podložia k nadložiu v závislosti od tektonickej aktivity a klimatických zmien v zdrojovej oblasti. Kým bazálne polohy pieskovcov sú odrazom predchádzajúceho štádia čiastočnej peneplenizácie zdrojovej oblasti, vrchnejšie súvrstvia signalizujú rapídne



.



Obr. 4 Mapa odberu vzoriek s grafickým vyjad-rením modálneho zloženia pieskovcov: 1 — kremeň; 2 — sericit; 3 — klastická slieda; 4 — draselný živec; 5 — plagioklas; 6 — chlorit; 7 — miesto odberu jednej vzorky; 8 — miesto odberu viacerých vzoriek.



oživenie reliéfu (činnosť zlomových systémov) a nasledujúcu značnú akumuláciu v sedimentačnom bazéne. Od tektonickej aktivity je priamo závislá vulkanická činnosť subaerického charakteru (pomerne málo mocné polohy pyroklastík veľkého plošného rozsahu). Z výlevných vulkanických telies boli dosiaľ známe iba kremenné porfýry. Novšie bolo zistené teleso mandľovcového kremenného porfyritu, ktorý na základe chemickej klasifikácie vyvrelých hornín P. Niggliho (1936) bol začlenený k normálnej magme, Si-tonalitickej skupiny draselnovápenatého radu.

2. V mladopaleozoických sedimentoch juhovýchodnej časti Spišsko-gemerského rudohoria bola potvrdená asymetrická cykličnosť v sedimentácii. Boli vyčlenené dva veľké sedimentačné cykly, pričom spodný cyklus má relatívne hrubozrnnejšie sedimentárne členy ako vrchný cyklus, ktorý končí sedimentáciou piesčitých vápencov.

3. Predpokladáme, že mladopaleozoické sedimenty južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria vznikali v sedimentačnom prostredí široko rozvinutého aluviálneho vejára, ktorý prebiehal smerom od vyvrásnenej znosovej oblasti (staršie paleozoikum gemeríd) do sedimentačného bazénu. V jeho dištálnej časti sedimentovali jemnozrnné jazerné sedimenty. Šošovky piesčitých karbonátov vo vrchnom sedimentačnom cykle znamenajú začiatok postupného ponárania sedimentačnej oblasti a zdvíhania morskej hladiny (autigénne živce, dolomitizácia). Horizontálne vrstvičky detritického materiálu v nich odzrkadľujú pravdepodobne sezónne zmeny v klíme a závislosti na tom i zmeny v intenzite akumulácie detritickej zložky v príbrežnomorskej zóne.

Do tlače odporučil L. Snopko.

Literatúra

- ALLEN, J. R. L. 1964: Studies in fluviatile sedimentation: six cyclothems from the Lower Old red sandstone, Anglo-Welsch Basin. Sedimentology, 3, Amsterdam London New York.
- ALLEN, J. R. L. 1965: A review of the origin and characteristics of Recent alluvial sediments. Sedimentology, 5. Amsterdam — London — New York.
- ANDRUSOV, D.1953: Geologická stavba oblasti medzi Drnavou a Zádielskou dolinou (Spišsko-gemerské rudohorie) a jej vzťah k zrudneniu, Geol. Zborn. Slov. akad. Vied, 4, 1–2, Bratislava.

BASKIN, Y. 1956: A study of authigenic feldspars. Journ. of Geology, 64, Chicago.

CEKALOVÁ, V. 1953: Správa o geologickom mapovaní oblasti Licince, Meliata, Strelnica, Plešivecká planina v SpGR. Geofond, Bratislava.

- FOLK, R. L. 1954: The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenklature. Journ. of Geology, 62, Chicago.
- FUSÁN, O. 1954: Správa o prehľadnom geologickom mapovaní východnej časti Spišsko-gemerského rudohoria. Geol. Práce, Správy 1, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

FUSÁN, O. 1958: Náčrt geologických pomerov údolia Hornádu medzi Kysakom a Košicami. Geol. Práce, Správy 12, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava. FUSÁN, O. 1959: Poznámky k mladšiemu paleozoiku gemeríd. Geol. Práce, Zošit 55, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

FUSÁN O. et al. 1962: Vysvetlivky k prehľadnej geologickej mape ČSSR 1:200 000. List Rimavská Sobota. Geofond, Bratislava.

FUSÁN, O. et al. 1963: Vysvetlivky k prehľadnej geologickej mape ČSSR, list Vysoké Tatry. Geofond, Bratislava.

FUSÁN, O. in MAHEĽ M. et al. 1967: Regionálni geologie ČSSR, 2, Naklad. ČSAV, Praha.

GREGOR, T. 1963: Štruktúrno-geologické pomery v juhozápadnej časti Rudohoria vo vzťahu k hydrotermálnym ložiskám. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.

HUBERT, J. 1962: Zircon — tourmaline — rutile maturity index and the interpedence of the composition of heavy mineral assemblages with the gross composition and textures sandstones. Journ. of Sedimentary Petrology, 32, 3. Tulsa.

JABLONSKÝ, J. 1964: Valúnová analýza psefitov permu v južnej časti gemeríd. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.

KANTOR, J. 1950: Geologicko-montanistické pomery oblasti Štós-Hačava—Nižný Medzev. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.

KLINEC, A. 1959: Stavba centrálnej časti gemeríd. Geol. Práce, Zošit 56, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

KUKAL. Z. 1962: Některé metody petrografického výzkumu zpevněných ílových sedimentů. Geol. průzkum, 7, 4, Praha.

KULICH, P. 1970: Vysvetlivky ku geologickej mape M=1:25 000 list Rožňava a Jablonov (časť paleozoikum). Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.

MÁŠKA, M. 1957: Zpráva o výzkumu paleozoika Spišsko-gemerského Rudohoří (1. perm). Zprávy o geol. výzkumech z r. 1956. Ústř. Úst. geol., Praha.

NIGGLI, P. 1963: Die Magmentypen, Schweiz. Min. Petr. Mitt., 16, Zürich.

PETRÁNEK, J. 1963: Usazené horniny. Naklad. ČSAV, Praha.

PETTIJOHN, F. J. 1957: Sedimentary rocks. Harper and Brothers, Now York.

REICHWALDER, P. 1969: Geologická stavba paleozoika jv. časti Spišsko-gemerského rudohoria. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.

REICHWALDER, P. 1973: Geologické pomery mladšieho paleozoika jv. časti Spišsko-gemerského rudohoria. Západné Karpaty, 18, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

ROZLOZSNIK, P. 1935: Die geologischen Verhältnisse der Gegend von Dobšiná. Geologica Hungarica, sér, geologica, 5, Budapest.

SHAW, M. D. 1954: Trace elements in pelitic rocks. Part II. Geochemical relations. Bull. geol. Soc. Amer., Baltimore.

SNOPKO, L. 1966: Stratigrafické členenie vrchného karbónu Spišsko-gemerského rudohoria. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.

ŠTÚR, D. 1869: Bericht über die geol. Aufnahme der Umgebung von Schmöllnitz und Göllnitz. Jahrbuch der k. k. geol. Reichsanstalt, 19 (slovenský predklad in Práce Dionýza Štúra, vydav. Slov. Akad. Vied, Bratislava).

ŠUF, J. 1936: Příspěvky k poznání geologie a petrografie jihovýchodní části Slovenského Krušnohoří. Carpatica I., Praha.

ŠUF, J. 1939: Předběžná zpráva o geologickém mapování provedeném v r. 1938 v okolí obcí Gemerské Kováčové, Lúčky a Borky na Slovensku. Hornický věstník, 21 Praha.

VARGA, I. 1971: Prejavy hercýnskych orogénnych fáz vo vývoji permu gemeríd západne od štítnického zlomu. Geol. Práce, Správy 57, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

VOZÁROVÁ, A. 1971: Litofaciálny výskum zlepencov karbónu Spišsko-gemerského rudohoria. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava. VOZÁROVÁ, A. 1973: Valúnová analýza mladopaleozoických zlepencov Spišsko-gemerského rudohoria. Západné Karpaty, 18, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

VOZÁROVÁ, A. – VOZÁR, J. 1975: Základné črty paleogeografie mladšieho paleozoika Západných Karpát. Geol. Práce, Správy 64, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

VOZÁR, J. 1973: Spodný perm v Západných Karpatoch (diskusia). Geol. Práce, Správy 61. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.

VIKULOVA, M. F. in RUCHIN, L. B. et al. 1958: Glinistyje porody. Spravoč. rukovodstvo po petrografii osadoč. porod, 2, Leningrad.

Vysvetlivky k fotografickým tabuľkám I - II:

Tab. I

Obr. 1 Kryštaloklastická štruktúra. Tuf kremenného porfýra. Zväčš. 22 x. Nikoly II.

Obr. 2 Kryštaloklast albitizovaného draselného žívca. Tuf kremnného porfýra. Zväčš. 24 X. Nikoly X.

Obr. 3 Amygdaloidná štruktúra kremenného porfyritu. Zväčš. 11x. Nikoly II.

Obr. 4 Kremeň vulkanogenného pôvodu v základnej hmote zlepencov. Zväčš. 47 x. Nikoly X.

Tab. II

Obr. 1 Blastopsefitická štruktúra zlepenca. Zväčš. 11 x. Nikoly II.

Obr. 2 Štruktúra kremenného pieskovca. Zväčš. 52 x. Nikoly X.

Obr. 3 Štruktúra piesčitého karbonátu s autigennými živcami. Zväčš. 11 x. Nikoly X.

Obr. 4 Štruktúra bridlice s úlomkami detritických živcov. Zväčš. 52 x. Nikoly II.

Tab. III

Obr. 1 Oligomiktné zlepence s náznakmi gradačného vytriedenia. Hrebeň Rozvaliny, severne od obce Drnava.

Obr. 2 Intraklasty pieskovcov v zlepencoch. Oblast k. Gobič, severne od obce Drnava.

Tab. IV

obr. 1 Textúra drobnozrnných metazlepencov. Oblasť k. Hajdú Oldal, severne od obce Lúčka.

Obr. 2 Brekciovitá textúra v zlepencoch. Oblasť k. Hajdú Oldal, severne od obce Lúčka.

Anna Vozárová

Petrography of Late - Paleozoic sediments in southeastern part of Spišsko-gemerské rudohorie mountains (West Carpathians)

Summary of the Slovak text

Characterized are sediments of the Late Paleozoic from the so-called Rožňava-Železník series in the southeastern part of the Spišsko-gemerské rudohorie, between Jasov and Drnava. A detailed petrographical analysis was mostly done in the area of the so-called Medzev facies defined by P. Reichwalder (1973). In the facies (from the bottom upward) P. Reichwalder defined: 1. a basal sequence of quartzites and sandstones; 2. variegated polymict brecciated conglomerates; 3. tuffs and tuffites of quartz porphyries; 4. a sequence of schists and fine-grained sandstones, locally with irregular intercalations of coglomerates; 5. variegated polymict conglomerates; 6. a sequence of sandstones and schists with layers of sandy crystalline limestones in its upper part. Examination of clastic sediments (coarseclastics having been separately evaluated by the author in lit. 1971, 1973) and analysis of pelites and contaminated carbonates resulted in revealing some regularities present here.

Mineralogic maturity. In clastic sediments of psammite granularity (grainsize) their mineralogic maturity comparatively decreases in vertical succession. Averages of modal representation of the principal structural components:

68,68 %
. 4,14 %
1,54 %
20,72 %
2,60
50,75 %
0,09 %
0,37 %
40,50 %
2,48 %
48,54 %
11,79 %
7,85 %
25,39 %
2,16 %

From the basement toward the overlier, the percentual representation of quartz decreases, white quantitative representation of sericite increases, and in the 6 th bed sequence also the portion of feldspars and clastic light — coloured mica. Structural maturity is very low (low granular sorting, high percent of sericite). Mineralogical composition is mostly influenced by petrographical character of the source area — epimetamorphosed rocks of Early Paleozoic of the Gemerides. Climatic conditions represent another important factor. They are supposed to be generally warm, with alternation of arid and humid periods.

Diastrophic movemensts were an important agent of sedimentation. The decrease of mineralogic maturity of psammite horizons from the basement toward the overlier is directly proportional to the increase of tectonic activity of the region. Whereas the basal layer of psammites (1 st bed sequence) represents a comparatively calm period of sedimentation after partial peneplanation of the relief of the source area, lower and upper layers of conglomerates with manifestations of volcanism and with accompanying sandstone — schistose horizons represent rapid revival of the relief (activity of fault systems) and considerable subsidence in the sedimentation basin.

Cyclic sedimentation. Results of the study of Late — Paleozoic sediments of the southeastern part of th Spišsko-gemerské rudohorie prove asymmetrically cyclic sedimentation (as also shown in P. Reichwalder's vork, 1973). The individual cyclically repeating members defined in lithological cross-sections are: A — sandstones; B — conglomerates; C — mixed sediments (sandstones, schists); D — sandy limestones, sandy dolomite

limestones. Volcanogenic rocks are the complementing member. The simplified model of cyclic sedimentation is as follows: A B X C B C D. In places lateral thinning or swelling of some members of the cycle appear or even absence. It may be caused primarily by the break of sedimentation and by the following erosion, or secondarily — by a comparatively intricate tectonic transformation of the whole territory. The result are cycles of the following types: A B C C D, B C B C; in the area to the west of Jasov even the cycle C B D B D.

In the southwestern part of the Spišsko-gemerské rudohorie mountains the thickness of conglomerate members markedly increases, and falling out or decrease in thickness of finegrained sedimentary members take place. In this area the limestone members are absent if only the uppermost parts of the so-called Štítnik Permian (at the west of the village Štítnik) are not regarded as their equivalent.

A general and characteristic feature of Late Paleozoic sediments in the southern part of the Spišsko-gemerské ruhohorie (mountains) is represented by decreasing granularity from the basement upward to the overlier. In psammite in the same direction, mineralogic maturity decreases. Preserved are two large sedimentation cycles: the lower one with coarser members than the upper. It is terminated with deposition of contaminated sandy limestones in the southeastern part of the region.

Depositional environment. Predominant coarse-clastic material — conglomerates, sandstones are a characteristic diagnostic feature of Late Paleozoic sediments in the southern part of the Spišsko-gemerské rudohorie (mountains). They are structurally poorly sorted sediments, with frequent lateral and vertical alternations.

Associated schistose members have higher contents of the silt and especially of the micropsammite admixtures. Also carbonates from the uppermost part of the second cycle are considerably contaminated with detrital admixture, scarcely of psephitic size (fragments of dark phyllites). The detrital admixture has the same mineralogic nature as detritus in schists and sandstones.

Based upon lithological and petrographical study it is supposed that sediments of the Late Paleozoic in the southern part of the Spišsko-gemerské rudohorie (Mts.) formed in the depositional environment of a broadly extended alluvial fan running from the folded source area of the Gemerides into the sedimentation basin.

In the distal part of the basin extending most likely into the pericoastal — marine zone, fine grained lacustrine facies deposited. Lenses of contaminated carbonates in the top part of the second cycle formed in partial water basins occasionally fed with sea water (abundant autigene feldspars; diagenetic dolomitization). That means the beginning of submergence of the sedimentation area and of the uplift of sea water-table. Partial lakes, lagoons a pericoastal — marine zone were divided from the free sea water-table by barrier alluvial material.

Cyclic sedimentation reflects revival of erosive activity of rivers in the source area. The alluvial cyclical regime is characterized by gradual decrease of granularity from the basement upward to the overlier.

Volcanic activity is subaeric in character, and it is directly connected with tectonic activity (evident are less thick layers of pyroclastic material of considerable areal extension). From the effusive volcanic rocks — besides quartz porphyries known — described was also amygdaloidal quartz porphyrite. According to P. Niggli's (1936) chemical classification it belongs to normal magma, Si — tonalitic group of the K — Ca series.

Translated by E. Jassingerová.

Explanations of plates I - IV:

Tab. I

Fig. A Crystalloclastic texture. Tuff of quartz porphyry Magn. 22x II n.

Fig. 2 Crystalloclast of albitized potash feldspar. Tuff of quartz porphyry. Mang. 24 x Xn.

Fig. 3 Amygdaloidal structure of quartz porphyrite. Mang. 11 x II n.

Fig. 4 Quartz of volcanogenic origin in matrix of conglomerates. Magn. 47 x Xn.

Tab. II

Fig. 1 Blastopsephitic texture. Magn. 11 x II n.

Fig. 2 Structure of quartz sandstone. Mang. 52 x Xn.

Fig. 3 Structure of sandy carbonate with authigene feldspars. Magn. 11 x Xn.

Fig. 4 Stucture of schist with fragments of detrital feldspars. Mang. 52 x II n.

Tab. III

Fig. 1 Oligomict conglomerates with indications of graded sorting Mountain-ridge Rozvaliny north of the village Drnava.

Fig. 2 Intraclasts of sandstones in conglomerates. The area of the elev. point Gobič north of the village Drnava.

Tab. IV

Fig. 1 Structure of finegrained metaconglomerates. The area of the elev. point Hajdu Oladal north of the village.Lúčka.

Fig. 2 Brecciated structure in conglomerates. The area of the elev. point north of the village Lúčka.

Explanations of text - fig. 1-5:

Fig. 1 Classification of sandstones in the sense of F. J. Pettijohn's modified diagram (in J. Petránek 1963).

1 — sandstones in overlier of the upper conglomerate layer;

2 — sandstones in overlier of the lower layer of conglomerates;

3 — basal sandstones;

Fig. 2 Classification of sandstones in the sense of R. L. Folk's (1954) classification diagram. 1 — basal sandstones; 2 — sandstones in overlier of the upper conglomerate layer; 3 — sandstones in overlier of the lower conglomerate layer.

Fig. 3 Classification diagram of sandstones in the sense of J. Hubert (1962). The area of micaceous arkoses is confined.

Fig. 4 Map of sampling with graphical representation of modal composition of sandstones. 1 — quartz; 2 — sericite; 3 — clastic mica; 4 — potash feldspar; 5 — plagioclase; 6 — chlorite; 7 — sampling place of one probe; 8 — sampling place of more probes.

Fig. 5 Sketches of examples of cyclic sedimentation within exposures. 1a — conglomerate; 1b — coarse-grained conglomerate; 2 — sandstones; 3 — schist A, B, C, D — the area at the north of the village Drnava.

E — the area at the north of the village Lúčka.

F — the valley of Blatnica.



3







Tab. IV

Západné Karpaty, sér. mineralógia, petrografia, geochémia, ložiská, 3, str. 175 – 196 Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 1977

Ivan Repčok

Stopy delenia uránu a možnosti ich využitia pre datovanie na príklade vulkanických skiel

4 obr. v texte, 1 tab. na kriede, anglické resumé

Abstrakt. Die Arbeit befasst sich mit der Methodik des Studiums der Spaltung von Urankernen in natürlichen Materialen zwecks der Datierung von Mineralien und Glas. Die Methode der Spuren von Uranspaltung wurde für die Datierung von 4 Arten von vulkanischem Glas in den Westkarpaten angewendet: Viničky 11,1 \pm 0,8, Merník 13,3 \pm 1,2, Sabova skala 14,3 \pm 1,4 und Rudno nad Hronom 12,3 \pm 1,0 Mill. Jahre.

Úvod

O štúdium stôp po produktoch delenia jadier uránu v prírodných materiáloch sa od roku 1962 zásluhou dvojice autorov B. Price a a R. M. Walkera (1962) začalo zaujímať veľa geológov. Títo autori na sľudách dokázali, že ťažké častice zanechávajú rádioaktívne stopy, ktoré sa chemickým leptaním stávajú viditeľné do takej miery, že sa dajú pozorovať obyčajným mikroskopom a za určitých podmienok použiť pri datovaní sľúd (P B. Price — R. M. Walker 1963). Od tohto času sa štúdium stôp delenia uránu okrem datovania začalo používať na meranie nízkych obsahov U v mineráloch a horninách, a tým aj jeho distribúcie, ďalej pri štúdiu termálnej histórie geologických objektov. V zahraničnej literatúre bolo podľa dostupných informácií autora doteraz publikovaných asi 500 prác týkajúcich sa aplikácie tejto metódy. Tu použijeme len časť informácií, ktoré sa týkajú princípov metódy a jej aplikácie na príklade vulkanických skiel.

Podstata metódy stôp po produktoch delenia jadier U

Podstata metódy spočíva v kvalitatívnom a kvantitatívnom skúmaní stôp po produktoch spontánneho a indukovaného delenia jadier uránu v prírodných materiáloch.

RNDr. Ivan Repčok, Geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina č. 1, 809 40 Bratislava

Spontánne delenie jadier U 238 objavili Flerov a Petržak v roku 1940, ale až o 19 rokov neskoršie sa Silkovi a Barnesovi (J. A. Šukoljukov 1970) podarilo pomocou elektrónového mikroskopu spozorovať stopy po produktoch v sľudách.

Indukované (vynútené) delenie jadier U 235 môžeme vyvolať ich ožiarením tepelnými neutrónmi (napríklad v jadrovom reaktore).

Každý akt spontánneho alebo indukovaného delenia jadier uránu je mikrojadrovou reakciou. Uvoľňuje sa pri tom energia, ktorá spôsobuje vážne defekty v štruktúre látky obsahujúcej deliaci sa urán. Tieto defekty vznikajú v dráhach po produktoch



Obr. 1 Rozdelenie atómov v štruktúre látky pred preletom produktu delenia U s vyznačením smeru (A) a po jeho prelete (B). Podľa R. Fleischera et al. 1965.

delenia jadier uránu. Dráhy produktov delenia jadier uránu majú iné rozmiestnenie atómov štruktúry ako je rozmiestnenie atómov štruktúry neporušenej radiačnými poruchami (obr. 1). Radiačné poruchy vytvorené na miestach dráh po produktoch delenia jadier uránu majú tvar kanálikov o priemere asi 50 Å a dĺžky rádove 10 mikrónov (J. A. Šukoljukov 1970). Ako už bolo povedané vyššie, stopy po produktoch delenia môžeme pozorovať pomocou elektrónového mikroskopu. Stopy po produktoch delenia jadier uránu pri pozorovaní v elektrónovom mikroskope veľmi rýchlo miznú pod vplyvom energetických účinkov elektrónového lúča.

Nevýhody pozorovania stôp po produktoch delenia v elektrónovom mikroskope odstránili Price a Walker tým, že na ich vyvolanie použili selektívne chemické leptanie. Po jeho použití sa stávajú stopy trvale viditeľnými a na ich pozorovanie stačí obyčajný mikroskop (P. B. Price a R. M. Walker 1962). Vyvolávanie stôp po produktoch delenia uránu chemickým leptaním môžeme prirovnať k fotografickému procesu, kde sa skrytý obraz stáva pôsobením vývojky viditeľným. Spomínaní autori zistili, že poruchy kryštálovej štruktúry vznikajúce pôsobením produktov delenia jadier uránu sú za určitých podmienok trvalé a môžu sa v mineráloch zachovať v geologickom ponímaní času. Množstvo stôp po produktoch spontánneho delenia závisí od obsahu U 238 a narastá s časom, to znamená, že je závislé i od veku minerálu. Tieto závislosti využili P. B. Price a R. M. Walker 1963 na určenie veku sľúd.

Určenie veku minerálu spočíva v počítaní hustoty stôp po produktoch spontánneho a indukovaného delenia jadier uránu, za predpokladu, že sú splnené tieto podmienky (E. Welin et al. 1972):

1. Uránová koncentrácia a izotopický pomer U nesmie byť podstatne zmenený.

2. Všetky stopy po produktoch delenia jadier uránu musia byť zachované. Táto podmienka je ovplyvňovaná tepelnou stálosťou stôp po produktoch delenia jadier uránu. Tepelná stálosť stôp po produktoch delenia jadier uránu podstatne obmedzuje použitie metódy pre určenie'veku minerálu na jednej strane, na druhej strane však umožňuje použiť túto metódu pri štúdiu tepelnej histórie minerálov a skiel (J. A. Šukoljukov — A. N. Komarov 1966). V ČSSR použili metódu stôp pre štúdium distribúcie a obsahu uránu v umelých granitoidných sklách J. Kráľ — J. Macek (v tlači).

Pracovný postup pri určovaní veku minerálov a skiel metódou stôp po produktoch delenia jadier uránu

Metóda spočíva v týchto operáciách:

Príprava povrchu skúmaných minerálov a skiel.

Chemické leptanie stôp po produktoch delenia U 238.

Rozoznávanie, počítanie a meranie stôp po produktoch spontánneho delenia jadier uránu.

Ožiarenie skúmaných minerálov a skiel tepelnými neutrónmi.

Chemické leptanie stôp po produktoch delenia U 235.

Rozoznávanie, počítanie a meranie stôp po produktoch indukovaného delenia jadier uránu.

Výpočet veku skúmaných minerálov a skiel.

Príprava minerálov a skiel

Pri štúdiu stôp po produktoch delenia uránu v mineráloch a sklách používame prirodzene hladké štiepne plochy (najmä pri štiepateľných mineráloch), vo väčšine prípadov dokonale leštené plochy vo forme výbrusov alebo nábrusov. Najvhodnejšie sú leštené výbrusy, na ktorých môžeme pozorovať skúmaný povrch v predchádzajúcom i v odrazenom svetle. Tento spôsob sa používa v prípade väčších monominerálnych vzoriek a skiel.

Ak chceme skúmať menšie minerály a sklá (separované z hornín), zalievame ich do epoxidu a potom pripravujeme leštené preparáty.

Veľkú pozornosť musíme venovať rezaniu, brúseniu a lešteniu vzoriek. Musíme dávať pozor, aby sa pri týchto operáciách vzorka príliš nezahriala (najmä pri rezaní), čo by mohlo spôsobiť tepelný odžeh ešte neleptaných stôp po produktoch delenia jadier uránu, a tým úplné znehodnotenie skúmaného materiálu.

Chemické leptanie stôp po produktoch delenia U 238

Chemické leptanie robíme na dokonale vyleštených plochách minerálov a skiel. Doposiaľ nie sú známe kritériá pre výber leptacích činidiel, preto sa ich výber robí empiricky (J. A. Šukoljukov 1970). Hlavná podmienka pre ich výber — rýchlosť prenikania leptacieho činidla do radiačného defektu — musí byť vyššia ako rýchlosť rozpúšťania radiačne neporušenej časti minerálu alebo skla. Pri voľbe vhodného činidla meníme jeho koncetráciu, čas a teplotu leptacieho procesu. Proces leptania môžeme vizuálne pozorovať na základe závislosti hustoty leptaných stôp po produktoch delenia uránu od podmienok leptania. Spočiatku (v závislosti na čase) sa hustota stôp zvyšuje pomerne rýchlo, potom sa ustáli a až po veľmi dlhom leptaní sa znova pomaly zvyšuje (G. A. Wagner 1966). Prekročenie optimálneho času leptania znamená stratu charakteristických znakov stôp po produktoch delenia uránu, ktorými ich môžeme odlišovať od defektov štruktúry nejaderného pôvodu.

Prehľad vhodných činidiel a podmienok leptania rôznych minerálov a skiel je uvedený v tabuľke 1 (I. Repčok 1975). Pokiaľ sme mali možnosť z literatúry zistiť koncentráciu leptacieho činidla, je v tabuľke udaná. Ako vidieť z tabuľky 1, pre leptanie stôp po produktoch delenia jadier uránu treba pre určitý druh minerálov a skiel zvoliť osobitné podmienky

Rozoznávanie, počítanie a meranie stôp po produktoch delenia jadier U 238

Pre počítanie stôp po produktoch spontánneho (i indukovaného) delenia jadier uránu musíme nevyhnutne vedieť rozoznať ich leptané tvary od naleptaných porúch neradiačného pôvodu. Kritériá na ich rozoznávanie sú tieto (R. L. Fleischer — P. B. Price 1964 b):

1. tvoria lineárne defekty,

2. sú priame,

3. sú náhodne orientované (pozri tab. I, obr. 1 a 2, kde je viditeľná náhodná orientácia stôp po produktoch delenia),

4. majú ohraničenú dĺžku (5 až 20 mikrónov) a

5. môžu byť zničené (vyhojené) pri zahriatí nad určitú kritickú teplotu(pochopiteľne, že zahriatie musíme urobiť pred leptaním).

Prvé kritérium umožňuje rozoznávať iné defekty od stôp po produktoch delenia jadier U a defektov na dislokáciách. Ďalšie kritériá používame pri rozpoznávaní defektov na dislokáciách od stôp po produktoch delenia jadier uránu.

Tabuľka 1

Sec. 107	Leptacie	e podmienky pre rozn	e mineraly a s	skla
minerál	leptacie činidlo	čas leptania	teplota v °C	literatúra
albit	NaOH	5 min	200°	Šukoliujov 1970
anon	NaOH 43 %	80—90 min	123°	Burchart 1972
amfibol	HE 48 %	90 s	530	Welin et al. 1972
amitooi	111 40 70	5-60 s	. 60°	in chill of all 1972
	of vesting of the	20 6	40°	Šukoliukov 1970
mortit	KOH	20 S	2200	Šukoljukov 1970
anortit	NI-OU 42 9/	30 mm	1220	Burghart 1072
1986 2097	NaOH 43 %	16 min	123	Subaliahan 1070
apatit	HNO3 70 %	30 \$	23	Sukoljukov 1970
	HNO ₃ 70 %	5-20 s	20°	Burchart 1972
	HNO ₃ 65 %	10—30 s	20°	Wagner 1968
	HNO ₃ 65 %	20 s	20°	Mark et al. 1971
	HNO3 5 %	20—50 s	20°	Naeser — Mckee 1970
	HNO ₃ 5 %	30 s	27°	Nagpaul et al. 1974
	HNO ₃ 1 %	2—5 min	20°	Burchart 1972
moit	NaOH 60 %	85—95 min	159°	
agit	КОН	1 min	220°	Šukoliukov 1970
utunit	HC1 10 %	20 \$	230	"
autum	HNO 70 %	3 hod	100°	A COMPANY AND A COMPANY
Daryt	HNO3 /0 /0	Ohed	150°	
beryl .	KOH	9 100	130	Walls at al 1072
Diotit	Hf 48 %	30 s	20-	wein et al. 1972
	HF 48 %	3-20 s	230	Burchart 1972
	HF 40 %	5—60 s	23°	*
	HF 15 %	30 min	20°	Sišelova — Kosmače- va 1972
	HF 13 %	2—7 min	20°	Berzina et al. 1966
	HF 10 %		50°	Price — Walker 1963
	pary HF	4—6 dní	izb. t.	Carfantan 1969
oronzit	NaOH	5 min	200°	Šukoljukov 1970
ovtownit	КОН	15 min	220°	ville if so lozocatav
cinvaldit	HF 54 %	5—10 min	20°	Berzina et al. 1966
		U O12 min	200	Burchart 1072
liopsid	$2HF+LH_2SO_4+4$	H ₂ O12 min	20	Burchart 1972
	NaOH 60 %	/5—85 min	159	Burchart 1972
	КОН	15 min	220°	Sukoljukov 1970
enstatit	$2HF+1H_2SO_4+4$	$H_2O45 s$	20°	Burchart 1972
	NaOH 60 %	30—40 min	159°	Burchart 1972
epidot	NaOH 50 N	30—180 min	150°	Burchart1972
· sammic	NaOH 50 N	30—120 min	140°	Burchart 1972
	NaOH 37.5 N	150 min	159°	Bar et al. 1974
logonit	HF 48 %	2 min	20°	Welin et al. 1972
logoph	HE 48 %	2 min	230	Šukoliukov 1970
	LIE 40 %	v min	20°	ourollarot 1710
	HF 40 %	10 30 min	200	Barzina et al 1066
	HF 27 %	10-30 min	20	Šiželovo Vormoževo
	HF 15 %	0,2—24 hod	20-	1972
	HF 10 %	19. C	50°	Price — Walker 1963
luorit	H ₂ SO ₄ 98 %	10 min	23°	Sukoljukov 1970
granáty	NaOH	5—360 min	var	Haack — Gramse 1972
granaty	NaOH 50 N	30—120 min	140°	Burchart 1972
	NoOH 50 N	4-5 hod	130°	Banks - Stuckles 1973
	KOH	2 hod	150°	Šukoliukov 1970
huperstán	KOH NºOH 60 %	2 hod 45-55 min	150° 159°	Šukoljukov 1970 Burchart 1972

Prvé pokračovanie tab. 1

iantár	$K_2Cr_2O_7(30 g) +$			State rates in the state in the second
Juntary Inc. 110	33 % H ₂ SO ₄ (150 m	l) 1 həd	75°	Uzgiris — Fleischer 1971
kalcit	HCl 10 %	1 min	23°	Šukoliukov 1970
kremeň	КОН	10 min	220°	Šukoljukov 1970
Chemicker	HF 48 %	24 hod	23°	Fleischer — Price
labradorit	КОН	15 min	210°	Šukoliukov 1970
lepidolit	HF 48 %	10-30 s	var	Šukoljukov 1970
replaont	HF 40 %	5-60 s	20°	Wagner 1972
	HE 27 %	30_00 min	20°	Berzing et al 1066
lenidomelan	HE 5.1 %	5_15 min	20°	Forzina et al. 1966
mikroklín	LIE 10 0/	<u>10 c</u>	20	Šukoliukov 1070
molubdonit	HO 20 9/	10 S	23	Sukoljukov 1970
molybdenit	H ₂ O ₂ 30 %	30—35 min	15.	chov 1973
monazit	HCl 35 %	45 min	var	Šukoljukov 1970
	HCl 35 %	20-60 min	90°	Burchart 1972
muskovit	HF 54 %	1-3 hod	20°	Berzina et al. 1966
	HF 50 %	3 hod	150°	Mantovani 1974
		(pre hustotu		no veimedihora leptadi
	AND 50 01	stop)	1 5 00	A DE TORI COM A SUMMERY
	HF 50 %	15 min (pre hustotu	150°	Mantovani 1974
	nicità stratti cris	stôp)	ACT STATES	b bo Harkertoci addi
	HF 48 %	7—9 min	20°	Naeser — Mckee 1970
	HF 48 %	2—15 min	20°	Burchart 1972
	HF 48 %	10—30 s	var	Šukoljukov 1970
	HF 40 %	3 hod	27°	Nagpaul et al. 1974
	HF 40 %	10-60 min	20°	Wagner 1972
	HF 40 %	15 min	20°	Geguzin et al. 1966
	HF 20 %	20 hod	20°	Šukoljukov et al. 1965
	HF 15 %	24-48 hod	20°	Šišelova — Kosmačeva
	HClO ₄ , lučavka,			1972
	HCl, H_2SO_4 ,	pary 1 mes.	izb. tep.	Carfantan 1969
alivin	KOH	5 min	160°	Šukoliukov 1070
Unvin .	KOH	5 min	2200	Andreaff Gückel
	кон	0 mm	220	horn 1971
	HF 10 %	30 s	23°	Šukoljukov 1970
ortit	NaOH 50 N	2—60 min	140°	Burchart 1972
	NaOH 50 N	2—60 min	150°	Burchart 1972
ortoklas	HF 48 %	10 s	23°	Šukoljukov 1970
	HF 48 %	20 s	23°	Andreeff — Gückel-
nigeonit	КОН	15 min	2200	Šukoliukov 1070
pigeonit	LE 50 %	5.0	220	Šukoljukov 1970
skilos P O	HF J0 /0	30 min	23	Šukoljukov 1970
skio s F ₂ O ₅	ΠΓ 40 /0 LIE 40 0/	30 mm	23	Šukoljukov 1970
skio s ina-Ca	ПГ 40 70	J SEK	23	Sukoljukov 1970
sklo vulkanické	HF 48 % HF 48 %	s až min 15 s	23° izb. t.	Fleischer et al. 1965 Wagner — Storzer 1970
				a Seward 1974
	HF 48 %	5 \$	20°	Naeser - Mckee 1970
	HF 5 %	500 s	230	Fleischer et al. 1965
soľ kamenná	etanol+HoCl.	30 \$	230	Šukoljukov 1970
spodumen	HF 48 %	24 hod	230	Šukoljukov 1970
stibiotantalit	1HF 48 %+	6 min	20°	Haack 1970
stioiotailtailt	+1HNO ₃ 69 %		20	Hudek 1770

druhé pokračovanie tab. 1

tanzanit tektity	NaOH 50 N HF 48 %	30—120 min 45 s	140° 23°	Naeser — Faul 1974 Gentner et al. 1973
international	HF 48 % HF 40 %	5-45 s 30 s	20° 21°	Burchart 1972 Durrani — Khan 1971
titanit	HCl 37 %	15-60 min	90°	
	HCl 35 %	45 min	var	Šukoljukov 1970
	HCl 35 %	15-60 min	90°	Burchart 1972
	$3HCl+2HNO_3+$ +1HF+6H ₂ O	1—5 min	20°	Burchart 1972
	NaOH 50 N	45 min	130-15	50° Stuckless — Sheridan 1971
topás	КОН	100 min	150°	Šukoljukov 1970
torbernit	HCl 10 %	10 min .	23°	Šukuljukov 1970
torit	H ₃ PO ₄ 85 %	1 min	270°	Šukoljukov 1970
tridymit	HF 10 %	60 min	23°	Šukoliukov 1970
turmalín	КОН	10 min	20°	Šukoljukov 1970
zirkón	H ₃ PO ₄ 100 %	1 hod	420°	Bigazzi et al. 1972
	H_PO4 85 %	1 min	500°	Šukoliukov 1970
	H ₂ PO ₄	3 min	450°	Komarov et al. 1973
	H ₃ PO ₅	40 s	85°	Andreeff — Gückel- horn 1971
	NaOH 100 N	4-6 hod	220°	Naeser 1969
	NaOH 100 N	2.5 hod	220°	second to a constraint of the
	HF 48 % +H ₂ SO, 98 %	ne jednotka Sr	150-18	80° Krishnaswami et
vermikulit	HNO ₃ 70 %	10 s	23°	Šukoljukov 1970

Niektoré hlbšie stopy po produktoch delenia jadier uránu (v ďalšom len stopy) možno rozpoznať hneď, pretože majú ostré ukončenie. Plytšie stopy sa rozoznávajú ťažšie. Závisí to od priesečníka dráhy po produkte delenia, v podstate od toho, v akej časti je dráha po produkte delenia preťatá skúmanou leptanou plochou, a tiež od uhla dráhy produktu delenia vzhľadom k skúmanej ploche minerálu alebo skla.

Stopy po leptaných poruchách na dislokáciách bývajú obyčajne orientované jedným smerom a sú často usporiadané v radoch alebo v skupinách. Pri usporiadaní v skupinách takmer vždy upozorní na ich neradiačný pôvod jednotná orientácia ukončení leptaných defektov. Defekty na dislokáciách môžeme predĺžením leptania predĺžiť, naopak stopy po produktoch delenia sa predĺžia maximálne na 20 mikrónov, ich šírka sa v priebehu leptania zväčšuje (J. A. Šukoljukov 1970 a i.) a konce radiačných defektov sa otupujú.

Za istých podmienok môžeme zahriatím vzorky na určitú teplotu spôsobiť vyhojenie neleptaných stôp, zvýšená teplota nevyhojuje defekty na dislokáciách. Ak v skúmanej vzorke zístíme takýto jav, rozdiel medzi počtom defektov pred zahriatím a po zahriatí znamená počet stôp po produktoch delenia. Tento proces si však vyžaduje nové zbrúsenie a vyleštenie povrchu vzorky po prvom leptaní a počítaní defektov pred tepelným vyhojením radiačným defektov. R. F. Sippel a E. D. Glover 1964 použili tento spôsob pre počítanie stôp delenia v kalcite.

Tvar prierezov stôp po produktoch delenia U

Skúmaním tvarov priečnych prierezov stôp po produktoch delenia jadier U môžeme získať zaujímavé informácie o zvláštnostiach štruktúry skúmaných vzoriek. Veľmi výrazne sa prejavuje závislosť medzi typom minerálu a tvarom priečného prierezu leptaných stôp v sľudách (I. G. Berzina 1966, A. A. Komarov — N. V. Skovorodkin 1968 a iní). V muskovite majú kosoštvorcový prierez, v biotite šesťuholníkový, vo flogopite ich tvar závisí od obsahu fluóru — pri nižšom obsahu F je prierez pravidelný šesťuholník, pri vyššom obsahu F pretiahnutý šesťuholník, v lepidolite eliptický a v cinvaldite asymetrický šesťuholník. Biotit a lepidolit majú





Obr. 2 Priečne prierezy stôp delenia U v niektorých mineráloch (A. N. Komarov – N. V. Skovorodkin 1968).

niekedy trojuholníkové prierezy. Tvar priečnych prierezov v niektorých materiáloch vidíme na obr. 2 (A. N. Komarov - N. V. Skovorodkin 1968). Títo autori skúmali najrozšírenejšie typy minerálov zo základných štruktúrnych grúp pomocou stôp po produktoch delenia uránu. Pri tom zistili niekoľko charakteristických znakov: forma priečneho prierezu stôp je podmienená štruktúrnymi zvláštnosťami minerálov a má zodpovedajúce prvky súmernosti. Rozdiely v tvaroch priečnych prierezov stôp sa môžu využiť pri identifikácii štruktúrnych rozdielov medzi jednotlivými drobnými kryštálikmi (veľkosti 0,01 mm), čo je nedostupné pre röntgenovo štruktúrnu analýzu. Lepty nejaderných defektov v syntetických flogopitoch majú tvar rovnostranného trojuholníka, tvary stôp po delení majú podobu rovnoramenného predĺženého trojuholníka. Tvar priečných prierezov stôp v jedných a tých istých mineráloch z rôznych lokalít je pri rovnakých podmienkach leptania rovnaký (za predpokladu, že sa ich chemické zloženie podstatne nelíši). Hoci zmena podmienok leptania nemení orientáciu a uhlové paremetre priečnych prierezov stôp, vzťah týchto parametrov môže niekedy kolísať. Niekedy pod vplyvom zmien teploty leptacieho procesu, koncentrácie alebo zloženia leptacieho činidla niektoré strany prierezov stôp chýbajú alebo sa objavujú celkom nové.

Oveľa viac informácií o geologických objektoch môžeme nájsť v údajoch o počte stôp v jednotkovom objeme skúmaného minerálu alebo skla, prípadne v údajoch o rozmeroch stôp po produktoch spontánneho (aj indukovaného) delenia jadier U. Tieto informácie môžeme za istých okolností v súvislosti s obecnými zásadami jadrovej, geochronológie využiť pri meraní, prípadne pri štúdiu termálnej histórie geologických objektov. Štúdium termálnej histórie geologických objektov závisí od tepelnej stability stôp po produktoch delenia jadier uránu.

Distribúcia stôp po produktoch spontánneho delenia U 238 nás informuje o distribúcii uránu v priebehu geologickej histórie minerálu alebo skla (P. B. Price - R. M. Walker 1963 a).

Pozorovanie a počítanie stôp po produktoch delenia uránu 238

Stopy po produktoch delenia jadier U 238 môžeme pozorovať na umele leštených alebo prirodzene hladkých plochách minerálov a skiel v prechádzajúcom alebo odrazenom svetle v bežnom mikroskope asi pri 400-násobnom zväčšení. Stopy počítame pomocou okulára so sieťkou. Obyčajne sa používa zorné pole okulára ohraničené sieťkou ako plošná jednotka. Stopy počítame na takom množstve plošných jednotiek, aby sme získali reprodukovateľné výsledky, čo je podmienené homogenitou distribúcie stôp po celej skúmanej ploche minerálu alebo skla.

Vhodnou pomôckou pre počítanie stôp je fotografická registrácia, jej nevýhodou je pomerne malá hĺbka ostrosti, ktorá často znemožňuje pozorovať ukončenie stôp. Pri priamom pozorovaní v mikroskope môžeme každú stopu jednotlivo zaostriť, a tak posúdiť jej charakter. Ideálne snímky s veľkou hĺbkou ostrosti môžeme získať pomocou riadkovacieho elektrónového mikroskopu (tab. I, obr. 2). Tento spôsob registrácie ježdĺhavý a nákladný. V prípade, že chceme ten istý materiál (v ktorom sme snímali pomocou riadkovacieho elektrónového mikroskopu spontánne stopy) ožiariť, potom ho znovu leptať a sledovať v riadkovacom elektrónovom mikroskope indukované stopy, vzniká problém s odstránením pokovovanej vrstvy pred ožiarením a leptaním indukovaných stôp.

V našej práci sme použili dva spôsoby fotografickej registrácie. Pri prvom spôsobe sme použili bežný negatívno-pozitivny fotografický proces (tab. I, obr. 1). Druhý spôsob spočíval v priamom fotografovaní na fotografický papier. Nevýhodou druhého spôsobu je inverzný obraz (na ktorý si pracovník časom zvykne, tab. I, obr. 3) a dlhšia expozícia, najmä pri odrazenom svetle.

Pri počítaní hustoty stôp delenia treba mať na zreteli, že boli leptané len tie stopy, ktorých dráhy po produktoch delenia vychádzajú na skúmaný povrch, nachádzajúci sa v styku s leptacím činidlom (J. A. Šukoljukov 1970). Keď si dvojnásobnú priemernú dĺžku dráhy preletu jedného produktu delenia uránu označíme písmenom R, môžeme pozorovať stopy po produktoch delenia len tých atómov uránu, ktoré sa nachádzajú vo vrstve o hrúbke R/2. Z tohto počtu deliacich sa atómov uránu časť produkuje kanáliky usmernené pod takým uhlom k povrchu skúmanej plochy kryštálu alebo skla, že tieto nevychádzajú na povrch, a preto nie sú leptané. Z toho vyplýva, že z vrstvy o hrúbke R sa registruje len 1/4 radiačných defektov vytvorených v tejto vrstve. Keď minerál pre leptaním rozštiepime, alebo zbrúsime, potom vo vrstve o hrúbke R sa registruje len 1/2 celkového počtu delenia jadier uránu. Do tejto vrstvy patria aj stopy z druhej časti rozštiepeného minerálu, alebo z jeho zbrúsenej časti (J. A. Šukoljukov 1970).

Pri tejto príležitosti poznamenávame, že na prirodzených plochách kryštálov (sľudy, zirkón, titanit, apatit a iné) sa registrujú stopy i zo susedného minerálu, v niektorých prípadoch až zo vzdialenosti R/2. Zanedbanie tejto skutočnosti môže v niektorých prípadoch skresliť vek minerálu i distribúciu uránu.

Okrem tejto konštantnej efektívnosti registrácie, rovnakej vo všetkých mineráloch a sklách, treba v materiáloch s veľkou rýchlosťou leptania radiačne neporušených plôch zohľadňovať doplňujúce zvláštnosti geometrie stôp (R. L. Fleischer — P. B. Price 1964 d). Napríklad v sklách v dôsledku "konkurencie" medzi rýchlosťou povrchového rozpúšťania radiačne neporušených častí a rýchlosťou prenikania leptacieho činidla po kanáliku radiačnej poruchy sa stopa môže stať kónickou, alebo môže celkom zmiznúť. Kritický uhol sklonu stopy sa rovná 1/2 uhlu medzi kónusom kanála stopy. Efektivnosť registrácie pre také materiály je úmerná cos² Θ . Pre prírodné sklá sa uhol $\Theta = 17$ —30° a efektívnosť registrácie je 76 až 92 % (J. A. Šukoljukov 1970).

Meranie veľkosti stôp po produktoch spontáneho delenia uránu 238

Meranie veľkosti spontánnych stôp je dôležitou operáciou, ktorá v mnohých prípadoch s konečnou platnosťou rozhoduje o možnosti určenia veku minerálu alebo skla a ich termálnej histórie. Meranie veľkosti stôp robíme minimálne na 200 stopách. Obvykle sa meria dĺžka a šírka leptaných stôp po produktoch delenia jadier uránu. Výsledky takýchto meraní sa zostavujú do histogramov.

Meranie veľkosti spontánnych stôp využívame hlavne pri porovnávaní s veľkosťou indukovaných stôp. Touto otázkou sa budeme bližšie zaoberať v kapitole Rozoznávanie, počítanie a meranie stôp po produktoch indukovaného delenia jadier uránu 235". V tej súvislosti sa budeme zaoberať i otázkami vzťahu hustoty stôp delenia a ich veľkosti (D. Storzer 1970, A. N. Komarov et al. 1972).

Záverom tejto časti poznamenávame, že hustota spontannych stôp sa udáva ich počtom na cm², v prípade, že máme možnosť merať hustotu spontánnych i indukovaných stôp na tej istej ploche, stačí uviesť ich počet.

Ožarovanie skúmaných minerálov a skiel v jadrovom reaktore pomocou tepelných neutrónov

Po leptaní, počítaní množstva spontánnych stôp a meraní ich veľkosti môžeme pristúpiť k príprave vzoriek pre ožarovanie tepelnými neutrónmi. Príprava vzoriek

na ožarovanie záleží od zvoleného spôsobu pre počítanie indukovaných stôp. Jestvuje viacero možností, kedy je vhodné vzorku ožiariť:

1. Povrch vzorky brúsime a leštíme, potom leptáme a počítame stopy spontánneho delenia. Potom tú istú vzorku zabalíme do fólie z umelej hmoty, alebo z hliníka a ožiarime vhodnou dávkou tepelných neutrónov v reaktore. Po leptaní za tých istých podmienok počítame všetky stopy delenia na tej istej ploche, ako sme počítali stopy po produktoch spontánneho delenia. Keď z celkového množstva stôp odpočítame spontánne stopy, dostaneme množstvo indukovaných stôp. Dosadením pomeru spontánnych a indukovaných stôp do príslušného vzorca vypočítame vek minerálu alebo skla.

2. Pri ďalšom spôsobe je postup rovnaký ako v bode 1 až po počítanie spontánnych stôp. Tú istú vzorku ďalej zahrievame 1 až 3 hodiny pri teplote 700—800 °C. Po zahrievaní (pri ktorom sa vyhoja neleptané dráhy po produktoch spontáneho delenia vnútri vzorky) vzorku zbrúsime a naleštíme, ďalej ožiarime tepelnými neutrónmi. Brúsením sme odstránili z povrchu vzorky vyleptané spontánne stopy. Po ďalšom leptaní môžeme prístúpiť k počítaniu indukovaných stôp, pochopiteľne na takej istej ploche ako v prípade spontánnych stôp.

3. Vzorku rozdelíme na dve časti. Jednu časť spracujeme tým istým spôsobom ako v bode 1 až po počítanie množstva spontánnych stôp. Druhú časť vzorky zahrievame za podmienok ako v bode 2. Po zahriatí vzorku zbrúsime a vyleštíme, potom ožiarime a po leptaní počítame innožstvo indukovaných stôp.

Príprave vzoriek na ožarovanie musíme venovať veľkú pozornosť, predovšetkým odstrániť prachové časti z povrchu. Preto treba vzorku pred balením dôkladne očistiť, najlepšie v ultrazvukovom kúpeli v alkohole, alebo acetone. Balenie do Al fólie, alebo fólie z plastických látok robíme v bezprašnom prostredí.

Pre správnu veľbu integrálnej dávky tepelných neutrónov sa používa tento vzorec (J. Burchart 1972):

 $n = \Phi . \tau . 1, 6 . 10^7 . f . t$,

(1)

kde n — integrálna dávka tepelných neutrónov,

- Φ tok tepelných neutrónov v reaktore,
- τ doba expozície v reaktore
 - t predpokladaný vek minerálu v rokoch
- f faktor, ktorý sa rovná 1 alebo 2, podľa toho či dráhy po produktoch delenia pretínajú skúmaný povrch z jednej alebo z dvoch strán.

Integrálna dávka tepelných neutrónov udaná obsluhou reaktora nemá vyššiu presnosť ako \pm 15 % (J. Burchart 1972). Presnejšie sa integrálna dávka tepelných neutrónov určuje pomocou rôznych detektorov, ktoré sa ožarujú súčasne so vzorkami. Obvykle sa používajú kúsky skla so známym obsahom U. R. L. Fleischer et al. 1965), ktoré sa po ožiarení leptajú v HF, a zo zmeranej hustoty indukovaných stôp sa vypočíta integrálna dávka tepelných neutrónov. Integrálnu

dávku tepelných neutrónov môžeme zisťovať pomocou Co alebo Co-Al detektorov (J. Ch. Carfantan 1969, E. Märk et al. 1971, E. Welin et al. 1972, I. Repčok 1975). I. G. Berzina — A. N. Stoljarova (1968) popisujú stanovenie dávky neutrónov pomocou uránových terčíkov, ktoré sú ožarované spolu s polyetylénoglykoltereftalátovými (lavsanovými) detektormi so skúmanými vzorkami.

Vzorky po ožiarení nemôžeme hneď používať, pretože ich merná aktivita je vysoká a mohlo by dôjsť k ožiareniu a zamoreniu pracovníka. Naše skúsenosti ukazujú, že čakacia doba pre ďalšie spracovanie je minimálne 4—6 mesiacov.

Chemické leptanie stôp po produktoch delenia U 235

Chemické leptanie indukovaných stôp delenia jadier uránu 235 robíme tým istým spôsobom, ako to bolo opísané v časti o chemickom leptaní stôp po produktoch delenia U 238. Indukované stopy obvykle leptáme za tých istých podmienok ako stopy spontánne (v tej istej vzorke).

Rozoznávanie, počítanie a meranie stôp po produktoch delenia jadier U 235

Pri pozorovaní stôp po indukovanom delení U 235 postupujeme podľa toho, či pracujeme s materiálom so zachovanými alebo umele (tepelne) vyhojenými stopami po produktoch spontánneho delenia U 238.

V prípade, že pracujeme s materiálom so zachovanými stopami po spontánnom delení U 238, počítame všetky stopy po delení uránu spolu (spontánne i indukované). Keď sme počítali všetky stopy na tej istej ploche ako v prípade spontánnych stôp pred ožiarením, množstvo indukovaných stôp dostaneme, keď od celkového počtu stôp odpočítame množstvo spontánnych stôp.

U materiálu, v ktorom sme pred ožiarením tepelne vyhojili spontánne stopy, všetky radiačné poruchy sú stopy indukovaného delenia uránu.

Dôležitým kritériom pre posúdenie vhodnosti minerálov a skiel na meranie ich veku metódou delenia jadier uránu okrem homogénneho rozdelenia U a zachovaného izotopického pomeru U v priebehu geologickej histórie je tepelná stabilita stôp delenia jadier U.

Prvú informáciu o tepelnej stabilite stôp delenia jadier U získame pri pozorovaní veľkosti spontánnych stôp. Túto informáciu dostaneme po zostrojení histogramu veľkosti spontánnych stôp. Histogram s jedným vrcholom pri väčšej veľkosti stôp hovorí o tepelnej stabilite stôp. V tomto prípade vek minerálu alebo skla zistený metódou stôp je časom, ktorý uplynul odvtedy, ako chladnúci minerál alebo sklo dosiahli teplotu umožňujúcu registráciu stôp delenia (R. L. Fleischer — P. B. Price — R. M. Walker 1965, 1968, C. W. Naeser — F. C. W. Dodge 1969, J. A. Šukoljukov 1970, G. A. Wagner 1972, I, Repčok 1975 a i.).

Histogram veľkosti spontánnych stôp s viacerými vrcholmi svedčí o zložitej tepelnej histórii skúmaného minerálu alebo skla.

Ďalšiu informáciu o tepelnej stálosti spontánnych stôp získame pri porovnaní veľkosti spontánnych a indukovaných stôp. V prípade, že nie je rozdiel medzi veľkosťou spontánných a indukovaných stôp a že histogramy veľkosti spontánnych a indukovaných stôp majú vrcholy na tých istých miestach, ide o minerál alebo sklo s jednoduchou termálnou históriou. V tom prípade vek zistený metódou stôp delenia môžeme považovať za blízky veku kryštalizácie — tvorenia minerálu alebo skla. V prípade, že sme zistili rozdiely vo veľkosti spontánnych a indukovaných stôp, čo zákonite potvrdzujú rôzne histogramy spontánnych a indukovaných stôp delenia, ide o minerál alebo sklo so zložitou tepelnou históriou.

V prípade minerálu alebo skla so zložitou tepelnou históriou sa pri pozorovaní spontánnych stôp stretávame s dvoma druhmi stôp. Časť spontánnych stôp sa v skúmanej vzorke zachovala bez zmien. Sú to stopy po tých aktoch spontánneho delenia uránu, ktoré v mineráli nastali až potom, keď už nebolo možné jeho tepelné vyhojenie. Druhá časť spontánnych stôp je tepelným pôsobením v priebehu geologickej histórie vzorky zmenšená, alebo stopy celkom vymizli.

Stupeň stálosti spontánnych stôp počas geologickej histórie vzorky je dôležitý, pretože vek minerálov vyvretých hornín určený metódou stôp, je čas, ktorý uplynul od doby, keď hornina dosiahla teplotu dovoľujúcu tvorenie a zachovanie spontánnych stôp (R. L. Fleischer — P. B. Price — R. M. Walker 1965, G. A. Wagner 1972, J. Burchart 1972, I. Repčok 1975 a ďalší). Pretože tepelná stálosť rôznych minerálov alebo skiel z tej istej horniny môže byť rôzna, môžu jednotlivé minerály tej istej horniny vykazovať rôzne veky (R. L. Fleischer — P. B. Price — R. M. Walker 1965, 1968, J. A. Šukoljukov 1970, G. A. Wagner 1972 a i.).

Tento poznatok umožňuje použiť metódu stôp delenia jadier uránu pre štúdium termálnej histórie horniny (J. A. Šukoljukov et al. 1965, J. A. Šukoljukov — A. N. Komarov 1966, E. Welin et al. 1972, vyššie citovaní autori a i.).

Nakoľko otázka tepelnej stability presahuje rozsah tohto článku, záujemci si môžu preštudovať práce vyššie citovaných zahraničných autorov a našu správu (I. Repčok 1975).

Výpočet veku skúmaných minerálov a skiel

Pre určenie veku minerálu treba zistiť hustotu stôp spontánneho a indukovaného delenia, ďalej integrálnu dávku tepelných neutrónov pri ožiarení vzorky v jadrovom reaktore (P. B. Price — R. M. Walker 1963 a). Vek minerálu alebo skla sa vypočíta zo vzorca (G. A. Wagner 1972):

$$t = \frac{1}{\lambda_d} \cdot \ln\left(\frac{p_s \cdot n \cdot \sigma \cdot I}{\lambda_{f,p}} + 1\right),$$
(2)

kde λ_d — rozpadová konštanta uránu (všetky rozpady celkom) 1,54 . 10^{-10} . r^{-1} ,

 $\lambda_{\rm f}$ — konštanta rozpadu U 238 spontánnym delením (Zatiaľ sa nepoužíva jednotná konštanta. Hodnotu 6,85 . 10^{-17} . r^{-1} použili viacerí autori (R. L. Fleischer — P. B. Price 1964, G. Bigazzi — G. Ferrara 1971, I. Repčok 1975 a ďalší). Hodnotu (7,03 ± 0,11) . 10^{-17} . r^{-1} A. N. Komarov et al. 1972, blízku hodnotu tiež J. Ch. Carfantan 1969, S. Nishimura 1972 a ďalší. Hodnotu 8,42 . 10^{-17} . r^{-1} D. Storzer — W. Gentner 1970, S. A. Durrani — H. A. Khan 1971, E. Welin et al. 1972 a ďalší),

- p_s počet spontánnych stôp na cm²,
- pi počet indukovaných stôp na cm²,
- σ účinný prierez pre delenie U 235(582 . 10⁻²⁴ . cm²),
- I pomer izotopov ${}^{235}U/{}^{238}U = 7,26 \cdot 10^{-3}$,
- n integrálna dávka tepelných neutrónov a
- t vek minerálu v rokoch.

Rovnicu (2) môžeme pri veku nižšom ako 3 . 10⁸ rokov a vnútornej chybe menšej ako 2 % zjednodušiť na (G. A. Wagner 1972):

$$t = \frac{p_s}{p_s} \cdot \frac{n \cdot \sigma \cdot I}{\lambda_t} \,. \tag{3}$$

Keď dosadíme do rovnice (3) známe hodnoty σ , I a za λ_f dosadíme 6,85 . 10^{-17} . r^{-1} , dostaneme rovnicu, ktorú môžeme použiť pre výpočet veku, keď je tento nižší ako 3 . 10^8 rokov (I. Repčok 1975):

$$t = \frac{p_s}{p_i} \cdot n \cdot .6, 17 \cdot 10^8 r .$$
 (4)

Pri zohľadnení presnosti všetkých veličín použitých pri výpočte veku, metóda stôp umožňuje merať vek v rozsahu od niekoľkých mesiacov do 5.10⁹ rokov (J. A. Šukoljukov 1970), za predpokladu, že počas geologickej histórie vzorky nebol porušený rádioaktívny systém urán — stopy delenia (tepelne alebo migráciou uránu — pozn. autora).

Jednou z podmienok je optimálna hustota stôp delenia, ktorá nesmie byť vyššia ako $10^6 \cdot \text{cm}^{-2}$ a nižšia ako $10^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (J. A. Šukoljukov 1970). J. Burchart (1972) udáva hornú hranicu $10^8 \cdot \text{cm}^{-2}$ a dolnú asi $10^3 \cdot \text{cm}^{-2}$, G. A. Wagner (1972) od $10 \cdot \text{cm}^{-2}$ do $10^7 \cdot \text{cm}^{-2}$.

Použitie metódy stôp delenia je podľa G. A. Wagnera (1966) možné za podmienky, že vek t (v rokoch) a obsah uránu C zodpovedajú vzťahu

(5)

 $0,3 < (t \cdot C) < 0,3 \cdot 10^5$.

Interpretácia veku minerálov a skiel zisteného metódou stôp delenia uránu

Pri interpretácii zistenej hodnoty veku hrá hlavnú úlohu stálosť stôp. Mnohé pokusy ukázali, že pod vplyvom teploty sa časom vyhojujú stopy po delení U (zmenšovanie ich dĺžky a priemeru) a zmenšuje sa ich hustota v závislosti od špecifických vlastností menerálov (G. A. Wagner 1972).

Na obr. 3 (G. A. Wagner 1972) sú znázornené tri základné modely (A, B, C) termálnej histórie minerálov (a) a kriviek hromadenia stôp delenia v závislosti od času (b). Model A charakterizuje rýchle chladnutie (vulkanické horniny). Model B — pomalé neprerušované chladnutie (hlbinné horniny). Model C — chladnutie so zahriatím pri pomerne nízkych teplotách, ktoré nemajú vplyv na zloženie minerálu.



Obr. 3 Tri základné modely termálnej histórie minerálov (a) a krivky hromadenia spontánnych stôp delenia U v závislosti od času (b) (G. A. Wagner 1972).

Vek určený podľa stôp delenia, napríklad apatit s rovnakým obsahom U, ale s rôznou tepelnou históriou (model A, B alebo C), sa interpretuje rôzne (G. A. Wagner 1962). V modeli B sa pri teplote nad 180 °C nebudú hromadiť stopy v zóne I (zóna nestálosti stôp), pretože počet stôp zničených v dôsledku tepelného pôsobenia (D) je vyšší ako počet stôp vytvorených v dôsledku spontánneho delenia U 238 (P). Približne medzi 180 °C a 70° C, v zóne II (zóna čiastočnej stálosti stôp) sa stopy začínajú hromadiť v narastajúcej miere, pretože P>D>0. Pri teplote pod 70° C v III zóne (zóna stálosti stôp, kde D = 0 sa všetky stopy zachovávajú. Nameraný vek v prípade B zodpovedá veku ochladnutia na teplotu v zóne II, kde sa zachováva asi 50 % stôp.

Pri zvýšených rýchlostiach chladnutia (model A) minerál prechádza cez zónu kritických teplôt oveľa rýchlejšie ako v prípade B. V tomto prípade vek určený metódou stôp zodpovedá veku tvorenia minerálu a interpretuje sa ako vek "tvorenia".

Model C prechádza spočiatku zónami rôznej stálosti ako modely A a B. Pri druhotnom dostatočne silnom prehriatí sa počet stôp zmenšuje, pretože spadajú do zóny čiastočnej stálosti. Po skončení ohrevu hornina ochladne na teplotu zóny stálosti. Výsledné množstvo stôp sa skladá z dvoch druhov stôp: a) ktoré podľahli čiastočne tepelnému pôsobeniu, b) ktoré nepodľahli tepelnému pôsobeniu.

Vek sa v tomto prípade interpretuje ako "posunutý" a svedčí o zložitej termálnej histórii geologického objektu.

Kritické teploty hromadenia stôp pre jednotlivé minerály a sklá sú rôzne (J. A. Šukoljukov 1970, J. Burchart 1972 a ďalší). Keď pomocou metódy stôp zistíme vek viacerých minerálov v tej istej vzorke, môžeme podľa ich vekovej konkordantnosti, alebo stupňa diskordantnosti určiť stupeň chladnutia. Zistený vek určuje moment ochladnutia na kritickú teplotu a je najnižší pre minerály s nízkou stálosťou stôp a naopak.

Metódu stôp preto nemožno považovať za metódu určovania veku v pravom zmysle slova pretože niektoré metodické chyby a tepelná nestálosť stop neumožňujú v každom prípade zistiť vek dostatočne presne. Tento nedostatok umožňuje na druhej strane použiť metódu stôp pre štúdium termálnej histórie minerálov a skiel. Okrem toho existuje veľa možností ako použiť túto metódu pri štúdiu distribúcie U a jeho obsahu v mineráloch, sklách a horninách (J. A. Šukoljukov 1979, J. Burchart 1972 a ďalší).

Výsledky meraní veku niektorých vulkanických skiel pomocou metódy delenia jadier uránu

Metódou delenia jadier uránu bol zistený vek 4 vulkanických skiel Západných Karpát (Viničky, Merník, Sabová skala a Rudno nad Hronom).

Viničky

Leptacie podmienky: 38 % HF pri izbovej teplote, čas leptania 30 sekúnd.

Z celkového počtu 2070 spontánnych stôp a 17309 stôp indukovaného delenia, pri zohľadnení, že spontánne stopy boli registrované v geometrii 4 Π a stopy indukovaného delenia v geometrii 2 Π , je pomer $p_s/p_i = 0,0596$ s presnosťou $\pm 2 \%$. Vek obsidiánu z Viničiek bol po dosadení príslušných hodnôt vypočítaný z rovnice (4) na 11,1 $\pm 0,8$ mil. rokov, keď integrálna dávka tepelných neutrónov bola (3,0 $\pm 0,21$). 10¹⁵ n. Tento údaj bol vypočítaný bez zohľadnenia korekcie na prírodné zahrievanie spontánnych stôp (I. Repčok 1975).

Merník

Leptacie podmienky a dávka tepelných neutrónov boli také isté ako v prípade obsidiánu z Viničiek.

Z celkového počtu 881 spontánnych a 7560 indukovaných stôp, za zohľadnenia 4 Π geometrie pre indukované stopy sa p_s/p_i = 0,0583. Z tohto pomeru a integrálnej dávky tepelných neutrónov bol z rovnice (4)vypočítaný vek smolku z Merníka na 10,8±1,0 mil. rokov. Tento výsledok nemôžeme považovať za skutočný vek tuhnutia smolku, pretože pri porovnaní veľkosti stôp spontánneho a indukovaného delenia bol zistený značný rozdiel (I. Repčok 1975).



Pri pohľade na histogramy veľkosti spontánnych a indukovaných stôp delenia v smolku z lokality Merník (obr. 4) vidíme rozdielne hodnoty v počte stôp s maximálnym výskytom (podľa veľkosti). Za predpokladu, že registrácia spontánnych stôp v tepelne nepostihnutých sklách je taká istá ako registrácia indukovaných stôp, môžeme z histogramu na obr. 4 z počtu nameraných stôp spontánného delenia vyseparovať určitý počet stôp, ktoré neboli tepelne postihnuté. V tomto prípade dostaneme počet stôp spontánneho delenia rozdelený na dve zložky:

p_{s1} — počet stôp tepelne postihnutých a

p_{s2} — počet stôp tepelne nepostihnutých.

Na základe takého rozdelenia spontánnych stôp môžeme rozdeliť vyššie vypočítaný vek t = 10,8 mil. rokov na dve zložky $t_1 + t_2$. Vek t_1 zodpovedá času vypočítanému z počtu tepelne postihnutých stôp p_{s1} . t_2 je časový úsek, počas ktorého až do dnešných čias nebola vzorka tepelne postihnutá. V našom prípade $t_1 = 6,0$ mil. rokov a $t_2 = 4,8$ mil. rokov.

V ďalšom nás bude zaujímať vek t_1 , je to predpokladaný čas, v priebehu ktorého došlo k prírodnému odžehu spontánnych stôp.

Ďalšou analýzou distribúcie veľkosti tepelne postihnutých stôp spontánneho delenia p_{s1} , pri použití distribúcie veľkosti stôp indukovaného delenia, možeme zistiť, koľko stôp spontánneho delenia v priebehu domnelého veku t_1 úplne vymizlo (vyhojilo sa v dôsledku prírodného odžehu). Vychádzame pritom z celkového počtu stôp p_{s1} , a to tak, že počet stôp p_{s1} s maximálnou veľkosťou porovnáme s počtom stôp indukovaného delenia maximálneho priemeru. Ekvivalentne k tomuto počtu stôp vypočítame, koľko stôp spontánneho delenia p_{s1k} by malo zodpovedať množstvám jednotlivých veľkostných tried počtu stôp indukovaného delenia. Môžu nastať tieto prípady :

 $p_{s1k} > p_{s1}$ a ani v jednej veľkostnej triede p_{s1} nezostane ani jedna stopa,

 $p_{s1k} < p_{s1}$, v niektorých nižších veľkostných triedach p_{s1} však zostane určitý počet stôp p_{s1} . V tomto prípade proces opakujeme dovtedy, kým v žiadnej triede p_{s1} nezostane ani jedna stopa.

Po ukončení separácie spočítame všetky stopy p_{s1k} a z ich množstva vypočítame vek t_{1k} , ktorý je opraveným vekom vypočítaným z počtu zmenšených spontánnych stôp v dôsledku prírodného odžehu a tomuto počtu ekvivalentnému počtu stôp, ktoré by sa bez pôsobenia prírodného zahrievania boli zachovali. Vypočítaný vek t_{1k} sa v tomto prípade rovná 8,6 mil. rokov. Keď vek t_{1k} pripočítame k veku t_2 , dostaneme opravený vek t_k , ktorý je v prípade smolku z Merníka 13,3±1,2 mil. rokov (I. Repčok 1975).

Pri interpretácii tohoto výsledku môžeme povedať, že smolok z Merníka sa za posledných 4,8 mil. rokov nachádzal v oblasti úplnej stability stôp spontánneho delenia a v časovom úseku od 4,8 do 13,3 mil. rokov v oblasti čiastočnej stability stôp spontánneho delenia s maximálnym prírodným odžehom pred $10,8\pm1,0$ mil. rokov.

Nevýhodou korekcie veku bez zahrievacích pokusov odžehu stôp delenia je skutočnosť, že nepoznáme hraničné hodnoty tepelnej stálosti stôp delenia, čiže nemôžeme podať ucelenejší obraz o tepelnej histórii vzorky. V prípade, že nás tieto teploty zaujímajú, je nevyhnutné urobiť zahrievacie pokusy spôsobom opísaným v správe I. Repčoka (1975).

Sabova skala

Leptacie podmienky a integrálna dávka tepelných neutrónov boli tie isté ako v prípade obsidiánu z Viničiek.

Z celkového počtu 1070 spontánnych a 6950 indukovaných stôp delenia, pri zohľadnení 4 Π geometrie pre indukované stopy sa p_s/p_i = 0,077. Z tohto pomeru a integrálnej dávky tepelných neutrónov bol z rovnice (4) vypočítaný vek separovaných skiel Sabovej skaly na $14,3\pm1,4$ mil. rokov. Asi 50 % separovaných skiel nebolo možné pre značné premeny použiť pri stúdiu stôp delenia uránu (I. Repčok 1975).

Rudno nad Hronom

Leptacie podmienky a integrálna dávak tepelných neutrónov sú tie isté ako v prípade obsidiánu z Viničiek.

Vo vzorke skla z Rudna nad Hronom (Husárovskô, kontakt ryolitov s pyroxenickými andezitmi) bol na nevhodnom pozadí, spôsobenom množstvom nepravých stôp, zistený pomer $p_s/p_i = 0,0663$, čo po prepočte znamená vek 12,3 mil. rokov, bez korekcie (I. Repčok 1975).

Vek obsidiánu z Viničiek $11,1\pm0,8$ mil. rokov, zistený metódou stôp delenia je v dobrej zhode s K/Ar datovaním perlitického ryolitu z Viničiek ($12\pm0,5$ mil. rokov — Bagdasarjan in D. Vass 1975).

Vek smolku z Merníka 13,3 mil. rokov, zistený metódou stôp, je v rámci chyby metódy v dobrej zhode s predpokladaným vekom produktov I. ryolitovej fázy, ku ktorej priraďuje tieto sklá M. Kuthan vo Vysvetlivkách k prehľadnej geologickej mape ČSSR 1:200 000, list Trebišov — Čierna (1963).

Záverom si dovoľujem poďakovať dr. ing. J. Kantorovi za cenné rady pri štúdiu danej problematiky a poskytnutie smolku z Merníka. Zároveň ďakujem dr. Ivanovi, dr. Brlayovi, a dr. Lexovi za vzorky skiel k štúdiu stôp delenia uránu, ďalej ing. Pitrmanovi z ÚJV v Řeži za stanovenie neutrónového toku.

Do tlače odporučil J. Veselský.

Literatúra

- ANDREEFF, A. GÜCKELHORN, M. M. 1971: Bildungsmechanizmus von Spaltspuren und Optimierung der selektiven Atzung. Ber. Dtsch. Gesell. geol. Wiss. 16, 4 Berlin, 429–436.
- BANKS, N. G. STUCLESS, J. S. 1973: Chronology of intrusion and ore deposition at Ray, Arizona, Part II. Fission-track ages. Econ. Geol. 68, 5 Lancaster, 657-664.
- BAR, M. KOLODNY, Y. BENTOR, Y. K. 1974: Dating faults by fission track dating of epidotes an attempt. Earth Planet. Sci. Lett 22, 2 Amsterdam, 157—162.
- BERZINA, I. G. 1966: Niekotoryje dannyje o sľudach po sledam ot oskoľkov delenija urana. Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol. 170, 3 Moskva, 681–683.
- BERZINA, I. G. BERMAN, I. B. ZLOTOVA, I. M. 1966: Opredelenije vozrasta slúd po sledam ot oskoľkov delenija urana Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol. 31, 9 Moskva, 10—25.
- BERZINA, I. G. STOLJAROVA, A, N. 1968: O vozmožnych istočnikach pogrešnostej pri opredeleniji vozrasta mineralov metodom trekov. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. geol. 4, Moskva, 114—119.

BIGAZZI, G. — FERRARA, G. 1971: Determinazione del l'eta di zirconi con il metodo delle tracce di fissione. Rc. Soc. ital. Mineral. Petrologie Soc. Mineral. ital, 27, 2, Pavia, 295–302.

BIGAZZI, G. — FERRARA, G. — INNOCENTI, F. 1972: Fission track ages of gabros from Northern Appenines ophiolites. Earth Planet. Sci. Lett, 14, 2, Amsterdam, 242—244.

- BURCHART, J. 1972: Určování absolutního stáří minerálů pomocí stop štěpení uranu. Rudy, 20, 3, Praha, 78-81.
- CARFANTAN, J. CH. 1969: Essais de datation de divers micas par les traces de fission limites de la metode. Ann. Cent. enseign. supér, 7, Chambery, 61-74.
- DURRANI, S. A. KHAN, H. A. 1971: Ivory Coast microtektites: fission track ages and geomagnetic reversals. Nature, 232, London, 320–323.
- FLEISCHER, R. L. PRICE, P. B. 1964 a: Decay constant for spontaneous fission of U-238. Phys. Rev., 133 B, New York Lancaster, 63—64.
- FLEISCHER, R. L. PRICE, P. B. 1964 b: Techniques for geological dating of minerals by chemical etching of fission fragment tracks. Geochim. cosmochim. Acta, 28, 11, London, 1705—1714.
- FLEISCHER, R. L. PRICE, P. B. 1964 c: Fission track evidence for the simultaneous origin of tektites and other natural glasses. Geochim. cosmochim. Acta, 28, 6, London, 755–760.
- FLEISCHER, R. L. PRICE, P. B. 1964 d: Glass dating by fission fragment tracks. J. 3 eophys. Res. 69, 2, Richmond, Va. 331.
- FLEISCHER, R. L. PRICE, P. B. WALKER R. M. 1965: Effect of temperature, presure and ionization of the formation and stability of fission tracks in mineral and glasses. J. Geophys. Res., 70, 6, Richmond, Va., 1497—1502.
- FLEISCHER, R. L. PRICE, P. B. WALKER, R. M. 1968: Charged particle tracks: tools for geochronolgy and meteorite studies. Radiometr. Dating Geologists, London — New York — Sydney, 417—435.
- FLEISCHER, R. L. et al. 1965: Fission track dating of bed 1, Olduvai George. Science 148, Washington, 3666, 72-74.
- GEGUZIN, J. J. BERZINA, I. G. VOROBJEVA, I. B. 1966: O termičeskoj ustojčivosti ot oskoľkov delenija urana v monokristallach muskovita po dannym opytov po chimičeskom travleniju. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. geol. 31, No. 6, Moskva, 21–26.
- GENTNER, W. et al. 1973: K/Ar and fission track dating od Darwin crater glass. Earth Planet. Sci. Lett., 20, 2, Amsterdam, 204-210.
- HAACK, U. 1970: Fission track age of stibiotantalit from Alto Ligonha, Mozambique. Contr. Mineral. Petrology, 29, 2, Berlin New York, 183—185
- HAACK, U. GRAMSE, M. 1972: Survey of garnets for fossil fission tracks. Contr. Mineral. Petrology, 34, 3, Berlin New York, 258—260.
- KOMAROV, A. N. SKOVORODKIN, N. V. 1968: O figurach travlenija radiacionnych defektov v mineralach. Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol., 181, 3, Moskva, 691—694.
- KOMAROV, A. N. SKOVORODKIN, N. V. KARAPETJAN, S. G. 1972: Opredelenije absolutnovo vozrasta prirodnych stekol metodom trekov oskoľkov delenija urana. Geochimija 6, Moskva, 693—698.
- KOMAROV, A. N. et. al. 1973: Opredelenije vozrasta kimberlitov Jakutiji po cirkonam metodom trekov. Geol. rud. Mestorožd 15, Moskva, 75-79.
- KRÁĽ, J. MACEK, J. (v tlači): Distribúcia a obsah uránu v granitoidných sklách. Geologický Zborn. Slov. akad. Vied.
- KRISHNASWAMI, S. LAL, D. PRABHU N. 1974: Characteristics of fission tracks in zircon: Application to geochronology and cosmology. Earth Planet. Sci. Lett. 22, 1, Amsterdam, 51–59.
- KRIVOCHATSKIJ. A. S. ŽERECHOV, V. G. 1973: Obnaruženije v molibdenitach protravlennych trekov ot oskoľkov delenija, opredelenije effektivnosti ich registraciji i koncentraciji urana v poverchnostnom sloje. Geochimija 8, Moskva, 1122–1126.

MANTOVANI, M. S. 1974: Varations of characteristics of fission tracks in muscovites by the thermal effects. Earth Planet. Sci. Lett. 24, 2. Amsterdam, 311–316.

MÄRK, E. – PAHL, M. – MÄRK, T. D. 1971: Fission-track. Alter von Durango-Apatit, Mexico, Contr. Mineral. Petrology 32, 2, Berlin – New York, 147–148.

NAESER, C. W. 1969: Etching Fission tracks in zircons. Science 165, Washington, 388.

- NAESER, C. W. DODGE, F. C. W. 1969: Fission-track ages of accessory minerals from granitic rocks of the central Sierra Nevada batholith, California. Geol. Soc. Amer. Bull. 80, 11, New York, 2201–2221.
- NAESER, C. W. FAUL, H. 1974: Fission track dating of tanzanite. Amer. Mineralogist 59, 5—6, Washington, 613—614.
- NAESER, C. W. MCKEE, E. H, 1970: Fission-track and K-Ar ages of Tertiary ash-flow tuffs, north-central Nevada. Geol. Soc. Amer. Bull. 81, 11 New York, 3375–3383.

NAGPAUL, K. K. — MEHTA, P. P. — GUPTA, M. L. 1974: Fission track ages of cogenetic minerals of the Nellore mica belt of India. Pure appl. Geophys. 112, 1, 140—148.

- NISHIMURA, S. 1972: On the value of the decay constant for spontaneous fission of uranium-238. J. Jap. Assoc. Mineralogists Petrologists econ. Geologists. 67, 4, Sendai, 139–142.
- PRICE, P. B. WALKER, R. M. 1962: Observation of fossil particle in natural micas. Nature 196, 4856, London, 732—734.
- PRICE. P. B. WALLKER, R. M. 1963: Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. J. Geophys. Res. 68, 16, Richmond, Va., 4847—4862.

REPČOK, I. 1975: Príprava metodík na datovanie mladých formácií a zistovanie termálnej histórie geologických objektov podľa stôp po spontánnom delení uránu. Geofond, Bratislava.

SEWARD, D. 1974: Age of New Zealand pleistocene substages by fission-track-dating of glass shards from Tephra Horizons. Earth Planet. Sci. Lett. 24, 2. Amsterdam, 242–248.

- SIPPEL, R. F. GLOVER, E. D. 1964: Fission damage in calcite and the dating of carbonates. Science 144, 3617, Washington, 409–411.
- STORZER, D. 1970: Fission track dating of volcanis glasses and the thermal history of rocks. Earth Planet. Sci. Lett. 8, 1, Amsterdam, 55-60.
- STORZER, D. GENTNER, W. 1970: Spaltspurenalter von Riegläsern, Moldaviten und Bentoniten. Jber. Mitt. Oberrhein. Geol. Ver. 52, 1. Stuttgart, 97—111.
- STUCKLESS, J. S. SHERIDAN, M. F. 1971: Tertiary volcanic, stratigraphy in the Golfield and Superstition Mountains, Arizona. Geol. Soc. Amer. Bull, 82, 11, New York, 3233—3235.
- ŠIŠELOVA, T. I. KOSMAČEVA, G. I. 1972: Izučenije figur travlenija sljudjanskich flogopitov. Trud. Irkutsk. politech. inst. 71, Irkutsk, 178—181.

ŠUKOLJUKOV, J. A. 1970: Delenije jader urana v prirode. Atomizdat, Moskva, 270.

- ŠUKOLJUKOV, J. A. KOMAROV, A. N. 1966: O vozmožnosti paleotermometriji po trekam oskoľkov delenija urana v mineralach. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol. 9, Moskva, 137–141.
- ŠUKOLJUKOV, J. A. et. al. 1965 : Treki oskoľkov spontannovo delenija urana v muskovite. Geochimija 3, Moskva, 291–301.
- UZGIRIS, E. E. FLEISCHER, R. L. 1971 : Charged particle track registration in amber. Nature, 243, 5323, London, 28—30.
- VASS, D. 1975: Radiometrické datovanie a radiometrická škála neogénu Západných Karpát (stav ku 30. VI. 1975). Geofond, Bratislava.
- Vysvetlivky k prehľadnej geologickej mape ČSSR 1:200 000, list Trebišov Čierna, Geofond, Bratislava, 1963, 110.
- WAGNER, G. A. 1966: Altersbestimungen an Gläsern und Mineralien mit der Spaltungsspurenmenthode (unter Mikroskop). Z. Dtsch. geol. Gessell., 118, 2, Hanover, 209–216.

WAGNER, G. A. 1968: Fission track dating of apatites. Earth Planet. Sci. Lett. 4, Amsterdam, 411-415.

- WAGNER, G. A. 1972: Spaltspurenalter von Mineralen und natürlichen Gläsern: eine Übersicht. Fortschr. Mineral., 49, Stuttgart, 114–145.
- WAGNER, G. A. STORZER, D. 1970: Die interpretation von Spaltspurenalter (fission track ages) am Beispiel von natürlichen Gläsern. Apatiten und Zikonen. Eclogae geol. Helv. 63, 1, Basel, 335—344.
- WELIN, E. LUNDSTRÖM, I. ÁBERG, G. 1972: Fission track studies in hornblende, biotite and phlogopite from Sweden. Bull. Geol. Soc. Finl., 44, 1, Helsinky, 35—46.

Ivan Repčok

Fission tracks of uranium and possibility of its application for dating on example of volcanic glasses

Summary of the Slovak text

In this article the fission tracks method for dating minerals and glasses is described (P. B. Price – R. M. Walker 1962, 1963 c, R. L. Fleischer – P. B. Price 1964 b).

Four Tertiary volcanic glasses (Slovakia) have been dated by use of the described fission tracks method:

obsidiān from Sabova Skala (Central Slovakia) — 14,3±1,4 m. y.,

pitchstone glass from Mernik (Eastern Slovakia) with correction on the thermally lowered age $-13,3\pm1,2$ m. y.,

volcanic glass from the contact of rhyolite with pyroxene and esite Rudno nad Hronom (Central Slovakia) $-12,3\pm1$ m. y.,

obsidian from Viničky (Eastern Slovakia) — $11,1\pm0,8$ m. y.

Vysvetlivky k fotografiám: tab. I

Obr. 1 Stopy spontánneho a indukovaného delenia v smolku z Merníka. Integrálna dávka 3,0. 10¹⁵ n. Leptané v 38 % HF pri izbovej teplote, 60 s pre spontánne, 30, s pre indukované stopy. Zväčšenie 400 x, odrazené svetlo.

obr. 2 Stopy indukovaného delenia U v podložnom mikroskopovacom skle, pri integrálnej dávke 6,95. 10¹⁵ n. Leptané v 38 % HF, 30 s pri izbovej teplote. Zväčšenie 700 x (Riadkovací elektrónový mikroskop).

obr. 3 Inverzný fotografický záznam stôp spontánneho a indukovaného delenia U v smolku z Merníka. Integrálna dávka 3,00 . 10¹⁵ n. Leptané za tých istých podmienok ako u obr. 1. Zväčšenie 400 x, odrazené svetlo.




Magda Marková

Lussatit — opál CT v sideritových konkréciách spodného miocénu Západných Karpát

2 obr. v texte, 3 tab. na kriede, anglické resumé

Abstrakt. Die Arbeit behandelt das Vorkommen von Lussatit in untermiozänen marinen Sedimenten, welche seit dem Obermiozän zu einem Teil des emporgetauchten Orogenbogens der Westkarpaten wurden. Das absolute Alter von cca 22 Millionen Jahren, die Tiefe der Überdeckung von mehr als 1000 m, die Assoziation der Minerale, die geringe Vertretung von Lussatit weisen auf die Zugehörigkeit zum Übergangesstadium der diagenetischen Umwandlung von Opal in mikrokristallinen Quarz resp. chalzedon hin.

Vo vrte DB-15 v Bánovskej kotline (vnútorná kotlina centrálnych Západných Karpát vo vrchnom miocéne), ktoré v spodnej časti flyšoidného súvrstvia vápnitých pieskov a ílovitých aleuritov má mocnosť asi 200 m a leží nad biostratigraficky preukázaným eggenburgom a pod karpatom E. Brestenská 1975), sa našli tenké polohy pelosideritov alebo rozpadavých pieskovcov so sideritovými konkréciami. Prejavujú sa zvýšeným, nerovnomerným obsahom ťažkých minerálov, ktorý kolíše od 3,7 — 96,5 % frakcie 0,1—0,25 mm. Konkrécie sú oligominerálne s prevahou kryštalického sideritu tmeliaceho kremenné zrná a lupienky sľúd. Na povrchu konkrécií, v dutinách a puklinách sa pri pozorovaní v riadkovacom elektrónovom mikroskope objavujú guľôčky o priemere 3 µm, zložené z tenkých lupienkov. Vzhľadom a veľkosťou sa zhodujú s "chemicky vylúčeným sedimentárnym kristobalitom", ktorý v roku 1972 opísali a fotografiami riadkovacieho elektrónového mikroskopu (v ďalšom SEM) dokumentovali autori (Sh. W. Wise Jr. — F. B. Buie — F. M. Weaver 1972).

Prehľad názorov na genézu a štruktúru lussatitu

Lussatit, forma kristobalitu nízkej kryštalinity, sa našiel v treťohorných sedimentoch vo vrtoch na dne oceánov, skúmaných v rámci projektu vrtného výskumu hlbokých morí — Deep Sea Drilling Project (v ďalšom DSDP). Vyskytuje sa v horninách,

RNDr. M. Marková, CSc., Geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 809 40 Bratislava

ktoré obsahujú vulkanické sklo alebo iné produkty vulkanizmu, klinoptilolit, íl a schránky kremitých organizmov.

Vylúčenie guľôčok kristobalitu predstavuje prvé štádium vzniku hlbokomorských silicitov (cherts), ktoré podľa autorov Wise — Buie — Veaver (1972) nastupuje hneď po cementácii nanoplanktonického hlienu, pri diagenetickej remobilizácii amorfného biogénneho alebo vulkanogénneho opálu A a kryštalizácii nízkotermálnej modifikácie lussatitu (termín, ktorý podľa autorov U. v. Rad — A. Rösch 1974 použil M. E. Mallard v roku 1890). Aby sa odlíšili lussatitové silicity od tzv. pravých silicitov, ktoré sa vyskytujú hlavne v kontinentálnych horninách a sú zložené z chalcedónu a kremeňa, navrhuje S. E. Calvert (1974) používať pre lussatitové silicity označenie porcelanity, odvolávajúc sa na terminológiu N. L. Taliaferra z roku 1934. V rovnakom zmysle používajú S. W. Wise, Jr. — F. M. W e aver 1974 termíny vrstevnatý silicit (bedded chert) a konkréciovitý silicit (nodular chert).

Autori U. v. Rad — H. Rösch (1974) pre proces vzniku lussatitu prijímajú a ďalej rozpracúvajú teóriu G. R. Heatha a R. Moberlyho z roku 1971. Zdrojom kremíka sú opálové schránky mikroorganizmov, ktoré sa rozpúšťajú, a tiež vulkanické sklo, uvoľňujúce kremík pri devitrifikácii. Pórové roztoky, bohaté na SiO₂, migrujú po vrstevných plochách i vertikálne po prasklinách na vzdialenosť niekoľkých centimetrov až metrov z miest, kde bol kremík uvoľnený, k viac priepustným šošovkám a vrstvám, t. j. k sedimentom bohatým na piesok a aleurit. V počiatočnom štádiu diagenézy sa z pórových roztokov, bohatých na SiO₂, vylučujú drobné guľôčky lussatitu a čiastočne vypĺňajú intersticiálne priestory v polospevnenom pórovitom bahne alebo v karbonátovej hornine. V tomto tzv. Prechodnom štádiu (precursor stage) tvorí obsah lussatitu v hornine asi 5 %.

V centrálnej časti Atlantiku pri západnom pobreží Afriky U. v. Rad — H. Rösch (1974) skúmali hlbokomorské silicity vo vrtoch DSDP, profil 14. Pozorovali nasledovný diagenetický rad:

1. Biogénny opál A \pm zeolitický íl (slieň) v sedimentoch absolútneho veku 40–20 mil. rokov.

2. Prechodné štádium (precursor stage) — polospevnený porcelanitový ílovec (s dobre zachovanými kremitými organizmami a malým množstvom lussatitu).

3. Nezrelý lussatitový porcelanit (ílovitý) v sedimentoch maastrichtu — spodného miocénu (72–23 mil. rokov).

4. Porcelanit, buď ako vrstevnatý karbonátový lussatitový porcelanit so zeolitom, veku paleocén — vrchná krieda (90—65 mil. rokov), alebo ako nevýrazne vrstevnatý dolomitový a pyritový lussatitový porcelanit s palygorskitom — hlavne paleogénneho veku.

5. Zrelý kremitý silicit - v sedimentoch strednej až vrchnej kriedy.

Sedimenty tzv. prechodného štádia v jadre 140 (DSDP, profil 14) majú nekarbonátovú základnú zmotu, zloženú zo zmesi chloritu, kaolinitu, ilitu a palygorskitu s malým množstvom lussatitu, klinoptilolitu. V stopách sa vyskytuje dolomit a siderit,

Obsahujú už 20 % kremitých organických schránok, dobre zachovaných, hlavne radiolárií, ihlíc húb i stopy ľahšie rozpustných rozsievok. Tieto polospevnené, žltkasté strednoeocénne bahná (2) sú prechodným štádiom medzi pôvodným spodnomiocénnym diatomovým bahnom (1) a paleogénnym palygorskit-lussatitovým porcelanitom (3). V porovnaní s porcelanitom je toto bahno o 10–15 mil. rokov mladšie a je uložené pod 200 m tenšou vrstvou sedimentu.

Transformácia organického opálu na lussatit procesom rozpúšťania a vylučovania si vyžaduje značný čas. Okrem času najvýznamnejším činiteľom je hĺbka pochovania. Závisí od nej i teplota, pri ktorej proces silicifikácie prebieha. Podľa G. R. He atha (1973) podmienkou vzniku silicitov (porcelanitov) za obdobie kratšie ako 30 mil. rokov je vysoká koncentrácia biogénneho kremíka a teplota blízka 30° C. Spodnomiocénne (23 mil. rokov) lussatitové porcelanity 3. štádia U. v. Rad — H. Röschovho (1974) diagenetického radu v jadre 139 (DSPD, profil 14) v Atlantiku ležia pod 700 m hrubou vrstvou hemipelagických sedimentov.

Neskorodiagenetickou pomalou premenou kryptokryštalického lussatitu vzniká chalcedón a mikrokryštalický kremeň konkréciovitých kremitých silicitov. Podľa pozorovaní v. Rad — Röscha zrelý kremitý silicit vznikne za obdobie 70 — 90 mil rokov od uloženia pôvodného sedimentu. Najmladšie kremité silicity sú vrchnokriedového veku. Medzi vápnitým sedimentom a schránkami kremitých organizmov prebiehajú v tomto období zložité pochody, ktoré v podmienkach titónu a neokónu Západných Karpát podrobne opísal M. Mišík (1973).

Okrem vyššie opísanej tzv. teórie dozrievania kremitých silicitov procesom starnutia, opál A \rightarrow opál CT \rightarrow kremitý silicit, ktorej prívrženci sú najmä G. R. Heath — R. Moberly 1971, Sh. W. Wise Jr. — F. M. Weaver, 1974, U. v. Rad — H. Rösch (1974) existuje vylučovacia teória vzniku silicitov, ktorej autorom je Y. Lancelot (1973). Podla tejto teórie prostredie, najmä prítomnosť ílu, priepustnosť a prítomnosť cudzích, vymeniteľných katiónov určuje, aké silicity vznikajú. V ílových sedimentoch (zeolitické íly, ílovito-radioláriové hlieny, sliene a slienité vápence) sa vylučuje neusporiadaný kristobalit, v pórovitých karbonátoch kremeň.

Proti Lanceloiovej vylučovacej teórii vystúpili viacerí autori. Sh. W. Wise Jr. a F. M. Weaver 1974 zistili na Kerguelskom plató v Južnom Iadovom mori (Eltanin, jadro 47—15) monominerálny autigénny kristobalitový silicit prechádzajúci do vysokopriepustného pórovitého bezílového pliocénného rozsievkového hlienu. Obdobne Sh. W. Wise Jr. — K. R. Kelts 1972 zistili iba opál CT (bez kremeňa) v priepustnej nanoplanktonickej ooze oligocénneho veku.

Napriek prednostiam teórie dozrievania autori M. Kastner—J. B. Keene (1975) upozorňujú na niektoré jej slabiny. Teóriou dozrievania je tažko vysvetliť spoločný výskyt porcelanitov s nerekryštalizovaným diatomitom alebo lemov opálu CT na konkréciách kremitých silicitov. Títo autori, odvolávajúc sa na experimenty F. T. Mackenzieho a R. Giesa z roku 1971 i na vlastné pokusy, opisujú podmienky priamej kryštalizácie kremeňa z roztoku. Pri vysokých koncentráciách kremíka

(1885—2630 molov/1) a teplote 150° C vylučuje sa z roztoku opál CT. Ak je koncentrácia kremíka nízka (465 molov/1) pri teplote 150° C vylučuje sa z roztoku kremeň. Masový výskyt ľahko rozpustných rozsievok, napríklad v jadre Eltanin (47—15), spôsobuje radikálne zvýšenie koncentrácie kremíka v roztoku, z ktorého potom kryštalizuje neusporiadaná fáza, opál CT. V priepustných karbonátových hlienoch s soztrúsenými kremitými mikroorganizmami (najviac schránkami radiolárií) koncentrácia kremíka v roztoku nedosahuje vysokú hodnotu. V štádiu ranej diagenézy môže z roztoku vykryštalizovať kremeň. Ak sa priepustnosť horniny zníži a koncentrácia kremíka sa zvýši, napr. v dôsledku vyššej teploty vo väčších hĺbkach, môže sa okolo kremitej konkrécie vytvoriť lem z opálu CT. Svoje pozorovania autori zhrnuli v niekoľkých záveroch, ktoré podporujú alebo vyvracajú staršie teórie. Tak napr. zhodne s Wise—W e a v e r om 1974 konštatujú, že biogénny, a nie vulkanogény kremík je primárnym zdrojom Si pre hlbokomorské silicity a porcelanity.

Silicity a porcelanity sa tvoria v hlbokomorských sedimentoch pod zónou vlnenia a vysokej produkcie planktónu, zatiaľ čo Sh. W. Wise Jr. — F. M. Weaver 1974 sa domnievajú, že oceanické silicity môžu vznikať všade kde je hojný biogénny opál, teda i podzdĺž plytkých kontinentálnych prahov a ponorených lavíc.

Rekryštalizáčný proces opál $A \rightarrow$ opál $CT \rightarrow$ mikrokryštalický kremeň prebieha v karbonátových aj ílových sedimentoch. Koncentrácia kremíka určuje, ktorá fáza kryštalizuje priamo z roztoku. Nevylučuje možnosť priamej kryštalizácie kremeňa v hlbokomorských sedimentoch.

Autori M. Kastner a J. B. Keene 1975 experimentálne dokázali, že embryá opálových CT lepisfér vznikajú v takých roztokoch biogénneho opálu (radiolárie, rozsievky), kde je prítomný karbonát, ktorý má v tomto procese katalyzačné účinky. Lepisféry rástli hlavne na foraminiferových schránkach.

Otázkou štruktúrnej stavby lussatitu sa zaoberali mnohí autori, ktorých práce zhrnuli U. v. Rad — H. Rösch 1974. Charakterizujú lussatit ako nízkoteplotný kristobalit nepravidelnej štruktúry kristobalitových a tridymitových vrstiev, čo sa na zázname RTG prejavuje prítomnosťou reflexov 4,05 a 2,49 Å a prídavným reflexom v oblasti 4,25—4,30 Å. Citujú iné používané názvy tohoto minerálu ako "opál CT" (J. B. Jones — E. R. Segnit 1971), "opál kristobalit" (O. Braitsch 1957), "nízkoteplotný kristobalit" (O. W. Flörke 1962), "lepisféry" — guľôčky z lupienkov (Sh. W. Wise Jr. — K. R. Kelts 1972). Odvolávajú sa na fotografie SEM autorov Sh. W. Wise Jr. — K. R. Kelts 1972, J. H. Oehler 1973, že guľôčky sú zložené z tenkých, hexagonálnych kryštálov, podobných tridymitu, lúčovite vybiehajúcich z centra. Lupienky sú hrubé približne 0,05—0,1 µm, široké a dlhé niekoľko µm. Upozorňujú, že tvar a veľkosť lussatitu sa podobá skutočnému amorfnému opálu (opál A), v ktorom priemer sfér, je tiež asi 3 µm, uverejňujú jeho SEM mikrofotografiu, líšiacu sa od SEM lussatitu vysokou pravidelnosťou uloženia a hladkým povrchom.

Opis sedimentov s lussatitom v Bánovskej kotline

Lepisféry lussatitu sme v Bánovskej kotline dosiaľ našli len v sideritových konkréciách, vo vrtoch DB-15 a DB-18, v piesčitých i ílovitých, viac alebo menej spevnených polohách flyšoidného súvrstvia.

Zrnitostné zlo	ženie, Md a S	o sedimentov s	o sideritovými	(+ lussatit)	konkréciami
					Tab. 1

					the second se	
vrt	hĺbka v m	0,1 mm	0,1—0,01 mm	0,01 mm	Md	So
DB-15	549,5	45,2	43,0	11,8	0,09	1.94
	583,0	7,1	. 40,9	52,0	0,009	2,94
	657,5	pevný pelosi	iderit			
	691,2	pevný ílovec	so sideritom			
DB-18	45,7	63,7	28,0	8,3	0,17	2,17
	68,0	63,8	31,2	5,0	0,14	1,63

Sideritové konkrécie sú buď jedinou zložkou ťažkej frakcie, resp, sú zastúpené v takej vysokej koncentrácii, že úplne prekrývajú ostatné minerály alebo, ak je podiel ťažkej frakcie nižší, možno okrem sideritových konkrécií pozorovať kryštály dolomitu a v stopovom zastúpení granát, biotit, chlorit, apatit, rutil, amfibol, ilmenit a staurolit.

Množstvo a zloženie ťažkých minerálov v % vo frakcii 0,1-0,25 mm

Tab. 2

vrt	hĺbka v m	% ŤM	siderit	dolomit	ostatné ťažké minerály
<u>kashoositos</u>	510.5	22.05	100	The second dis	
DB-15	549,5	22,95	100	a cu+go	and
	583,0	78,22	100	k a har ber	m o ss vobuli
	657,5	96,5	100	A lantone	evenzinelle ne
	691,2	81,81	100	-	-
DB-18	45,7	3,68	75,0	13,4	11,6
	68,0	5,95	90,2	5,5	4,3

Chemické zloženie

pelosideritovej polohy z hĺbky 657,5 m je charakteristické vysokým podielom dvojmocného železa. V piesčitých polohách vrtu DB-18 je obsah Fe podstatne nižší. Chemické zloženie ílovcovej polohy so sideritom vo vrte DB-15, v hĺbke 691,2 m má čo do obsahu Fe prechodné postavenie medzi pelosideritom a pieskovcom a je charakteristický zvýšeným podielom Al_2O_3 a K_2O . V sideritových konkréciách z pieskov v hĺbke 549,5 m vo vrte DB-15 bolo zistených 40,5 % Fe; 1,05 % Mn a 0,007 % Zn.

Chemické zloženie sedimentov so sideritom

vrt	hĺbka v m	5	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO
DB-15	657,5	3	1,84	6,55	2,82	23,22	0,25	stopy	4,63
. 691,5		5	4,21	14,15	3,39	5.66	0,44	stopy	2,52
DB-18	68,0	6	6,59	5,10	0,66	4,88	0,58	0,29	5,39
	hĺbka v m	MgO	MnO	K ₂ O	Na.0	50.	H-O ¹¹⁰	H O ⁹⁵⁰	<u> </u>
VIL		1TASU		**/	14450	003	1170	117()	
DB-15	657.5	3.02	1.26	1.23	0.54	0.82	0.79	1120	22.56
DB-15	657,5 691.2	3,02 3,12	1,26	1,23 2,46	0,54	0,82	0,79	1120	22,56

RTG analýzy

z ťažkých frakcií zložených zo sideritových konkrécií s lepisférami lussatitu, sú uvedené na obr. 1. Prvé 3 analýzy sú z ťažkých frakcií vzoriek 549,5 m; 583,0 m; 657.5 m z vrtu DB-15. Z karbonátov sa v nich vyskytuje iba siderit, v malom množstve niekedy kalcit. Okrem toho je vo všetkých hojný kremeň, malé množstvo živcov, kaolinitu a sľudového minerálu. Analýzy 4 a 5 sú z ťažkých frakcií vzoriek 45,7 m 68,0 m vrtu DB-18. Karbonáty sú tu zastúpené sideritom, dolomitom a malým množstvom kalcitu. Hojný je kremeň, zriedkavejší živec a kaolinit. Kristobalit vo všetkých 5 analýzach je na hranici citlivosti prístroja a prejavuje sa nevýrazným reflexom d=4,03. Analýzy 6 a 7 sa robili po rozpustení karbonátov varením v HCI. Prvý záznam zo vzorky z hĺbky 549,5 m má okrem kremeňa, sľudového minerálu a kaolinitu i zvýraznený reflex kristobalitu. Tento je ešte výraznejší pri zníženej rýchlosti analýzy na obr. 2. Analýza 7 na obr. 1 je z ťažkej frakcie pelosideritovej polohy z vrtu DB-15 v hĺbke 691,2 m. Na rozdiel od ostatných analýz je v nej zvýraznený tridymitový reflex d=4.08, avšak línia v oblasti d=4,26-4,30 splýva obdobne ako u ostatných analýz s líniou kremeňa. SEM fotografia sideritovej konkrécie tejto vzorky zachycuje menej pravidelný vývoj gulôčok lussatitu (tab. II, obr. 2).

Pozorovanie v riadkovacom elektrónovom mikroskope

Sústredili sme sa na sideritové konkrécie vybrané z ťažkých a hrubých (>0,5 mm) frakcií, pripevnené pomocou dvojstrannej lepiacej pásky na podložné sklíčko rozmerov 4×4 mm, prilepené po pokovení zlato-paládiom na držiak vzorky v mikroskope. Použitie sklíčka umožňuje kontrolu objektu v svetelnom mikroskope. Neskôr sme pozorovali aj nerozpustné zvyšky po rozpustení karbonátových zložiek

K MM SQ Cr Fe \$ 33

konkrécií (Sh. W. Wise Jr. et al. 1972) a to nakvapkaním granulometricky vytriedenej suspenzie na sklíčko.

Lepisféry lussatitu sa vyskytujú v dutinách a prasklinách konkrécií, resp. karbonátových kryštálov (obr. 1) i na povrchu kremenno-sľudových konkrécií, tmelených karbonátom (tab. I, obr. 2, 3). Akumulujú sa tiež na rozhraní ílovej (kaolinitovej) a karbonátovej (siderit-dolomit) časti konkrécie. Medzi guľôčkami lussatitu sa objavuje ihličkovitý minerál, pripomínajúci palygorskit (tab. I, obr. 4). Vo väčšej koncentrácii s dolomitom a lussatitom ho vidno na obr. 1, tab. II. Obmedzenie lussatitových guľôčok je niekedy menej výrazné (tab. II, obr. 2), doštičkovité kryštály sú nepravidelne orientované. Prevažná väčšina má tvar pravidelný (oválna forma lussatitu pri veľkých zväčšeninách je dôsledok skresľovania zle vycentrovanej aparatúry) a doštičkovitú stavbu zreteľnú, priemer guľôčok okolo 2,5–3,0 μ m (tab. II, obr. 3, 4). Stavba lepisfér lussatitu sa neporušená zachováva v nerozpustnom zvyšku pôvodných sideritových konkrécií uprostred kremeňa a sľudových minerálov (tab. III, obr. 1, 2).

Na tab. III, obr. 3, 4 je jeden z možných predchodcov lussatitu — organogénny, hydratovaný, ružový opál A, zložený z hladkých guľôčok, ktoré pri zahriatí pod elektrónovým zväzkom v komore SEM silne zväčšujú svoj objem a praskajú (tab. III, obr. 4 stred hore). Veľkosť z pôvodných 3—5 µm sa zväčšila na 15—20µm.



Obr. 1 Röntgenové difrakčné záznamy (30 kV, 10 A, FeK) karbonátových konkrécií v tažkých mineráloch vzoriek

Anal. 1 z vrtu DB-15 549,5 m Anal. 2 z vrtu DB-15 583,0 m Anal. 3 z vrtu DB-15 657,5 m Anal. 4 z vrtu DB-18 45,7 m Anal. 5 z vrtu DB-18 68,0 m Anal. 6 BTG difrakčný záznam

Anal. 6 RTG difrakčný záznam nerozpustného zvyšku ťažkých minerálov vo vzorke z vrtu DB-15 549,5 m Anal 7 RTG difrakčný záznam nerozpustného zvyšku ťažkých minerálov vo vzorke z vrtu DB-15 691,2 m

2











3











3



Geológia, stratigrafia a sedimentačné prostredie

Flyšoidné súvrstvie vo vrte DB-15 má celkovú mocnosť 540 m (740,5–200,7 m), sideritové konkrécie sa vyskytujú iba v spodných 280 m, ktoré ležia v nadloží 200 m hrubého súvrstvia aleuritových ílov (979,0–740,5 m) s tenkým bazálnym pieskovcovým súvrstvím, transgresívne ležiacim na mezoických vápencoch a dolomitoch. V nadloží flyšoidného súvrstvia ležia slienité ílovité aleurity, ktorých mocnosť vo vrte DB-15 je tiež 200 m (200,7–7,0 m).

Stratigraficky vrt DB-15 vyhodnotila E. Brestenská (1975), ktorá spodné súvrstvie aleuritických ílov 979—947 m pričlenila eggenburgu, vrchnú časť ílového súvrstvia a spodnú časť flyšoidného súvrstvia (945—635 m) vyčlenila ako "lužickú sériu" na prechode medzi eggenburgom a ottnangom. Vyššia časť flyšoidného súvrstvia bola mikrobiostratigraficky sterilná, až od 281 m vyššie začína sa objavovať mikrofauna, najskôr bentósna, potom v hĺbke 79—7 m zložená z veľmi bohatej bentosnej a planktónnej asociácie charakterizujúcej karpat.

Z hľadiska nami sledovanej problematiky je dôležité, že mikrofauna tzv. lužickej série, ku ktorej patrí i podstatná časť tzv. sideritovo-karbonátovej zózy flyšoidného súvrstvia, je kremitá. E. Brestenská (1975) uvádza šošovkovité a sférické radiolárie, úlomky ihlíc silicispongií, diskovité diatomácey a zástupcov rodu Silico-placentina.

Rozvoj kremitej mikrofauny je sprevádzaný bohatým výskytom vulkanických produktov, vulanického skla a pemzy, najmä v hĺbke 915,5–740,5 m, v ílovitom súvrství, a vulkanogénneho β kremeňa, sanidínu, vulkanogénnych plagioklasov a biotitu v pieskoch flyšoidného súvrstvia, v sideritovo-karbonátovej zóne.

Sledovanie obsahu bóru v separovanej ílovej frakcii pod 5 µm a jeho prepočet na obsah bóru viazaného na ilit podľa C. V. Walkera 1962 in H. Harder 1970, poskytlo niekoľko zaujímavých údajov o zmenách paleosalinity v profile miocénneho súvrstvia. Aleuritické íly majú smerom hore mierne klesajúce množstvo upraveného bóru 267,1–235,7 (ØB 60,8 ppm), v sideritovo-karbonátovej zóne klesá najprv na 138,2–41,2 vo vrchnej časti postupne stúpa na 397,2 (Ø B 38,2 ppm). Najvyššie hodnoty dosahuje v karbonátovej zóne flyšoidného súvrstvia 253–1147,5 v hĺbke 352,4 m. Vo vyšších polohách karbonátovej zóny sa ustaľuje na hodnotách blízkych 300 (Ø B 87,5 ppm). V súvrství ílovitých aleuritov, ktoré vo vrchnej časti obsahujú typickú karpatskú mikrofaunu, množstvo upraveného bóru smerom hore vzrastá zo 133 na 362 (Ø B 53,2 ppm).

Ak C. D. Curtis (1964) udáva pre morské sedimenty množstvo upraveného bóru od 200—350, znamená to, že sedimenty sideritovo-karbonátovej zóny aspoň v jej bazálnej časti, sa usadzovali vo vysladenom prostredí, zatiaľ čo sedimenty karbonátovej zóny, najmä v spodnej časti, v prostredí hypersalinnom. Spodné (eggenburg) a vrchné (karpat) pelity sa usadzovali prevažne v prostredí normálnej morskej salinity. Hĺbka pochovania sedimentov so sideritom (+lussatit) je vo vrte DB-15 okolo 500 m, vo vrte DB-18 iba 45 m, čo je dôsledok tektonického vyzdvihnutia kryhy s vrtom DB-18. Ak uvážime, že sedimenty vo vrte DB-15 predstavujú iba spodný miocén a že tu chýba vrchnomiocénna, vo vnútorných kotlinách sladkovodná, iba v poklesnutých kryhách zachovaná séria, zastupujúca baden sarmat a panón, hĺbka pochovania nami sledovaného súvrstvia bola koncom miocénu väčšia ako 1000 m.

Absolútny vek skúmaných sedimentov je asi 22 mil. rokov. Báza eggenburgu v centrálnej paratetýde sa udáva na 25 mil. rokov, báza ottnangu na 21,9 mil. rokov a báza karpatu na 20,7 mil. rokov (J. Cicha et al. 1975).

Záver esti las side dan substance mogudarses las a sociaria su danse

Problematika uvedená v predchádzajúcich kapitolách po konfrontácii s údajmi v literatúre umožňuje vysloviť niekoľko záverov, týkajúcich sa genézy lussatitu.

1. Asociácia minerálov, vek (asi 22 mil rokov) a hĺbka pochovania (>1000 m) skúmaných vzoriek naznačuje, že ide o tzv. prechodnú etapu (precursor stage) vo U. v. Rad — H. Röschovej (1974) diagenetickej postupnosti premeny opálu v kremeň. Asociácia minerálov strednoeocénnych bahien zo stredného Atlantiku (chlorit, kaolinit, illit, polygontit, lussatil, hlinoptilolit, montmorilonit, dolomit, siderit) tzv. prechodnej zóny (DSDP — profil 14) je podobná asociácii minerálov v našich vzorkách.

2. Prostredie sedimentácie bolo plytkovodné, vysladené morské, neskôr až hypersalinné, zdroj materiálu vápence a dolomity.

3. Konkrécie s lussatitom sú autigénne, siderit a dolomit sú staršie ako lussatit.

4. Zdrojom kremíka mohli byť kremité organizmy i vulkanogénna zložka.

5. Napriek vysokej priepustnosti a malému množstvu biogénneho opálu v pôvodnom sedimente, ktorý neumožnil radikálne zvýšenie koncentrácie SiO_2 v pórových roztokoch, kryštalizuje v konkréciách slabo spevnených pieskovcov neusporiadaná fáza — opál CT, lussatit.

Do tlače odporučil M. Mišík.

Literatúra and odsona unuskoulin islatental islatent hudsado tes jandas

BRESTENSKÁ, E. 1975: Správa o mikrobiostratigrafickom hodnotení sedimentov vrtu DB-15 Horňany. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.

CALVERT, S. E. 1974: Deposition and diagenesis of silica in marine sediments. Pelagic Sediments: on Land and under the Sea. Special Publication, 1, of the IAS, Oxford—London—Edinburgh—Melbourne, 273—300.

CICHA, I. — MARINESCU, F. — SENEŠ, J. 1975: Correlation du néogéne de la Paratethys Centrale. Geological Survey, Prague.

- CURTIS, C. D. 1964: Studies on the use of boron as a paleoenviromental indicator. Geochimica and Cosmochimica Acta, 28, London.
- HARDER, H. 1970: Boron content of sediments as a tool in facies analysis. Sedimentary geology 4, 2, Elsevier.
- HEATH, G. R. 1973: Cherts from the Eastern Pacific, Leg. 16. Initial Repots of the Deep Sea Drilling Project, 16, U. S. Government Printing Office. Washington, 609-613.
- CHVOROVA, I. V. DMITRIK, A. L. 1972 : Mikrostruktury kremnistych porod. Trudy, vypusk 236, Nauka. Moskva, 5-49.
- KASTNER, M. KEENE, J. B. 1975: Diagenesis of pelagic siliceous oozes. Progrés dans la connaissance de la diagenese. IX^{me} Congres International de Sedimentologie, Theme 7, Nice, 89-98.
- LANCELOT, Y. 1973: Chert and silica diagenesis in sediments from the Central Pacific. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 17, U. S. Government Printing Office, Washington, 377-405.
- MARKOVÁ, M. 1975: Mineralogicko-petrografické vyhodnotenie miocénneho súvrstvia vrtu DB-15 z Bánovskej kotliny. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.
- MIŠÍK, M. 1973: Structures of the chert concretions from the limestones of Tithonian and Neocomian West Carpathians MTs. Geologický zborník-Geologica Carpatica, 24, 1, Bratislava, 141-162.
- v. RAD, U. RÖSCH, H. 1974: Petrography and diagenesis of deep-sea cherts from the central Atlantic. Special Publications, 1 of the IAS. Oxford-London-Edinburgh-Melbourne, 327-348.
- WISE, Sh. W. BUIE, B. F. WEAVER, F. M. 1972: Chemically precipitated sedimentary cristobalite and the origin of chert. Eclogae Geologicae Helvetiae, 65, 1, Basel, 157-164.
- WISE, Sh. W. Jr. WEAVER, F. M. 1974: Chertification of oceanic sediments. Pelagic Sediments : on Land and under the Sea. Special Publication, 1 of the IAS, Oxford-London-Edinburgh-Melbourne, 301-326.

Vysvetlivky k fotografickým tabuľkám I -- III:

Tab, I

Obr. 1

9223 DB-1868,0 m. Lussatitová výplň dutín sideritovej konkrécie. Zväčš. 3000×, foto Šebor.

Obr. 2

9490 DB-15 549,5 m Lussatit na povrchu sľudovo-sideritovej konkrécie. Zväčš. 3000x, foto Šebor.

Obr. 3

9489 DB-15 549,5 m Lussatit na povrchu sľudovo-sideritovej konkrécie. Zväčš. 7000x, foto Šebor.

Obr. 4

9498 DB-18 68,0 m Karbonát (dolomit-siderit) - ilová konkrécia s palygorskitom a lussatitom na rozhraní karbonátov a ílu a v íloch. Zväčš. 3000×. Foto Šebor.

Tab. II

Obr. 1

9206 DB-15 513,5 Polyminerálna konkrécia zložená z dolomitu, sľúd a palygorskitu. Zväčš. 7000×, foto Šebor.

Obr. 2

9215 DB-15 691,2 m Prehĺbenina na povrchu sideritovej konkrécie vyplnená lussatitom? tridymitom?. Guľôčkovité obmedzenie je menej výrazné, priemer guľôčok je väčší. Zväčš. 7000×, foto Šebor.

Obr. 3

8939 DB-15 549,5 m Povrch sideritovej konkrécie pokrytý guľôčkami lussatitu priemeru 3 μm. Zväčš. 10 000×, foto Šebor.

Obr. 4

8941 DB-15 549,5 m Detail lussatitu. Zväčš. 20 000×, foto Šebor.

Tab. III

Obr. 1

9193 DB-15 549,5 m Frakcia 20 µm z nerozpustného zvyšku pôvodných sideritových konkrécií. Na lupienkoch sľudových minerálov a kaolinitu? vidno guľôčky lussatitu. Zväčš. 4000×, foto Šebor

Obr. 2

9197 DB-15 549,5 m Frakcia 6 µm z nerozpustného zvyšku pôvodných sideritových konkrécií. Na lupienkoch sľudových mienrálov a kaolinitu vidno lussatit. Zväčš. 5000×, foto Švec.

Obr. 3

9488 DB-15 549,5 m Organogénna opálová častica ružovej farby vo frakcii 0,5 — 1,0 mm. zväčš. 150×, foto Šebor.

Obr. 4

9495 DB-15 549,5 m Povrch opálovej organickej častice. Hydratované opálové guľôcky v povrchovej časti pri zahriatí v komore SEM silne zväčšujú svoj objem (z 3 až na 15-20 μm) a praskajú. Zväčš. 1000×, foto Šebor.

Magda Marková

The Lussatite — Opal CT in siderite concretions of Lower Miocene in West Carpathians

Summary of the Slovak text

In the Lower-Miocene sediments of flyschoid facies between stratigraphically evidenced Eggenburgian and Karpatian (Brestenská 1975) in the drill hole DB-15 in the Bánovská kotlina depression (in the Upper Miocene — the inner depression of the West Carpathians), thin intercalations of pelosiderites and sandstones with siderite concretions have been found. In caverns and cracks of the concretions (max. size approx. 1 mm) examined under SEM, tiny spherules were found. They are approximately 3 μ m in diameter and belong to ,,chemically precipitated sedimentary cristobalite" as described by Wise — Bennet — Weaver in 1972.

The siderite concretions are an oligo — to monomineral component of the heavy fraction whose volume in the granularity category 0,1-0,25 mm increases up to 96,5 % (Tab. 2), and the fraction >0,5 mm consists only of siderite concretions with the Fe content 40,5 %, Mn 1,05 %, Zn 0,007 %.

By X-ray analyses of heavy fractions (Fig. 1) recorded was — besides carbonates, quartz, micaceous and clay minerals — also a slight reflex of cristobalite with d 4,03 Å (analyses 1,2, 5). The reflex got more pronounced — after dissolving the carbonate component in HCl—in analyses 6, 7 and in a slowed record of the analysis 6 in Fig. 2. Besides the reflex 4,03, there is

also 4,08 ascribed to tridymite. Reflexes for lussatite in the area of the values 4,26-4,30 Å are covered by quartz.

Shape, size, and association of minerals occurring with lussatite were examined under SEM. They are given in photographs (Plate I—III). The shape, size and internal structure are in accordance with data published in articles about DSDP, concerning occurences of lussatite in oceans and seas. Associated minerals are quartz, mica, clay (kaolinite, illite, palygorskite?), siderite, dolomite and calcite.

Sediments whose diagenesis produced siderite concretions and lussatite, deposited in a shallow-water, first desalinated, then hypersaline environment. Their thickness is about 280 m. The average content of boron in the entire sequence is 38,2 ppm. Recalculation to the so-called adjusted boron (in illite) according to Walker in Harder 1970 shows first decrease from 138 down to 41, and then — in the upper part — gradual increase to the value 397.

At generation of lussatite, the source of silicon might had been in organic shells of radiolarians and diatoms particularly abundant in subjacent sediments, and in volcanic products like volcanic glass, feldspars, vocanogenic quartz, rare biotite, present throughout the drill hole profile. The last two photographs (Tab. 3) show one of the possible predecessors of lussatite — biogenic globular opal A occurring in association with siderite and lussatite.

Associated minerals, low content of lussatite, absolute age (about 22 m. y.) and depth of burial (>1000 m) correspond to the so — called "Precursor stage" of v. Rad — Rösch's diagenetic succession of transformation of opal A into lussatite and to quartz.

Text Diagrams

Fig. 1 X-ray diffraction records (30kV, 10 A, FeK) of carbonate concretions in heavy minerals of probes under study.

Anal. 1 from bore hole DB-15 549,5 m.

Anal. 2 from bore hole DB-15 583,O m. Anal. 3 from bore hole DB-15 657,5 m.

Anal. 4 from bore hole DB-18 45,7 m

Anal. 5 DB-18 from bore hole 68,0

Anal. 6 X-ray diffraction record of insoluble residue of heavy minerals in probe from bore hole DB-15 549.5 m.

Anal.7 X-ray diffraction record of insoluble residue of heavy minerals in probe from bore hole DB-15 691.2 m.

Fig. 2 Slowed X-ray diffraction record of insolible residue of heavy minerals in probe from bore hole DB-15 549,5 m.

Explanations:

S siderite D dolomite C calcite Q quartz Ž feldspar K kaolinite SM micaceous mineral Cr cristobalite T tridymite

Translated by E. Jassingerová.

Descriptions of photogrphs made by SEM - plates I-III:

Plate I

Fig. 1

9223 DB-18, 68,0 m. Lussatite filling of caverns in siderite concretion. Magn. 3000x.

Fig. 2

9490 DB-15, 549,5 m. Lussatite on the surface of micaceous - siderite concretions. Mang. 3000x.

Fig. 3

9489 DB-15, 549,5 m. Lussatite on the surface of micaceous - siderite concretion. Magn. 7000x.

Fig. 4

9498 DB-18, 68,0 m. Carbonate (dolomite — siderite) — clay concretion with palygorskite? and lussatite on the contact of carbonates and clays, and in clays. Magn. 3000x.

Plate II

Fig. 1

9206 DB-15, 513,5 m. Polymineral concretion composed of dolomite, micas and palygorskite? Magn. 7000x.

Fig. 2

9215 DB-15, 691,2 m. Cavity on the surface of siderite concretion, filled with lussatite? treidymite? Spherules-like confinement is less distinct; diameters of spherules are larger. Magn. 7000x.

Fig. 3

8939 DB-15, 549,5 m. Surface of siderite concretions, covered with lussatite spherules, 3 μm in diameter. Magn. 10000x.

Fig. 4

8941 Db-15 549,5 m. Detail of lussatite. Magn. 20000x.

Plate III

Fig. 1

9193 DB-15 549,5 m. Fraction $<20 \,\mu$ m of insoluble residue of original siderite concretions. Lussatite is visible on micaceous minerals and on kaolinite. Magn. 4000x.

Fig. 2

9197 DB-15, 549,5 m. Fraction $<6 \,\mu$ m of insoluble residue of original siderite concretions. Lussatite is visible on lamelles of micaceous minerals and of kaolinite. Magn. 5000x.

Fig. 3

9488 DB-15, 549,5 m. Organogene opal in fraction 0,5-1,0 mm. Magn. 150x.

Fig. 4

9495 DB-15, 549,5 m. Surface of organic opal particle. Hydrated opal spherules markedly increasing in volume (from 3 to $15-20 \mu$ m) and cracking when heated in the chamber of SEM. Magn. 1500x.

Vedal Geologický ústav Dionýza Štúra vo Veda, vedavačkých šlovanskej azadírale vini v Bratislav mitu 1977 Vedecký redstrovka: RNDr. Maseta Marková, CSc.

Vyladija kaintalierek Svorivsk Brandara, ginarom Frans roja 1977. Nastad 800 knov, govorad

ZÁPADNÉ KARPATY

SÉRIA

mineralógia petrografia geochémia ložiská 3

Vydal Geologický ústav Dionýza Štúra vo Vede, vydavateľstve Slovenskej akadémie vied v Bratislave roku 1977.

Vedecká redaktorka: RNDr. Magda Marková, CSc.

Vytlačila kníhtlačiareň Svornosť, Bratislava, písmom Times roku 1977. Náklad 800 kusov, povolené SÚKK 1197/I–1974. Rozsah AH 16,01 VH 16,19 Cena brož. výtl. Kčs 28,-.