

MINERALOGICKÁ KONFERENCIA

# Vyšná Boca 2023



## Zborník abstraktov

Juraj Majzlan & Daniel Ozdín

© Juraj Majzlan a Daniel Ozdín

Mineralogická konferencia Vyšná Boca 2023. Zborník abstraktov.

ISBN 978-80-570-4900-5

Vážení priatelia mineralógie, petrológie a geochemie,

Predkladáme Vám zborník abstraktov konferencie 'Vyšná Boca 2023', zameranej na mineralógiu, petrológiu, geochemiu a muzeologický výskum. Niekoľko dní pred začatím konferencie sa tešíme na mnohé príspevky, prednášky, postery, ale najmä na neformálnu výmenu najnovších poznatkov po dlhšej pauze spôsobenej udalosťami, ktoré sme nemohli ovplyvniť. Nás pokus zorganizovať podobnú konferenciu na Magurke pred dvoma rokmi zlyhal práve na týchto skutočnostiach.

Zborník obsahuje prierez aktivít mineralogickej, petrologickej a geochemickej komunity na Slovensku aj v Českej republike. Väčšina príspevkov je aj geograficky zakotvená v tejto oblasti a používa najmodernejšie nástroje výskumu v oblasti geovied na získanie nových údajov a ich interpretácie. Môžeme bez váhania skonštatovať, že v tejto oblasti výskumu napredujeme a výsledky sú porovnateľné s tým, čo je zvyčajné aj na medzinárodnej úrovni. Mimoriadne nás teší účasť mladých vedeckých pracovníkov a pracovníčiek, ktorí určite svojím elánom a entuziazmom obohatia nielen túto konferenciu, ale najmä vedu ako takú v nasledujúcich rokoch.

Zároveň vyvstávajú otázky, na ktoré bude nutne treba hľadať odpovede. Nízky počet študentov geovied nie je len stredoeurópskym, ale celoeurópskym alebo dokonca celosvetovým problémom. Zameranie tejto konferencie na muzeálnu časť mineralógie je tiež pokusom o diskusiu, ako pritiahnúť pozornosť verejnosti na našu oblasť vedy. Druhou veľkou témou, do určitej miery prepojenou s prvou otázkou, je úloha a použitie „umelej inteligencie“ v prírodných vedách a geovedách. Do akej miery zasiahne digitalizácia tohto druhu geovedy v budúcich rokoch a ako pripravíme študentov na to, aby vedeli tieto nové nástroje využiť? Ako by sme my sami vedeli používať nové trendy, ktoré tu už sú a nedajú sa jednoducho ignorovať, v našej práci? Je možné, aby sa súčasná dostupná slovenská a česká literatúra digitalizovala, centralizovala a stala vyhľadávateľnou inteligentnými algoritmami? Bohatstvo vedomostí, ktoré je v nej nahromadené, by sa potom dalo ľahšie obsiahnuť a zprístupniť aj zahraničnej odbornej verejnosti. Je možné hľadať v rozsiahlych databázach, zhromaždených na účely monitorovania alebo geochemických úloh, vzťahy, ktoré sa okom alebo jednoduchou matematikou nedajú rozoznať?

Všetkým účastníkov našej konferencie prajeme veľa príjemných diskusií a zážitkov s jednoduchšími alebo ťažšími vedeckými témami. Dúfame, že si z konferencie odnesiete nové témy, nápady a námety na ďalšiu prácu, rovnako ako chuť vrhnúť sa na ďalšie projekty a prezentovať ich výsledky na podobných podujatiach v budúcnosti.

18. mája 2023, Juraj Majzlan a Daniel Ozdín

# PREDIKCIA STABILITY A ŠTRUKTÚRNYCH EFEKTOV TETRAEDRICKÝCH SUBSTITÚCIÍ V MINERÁLOCH TURMALÍNOVEJ SUPERSKUPINY POMOCOU TOPOLOGIE A TOPOLOGICKÝCH POLÍ CHEMICKÝCH VÄZIEB

<sup>1,2</sup> Peter Bačík

<sup>1</sup> Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, SR

<sup>2</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied  
Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, SR

## ÚVOD

Topologické grafy chemických väzieb umožňujú riešiť zložité kryštalochemické problémy vizualizáciou štruktúrnych fragmentov a výpočtom vlastností väzieb v špecifickom fragmente. Topologický graf však môžeme brať aj ako reprezentáciu virtuálneho väzbovo-topologického poľa, pretože každú fyzikálnu veličinu, ktorá nadobúda rôzne hodnoty v rôznych bodoch v priestore, možno nazvať a považovať za pole. V dôsledku toho možno s väzbovými mocenstvami alebo dĺžkami väzieb v topologických segmentoch zaobchádzať ako s hodnotami diskretných topologických polí (dĺžky väzby, mocenstva väzby). Hrany topologického grafu (väzby) sa transformujú na body diskretného topologického poľa.

To následne možno znázorniť ako diagram väzbovo-valenčného poľa, t. j. diagramy väzbovo-valenčného poľa vizuálne znázorňujú distribúciu väzbových mocenstiev vo vybranom štruktúrnom segmente. Navyše derivácie diagramov väzbovo-topologického poľa ukazujú zmeny medzi dvoma kompozičnými usporiadaniami v rovnakom štruktúrnom segmente (rovnaký väzbovo-topologický graf). V prípade mocenstva väzieb derivačný diagram vyjadruje zmenu v distribúcii väzbových mocenstiev so zmenou náboja iónov. V prípade väzbových dĺžok derivácia ilustruje účinky ich skracovania alebo predĺžovania, a teda stlačenia, expanzie a deformácie štruktúrnych polyédrov.

## MODELOVANIE VÄZBOVO-TOPOLOGICKÉHO POĽA

Modelovanie väzbovo-topologického poľa možno použiť na teoretickú predikciu štruktúrnych účinkov substitúcií v reálnych štruktúrach. Používa výsledky výpočtu mocenstva väzieb a väzbovej topológie, ktoré možno odvodiť zo známych štruktúrnych údajov na konštrukciu väzbovo-topologických grafov a ich reprezentácií vo forme diskretných topologických väzbovo-valenčných polí.

Proces väzbového topologického modelovania vyžaduje nasledujúce kroky:

- 1) Navrhnutie možných substitučných mechanizmov
- 2) Konštrukcia modelov:
  - 2a) Zostrojenie väzbovo-topologických grafov pre každú substitúciu s ideálnymi hodnotami
  - 2b) Konštrukcia diskretných topologických polí (väzbovo-valenčné pole a pole dĺžky väzby a ich derivácie)
- 3) Testovanie modelov – porovnanie vypočítaných dĺžok väzieb s empirickými údajmi
- 4) Spresnenie modelov – korekcia hodnôt väzbovej valencie pre každý väzbovo-topologický graf podľa empirických údajov
- 5) Testovanie opravených modelov

## TETRAEDRICKÉ SUBSTITÚCIE V TURMALÍNOCH

Inkorporácia trojmocných a dvojmocných katiónov do tetraedrických pozícií v štruktúre turmalínu bolo študovaná pomocou modelovania väzbovo-topologických polí. Ak sa zloženie dravitu považuje za východiskové, tetraedrická substitúcia vyžaduje vyrovnanie náboja dvoma základnými možnými spôsobmi. Prvý typ tetraedrickej substitúcie (TS1) katiónu s nižším nábojom vyžaduje vstup katiónu s vyšším nábojom do susednej pozície Y, napr.  ${}^T\text{Si}^{4+} + {}^Y\text{Mg}^{2+} \rightarrow {}^T\text{Al}^{3+}({}^T\text{B}^{3+}) + {}^Y\text{Al}^{3+}$  alebo  ${}^T\text{Si}^{4+} + 2{}^Y\text{Mg}^{2+} \rightarrow {}^T\text{Be}^{2+} + 2{}^Y\text{Al}^{3+}$ . Ďalšími variáciami sú  ${}^T\text{Si}^{4+} + 3{}^Y\text{Mg}^{2+} \rightarrow {}^T\text{Al}^{3+}({}^T\text{B}^{3+}) + 2{}^Y\text{Al}^{3+} + {}^Y\text{Li}^{+}$  (TS1a) and  $2{}^T\text{Si}^{4+} + 2{}^Y\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2{}^T\text{Al}^{3+}({}^T\text{B}^{3+}) + 2{}^Y\text{Al}^{3+}$  (TS1b). Druhý typ substitúcie (TS2) vyžaduje vstup katiónu s vyšším nábojom do pozície X, teda  ${}^T\text{Si}^{4+} + {}^X\text{Na}^{3+} \rightarrow {}^T\text{Al}^{3+}({}^T\text{B}^{3+}) + {}^X\text{Ca}^{3+}$  a  ${}^T\text{Si}^{4+} + {}^X\text{Na}^{+} \rightarrow {}^T\text{Be}^{3+} + {}^X\text{Y}^{3+}$ . Prvý krok modelovania zahŕňal konštrukciu väzbovo-topologických grafov, ktoré obsahujú prsteneц tetraédrov  $\text{TO}_4$ , susedné oktaédre  $\text{ZO}_6$  a v prípade TS1 triplet oktaédrov  $\text{YO}_6$  alebo pozíciu X v prípade TS2.

### TETRAEDRICKÁ SUBSTITÚCIA 1

Topologické grafy pre TS1 ukázali, že zníženie mocenstva väzieb v tetraédri so substituovaným  $\text{Al}^{3+}$  alebo  $\text{B}^{3+}$  môže byť dostatočne kompenzované zvýšením mocenstva väzieb v susedných tetraédroch a súčasne zvýšením mocenstva väzieb v pozícii Y spojenej s tetraédrom prostredníctvom substitúcie  $\text{AlMg}_{-1}$ , čo platí pre oba katióny. Existuje však rozdiel medzi pôsobením substitúcie  $\text{B}^{3+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  na dĺžky väzieb vypočítané z ich mocenstva. Bór tetraéder znižuje, hliník ho rozširuje. Keďže zvýšenie mocenstiev väzieb v susedných polyédroch v prípade oboch substitúcií spôsobuje skracovanie väzieb, substitúcia B spôsobuje významnú kontrakciu lokálnej štruktúry a je obmedzená schopnosťou štruktúry sa jej prispôbiť. Preto je substitúcia B štrukturálne obmedzená na turmalíny s najviac komprimovaným štruktúrnym usporiadaním, t. j. na turmalíny výrazne obohatené o Al – elbaity, olenity atď. Na rozdiel od toho je substitúcia Al menej obmedzená a je oveľa bežnejšia, pretože skrátenie väzieb susedných polyédrov dokáže dostatočne kompenzovať expanzia tetraédra s  $\text{Al}^{3+}$ .

Pri substitúcii  $\text{Be}^{2+}\text{Si}^{4+}_{-1}$  je situácia komplikovanejšia z dôvodu veľkého rozdielu v náboji medzi týmito katiónmi. V dôsledku toho táto substitúcia vyžaduje výmenu buď štvormocného za dvojmocný katión alebo dvoch trojmocných za dva dvojmocné katióny v pozícii Y. Keďže trojmocný Al je v turmalíne oveľa bežnejší ako  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  alebo iný štvormocný katión, študovaná bola druhá možnosť. Ak sa predpokladá rovnaký mechanizmus distribúcie väzbovej valencie ako pri substitúcii  $(\text{Al}^{3+}, \text{B}^{3+})\text{Si}^{4+}_{-1}$ , teda len do susedných polyédrov, disparita medzi mocenstvami väzieb bude veľmi veľká, takmer 1 *vu* (valenčná jednotka). To by malo za následok extrémnu distorziu dĺžky väzby v susednom tetraédri s rozdielom cca. 0,4 Å medzi najdlhšou a najkratšou väzbou. Ak je však zmena mocenstva väzieb distribuovaná aj do ďalších tetraédrov v rámci prstenca, rozdiel medzi extrémnymi väzbovými valenciami sa zníži na 0,7 *vu* a na 0,28 Å v dĺžkach väzieb. V dôsledku toho by druhý mechanizmus viedol k menej deformovanému a stabilnejšiemu štrukturálnemu usporiadaniu. Tak či tak však výrazná distorzia tetraédrov môže byť limitujúcim faktorom pre vstup  $\text{Be}^{2+}$  do štruktúry turmalínov. Substitúcie TS1a a TS1b majú veľmi podobné efekty na štruktúru ako TS1.

### TETRAEDRICKÁ SUBSTITÚCIA 2

Tetraedrická substitúcia 2 sa vyskytuje v adachiite, ktorý je koncovým členom s obsadením ( $\text{Si}_5\text{Al}$ ) v prstenci tetraédrov. Pokles náboja je vyvážený substitúciou  $\text{Ca}^{2+}$  za  $\text{Na}^{+}$  v pozícii X. V tomto prípade sa však rozdelenie mocenstiev väzieb líši od TS1. Väzby X–O4 a X–O5 majú výrazne menšie mocenstvo, cca. 0,07–0,09 *vu* pre  $\text{Na}^{+}$  a 0,13–0,15 *vu* pre  $\text{Ca}^{2+}$  vypočítané na základe empirických dĺžok väzieb. V dôsledku toho je možnosť zmeny mocenstva väzby menšia oproti pozícii Y, takže sa zmena mocenstva väzieb musí šíriť okolo celého prstenca tetraédrov. Tento mechanizmus umožnil distribúciu väzieb X–O zvýšiť sa z 0,7 *vu* pre  ${}^X\text{Na}^{+}$  na 0,12–0,18 *vu* pre  $\text{Ca}^{2+}$  pri substitúcii  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{B}^{3+}$  a na 0,20–0,28 *vu* pre  $\text{Y}^{3+}$  pri substitúcii  $\text{Be}^{2+}$ . Pri využití mechanizmu šírenia zmeny mocenstva okolo celého prstenca pri tetraedrickej substitúcii  $\text{B}^{3+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  bola táto zmena pod 0,2 *vu* vo väzbách premošťujúcich susedné tetraédre, zmeny v ostatných tetraédroch sú ešte menšie. Tetraedrická substitúcia 2 s  $\text{Be}^{2+}$  však vytvára odchýlky nad 0,4 *vu*, čo by spôsobovalo značnú štruktúrnú deformáciu a destabilizovalo prsteneц tetraédrov.

Ak vezmeme do úvahy dĺžky väzieb, substitúcia  $\text{Al}^{3+}$  spôsobí expanziu  $\text{TO}_4$  tetraédra až o 0,2 Å, čo však môže byť vyrovnané kontrakciou v pozícii X, prípadne miernou deformáciou prstenca. Zmenšenie tetraédra s  $\text{B}^{3+}$  by sa však v pozícii X tak ľahko nevykompenzovalo. Ešte dôležitejšie je, že tento mechanizmus by sa mohol uplatniť iba

v liddicoatitických turmalínoch, ktoré majú dostatočne komprimovanú štruktúru, aby sa táto substitúcia mohla uplatniť. Je zaujímavé, že TS2 s  ${}^7\text{Be}^{2+}$  by nespôsobila žiadne významné zmeny dĺžky väzby v rámci tetraédra, všetky sú pod 0,2 Å a väčšina dokonca pod 0,1 Å, takže limitom substitúcie sú efekty na susedné tetraédre a teda deformácia celého prstenca.

## TESTOVANIE MODELOV A ZÁVERY

Testovanie týchto mechanizmov na reálnych vzorkách (dáta z databázy AMCSD) je limitované ich nedostatkom a v prípade  $\text{Be}^{2+}$  nízkym obsahom v turmalínoch zvyčajne do niekoľkých desiatok ppm. Tieto modely však možno použiť na predikciu dĺžok väzieb v tetraédri. Na vyjadrenie podielu jednotlivých substitúcií bolo použité reálne chemické zloženie turmalínov, pričom TS1 a jej variácie boli vyjadrené na základe pomeru  $\text{Al}^{3+}$  v pozícii Y (po odpočítaní elbaitového a foititového komponentu), TS2 bola vyjadrená prostredníctvom obsahu  $\text{Ca}^{2+}$  v pozícii X (uvitový komponent v študovaných vzorkách bol zanedbateľný). Z topologických modelov boli vypočítané dĺžky všetkých štyroch väzieb T–O pre jednotlivé substitúcie (priemer zo všetkých 6 tetraédrov), tie boli následne vážené pomerom jednotlivých substitúcií a hodnoty porovnané s hodnotami z reálnych vzoriek. Rozdiely vypočítaných a nameraných dĺžok väzieb boli pre  $\langle T-O \rangle$  (priemerná dĺžka väzby) v priemere 0,0027 Å, medián 0,0019 Å, pre jednotlivé väzby sa pohybovali od 0,0025 Å (priemer), resp. 0,0022 Å (medián) pre T–O7 po 0,0047 (priemer aj medián) pre T–O6. To ukazuje, že teoretický model založený na kalkulácii väzbovo-topologického poľa má dostatočne vysokú presnosť pri predpovedaní a interpretovaní správania sa reálnej kryštálovej štruktúry.

**Podakovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-18-0065 a Vedeckou grantovou agentúrou - projekty VEGA 1/0137/20 a VEGA 1/0189/23.

# MINERÁLY ZO SLOVENSKA V ZBIERKACH SNM V MARTINE – MÚZEA ANDREJA KMEŤA

## Andrej Bendík

Slovenské národné múzeum v Martine – Múzeum Andreja Kmeťa  
ul. A. Kmeťa 20, 036 01 Martin

Slovenské národné múzeum v Martine – Múzeum Andreja Kmeťa nadväzuje na činnosť Turčianskeho múzea Andreja Kmeťa, ktoré bolo založené v roku 1964 ako vlastivedné regionálne múzeum. Turčianske múzeum Andreja Kmeťa sa v roku 1996 stalo súčasťou Slovenského národného múzea ako Múzeum Andreja Kmeťa (MAK) a v roku 2004 bolo začlenené ako jeho samostatná organizačná zložka do SNM v Martine. V súčasnosti sa MAK „profiluje“ ako múzeum prírodovedného charakteru, keďže jeho zamestnancami sú skoro 20 rokov len kurátori z oblastí geológie, botaniky, entomológie a zoológie. Celkovo je v správe MAK viac ako 570 000 kusov zbierkových predmetov geologického, botanického, entomologického, zoologického a kultúrno – historického charakteru, pričom z mineralógie je to viac ako 1 700 kusov.

Hlavným spôsobom získavania zbierkových predmetov je vlastný zber (výskum), dary, kúpy, prípadne prevody medzi múzeami. Čiastočnou nevýhodou MAK je jeho lokácia a prvotné regionálne zameranie, keďže záujmová oblasť je chudobná z pohľadu výskytu predovšetkým rudných minerálov, ale aj iných minerálov vo forme kryštálov, nakoľko tomu „nepripieva“ geologická stavba územia.

Samotná zbierkotvornú činnosť múzea v rámci mineralógie začala až v roku 1968, kedy bola do pracovného pomeru prijatá geologička Dr. Milada Horáková (1935 – 2019), ktorá vyrástla pod vedením RNDr. Jána Slávika na Geologickom prieskume v Turčianskych Tepliciach. Dr. Horáková sa v prvopočiatoch múzea zaslúžila o vybudovanie fondu anorganických zbierok, pričom jej hlavnou vedeckou doménou bolo štúdium odrôd kremeňa (limnokvarcity, opály, Horáková, 1974) zo známych lokalít v kremnickej oblasti. Okrem toho zhromaždila pomerne bohatú škálu hornín a minerálov, reprezentujúcich geologický vývoj Turčianskej kotliny, prilahlých pohorí ale aj nadregionálnych lokalít.

Zo stredoslovenskej banskej oblasti sa Dr. Horákovkej podarilo čiastočne vlastným zberom, kúpou alebo darmi získať pomerne bohatú a reprezentatívnu zbierku minerálov z lokalít Kremnica, Kremnica – Šturec, Hodruša – Hámre, Banská Štiavnica, Špania dolina a menšie lokality v ich okolí. Najviac je v zbierkach zastúpená Banská Štiavnica, ktorú reprezentujú masívne polymetalické rudy, často estetické vzorky v kryštalickej forme, kde dominuje sfalerit, galenit, kremeň (obr. 1), tetradrit, chalkopyrit, pyrit.

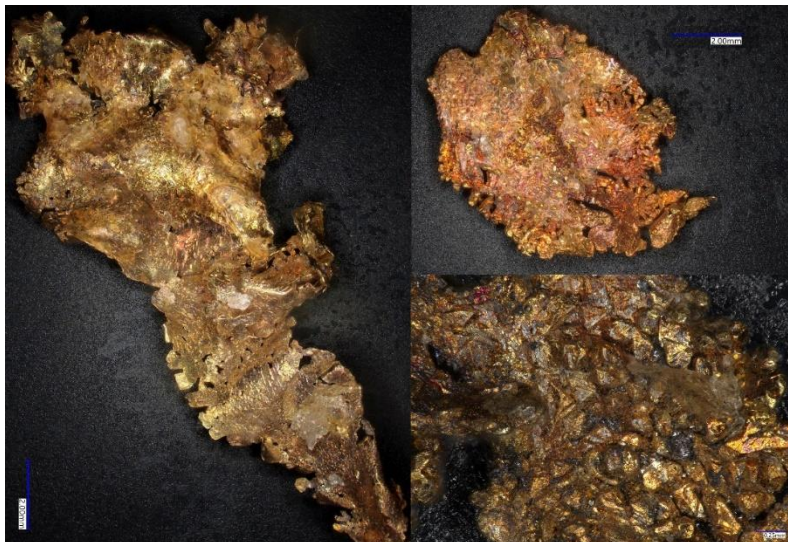


Obr. 1 Kremeň – drúza, Banská Štiavnica, príř. č. G-1972/00035, ev.č. M-00129, veľkosť vzorky 400×230×85 mm, kúpa, 1972 (foto A. Bendík)

Okrem nich sa v zbierkach múzea nachádza jamesonit, bournonit, stefanit, pyrargyrit, goethit, barit, limonit a ďalšie minerály. Kremnica je zastúpená typickými agregátmi dlhoprizmatických kryštálov antimonitu (obr. č. 2), ktorých sa v múzeu nachádza niekoľko kusov, najväčší s ihličkovými kryštálmi dlhými 7 cm. Zo Španej doliny a Ľubietovej pochádzajú celestín, chalkantit, devillín, euchroit, rýdza meď s povlakmi langitu, pseudomalachit a iné. Staré banské prevádzky v Hodruši – Hámroch sú v zbierkach zastúpená typickými a bežnými minerálmi, ako galenit, sfalerit, pyrit, ametyst, tetraedrit, chalkopyrit, ale deponovaný je aj jeden kus hodrušitu. Zo vzácnejších vzoriek sú prítomné žilky, zrnká a pliešky zlata zo Zlatej Idky (najväčší má rozmery 19 x 12 mm, obr. 3), Partizánskej Ľupče a Hodruše – Hámrov.



**Obr. 2** Antimonit, Kremnica, prír. č. G-1971/00208, ev.č. M-00379-1971, veľkosť vzorky 110×100×90 mm, kúpa, 1971 (foto A. Bendík)



**Obr. 3** Plieškové zlato a detail, Zlatá Idka, prír. č. G-1968/00006, ev.č. M-00004c,d, dar Matice slovenská, 1965. Autor A. Bendík, Keyence VHX 7000

V roku 1973 Dr. Horáková z múzea odchádza, čo sa výrazne prejavilo v možnosti získavania predmetov mineralogického charakteru. Len sporadicky sa podarilo do zbierok získať napr. obsidián, acháty, rôzne druhy opálov a chabazit zo známych lokalít východného Slovenska (Viničky, Streda nad Bodrogom, Dubník, Byšta, Maglovec).

Zatiaľ posledná etapa zbierkotvornej činnosti začala vytvorením pracovného miesta kurátor – geológ v roku 2004 a trvá do súčasnosti. Aj keď je kurátor odbornosťou paleontológ, venuje sa aj získavaniu minerálov, či už



v rámci riešenie vedecko – výskumnej činnosti alebo prostredníctvom darov a kúp. Tieto sa podarili predovšetkým dlhodobými osobnými kontaktmi v predchádzajúcom štúdiu a zamestnaní (Prírodovedecká fakulta UK, Štátny geologický ústav D. Štúra, Geologický ústav SAV, dnešný Ústav vied o Zemi).

Vlastný zber sa orientoval na oblasť stredného a východného Slovenska. Získaná bola pomerne bohatá zbierka rôznofarebných limnokvarcov z lokality Stará Kremnička a Banské, epidot z Dubnej skaly, veľkolupenitý muskovit z Matejkova, antlerit, azurit, brochantit, camerolait, pseudomalachit zo Starých hôr, libethenit z Ľubietovej, metasomatická ruda (galenit) s dendritmi, azurit, aragonit z Poník – Drienka, magnetit z Liptovskej Dúbravy, lazulit z Nitry, kremeň zo Šobova, spekularit z Rudnianskej, chalkopyrit z Novoveskej Huty, pyrit, mastenec s pyritom a magnezitom, magnetit z Gemerskej Polomy, aragonit zo Spišského Podhradia, siderit na kremení, skoryl, spekularit z Hnilčička – Bindt, chalcedón z Kyslíniok a Byšty, pyrity z Hnúšte, opály z Vyšnej Kamenice a Herlian, kalcit a tridymit z Vechca a Maglovca, obsidián z Viničiek a Cejkova, jaspis zo Zemplína.

Významným spôsobom akvizície sú dary a kúpy, ktoré sa orientujú predovšetkým na získavanie esteticky hodnotných vzoriek minerálov, ale aj minerály zo zaniknutých alebo zanikajúcich banských a geologických lokalít, vzácne, či prvýkrát opísané minerály z územia Slovenska.

Významnou akvizíciou bolo získanie minerálov a hornín z prieskumnej štôlne Višňové – Dubná skala, ktoré má MAK ako jediné múzeum na Slovensku. Medzi ne patria predovšetkým kryštalické vzorky kremeňa, stilbitu, kalcitu a chabazitu. Vďaka darom sa podarilo obohatiť zbierky múzea o vzorky baritu, lazulitu a spekularitu z okolia Nitry, antimonit z Kremnice, devilín zo Starých Hôr, anhydrit a malachit zo Španej doliny, realgár z Králik, cinabarit z Malachova, auripigment a realgár z Tajova, tirolit z Poník, olivenit, libethenit, limonit, malachit z Ľubietovej, kremeň a chalcedón z Banskej Belej, barit, galenit, chalkopyrit, jaspis, kremeň, sfalerit z Banskej Štiavnice, fassait, kremeň, pleonast, pyrit, tetraedrit, polymetalické žily z Hodruše – Hámrov, barit, galenit, kremeň, pyrit z Jasenia – Sovianska, antimonit z Liptovskej Dúbravy, achát a epidot z Malužinej, kyanit – distén z Vysokých Tatier, tirolit a pyrit z Novoveskej Huty, spekularit z Rudnianskej, chalkopyrit, magnezit, mastenec a pyrit z Hnúšte, lizardit z Dobšinej, hematit z Muráňa, aragonit z Podrečian, goethit zo Železníka, apofylit zo Šiatorskej Bukovinky, sírany (copiapit, halotrichit, slavíkit) zo Smolníka, adulár z Klenovca, drahý, mliečny a sklený opál z Dubníka, kremeň z Byšty a ďalšie.



Obr. 4 Sadrovec, baňa Schöpfer, Hodruša-Hámre, príř. č. G-2022/00042-00043, ev.č. M-01083-01084, veľkosť vzorky 65×50×45 mm, resp. 45×40×55 mm, kúpa (foto A. Bendík)

Pomerne veľa predmetov sa za posledných 10 rokov podarilo získať vďaka finančnému príspevku na nákup zbierok v rámci SNM. Takými sú napríklad staurolit z Bratislavy, annabergit z Častej v Malých Karpatoch, antimonit, brandholzit, kermezit a pyrit z Pezinka, lazulit z Nitry, nontronit z Kozároviec, adulár a jaspis z Novej Bane, dumortierit a síra z Vigľašskej Huty, zeiringit zo Žarnovíc, záhneda z Lučenca, andaluzit a topás z Kapky, ametyst z Pukanca, ametystová žila, aragonit, barit, magnetit, manganokalcit z Vyhní, veľké vzorky kremeňa z Banskej Belej, rodonit z Pukanca, antimonit zo Zlatej Bane, ametyst, barit, dolomit, galenit, hydrozinkit, jaspis, kremeň, manganokalcit, natriumzippeit, rodochrozit, sadrovec, sfalerit, zinokzippeit z Banskej Štiavnice, aragonit, fassait,

galenit, grossulár, hexahydrit, johannsenit, kremeň, kryptomelán, magnetit, pleonast, sadrovec (obr. 4), sfalerit, smithsonit, vezuvianit, zlato z Hodruše – Hámrov, euchroit, gersdorffit, goethit, chalcedón, chalkopyrit, langit, libethenit, limonit, opál, tetraedrit z Ľubietovej, azurit, ceruzit, mariánske sklo z Banskej Bystrice, auripigment a realgár z Tajova, dendrity medi, azurit, devillín, limonit, malachit, monohydrokalcit, tenantit, vaterit zo Španej doliny, barit, cinabarit z Kremnice, barit, bournonit, galenit, kremeň, scheelit, tetraedrit z Jasenia – Sovianska, antimonit, sfalerit, zinckenit z Liptovskej Dúbravy, antimonit z Magurky, achát, barit a epidot z Malužinej, smithsonit z Ardova, chryzokol a kuprit z Novoveskej Huty, ortuť a spekularit z Rudnianska, chryzotil, mimetit, pyroluzit, zeiringit, železný kvet z Dobšinej, arzenopyrit, Ag-tetraedrit, wolnín z Rožňavy, palygorskít z Jelšavy, epsomit z Gemerskej Hôrky, fluorit a mastenec z Gemerskej Polomy, ferberit, ferrimolybdit, hydrotungstít, goethit, pyrit z Ochtinej, kalcit, marmaróšský diamant zo Stariny, limonit zo Železníka, marmatit z Tisovca, mastenec z Muránskej Dlhej Lúky, pyrit a pyrotín z Hnúšťa, koninckit, vashegyit z Kocíhy, andaluzit, korund, topás, zafír z Remetských Hámrov, tefroit z Čučmy, chalkantit z Jelšavy, laumontit zo Šiatorskej Bukovinky, dawsonit z Ladamirova, halit zo Solivaru, byssolit a chabazit z Prešova, veľké vzorky dreveného opálu, drahý opál a realgár z Dubníka, jamesonit zo Zlatej Idky, Biteluridy z Poruby pod Vihorlatom a ďalšie.



Obr. 5 Minerály stredného Slovenska v expozícii Príroda Turca, Múzeum Andreja Kmeťa (foto A. Bendík)

V rokoch 2012 – 2013 prešla I. účelová budova SNM komplexnou rekonštrukciou a v roku 2014 bola sprístupnená nová expozícia Príroda Turca, kde je na ploche 34 m<sup>2</sup> prezentovaná aj neživá príroda. Jej súčasťou je aj kruhová vitrína, kde sa prezentujú Minerály stredného Slovenska, pričom ďalšie vzorky sú vystavené aj vo vitrínach dokumentujúcich jednotlivé geologické obdobia (obr. 5). Spolu je vystavených 39 vzoriek z prieskumnej štôlne Višňové – Dubná skala a z lokalít Banská Štiavnica, Hodruša – Hámre, Bartošova Lehôtka, Jastrabá, Kremnica, Ľubietová, Magurka, Nevoľné, Špania dolina a Staré hory, pričom vo všeobecnosti ide o esteticky hodnotné vzorky.

Aj keď MAK nie je zamerané na podrobnejší mineralogický prieskum a výskum a nezaobrá sa detailnejšie banskými oblasťami, svojimi zbierkami dopĺňa zbierkový fond ostatných múzeí na Slovensku a dáva väčší prehľad o tom, aké vzorky, kedy a kam sa premiestnili počas dlhej histórie baníctva.

## LITERATÚRA

**HORÁKOVÁ M. (1974):** Odrody kremeňa z niekoľkých lokalít v Kremnických vrchoch. In: *Vlastivedný zborník Turčianskeho múzea Andreja Kmeťa, Kmetianum*. Martin: vyd. Osveta, roč. III, 243-257. ISBN 70-087-74.

# PRÍKLAD VYUŽITIA STABILITY MONAZITU PRI IDENTIFIKOVANÍ TRIBEČSKÉHO ALPÍNSKEHO GRANITOVÉHO DUPLEXU

Igor Broska  
Igor Petřík

Ústav vied o Zemi, Slovenská Akadémia Vied  
Dúbravská cesta 9, P.O.BOX 106, 84005 Bratislava, SR

## ÚVOD

Prítomnosť monazitu resp. allanitu v granitoch je nielen dôležitý aspekt posudzovania ich príslušnosti k I- alebo S-typu, ale ich vzájomný vzťah môže napomôcť aj riešeniu pTX podmienok v danom magmatickom systéme. Aj v Západných Karpatoch efektívne rozlíšenie afinity varískych granitov k S-alebo I-typom umožnila popri celohorninovom chemickom zložení až špecifikácia minerálnych granitových paragenéz (Petřík a Broska 1994). Pre S-typy sa ukázala typická redukčná paragenéza akcesorického monazitu a apatitu s vyšším obsahom Mn (Mn v redukčnej dvojvalentnej forme ľahko nahradzuje v apatite Ca). Granitoidy I-typu identifikuje prítomnosť allanitu, vyšší obsah apatitu s nízkym podielom Mn a Fe, titanomagnetit, flogopit (Mg-biotit), menej často amfibol a titanit. Táto paragenéza indikuje vyšší oxidačný stupeň v magmatickom systéme v porovnaní s S-typmi granitov a pôvodne vyšší obsah vody, čo sa prejavilo neskorou-, prípadne post-magmatickou oxidáciou titanomagnetitu, biotitu a allanitu.

## PRIMÁRNY MAGMATICKÝ MONAZIT A ALLANIT

V pásmových orogénnych granitoch, akými sú aj varíske západokarpatské granity, je prítomnosť monazitu limitovaná pTX podmienkami, kde parameter X predstavuje obsah CaO a REE. Vyššie koncentrácie X v granite v zásade generujú allanit (Gieré and Sorensen 2004; Janots et al. 2008; Spear 2010) ale napriek tomu v niektorých granitoch typu S, kde sú celohorninové obsahy CaO vyššie ako 2.5 hmot.% a javia sa ako vhodné pre vznik allanitu, môže byť prítomný monazit. V tomto prípade primárne magmatický monazit vznikol na úkor raného magmatického allanitu po odčerpaní CaO z magmatického systému masívnou kryštalizáciou plagioklasu, ktorého kryštalizácia je pri vyššom obsahu vody oneskorená (Johannes and Holtz 1996). Reliktný allanit ako prekursor prítomného monazitu sa dá doložiť v paragenézach granitov v pohorí Tribeč a Malé Karpaty. Monazity, ktoré ako prvé nahradili významného konzumenta prvkov vzácnych zemín allanit, sú obohaté na Ca zložku. Z tohto pohľadu niektoré západokarpatské granity typu S, bohaté na REE, mohli byť pôvodne allanitové typy, ktoré sa menili na monazitové až pri umiestňovaní materských granitov do vrchných častí kôry resp. pri poklese tlaku v ich magmatickom systéme. Monazit v takomto ponímaní teda predstavuje minerál ktorého datovanie zaznamenáva čas chladnutia materského magmatického systému.

## ROZPAD MONAZITU NA ALLANIT (RE EPIDOT)

V granitoch tatickej jednotky je monazit typicky stabilný alebo len slabo alterovaný. V Západných Karpatoch sa rozpad monazitu na korónu apatitu a allanitu (RE epidotu) tradične spájal s alpínskou metamorfózou, pretože takýto rozpad bol prvýkrát identifikovaný v alpínsky postihnutých granitoidoch veporickej jednotky (Broska a Siman 1998, Ondrejka et al. 2021). Rozpad monazitu na apatit-allanitové koróny uľahčuje nielen prítomný nižší obsah CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a LREE, ale aj fluidy bohaté alkálie (Budzyń et al. 2011). Takýto rozpad nastáva pri nižších pT podmienkach po solidifikácii magmy. Pri koronárnom rozpade vo výnimočných prípadoch vzniká aj sekundárny monazit ako následok prehriatia počas mladšej tektonickej udalosti, ktorý sa dá datovať a priamo stanovuje čas vzniku koróny monazitu.

Rozpad monazitu v metamorfovaných granitoch ilustrujú rovnovážne diagramy stability monazitu a allanitu (Spear, 2010). V prípade Tribča je rozpad monazitu v metamorfovaných granitoch predpokladaný pri tlaku ca 5 kbar a teplote asi 450 °C následkom prekročenia hranice stability monazit/allanit chladnutím pozdĺž takmer

izobarickej pT trajektórie. Pretože alpínsky monazit v tribečsko-zoborských granitoch nebol zistený musí ísť o variský rozpad monazitu a to v dôsledku dlhšieho zotrvania v hlbších častiach kôry Zeme s nasledným izobarickým chladnutím. Na druhej strane nerozpadnutý monazit v podložných granitoch sa v Tribči zachoval rýchlym výstupom granitu do vrchnej kôry, kde pT trajektória je bližšia izotermickému výstupu a reflektuje dekompresiu, čo tu dokumentuje intrúzia granitov do fylitov.

## GRANITOVÝ DUPLEX

Granity typu S v tribečsko-zoborskom kryštaliniku sú na svojej báze nedeformované a obsahujú nealterovaný monazit a teda tieto granity z hlbšej úrovni kryštalinika patria tatrickej jednotke. Na druhej strane granity vystupujúce vo vyššej časti kryštalinika, napríklad v hrebeňovej časti pohoria, sú metamorfované a navyše aj hydrotermálne postihnuté. Tieto granity obsahujú monazit s typickými rozpadovými korónami. Pretože oba granitové bloky, vrchný metamorfovaný a spodný nemetamorfovaný, sú si vekovo podobné, rôzna stabilita monazitu podložných a nadložných granitov indikuje ich príslušnosť k pôvodne rôznym granitovým blokom, ktoré ešte v čase ich generovania vo variskom orogéne boli pôvodne na rozličných miestach pretože sa u nich inak prejavil „vývoj stability monazitu“. Nadložné granity s rozpadnutým monazitom sú alpínsky metamorfované v pT podmienkach síce blízky tým známym vo veporickej jednotke, ale nie až v amfibolitovej fáci, čo neumožňuje k nej ich priradiť a zrejme tu ide o príslušnosť granitov k pôvodne severnejšej tatrickej jednotke. To že nadložné granity boli alpínsky metamorfované dokladá v nich zistená polymetalická mineralizácia (Bakoš a kol. 2009) a viaceré nálezy dymového kremeňa, ktorý má identické optické vlastnosti ako tie z alpských žíl veporickej jednotky (Fridrichová a kol. 2016). Alpské žily sú známe aj zo severnej rázdielskej časti Tribča (Ozdín 2008) a sú prítomné aj v tribečsko-zoborskej časti.

V súčasnej pozícii sú v tejto interpretácii v tribečsko-zoborskom kryštaliniku nad sebou dva bloky granitu – metamorfovaný je nad nemetamorfovaným – a táto superpozícia vznikla alpínskym násunom tatrickeho bloku na tatický. Tento násun uľahčoval pretlak fluid, ktorý vidno aj na hydrotermálnej alterácii už alpínsky metamorfovaných granitov. V súčasnej pozícii ide teda v Tribči o alpínsky granitový duplex. Pravdepodobne s metamorfnými granitmi boli presunuté aj spodnotriasové kremence Lúžňanskej formácie, kde Uher a kol. (2009) opisali žilnú hydrotermálnu mineralizáciu späť s aktivitou fluid práve z týchto granitov. Ar/Ar vek muskovitu, 78 miliónov rokov, zistený z nadložných granitov datuje čas po presune príkrovov, pretože datované muskovity neboli deformované.

Tribečský granitový alpínsky duplex sa môže považovať za príklad využitia stability monazitu aj pre riešenie geodynamických udalostí.

## LITERATÚRA

- BAKOŠ F., FERENC Š., ŽITŇAN P. (2009):** Hydrothermal polymetallic mineralization on location Velčice-Horné štolne in the Tribeč Mts. *Mineralia Slovaca* 41, 103-114.
- BROSKA I., SIMAN P. (1998):** The breakdown of monazite in the West-Carpathian Veporic orthogneisses and Tatric granites. In *Geologica Carpathica*, 49, 3, 161-167.
- BROSKA I., PETRIK I., WILLIAMS C.T. (2000):** Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribeč Mountains, Western Carpathians. *American Mineralogist* 85, 22-32.
- BUDZYŇ B., HARLOV D., WILLIAMS M.L., JERCINOVIC M.J. (2011):** Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *American Mineralogist* 96, 1547–1567.
- FRIDRICHOVÁ J., BAČÍK P., ILLÁŠOVÁ L., KOZÁKOVÁ P., ŠKODA R., PULISOVÁ Z. (2016):** Raman and optical spectroscopic investigation of gem-quality smoky quartz crystals. *Vibrational Spectroscopy* 85, 71-78.
- GIÉRÉ R., SORENSEN S.S. (2004):** Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. In: Liebscher A., Franz G. (eds): *Epidotes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 56, 431-493 (<http://dx.doi.org/10.2138/gsrng.56.1.431>).
- JANOTS E., ENGI, M., BERGER A., ALLANZ, J., SCHWARZ J.-O., SPANDLER C. (2008):** Prograde metamorphic sequence of REE-minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite-monazite-xenotime phase relations from 250 to 610 °C. *Journal of Metamorphic Geology* 26, 509-526.
- JOHANNES W., HOLTZ F. (1996):** *Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks.* Springer, Berlin, 335 p.
- OZDÍN D. (2008):** Mineralogy and genetical study of hydrothermal siderite-quartz-sulphidic veins in Jedľové Kostolany, the Tribeč Mts. (Slovak Republic). *Mineralogia spec. pap.* 32, 122-123.

**PETRÍK I., BROSKA I. (1994):** Petrology of two granite types from the Tribeč Mts., Western Carpathians: an example of allanite-magnetite vs. monazite-ilmenite dichotomy. *Geological Journal* 29, 59-78. <https://doi.org/10.1002/gj.3350290106>.

**SPEAR F.S. (2010):** Monazite-allanite phase relations in metapelites. *Chemical Geology* 279, 55-62.

**UHER P., MIKUŠ T., MILOVSKÝ R., BIRÓN A., SPIŠIAK J., LIPKA J., JAHN J. (2009):** Lazulite and Ba, Sr, Ca, K-rich phosphates-sulphates in quartz veins from metaquartzites of Tribeč Mountains, Western Carpathians, Slovakia: Compositional variations and evolution. *Lithos* 112, 447-460.

# STOPOVÉ PRVKY JAKO GEOCHEMICKÝ NÁSTROJ K DETERMINACI PŮVODU BAREVNÝCH SAFÍRŮ NA LOKALITÁCH MALÁ JIZERSKÁ LOUKA, VESTŘEV A PODSEDICE

<sup>1,2</sup>Jan Bubal

<sup>1</sup>Radek Škoda

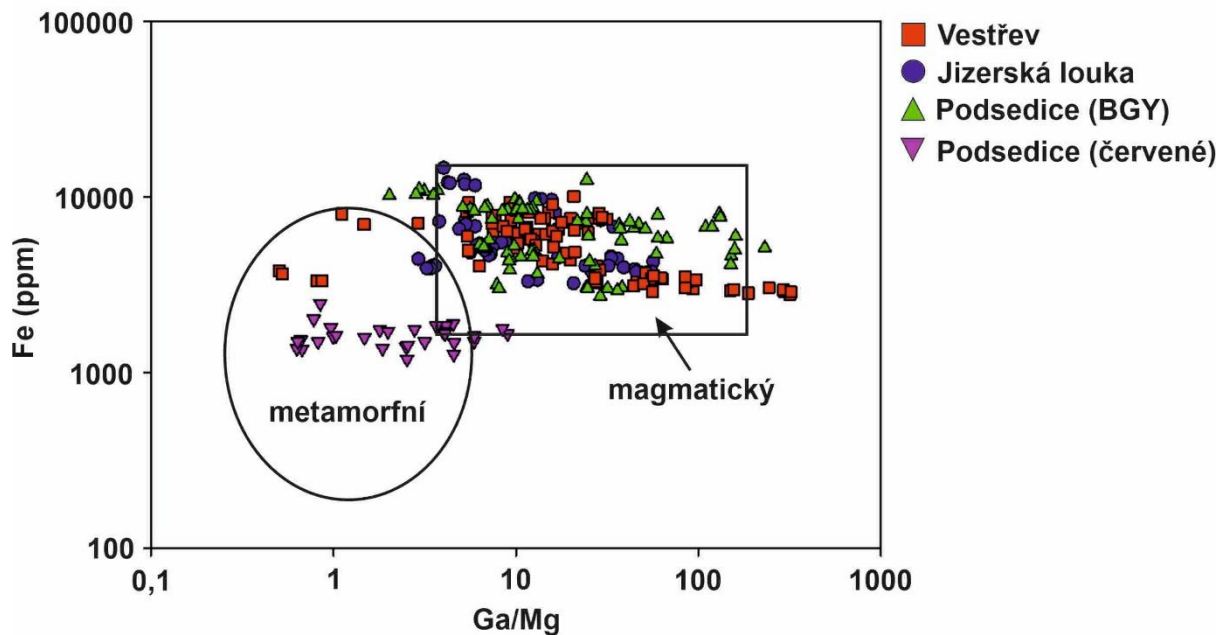
<sup>1</sup>Jan Cempírek

<sup>1</sup>Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita.  
Kotlářská 2, 611 37 Brno, ČR

<sup>2</sup>Muzeum Českého ráje v Turnově  
Skálova 71, 51101 Turnov, ČR

V Českém masivu se nachází tři lokality s výskytem drahokamového korundu – Malá Jizerská louka, Vestřev a Podsedice. Starší práce prokázaly polygenní původ těžkých minerálů na lokalitách Malá Jizerská louka a Vestřev, stále ale zůstává nevyřešená otázka původu korundů, které nebyly dosud nalezeny ve srůstech s jinými nerosty nebo horninami. Minerální asociace obou lokalit je podobná rozsypům z Českého středohoří, kde jsou naleziště spjata s kenozoickým vulkanismem, ale ani zde nebyly nalezeny korundy in situ ve vulkanických diatrémech. Navzdory absenci přímých důkazů spatřuje většina autorů původ drahokamové minerální asociace na lokalitách Malá Jizerská louka a Vestřev v dosud nezjištěných bazaltoidních vulkanitech a jimi vnesených xenolitech, stejně tak jako se předpokládá v Českém středohoří; výchozy těchto hornin mohly být z větší části oddenudovány nebo jsou zakryty mladšími sedimenty (Kotrlý et al. 1997; Ulrych a Langrová 1997; Hanus et al. 2013).

Ačkoli zdrojové horniny aluviálních safírů z Malé Jizerské louky a Vestřevi nebyly dosud objeveny, inkluze a geochemie stopových prvků mohou poskytnout vodítko k jejich původu. V korundech ze všech tří lokalit byly identifikovány inkluze zirkonu, spinelu, ferrocolumbitu, ilmenitu, rutilu, ixiolitu, pyritu, pyrhotinu, plagioklasu, fluorapatitu a kalcitu, které jsou typické pro korundy magmatického původu (McGee 2005; Baldwin et al. 2017). Poměry mezi stopovými prvky (Ga, Mg, Fe, Ti a Cr) mohou být ukazatelem prostředí, ve kterém korund vznikal. Především poměr Ga/Mg ve spojení s koncentracemi Fe se ukazuje jako užitečný geochemický nástroj k odlišení safírů metamorfního a magmatického původu (Peucat et al. 2007; Sutherland et al. 2009; Uher et al. 2012). Modré, modrozelené a zelenožluté safíry se vyznačují vyššími průměrnými hodnotami Fe (6052 ppm) a Ga (237 ppm), ale nízkými koncentracemi Mg (19 ppm), Cr (15 ppm) a V (24 ppm), což je ve shodě s korundy magmatického původu. Naopak světle fialové, růžové až červené rubíny, které se vyskytují spolu se safíry pouze na lokalitě Podsedice, jsou charakteristické vyššími průměrnými obsahy Mg (48 ppm), Cr (972 ppm) a V (341 ppm), ale nízkými koncentracemi Fe (1627 ppm) a Ga (110 ppm), které poukazují na jejich nejspíš metamorfní nebo metasomatický původ. Zatímco modré, modrozelené a zelenožluté safíry se v diskriminačních diagramech překrývají s polem vymezeným modrými safíry magmatického původu z jiných lokalit, světle fialové, růžové až červené rubíny spadají do pole vymezeného pastelově modrými a růžovými safíry až červenými rubíny metamorfního nebo metasomatického původu (Obr. 1).



Obr. 1 Diskriminační diagram Fe (ppm) vs. Ga/Mg pro barevné korundy z lokalit Vestřev, Jizerská louka a Podsedice. Překresleno podle Peucat et al. (2007).

Poděkování: tato práce byla podpořena projektem specifického výzkumu Masarykovy Univerzity MUNI/A/1271/2022.

## LITERATÚRA

- BALDWIN L.C., TOMASCHEK F., BALLHAUS C., GERDES A., FONSECA R.O.C., WIRTH R., GEISLER, T., NAGEL, T. (2017):** Petrogenesis of alkaline basalt-hosted sapphire megacrysts. Petrological and geochemical investigations of in situ sapphire occurrences from the Siebengebirge Volcanic Field, Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 172, 43.
- HANUS R. (2013):** Český granát – Historie, geologie, mineralogie, gemologie a šperkařství. Nakladatelství Granit, Praha, 164 s.
- KOTRLÝ M., MALÍKOVÁ P., HOLUB X.F. (1997):** Malá Jizerská louka, klasické naleziště drahokamové asociace. *Bull. min.-petr. odd. MN v Praze*, Vol. 4-5, 25–40.
- MCGEE B.M. (2005):** Characteristics and origin of the Weldborough sapphire, NE Tasmania. (Unpublished BSc thesis): University of Tasmania, School of Earth Science, Hobart, Australia.
- PEUCAT J.J., RUFFAULT P., FRITSCH E., BOUHNİK-LE COZ M., SIMONET C., LASNIER B. (2007):** Ga/Mg ratios as a new geochemical tool to differentiate magmatic from metamorphic blue sapphires. *Lithos* 98, 261–274.
- SUTHERLAND F.L., ZAW K., MEFFRE S., GIULIANI G., FALLICK A.E., GRAHAM I.T. (2009):** Gem orundum megacrysts from East Australia basalt fields: Trace elements, O isotopes and origins. *Aust. J. Earth Sci.* 2009, 56, 1003–1020.
- UHER, P., GIULIANI G., SZAKÁLL S., FALLICK A., STRUNGA V., VACULOVIČ T, OZDÍN D., GREGÁŇOVÁ M. (2012):** Sapphires related to alkali basalts from the Cerová Highlands, Western Carpathians (southern Slovakia): composition and origin. *Geologica Carpathica* 63, 71–82.
- ULRYCH J., LANGROVÁ, A. (1997):** K původu ilmenitu ve štěrcích Třebenicka a Jizerské louky. *Bull. min.-petr. odd. MN v Praze*, Vol. 4-5, 206–210.

# PETROCHRONOLOGICKÁ ANALÝZA Fe-Ti OXIDOV Z RODINGITOV Z LOKALITY BREZNIČKA-BÔRČEK, SEVERNÉ GEMERIKUM, ZÁPADNÉ KARPATY

<sup>1,2</sup> Juraj Butek

<sup>1</sup> Ján Spišiak

<sup>2</sup> Damien Dufourcau

<sup>2</sup> Stéphanie Duchene

<sup>2</sup> Oscar Laurent

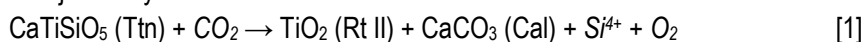
<sup>2</sup> Michel Grégoire

<sup>1</sup> Katedra geografie a geológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, SK

<sup>2</sup> Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université de Toulouse, UPS, CNRS, IRD, CNES 14 Av. E. Belin, 31400 Toulouse, FR

Rodingity predstavujú špecifickú metasomatickú horninu, ktorá je zložená z hydratovaných Ca-silikátov a vyskytuje sa vo forme dajok alebo šošoviek v asociácii so serpentinizovanými ultramafickými horninami. Ich protolitom sú najčastejšie rôzne typy gabroidných hornín (Duan et al., 2022; Schandl et al., 1989). Hydrotermálno-alteračné procesy serpentinizácie a rodingitizácie prebiehajú súčasne, avšak definovať absolútny vek týchto procesov nie je jednoduché. V tejto práci sa zaoberáme rodingitmi z lokality Breznička-Bôrček s cieľom chronologicky vymedziť ich vznik a identifikovať geodynamické prostredie, v ktorom proces serpentinizácie a rodingitizácie prebiehal.

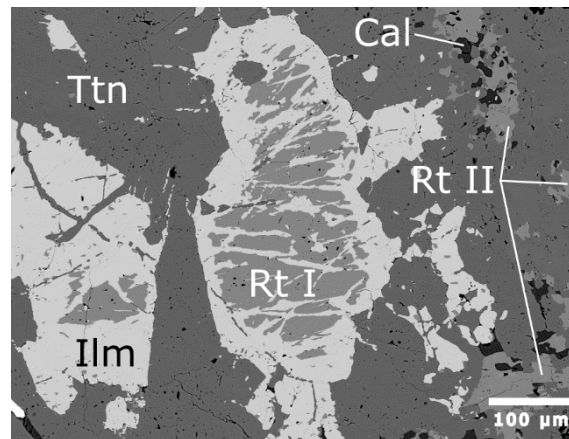
Intenzívne serpentinizované ultramafické teleso nejasného pôvodu je tvorené antigoritom a vystupuje ako tektonický fragment začlenený do karbónskych metasedimentov (fylitov) ochtinskej skupiny obalu severného Gemerika. Rodingity z tejto lokality sú tvorené najmä vesuvianitom, diopsidom, granátom, chloritom a epidotom, pričom pôvodné minerály gabroidného protolitu sa nezachovali (Butek et al., 2022). Charakteristická je prítomnosť agregátov bohatých na Fe a Ti, ktoré pozostávajú z ilmenitu, rutilu, titanitu a kalcitu. Dve odlišné generácie rutilu boli identifikované: 1) rutil I, ktorý vystupuje ako jadro kompletne uzavreté v ilmenite; a 2) rutil II, ktorý tvorí nerovnomerne rozstrúsené xenomorfné zrná v titanite. Charakteristickou vlastnosťou rutilu druhej generácie je, že sa vždy vyskytuje v intímnej asociácii s kalcitom (Obr. 1). Titanit predstavuje dominantný minerál a tvorí základnú matrix všetkých Fe-Ti agregátov. Petrografická analýza dokumentuje zložité textúrne a genetické vzťahy medzi týmito fázami. Ilmenit pravdepodobne vznikol zatláčaním rutilu I za prítomnosti Fe pochádzajúceho z primárnych magmatických pyroxénov. Rozpad ilmenitu (a prípadne rutilu I) následne viedol ku kryštalizácii titanitu, pričom Si a Ca potrebné pre túto minerálnu reakciu pochádzali z rozpadu primárnych plagioklasov. Vznik rutilu II je viazaný na retrográdny rozpad titanitu [1], ktorý bol zapríčinený chladením, desilikáciou a zvýšením obsahu CO<sub>2</sub> v cirkulujúcom hydrotermálnom roztoku.



Študované Ti-minerály majú merateľné obsahy prvkov vzácnych zemín (REE) stanovené in situ LA-ICP-MS metódou (v priemere titanit  $\approx$  46 ppm, rutil II  $\approx$  10 ppm, ilmenite  $\approx$  3 ppm) a zreteľnú pozitívnu Eu anomáliu, ktorá je dôsledkom rozpadu pôvodných magmatických plagioklasov. Podobné tvary spektier normalizovaných obsahov REE vo všetkých Ti-mineráloch (okrem rutilu I) naznačujú, že koncentrácie týchto prvkov sú ovplyvnené ich nízkou mobilitou a teda ich samotnou prítomnosťou v danom hydrotermálnom systéme.

Väčšina študovaných Ti-minerálov má koncentrácie U a Pb blízko detekčného limitu a tak nemajú potenciál pre U-Pb datovanie. Avšak, niektoré analýzy rutilu II umožnili vymedzenie veku kryštalizácie tohto minerálu na  $102.6 \pm 19.9$  Ma. Tento vek je v súlade s publikovanými kriedovými vekmi alpínskej regionálnej metamorfózy. Keďže vrchol alpínskej metamorfózy je všeobecne stanovený na  $\sim$ 155 Ma v Meliatiku a na  $\sim$ 130 Ma v Gemeriku (Plašienka, 2018), stanovený vek rutilu naznačuje, že rodingitizačné a serpentinizáciačné procesy v Západných Karpatoch prebiehali v podmienkach fácie zelených bridlíc počas exhumácie akrečnej prizmy, ktorá vznikla v dôsledku uzatvorenia Meliatského oceánu.





**Obr. 1** BSE fotomikrografia Fe-Ti agregátu v rodingite z Breznicky. Na minerálnom zložení sa podieľajú dve generácie rutilu (Rt I, Rt II), ilmenit (Ilm), kalcit (Cal) a titanit (Ttn), ktorý tvorí matrix študovaných agregátov.

## LITERATÚRA

**BUTEK, J., GRÉGOIRE, M., SPIŠIAK, J., DUCHENE, S., KOPÁČIK, R., (2022):** On the origin of vesuvianite-rich rodingites from the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 432–433, 106902.

**DUAN, W.-Y., LI, X.-P., SCHERTL, H.-P., WILLNER, A.P., WANG, S.-J., CHEN, S., SUN, G.-M., (2022):** Rodingitization records from ocean-floor to high pressure metamorphism in the Xigaze ophiolite, southern Tibet. *Gondwana Research* 104, 126–153.

**PLAŠIENKA, D., (2018):** Continuity and Episodicity in the Early Alpine Tectonic Evolution of the Western Carpathians: How Large-Scale Processes Are Expressed by the Orogenic Architecture and Rock Record Data. *Tectonics* 37, 2029–2079.

**SCHANDL, E.S., O'HANLEY, D.S., WICKS, F.J., (1989):** Rodingites in serpentized ultramafic rocks of the Abitibi Greenstone belt, Ontario. *Canadian Mineralogist* 27, 579–591.

# METODY POSOUZENÍ VYUŽITELNOSTI (NEJEN) PEGMATITOVÝCH SUROVIN – CESTA K EFEKTIVNÍ TĚŽBĚ KOMPLEXNÍCH RUD

**Jan Cempírek**  
**Milan Novák**

Ústav geologických věd, PFF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, ČR

## ÚVOD

Potřeba technologicky důležitých vzácných prvků jako (Li, Be, Ta, Nb, Sc, W, Sn, a další) a nutnost efektivního využití komplexních rud vyžaduje aktualizaci metod vyhledávání jejich ložisek, a především metod posuzování jejich potenciálu. To je jedním z úkolů projektu ERA-MIN2 PEGMAT, v současnosti řešený konsorciem partnerů z České republiky, Francie, Slovenska, Rumunska a Bulharska.

## SPECIFICKÉ ASPEKTY PEGMATITOVÝCH LOŽISEK A JEJICH SUROVIN

Ložiska pegmatitů jsou charakteristická nejen výskytem nekompatibilních prvků důležitých pro moderní průmysl (např. Li, Be, Ta, Nb, Cs, Sc, Sn, ...; např. Linen et al. 2012), ale především svou komplexností (společný výskyt několika potenciálních surovin, zonálnost, nepravidelná distribuce zájmových surovin, specifické formy vazeb prvků v různých minerálech, nepravidelnost alterací a sekundárního obohacení rud o specifické prvky).

U pegmatitových surovin je nutné uvažovat o možnostech využití jak hlavních minerálů (živce, křemen, slídy, popř. spodumen, petalit, amblygonit), tak i akcesorických fází, které obsahují většinu vzácných prvků. Obecně přitom neplatí, že určující je velikost ložiska a množství suroviny, protože ekonomická kritéria získávání a produkce jednotlivých surovin se mohou v čase velmi rychle měnit.

Pro efektivní vzorkování a testování pegmatitových surovin je proto nutné zohlednit účel vzorkování. Může jít buď o: 1) celohorninové vzorkování za účelem testů keramických surovin a zjištění obsahu vzácných prvků v jednotlivých texturně-paragenetických zónách horninového tělesa, nebo 2) vzorkování jednotlivých minerálů za účelem posouzení kvality potenciální suroviny.

V prvním případě je nutné efektivně posoudit vhodnost využití keramických surovin, celkový obsah prvků, a oddělitelnost akcesorických fází konvenčními metodami (mletí, separace magnetická nebo gravitační). Toho lze dosáhnout konvenčními postupy a metodami obvyklými pro keramický průmysl.

V případě posuzování kvality jednotlivých surovin je nutný komplexnější přístup v závislosti na surovině. U křemenných surovin je vhodný analytický přístup zohledňující stopová množství nečistot (např. pro produkci vysoce čistého křemene), typicky pomocí LA-ICP-MS nebo jejich mapování pomocí LIBS. Naproti tomu u akcesorických minerálů lze použít kombinaci mineralogické analýzy koncentrátu (např. automatická mineralogie pomocí TIMA) a přesných bodových analýz jednotlivých minerálů (pomocí EMPA) s ohledem na obsahy zájmových prvků. Je zároveň důležité zohlednit obsahy prvků v indikátorových minerálech, které mohou prozradit potenciál k nabožení zájmových prvků v jiné části ložiska (např. Li, F, Cs, Sn W a Nb+Ta ve slídách, Li a Be v cordieritu-sekaninaitu, Sc a REE v granátu, Nb/Ta v rutilu a columbitu, Hf, Sc a REE v zirkonu, atd.).

Využití pegmatitových surovin coby komplexních rud je tedy především otázkou schopnosti využití většího počtu surovin v době, kdy je poptávka po konkrétní surovině dostatečně ekonomicky zajímavá. K tomu je nutné znát základní parametry jednotlivých surovin (především složení, možné metody separace), tak bylo možné efektivně posoudit možnosti jejich získávání a produkce za kompetitivní cenu, nebo vhodnost (potenciál) ložiska k detailnějšímu průzkumu.

## PODĚKOVÁNÍ

Práce na tématu byla podpořena projektem ERA-MIN2 PEGMAT (TAČR TH79020002).

## LITERATÚRA

LINNEN, R. L., VAN LICHTERVELDE, M., ČERNÝ, P. (2012): Granitic pegmatites as sources of strategic metals. *Elements*, 8(4), 275-280.

# BE-MINERALIZACE V MARŠÍKOVĚ – D6E PEGMATITU: ROLE INTERNÍCH A EXTERNÍCH (METAMORFNÍCH) FLUID (SILEZIKUM, ČESKÁ REPUBLIKA)

<sup>1</sup> Štěpán Chládek

<sup>2</sup> Milan Novák

<sup>3</sup> Pavel Uher

<sup>1</sup> Katedra geologického inženýrství, Hornicko-geologická fakulta VŠB-TU, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava., ČR; stepan.chladek@vsb.cz

<sup>2</sup> Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, ČR

<sup>3</sup> Katedra mineralogie, petrologie a ložiskové geologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komenského Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

## ÚVOD

Maršíkov – D6e beryl-columbitový pegmatit, konformní s okolními amfibolickými rulami náležíci sobotínskému amfibolitovému masívu (silezikum Českého masívu), tvoří nepravidelné čočkovité těleso o mocnosti přibližně 2.2 m při délce 12-15 m. Pegmatitové jednotky zahrnující hrubě zrnitou muskovitickou, grafickou a blokovou jednotku jsou spíše nepravidelně distribuovány. Rozsáhlá albitizace postihla zejména hrubě zrnitou jednotku. Pegmatit je nemetamorfovaný, avšak zřetelně deformovaný, zejména při okrajových partiích. Vedle běžných horninotvorných minerálů byla zjištěna celá řada akcesorických minerálů zahrnujících almandin-spessartin, fluorapatit, zirkon, uraninit, columbit-(Mn), fersmit, mikrolit a zejména početnou primární i sekundární Be-mineralizaci, zahrnující primární a sekundární beryl, bertrandit, milarit, fenakit, bavenit-bohseit (Chládek a Uher, 2020; Dolníček et al., 2020).

## POKRAČOVÁNÍ

Primární Al-bohatý beryl (**A**) během jednotlivých subsolidových fází alterace podlehl rozsáhlé rekrystalizaci na sekundární Fe, Mg, Na-bohatý beryl, bertrandit, milarit, bavenit-bohseit aj. minerály. Texturní doklady a výrazné variace v chemizmu mineralizace umožňují vyčlenit následující procesy vedoucí ke vzniku sekundárních minerálních asociací: (**B**) primární beryl → sekundární Fe, Mg, Na-bohatý beryl; (**C**) primární / sekundární beryl → K-živec, bertrandit, albit, muskovit, gismondin-(Ca), křemen; (**D1**) beryl + bertrandit → milarit, bavenit-bohseit, gismondin-(Ca) a epidot; (**D2-3**) krystalizace milaritu, bavenit-bohseitu, fenakitu a epidotu na trhlínách pegmatitových jednotek.

Zatímco asociace (**B**) je charakterizována pouze slabým obohacením o Mg, Fe a Na v sekundárním berylu, tak následující (**C**) asociace vykazuje zvýšený K a středně zvýšený Ca, jehož aktivita je zvýrazněna v pozdějších asociacích (**D1-3**). Rozpad berylu na asociace (**B, C**) byl řízen residuálními pegmatitovými fluidy s pouze minoritní komunikací (Fe, Mg) s okolním horninovým prostředím, formování (**D1-3**) pozdějších asociací vyžadovalo výraznou fluidní komunikaci během slabého (**D1**), středního (**D2**) až silného (**D3**) tektonického postižení tělesa.

## LITERATURA

CHLÁDEK, Š., UHER, P. (2020): Komplexní magmaticko-hydrotermální vývoj columbitu, mikrolitu a fersmitu z beryl-columbitového pegmatitu D6e u Maršíkova, Česká republika. Bulletin mineralogie a petrologie, 28, 22-34.

DOLNÍČEK, Z., NEPEJCHAL, M., SEJKORA, J., ULMANOVÁ, J., CHLÁDEK, Š. (2020): Bohseit z beryl-columbitového pegmatitu D6e v Maršíkově (silezikum, Česká republika). Bulletin mineralogie a petrologie, 28, 219-223.

# METASOMATÓZA A AUTOMETASOMATÓZA PLÁŠŤOVÝCH HORNIN V OBLASTI SAXOTHURINGIKA, LOKALITA ZÖBLITZ

<sup>1</sup> Renata Čopjaková

<sup>2</sup> Jana Kotková

<sup>1</sup> Ústav Geologických věd  
Kotlářská 2, 61137 Brno, ČR

<sup>2</sup> Česká geologická služba  
Klárov 3, 118 21 Praha, ČR

## ÚVOD

Granátické ultramafické horniny představují minoritní horninový typ v orogenních pásmech, ale poskytují důležité informace o geodynamických procesech. Čocky granátických peridotitů s tenkými žilami pyroxenitů jsou uzavírané v rulách a granulitech vysokotlaké „jednotky 1“ krušnohorského krystalinika. Granát v těchto peridotitech vznikl během vysokotlaké metamorfózy za PT podmínek ~900°C a 3-3,5 GPa (Schmädicke a Evans, 1997). Granátické peridotity a pyroxenity z lokality Zöblitz nám poskytly cenné informace k charakteru fluid a metasomatóze plášťových hornin během variské subdukce.

## PETROGRAFICKÁ CHARAKTERISTIKA GRANÁTICKÝCH PERIDOTITŮ A PYROXENITŮ

Granátické peridotity jsou tvořené olivínem, ortopyroxenem, klinopyroxenem a granátem. Granáty jsou částečně obrůstané pargasitickým amfibolem. V blízkosti pyroxenitových žil jsou v granátech uzavírané flogopity a velké klinopyroxeny. Granátické pyroxenity, tvořící žily v peridotitech o mocnosti obvykle 1-3 cm jsou tvořené převážně clinopyroxenem a granátem, v menší míře je přítomen flogopit a pargasit. Granáty v pyroxenitu a blízkém okolí pyroxenitové žily tvoří porfyroblasty velké až 1,5 cm. Akcesoricky jsou v pyroxenitu přítomné ilmenity a sulfidy. Okrajové domény granátů či drobnější zrna granátů v pyroxenitu obsahují četné drobné polyfázové inkluze obvykle <20 μm. Oproti tomu granáty v peridotitu obvykle neobsahují žádné polyfázové inkluze, nebo pouze ojediněle v okrajových doménách granátů v bezprostředním okolí pyroxenitové žily, případně v okolí inkluzí klinopyroxenu a flogopitu. Ve druhém případě jsou radiálně paprscitě uspořádané kolem centrální inkluze klinopyroxenu či flogopitu.

## PROJEVY METASOMATÓZY V PLÁŠŤOVÝCH HORNINÁCH

Granátické peridotity v okolí pyroxenitové žily vykazují výrazné rysy metasomatózy karbonát-silikátovými fluidy/taveninami s významným přínosem prvků derivovaných z kůry. Metasomatóza je zaznamenána v celohorninové geochemii, minerální asociaci, přítomnosti polyfázových inkluzí v granátech a v obsahu stopových prvků v granátech i klinopyroxenech. Pyroxenitové žily vznikaly krystalizací z těchto metasomatických tavenin s charakteristickým vysokým obsahem CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nižším MgO a Mg# (< 90), vysokým obsahem alkálií (Na, K), nekompatibilních prvků (LILE – Ba, Rb, Cs; Th, U), Pb, Cu, LREE a volatilií (CO<sub>2</sub>, Cl).

Nemetasomatizované granátické peridotity vykazují typicky plochý REE vzor ( $La_N/Yb_N \sim 0.8$ ) bez Eu anomálie s nízkou  $\Sigma REE$  ve srovnání s primitivním pláštěm, oproti tomu pyroxenitové žily vykazují výrazné nabohacení REE prvky, LREE-obohacenou REE křivku ( $La_N/Yb_N \sim 7-9$ ) s negativní Eu anomálií (~0.7). Rovněž peridotity v blízkosti pyroxenitové žily vykazují výrazné LREE nabohacení ( $La_N/Yb_N \sim 9$ ) s negativní Eu anomálií, odrážející vliv metasomatického média generovaného z pyroxenitových žil.

Během infiltrace fluid do okolního peridotitu rostly v těchto peridotitech granáty, klinopyroxeny a flogopity. Chemické složení granátu v peridotitech v blízkosti pyroxenitové žily vykazuje nižší Mg# a Cr. Rovněž stopové prvky v klinopyroxenu a granátu vykazují systematické rozdíly, od distálních nemetasomatizovaných peridotitů po peridotity proximální u blízkosti pyroxenitové žily. Významný nárůst Th, U a REE prvků, zejména LREE a vývoj negativní Eu anomálie jsou charakteristické pro klinopyroxeny z peridotitů ovlivněných metasomatózou. Rovněž granáty ovlivněné metasomatózou vykazují mírné nabohacení REE, U a Th.

Polyfázové inkluze přítomné v granátech obsahují pestrou minerální asociaci s převahou pargasitického amfibolu, kinoshitalitu, olivínu, karbonátů (magnezitu a dolomitu), dále je přítomen spinel, akcesoricky sulfidy

(pentlandit, galenit), thorianit, monazit, apatit a Ti oxidy ze skupiny crichtonitu. Polyfázové inkluze v pyroxenitu vznikaly krystalizací z reziduálních fluid bohatých nekompatibilními prvky zachycených během růstu mladší generace granátů. Oproti tomu polyfázové inkluze v peridotitech jsou vázané zejména na okolí klinopyroxenu či flogopitu uzavřených v granátech a indikují jejich sekundární vznik autometasomatózou z fluid uvolněných z těchto metasomatických minerálů.

## ZÁVĚRY

Studované plášťové horniny z lomu Zöblitz vykazují metasomatózu fluidy/taveninami s významným podílem korové komponenty, z nichž krystalizovaly pyroxenitové žíly a které metasomatizovaly lokálně okolní peridotit. Během této metasomatózy v okolním peridotitu vznikal flogopit, klinopyroxen a granát a metasomatóza je dobře doložená v chemickém složení klinopyroxenu, granátů a geochemii peridotitů. Během následného vývoje došlo k autometasomatóze peridotitů doprovázené vznikem polyfázových inkluzí v okolí inkluzí klinopyroxenu a flogopitu uzavíraných v granátech.

Studované horniny jsou velmi podobné granátickým peridotitům a pyroxenitům z vrhu T-7 v blízkosti vesnice Staré, kde jsou pod křídovými sedimenty zachyceny horniny saxothuringika. Zásadní rozdíl je však v intenzitě a dosahu metasomatózy. Zatímco peridotity z lokality Zöblitz vykazují metasomatické ovlivnění jen v blízké vzdálenosti od pyroxenitových žil, peridotity z vrhu T-7 byly metasomatizované mnohem větší měrou až do vzdálenosti desítek metrů od polohy pyroxenitu. Tyto rozdíly jsou interpretované jako vliv rozdílných maximálních dosažených PT podmínek, kde horniny z vrhu T-7 byly zasunuty během subdukce výrazně hlouběji (~1050°C a 4.5 GPa, Medaris et al., 2015). Chemické složení metasomatických fluid však bylo na obou lokalitách velmi podobné.

Poděkování: Tato práce byla podpořena grantem GAČR GA22-338205 Multifázové pevné inkluze v orogenních peridotitech jako svědci metasomatózy v kolizních orogenech.

## LITERATURA

**KOTKOVÁ, J., ČOPJAKOVÁ, R., ŠKODA, R. (2021):** Multiphase solid inclusions reveal the origin and fate of carbonate-silicate melts in metasomatised peridotite. *Lithos* 398-399.

**MEDARIS, L.G., ACKERMAN, L., JELÍNEK, E., MICHELS, Z.D., ERBAN, V., KOTKOVÁ, J. (2015):** Depletion, cryptic metasomatism, and modal metasomatism (refertilization) of Variscan lithospheric mantle: evidence from major elements, trace elements, and Sr-Nd-Os isotopes in a Saxothuringian garnet peridotite. *Lithos* 226, 81-97.

**SCHMÄDICKE, E., EVANS, B.W. (1997):** Garnet-bearing ultramafic rocks from the Erzgebirge, and their relation to other settings in the Bohemian Massif. *Contrib Mineral Petrol* 127, 57-74.

# PRŮBĚŽNÉ VÝSLEDKY STUDIA HVĚZDOVÉHO KŘEMENE A DALŠÍCH FOREM $\text{SiO}_2$ ZE STRÁŽNÍKU U PEŘIMOVA, ČR

**Michal Filippi**  
**Karel Breiter**  
**Roman Skála**

Geologický ústav AV ČR, v.v.i.  
Rozvojová 169, Praha 6 - Lysolaje, ČR

## ÚVOD

Hvězdový křemen neboli hvězdovec je mezi českými a slovenskými mineralogy velmi dobře znám. Ve své době byl znám i celosvětově a jedinečnost jeho výskytu zapříčinila, že hvězdovec byl žádaným artiklem jak pro muzejní sbírky, tak především pro sběratele. Vysoká poptávka byla důvodem velmi čilé aktivity na plošně málo rozsáhlé lokalitě a tedy i jejího rychlého vyčerpání a to bez důkladného zdokumentování. Co je ale překvapivé, že dosud neexistuje žádná studie, která by se pomocí mineralogických metod věnovala alespoň základní charakteristice této mimořádné formy křemene. Navíc, procházíme-li dnes muzejní depositáře, můžeme zjistit, že hvězdovec byl na lokalitě spíše méně častou z mnoha dalších a často velmi odlišných forem hmoty  $\text{SiO}_2$ . Relativně běžné byly tzv. bradavičnický, jež byly složeny z malých křemenných sférolitů většinou nahloučených těsně na sebe. Běžné byly standardní jemně zrnité křemeny, občas přecházející do krystalovaných forem včetně záhnědy nebo světlého ametystu. Poměrně častá byla také skrytá krystalická forma typu bílého až šedého rohovce přecházejícího až v modravý chalcedon. Asi nejpodivnější pak byl tzv. polyedrický křemen/chalcedon, jenž je tvořen kompaktní bílou až světle šedou polyedricky se oddělující amorfni hmotou (Böhm 2000). Pestrost forem  $\text{SiO}_2$  na tak malé lokalitě (v popisech lokality se často objevuje zmínka o „jediné žíle křemene mezi dvěma lávovými proudy“, např. Kupka 2002, Vodseďálek 2005) vyvolává množství otázek ohledně podmínek panujících při jejich vzniku. Nemožnost studovat lokalitu, především pak pozici vzorků vůči sobě a vůči okolní zdrojové hornině, však studium velmi komplikuje.

## LOKALITA STRÁŽNÍK

Lokalita se nachází na jihovýchodním svahu vrchu Strážník (610 m n. m.) nedaleko obce Peřimov u Jilemnice v Podkrkonoší. Vrcholová partie tohoto vrchu je tvořena převážně permskými melafyry. Předpokládá se, že v místě lokality byla hornina protnuta hydrotermální žílou s různými formami  $\text{SiO}_2$  včetně unikátního hvězdovce. Ovšem bližší údaje o pozici a charakteru žíly nelze v literatuře dohledat. Přestože byla lokalita objevena v roce 1857, již o 10 let později se objevují zmínky o jejím značném vyčerpání. Přesto se i v následujících desetiletích opakovaly četné různě úspěšné pokusy o další dobývání a místo bylo také minimálně dvakrát rekultivováno. V roce 1987 bylo území převedeno do kategorie Národní přírodní památka. V současnosti jsou místa s dřívějšími nálezy již dlouhou dobu zahrnutá zeminou a zarostlá, jen s občasnými výkopy od sběratelů.

## METODIKA

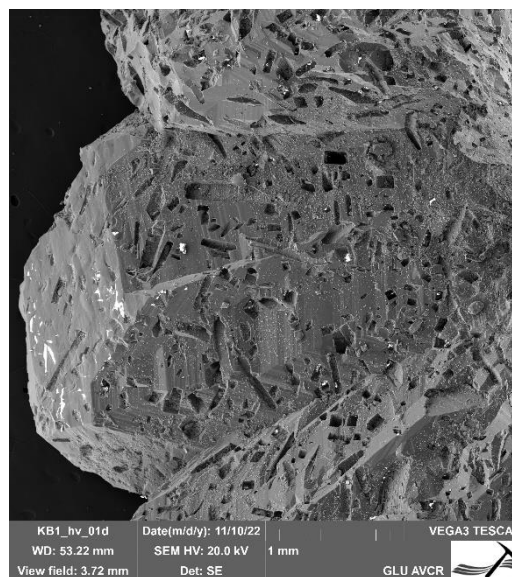
Pro účely zhodnocení forem  $\text{SiO}_2$  křemene na lokalitě Strážník bylo prohlédnuto více než 250 vzorků uložených v depositářích Národního muzea, Muzea Českého ráje v Turnově a Krkonošského muzea ve Vrchlabí. Pro studium ale byly využity především vzorky získané od sběratelů: několik fragmentů vzorků různě vypadajících hvězdovců, dále vzorky bradavičnický, chalcedonu a křemene. Dále byly vyříznuvy orientované části hvězdovce, z nichž byly připraveny leštěné výbrusy a nábrusy. Kromě křemenů ze Strážníku byl studován referenčně i vzorek hvězdičkovitého železitého křemene – konkrétně z lokality z lokality Jivina u Rokycan. Vzorek z Jiviny byl vybrán proto, že reprezentuje morfologicky podobnou formu hvězdových křemenů, byť s hvězdami mnohem menších rozměrů, ale pochází z proterozoických vulkanitů Barrandienu. Vzorky a preparáty byly studovány binokulárním a polarizačním mikroskopem (BM/PM), skenovací elektronovou mikroskopií (SEM), práškovou rentgenovou difrakcí

(XRD) a hmotovou spektroskopií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), vše v laboratořích Geologického ústavu AV ČR v Praze.

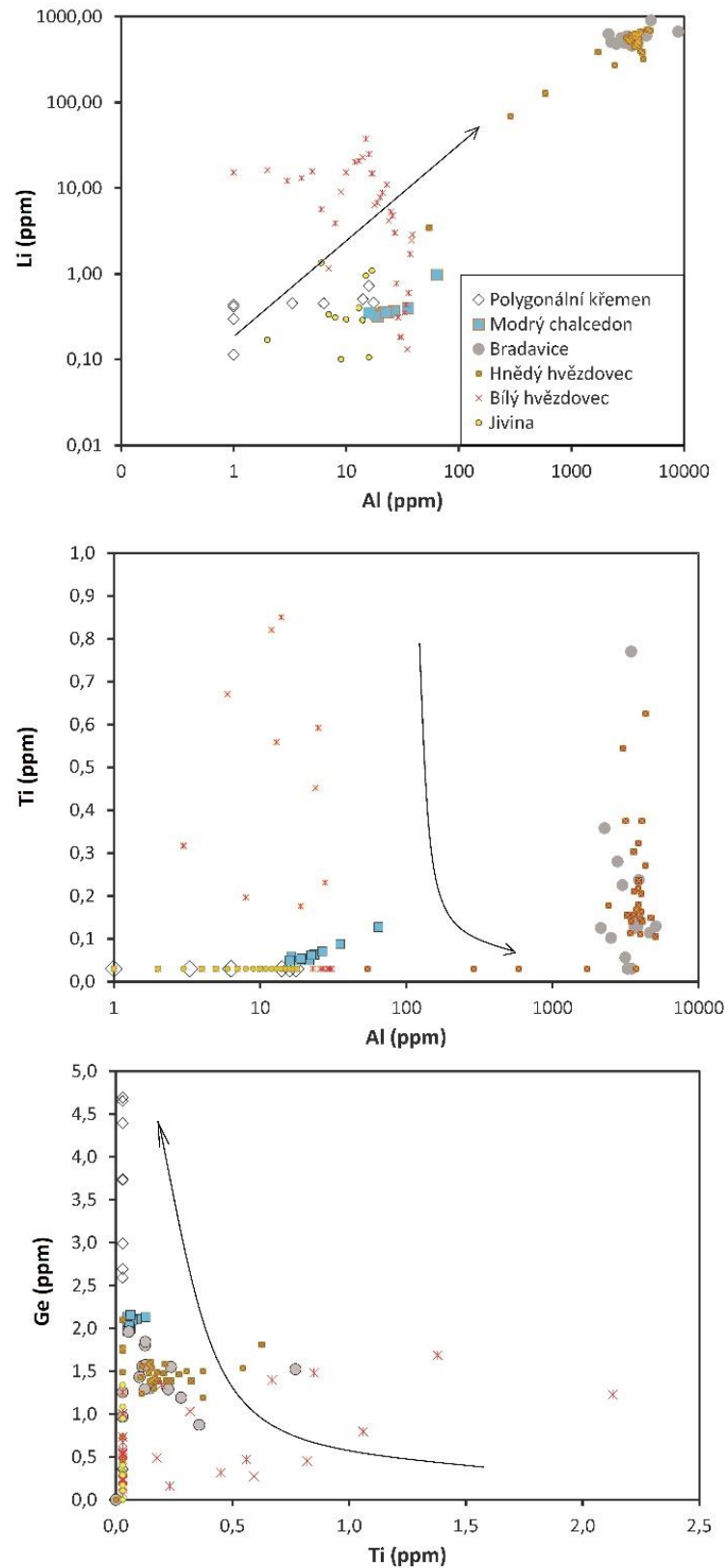
## VÝSLEDKY A DISKUSE

Revize depositních vzorků ukazuje na přítomnost následujících typů forem  $\text{SiO}_2$  a dalších doprovodných minerálů, které se na lokalitě Strážník vyskytovaly: jemně krystalický celistvý bílý křemen, šedý až modravý chalcedon/rohovec, polyedrický bílý chalcedon, křemen–bradavičnick, křemen–hvězdovec, křemenné pseudomorfozy po lištovitém a po snad klencovém minerálu, ametyst, záhněda a vrstvy blíže neurčených oxidů manganu nebo/a železa. Co se hvězdovce týká, je tvořen nahloučenými kulovitými 3D agregáty klínovitě se rozšiřujících krystalů rostoucích z jednoho středu a ukončených (pokud byla v žilovině dutina) krystalovými plochami. Jednotlivé agregáty mají nejčastěji průměr 1 až 2 cm a méně často až 5 cm, nikdy však více. Hvězdovec je buď čistě bílý, hnědavý nebo šedavý. Některé lomné plochy agregátů jsou červené, patrně v důsledku jemného povlaku hematitu (nebylo zatím ověřeno). Relativně časté jsou také vzorky se dvěma jasně ohraničenými barevnými zónami, kdy část vzorku je bílá a část hnědá. Zajímavé je také to, že hvězdovec někdy protínají tenké žilky mladšího bílého křemene. Zřetelnost hvězdovcovitého uspořádání je velmi variabilní a někdy až neznatelná. Detailů v typech hvězdovců a různých zvláštlostech je více, ale jejich popis by přesahoval rámec tohoto abstraktu.

Mikroskopické studium (BM, PM, SEM) prokázalo velmi nezvyklou „porozitu“ hvězdovce oproti jiným studovaným formám a samozřejmě i oproti běžným křemenům. Tato „porozita“ je způsobena přítomností velkého množství pravidelných dutin, pravděpodobně vyprázdněných inkluzí již nepřítomného minerálu (viz obr. 1). Dutiny dosahují až 0,4 mm velikosti a podle převládajících průřezů by snad mohly být po jednoklonném nebo kosočtverečném (případně čtverečném) minerálu, ale nelze to s jistotou zatím určit. Chybějící hmota inkluzí dobře vysvětluje zmínky v některých dřívějších pracích, že hvězdovec má oproti běžnému křemeni menší „hmotnost“. Obdobnou formu takto „dutináté“ struktury křemene se nám nepodařilo v odborné literatuře nalézt a je zřejmé, že se jedná o něco velmi specifického. Kromě prázdných dutin byly ale v hmotě hvězdovce nalezeny další, mnohem menší inkluze. Ty dosahují maximálně jednotek nebo prvních desítek mikronů, nemají zřetelný krystalový tvar, ale jsou jednoznačně tvořeny síranem vápníku. Vzhledem k malému množství inkluzí nebylo z XRD záznamů průkazné, zda se jedná o sádrovec nebo anhydrit a zatím nebyly aplikovány jiné vhodnější metody. U všech analyzovaných vzorků byl XRD měřením prokázán bezpečně pouze křemen, resp. chalcedon. U referenčního vzorku železitého hvězdovce z Jiviny však žádné dutiny ani inkluze v hmotě křemene objeveny nebyly. Pouze po puklinách nebo na styčných plochách krystalů byl zjištěn ne příliš častý oxid železa – snad hematit.



**Obr. 1** Obrázek ze skenovacího elektronového mikroskopu ukazuje fragment s krystaly hvězdového křemene, jež jsou prodávány početnými pravidelnými dutinami po neznámém vylouženém minerálu. (foto Noemi Mezsárosová)



Obr. 2 Trendy vybraných měřených prvků z krystalové mřížky studovaných forem  $\text{SiO}_2$ .

Zajímavé výsledky přineslo i studium chemického složení vybraných vzorků. Jak ukazuje obrázek 2, lze sledovat určité trendy u prvků, které s jistotou patří do mřížky křemene a dle výběru míst k měření by neměly pocházet z minerálních inkluzí (vyjma případu zmíněného níže). Šipky ukazují obvyklý vývoj v magmatickém



systému. Pro studované vzorky však uvažujeme podmínky v prostředí výrazně nižšího tlaku a teploty. Zobrazené trendy naznačují minimálně tři výrazné etapy („vývojová stádia“) SiO<sub>2</sub> forem, pravděpodobně s odlišným složením zdrojových fluid. Zhruba lze vymezit tato stádia: (i) stádium modrého chalcedonu a bílého polyedrického chalcedonu (v grafech označen jako polygonální křemen), (ii) stádium bradavičnicku a hnědého hvězdovce, (iii) stádium „čistého“ hvězdovce. Hvězdovec označená jako „hnědý“ je však „znečištěn“ pro měření „neviditelnými“ inkluzemi a nejsou z něj tedy kvalitní data pro interpretaci.

Referenční vzorek železitého hvězdovce z Jiviny (také viz obr. 2) se zřetelně odlišuje od vzorků ze Strážníku a dokládá, že specifický růst hvězd není podmíněn chemicky, ale nějakým jiným faktorem. A zdá se, že tím důvodem není ani epitaxie na jádra nějakého staršího minerálu, protože jsme v centrech hvězd, které byly řezem ve výbrusu zastiženy, žádnou stopu po jiném minerálu nenašli. Také se zdá pravděpodobné, že ani přítomnost velkého množství zarostlých inkluzí síranu růst křemene nijak neovlivňují. Lze také dovozovat, že Ca-SO<sub>4</sub> složka do systému vstoupila až s fluidem (ii), protože předcházející chalcedonové křemeny obsahují max. stopy dvojmocných prvků. Otázky důvodu vzniku a mechanismu růstu hvězdovce tak zůstávají nevyřešeny.

## ZÁVĚR

Příspěvek přináší průběžné výsledky z prvního instrumentálního studia unikátních hvězdočných křemenů z dnes již legendární lokality Strážník u Peřimova. Přítomnost početných dutin po vylouženém minerálu a přítomnost inkluzí síranu vápníku ve studovaných křemenech je velmi nezvyklá a při revizi literatury nebylo nic obdobného nalezeno. Je tedy zřejmé, že při vzniku hvězdovce panovaly velmi specifické podmínky. Pro další interpretaci bude ale třeba dalšího studia. Na tématu se proto dále pracuje a výsledky budou souborně publikovány.

## PODĚKOVÁNÍ

Děkujeme kolegyni a kolegům, kteří se podíleli na sběru dat: Noemi Mézsárosová (SEM), Jana Ďurišová (ICP-MS) a Petr Mikysek (XRD). Dále děkujeme pracovníkům muzeí, kteří umožnili prohlídku vzorků v depositářích: Jan Bubal, Luboš Vrtiška a Jakub Šimurda. V neposlední řadě děkujeme Lence Medkové a dalším anonymním sběratelům za poskytnutí vzorků ke studiu. Výzkum byl prováděn v rámci vnitřního úkolu č. 9371 Geologického ústavu AV ČR (RVO 67985831).

## LITERATURA

- BÖHM J. (2000):** O jedné varietě chalcedonu ze Strážníku. *Minerál*, 8, 6, 467-469. Brno.  
**KUPKA V. (2002):** Zaniklé nebo málo známé lokality v Krkonoších. –*Minerál*, 10, 6, 411-414. Brno.  
**VODSEĎÁLEK F. (2005):** O hvězdovci (křemenu hvězdnatém) a jeho nalezišti. *Minerál*. 13, 2, 154-160. Brno.

# POROVNANIE TEPELNE UPRAVENÝCH A NEUPRAVENÝCH ZAFÍROV Z AUSTRÁLIE SO SYNTETICKÝM ZAFÍROM. SPEKTROSKOPICKÉ ŠTÚDIUM.

<sup>1</sup> **Margaréta Gregáňová**

<sup>1</sup> **Jana Fridrichová**

<sup>1,2</sup> **Peter Bačík**

<sup>3</sup> **Stanislava Milovská**

<sup>1</sup> **Olena Rybnikova**

<sup>1</sup> Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, SR

<sup>2</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied  
Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, SR

<sup>3</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied  
Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, SR

Austrália je jedným z najvýznamnejších exportérov modrých a modrozelených zafírov. Na trhu s drahými kameňmi sa pohybujú vzorky z viacerých ložísk v Novom Južnom Walese (Barrington, Inverell, Porters Retreat) a Queenslande (Anakie, Lava Plains, Rubyvale), spätých s alkalickými bazaltmi, ktoré obvykle nie sú presne určené.

Už mnoho storočí sa kvôli zlepšeniu farby a/alebo priehľadnosti a následnej možnosti uplatnenia na trhu s drahými kameňmi využívajú tepelné úpravy korundov. Stretávame sa s nízkoteplotnými (600 °C – 900 °C) ako aj stredne a vysokoteplotnými (900 °C – 1900 °C), často kombinovanými s rôznymi doplnkovými úpravami. Pre zlepšenie kvality sa upravujú aj austrálske zafíry. Obchodníci s drahými kameňmi majú povinnosť zverejňovať úpravy, ale nie vždy sa tak deje, preto je dôležitá ich diagnostika. Najmä detekcia úprav pri nižších teplotách je náročná, lebo nedochádza k zmenám, respektíve dochádza k veľmi malým zmenám v mikroskopických inklúziách. Za užitočnú pomôcku pri identifikácii tepelného spracovania v korunde sa považuje FT-IR spektroskopia. Pozornosť sa sústreďuje najmä na stredné infračervené pásmo 1900 - 4000 nm, kde korund vykazuje v štruktúre valenčné vibrácie OH.

Do výskumu boli zaradené dva vybrúsené prírodné neupravované zafíry (Z-A-1, Z-A-2), jeden prírodný vybrúsený zafír s priznanou tepelnou úpravou (Z-A-3) a jeden syntetický zafír na porovnanie (Z-S-1). Prírodné vzorky sú sýtomodrej farby s prechodom do zelenej. Upravený zafír vykazuje tiež modro-zelenú zonalitu, ale je transparentnejší a modrý odtieň je svetlejší. Syntetický zafír je transparentný s rovnomerným rozložením sýto modrej farby.

Identifikácia všetkých vzoriek bola potvrdená Ramanovou spektroskopiou.

Pomocou ED-XRF analýz bol vo všetkých vzorkách s výnimkou syntetického zafíru detekovaný zvýšený obsah železa Fe (0,9 – 0,95 hm. %; 0,77 – 0,82 hm. %; 0,67 – 0,81 hm. %), a vo vzorke Z-A-1 aj prítomnosť vanádu V (0,24 -0,27 hm. %). Ostatné merané prvky bežne vstupujúce do štruktúry korundu (Cr, Ti, Mg, Mn, Co, Ni, Ga, Rh) boli vo všetkých prírodných vzorkách pod detekčným limitom. Syntetický zafír vykazuje prítomnosť železa Fe (0,03 hm. %) a titánu Ti (0,03 hm. %). Vzhľadom na to, že sa jedná o syntézu, nepredpokladáme prítomnosť ďalších prvkov ani v stopových množstvách, ale ak došlo počas syntetizácie k znečisteniu, sú tiež pod detekčným limitom. Všetky skúmané vzorky boli podrobené FT-IR spektroskopii. Pásky v oblasti hlavného diagnostického pásma sústredeného okolo 3048 nm však v upravovanom zafíre v tomto prípade neboli pozorované.

**Podakovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-18-0065 a Vedeckou grantovou agentúrou - projekty VEGA 1/0137/20 a VEGA 1/0189/23 a Univerzitou Komenského – projekt Grantov mladých UK 453/2022.

# END-MEMBER HUNTER: POMOČNÍK PŘI URČOVÁNÍ MINERÁLNÍCH DRUHŮ A TVORBĚ KLASIFIKAČNÍCH SCHÉMAT

**Jakub Haifler**

Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně  
Kotlářská 267/2, Brno 61137, ČR

## ÚVOD

Formální, mezinárodní odbornou komunitou široce akceptovaná pravidla pro tvorbu a rozšiřování systému minerálů vznikají až především v průběhu posledních zhruba 60 let existence Komise pro nové minerály, nomenklaturu a klasifikaci – CNMNC (dále jen komise) při IMA (De Fourestier 2002). Minerální druh (mineral species) je základní jednotka v celé hierarchii. Minerální druhy jsou tříděny do až šesti vyšších organizačních úrovní (Mills et al. 2009). Hawthorne et al. (2021) upozornili na neexistenci formální a obecné definice pojmu minerální druh, která by byla jednoznačně využitelná pro klasifikaci minerálů. Uvedení autoři proto poskytli úzkou definici tohoto termínu, která mimo jiné vyžaduje, aby každému minerálnímu druhu odpovídal právě jeden koncový člen. Podle vymezení Hawthornea (2002) musí chemický vzorec koncového členu splňovat následující kritéria: (1) je v souladu s krystalovou strukturou minerálu, (2) je elektroneutrální, (3a) chemické složení na každé krystalografické pozici je neměnné; v případě, že to vyžaduje zachování elektroneutrálnosti, pak mohou být maximálně na jedné z krystalografických pozic maximálně dva rozdílné kationy nebo aniony (tzv. dvojité obsazení), a to v neměnném poměru.

Mezi autoritami nicméně nepanuje úplná shoda na tom, jakým konkrétním postupem koncový člen, a tedy i minerální druh vybrat – zejména v některých sporných případech komplexních minerálů (pevných roztoků). Postup schválený komisí upřednostňuje tzv. princip dominujícího mocenství, kterému je podřízen původně preferovaný princip dominující složky (Hatert a Bourke 2008, Bosi et al. 2019). Metoda v první řadě zkoumá distribuci náboje napříč vzorcem, respektive hledá dominující množinu zastoupených koncových členů se stejným rozložením náboje. Je tedy zohledněn případný kumulativní efekt několika zastoupených koncových členů zároveň. Až následně na vybranou dominující konfiguraci aplikuje princip dominující složky – na každou strukturální pozici zvlášť, a vždy pouze z množiny ionů s preferovaným mocenstvím. Postup se může řadě členů komunity jevit jako nepřímý, komplikovaný a neintuitivní. Aktuálně byl Hawthornem (2023) podroben silné kritice. Podle něj jde o schéma postupně (*ad hoc*) vznikajících pravidel, jehož nedávná aktualizace napravuje, a to nevhodným způsobem, již dříve chybně zvolený princip dominující složky. Aplikace principu v původním pojetí mohla vést k chemickým vzorcům porušujícím pravidlo elektroneutrálnosti. Podle Hawthornea (2021, 2023) je při určení koncového členu reprezentujícího minerální druh správným postupem princip dominujícího koncového členu. Naopak příbuznost mezi zastoupenými (minoritními) koncovými členy z hlediska rozložení náboje ve vzorci podle něj nemá hrát při klasifikaci roli. Hawthorne (2021, 2023) dále přeformuloval jedno ze svých původních kritérií (3a) definujících vlastnosti koncového členu, jelikož pro některá specifická minerální složení mohlo striktní dodržení pravidla vést k výběru vzorce, jehož uspořádání atomů do dané struktury by nebylo fyzikálně stabilní (což porušuje pravidlo 1). Nová formulace zní: (3b) Vzorec koncového členu je v uvažovaném systému dále nedělitelný na dílčí složky, které by měly stejnou topologii (uspořádání atomů) jako původní vzorec. Nové pravidlo tak ve specifických případech připouští, aby měl vzorec koncového členu dvojité obsazení na více než jedné strukturální pozici.

Uvedené způsoby určování minerálních druhů nemusí být v souladu s některými součástmi současného mineralogického systému (Hawthorne 2023) – např. platnými minerálními druhy ze superskupiny amfibolů. Namísto revize zažitých zvyklostí, zejména u horninotvorných a petrogeneticky významných skupin, je ale aktualizovaná metodika zřejmě zamýšlena spíše pro směřování současného a budoucího rozšiřování systému.

Tento příspěvek představuje počítačový program End-member Hunter sloužící jako výpočetní nástroj pro snadnou a pohodlnou aplikaci výše uvedených principů na libovolný krystalochemický vzorec.

**mód 2**

	A	B	C	D
1	apfu	Grt from Magnet Cove		
2	site1			
3	Na1+	0.015		
4	Ca2+	2.907		
5	Mn2+	0.035		
6	Fe2+	0.043		
7	SUM(1+)			
8	SUM(2+)			
9	site2			
10	Mg2+	0.155		
11	Fe2+	0.204		
12	Fe3+	0.517		
13	Ti4+	1.069		
14	Zr4+	0.055		
15	SUM(2+)			
16	SUM(3+)			
17	SUM(4+)			
18	site3			
19	Al3+	0.162		
20	Fe3+	0.588		
21	Si4+	2.25		

**mód 1**

Definition of site: site2

Valences and constituents:

- 5
- 4
- 3
- 2
- 1
- 0
- +1
- +2
- +3
- +4
- +5
- +6
- +7
- +8

Select constituents in site =site2 with valence =+4

Constituents:

- vacancy (I) 0
- unspecified (R)
- (UO<sub>2</sub>) +2
- (OH) -1
- (BO<sub>3</sub>) -3
- (CO<sub>3</sub>) -2
- (PO<sub>4</sub>) -3
- (AsO<sub>4</sub>) -3
- (SO<sub>4</sub>) -2
- (CrO<sub>4</sub>) -2

**Obř. 1** Ovládací prvky grafického uživatelského rozhraní programu End-member Hunter pro uživatelský vstup v módech 1 a 2. Znářomřený příklad řešení pro krystalovou chemii a klasifikaci granátu z Magnet Cove v Arkansasu (Grew et al. 2013, Bosi et al. 2019, Hawthorne 2023).

## UŽIVATELSKÉ PROSTŘEDÍ, HLAVNÍ FUNKCE A MOŽNÉ VYUŽITÍ

Program je vytvořen v programovacím jazyce Matlab. Ovládá se přes jednoduché grafické interaktivní uživatelské rozhraní (Obř. 1), jeho ovládací prvky jsou v anglickém jazyce. V úvodu uživatel vytvoří obecný strukturní vzorec, se kterým hodlá dále pracovat. Pro každou vytvořenou strukturní pozici se volí stechiometrický koeficient, jedno nebo několik mocenství, a dále pro každé z nich jeden nebo více kationů nebo anionů, popřípadě vakance nebo i celé (anionové) skupiny. Zadání těchto parametrů a podmínky dané vlastnostmi koncového členu (body 2 a 3) zmiňované v úvodu umožňují nalézt konečný počet všech kombinací stechiometrických a elektroneutrálních vzorců, jeř mohou být potenciálními koncovými členy. Právě tuto funkci má první ze dvou módů programu. Vygenerované výsledky jsou ve výstupním textovém protokolu (Tab. 1) strukturovány ve smyslu rozšířeného pravidla dominujícího mocenství (Bosi et al. 2019). Tedy v tříúrovňové hierarchii: (i) množina konfigurací se stejným rozložením náboje napříč vzorcem z hlediska celkového počtu nábojů v každé z pozic (tzv. STC), (ii) podmnořina konfigurací se stejnou obsazeností pozic z hlediska mocenství participujících složek (RCA), (iii) konkrétní stechiometrický a elektroneutrální krystalochemický vzorec potencionálního koncového členu. Program tedy v principu generuje konečný, kompletní výčet výsledků, a výstup tedy obsahuje všechny teoreticky možné koncové členy. Ve výchozím nastavení jsou to členy splňující kritérium (3a), tedy s dvojitým obsazením na nejvýše jedné strukturní pozici. Uživatel má ale možnost tento parametr změnit, a generovat i vzorce s vyšším počtem dvojitých obsazení (viz např. Hawthorne 2021, 2023). Na druhou stranu mohou výsledky v úrovni (iii) obsahovat řadu vzorců, které sice mají správnou stechiometrii, a jsou elektroneutrální, ale nemusí odpovídat přírodnímu minerálu, popřípadě nemusí toto uspořádaní atomu do dané krystalové struktury být fyzikálně stabilní.

Mód 1 programu a generované výsledky především z úrovně (i) a (ii); po filtraci i výsledky z úrovně (iii), mohou najít využití při tvorbě klasifikačních schémat, zejména u komplexnějších minerálů.

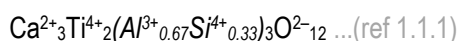
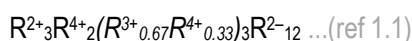
Řada uživatelů možná ocení všednější zaměření módu 2 („najdi a spoj“), jehož úkolem je pro uživatelem zadaný krystalochemický vzorec určit odpovídající koncový člen. Práci v módu 2 vždy předchází vytvoření databáze v módu 1, z níž se posléze určuje shoda. Vstup dat se provádí pomocí vygenerované šablony v programu Microsoft Excel (Obr. 1). Podobně jako uživatelská data lze volitelně zadat i zavedenou nomenklaturu (názvy a krystalochemické vzorce koncových členů ze systému minerálů). Při výpočtu dojde pro každý vstup ke spárování s koncovým členem z databáze módu 1, a to jak na základě principu dominujícího mocenství (Bosi et al. 2019), tak principu dominujícího koncového členu (Hawthorne 2023). Výsledky vyhledávacího algoritmu jsou prezentovány v podobě textového protokolu (Tab. 1). Mód 2 programu může provádět rutinní určování příslušnosti k určitému minerálnímu druhu pomocí výše zmíněných principů, případně má schopnost rozpoznat a navrhnout odpovídající koncový člen pro nový minerální druh. Program také poskytuje porovnání výsledků dvou odlišných přístupů k minerální klasifikaci: principu dominujícího mocenství vs. principu dominujícího koncového členu. Program byl úspěšně aplikován na příklady z publikací Bosi et al. (2019), Hawthorne (2021, 2023).

**Tab. 1** Výstupní protokoly programu End-member Hunter pro módy 1 (zkráceno z 33 výsledků) a 2. Znárodně příklad řešení pro krystalovou chemii a klasifikaci granátu z Magnet Cove v Arkansasu (Grew et al. 2013, Bosi et al. 2019, Hawthorne 2023).

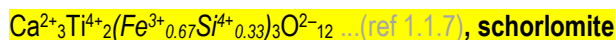
### **MÓD 1**

#### **Hierarchy of possible configurations of site-total-charge arrangements and root-charge arrangements and found potential end-members with double-occupancy in up to 1 site(s):**

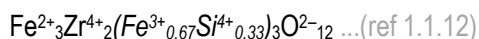
##### **(6)(8)(10)(-24) ... (ref 1)**



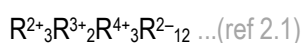
...



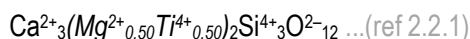
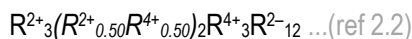
...



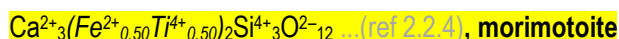
##### **(6)(6)(12)(-24) ... (ref 2)**



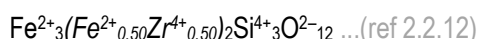
...



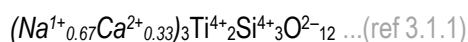
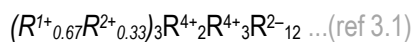
...



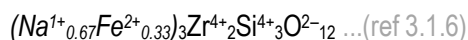
...



##### **(4)(8)(12)(-24) ... (ref 3)**



...



## MÓD 2

### Results of the SEARCH and MATCH algorithm

Sample #1, Sample name: Garnet from Magnet Cove

formula:  $(Na^{1+}_{0.015}Ca^{2+}_{2.907}Mn^{2+}_{0.035}Fe^{2+}_{0.043})(Mg^{2+}_{0.155}Fe^{2+}_{0.204}Fe^{3+}_{0.517}Ti^{4+}_{1.069}Zr^{4+}_{0.055})(Al^{3+}_{0.162}Fe^{3+}_{0.588}Si^{4+}_{2.250})(O^{2-}_{12.000})$

dominant end-member based on Hawthorne (2023):  $Ca^{2+}_3Ti^{4+}_2(Fe^{3+}_{0.67}Si^{4+}_{0.33})_3O^{2-}_{12} \dots(\text{ref 1.1.7})$ , **schorlomite**, participating 29.40 mol%

total charges on sites: (5.99)(6.76)(11.25)(-24.00)

matched STC combination based on Bosi et al. (2019): (6)(6)(12)(-24) ... (ref 2), participating 61.75 mol%

matched RCA combination based on Bosi et al. (2019):  $R^{2+}_3(R^{2+}_{0.50}R^{4+}_{0.50})_2R^{4+}_3R^{2-}_{12} \dots(\text{ref 2.2})$ , participating 35.90 mol%

matched end-member based on Bosi et al. (2019):  $Ca^{2+}_3(Fe^{2+}_{0.50}Ti^{4+}_{0.50})_2Si^{4+}_3O^{2-}_{12} \dots(\text{ref 2.2.4})$ , **morimotoite**, participating 25.85 mol%

## LITERATURA

**BOSI, F., HATERT, F., HÅLENIUS, U., PASERO, M., MIYAWAKI, R., MILLS, S. J. (2019)**: On the application of the IMA–CNMNC dominant-valency rule to complex mineral compositions. *Mineralogical Magazine*, 83, 627–632.

**DE FOURESTIER, J. (2002)**: The naming of mineral species approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association: a brief history. *The Canadian Mineralogist*, 40, 1721–1735.

**GREW, E. S., LOCOCK, A. J., MILLS, S. J., GALUSKINA, I. O., GALUSKIN, E. V., HÅLENIUS, U. (2013)**: Nomenclature of the garnet supergroup. *American Mineralogist*, 98, 785–811.

**HATERT, F., BURKE, E. A. (2008)**: The IMA–CNMNC dominant-constituent rule revisited and extended. *The Canadian Mineralogist*, 46, 717–728.

**HAWTHORNE, F. C. (2002)**: The use of end-member charge-arrangements in defining new mineral species and heterovalent substitutions in complex minerals. *The Canadian Mineralogist*, 40, 699–710.

**HAWTHORNE, F. C. (2021)**: Proof that a dominant endmember formula can always be written for a mineral or a crystal structure. *The Canadian Mineralogist*, 59, 159–167.

**HAWTHORNE, F. C. (2023)**: On the definition of distinct mineral species: A critique of current IMA–CNMNC procedures. *Mineralogical Magazine*.

**HAWTHORNE, F. C., MILLS, S. J., HATERT, F., RUMSEY, M. S. (2021)**: Ontology, archetypes and the definition of 'mineral species'. *Mineralogical Magazine*, 85, 125–131.

**MILLS, S. J., HATERT, F., NICKEL, E. H., FERRARIS, G. (2009)**: The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals. *European Journal of Mineralogy*, 21, 1073–1080.

# VÝVOJ KARBONÁT-SILIKÁTOVÝCH PLÁŠŤOVÝCH TAVENIN PO JEJICH UZAVŘENÍ V GRANÁTECH OROGENNÍCH PERIDOTITŮ

<sup>1</sup> **Jakub Haifler**  
<sup>1</sup> **Renata Čopjaková**  
<sup>2</sup> **Jana Kotková**

<sup>1</sup> Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně  
 Kotalářská 267/2, Brno 61137, ČR

<sup>2</sup> Česká geologická služba  
 Klárov 3, Praha 1 11821, ČR

V granátech orogenních granátických lherzolitů a harzburgitů ze sasko-durynské oblasti Českého masivu, které byly zastiženy hloubkovým vrtem T7, byly nalezeny mikroskopické polyfázové inkluze (dále MSI, Obr. 1a), dosahující délky několika desítek  $\mu\text{m}$ , obsahující zejména karbonáty (dolomit, magnesit), silikáty (amfibol – pargasit, Ba-slída – kinoshitalit, diopsid, pyrop, enstatit), a další vedlejší a akcesorické minerály (grafit, chromit, apatit, monazit, thorianit, pentlandit atd.). Tyto inkluze byly podrobně studovány a popsány Kotkovou et al. (2021). Inkluze původně byly plášťovými taveninami, které vznikly mnohačetnou interakcí hornin plášťového klínu s těkavými složkami (mimo jiné rozpuštěnými karbonáty). Geochemická signatura této metasomatizující složky odpovídá z velké části korovému původu, a jejím zásadním zdrojem je s vysokou pravděpodobností devolatilizace subdukující kontinentální kůry. Původ a vývoj uvedených tavenin před uzavřením v granátech byly diskutovány Kotkovou et al. (2021).

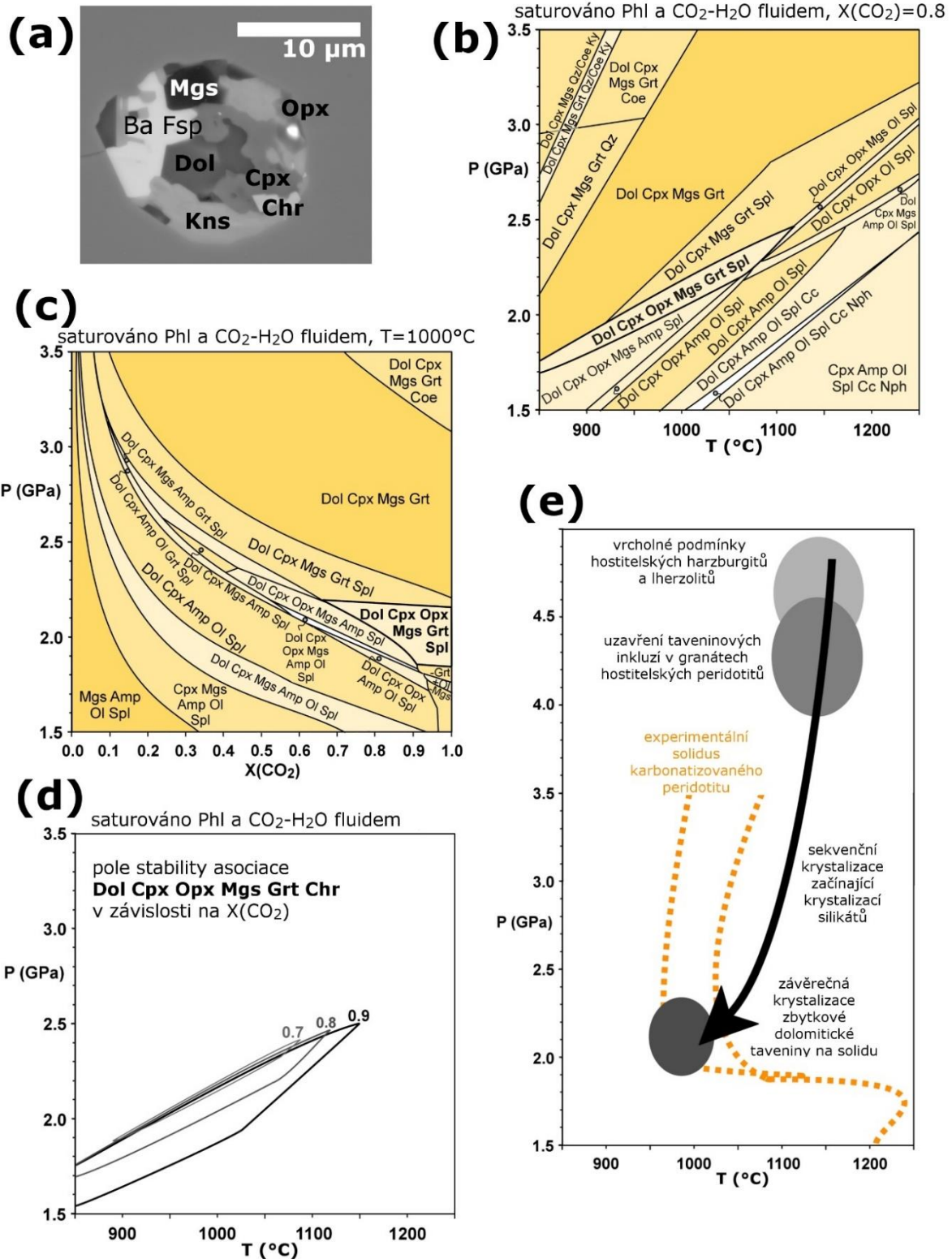
Tento příspěvek se věnuje zejména minerální asociaci karbonátů a silikátů v MSI, otázce, zda se jedná o rovnovážnou minerální asociaci, a odhadu fyzikálně-chemických podmínek, za kterých došlo k jejímu vzniku. Za tímto účelem byla využita konvenční termobarometrie a termodynamické modelování (Connolly 2005), a dále porovnání s experimenty z literatury provedenými na podobných systémech. Kromě toho byl diskutován možný vývoj mezi uzavřením bazénků tavenin a jejich krystalizací.

Ilustrativním studijním materiálem, vhodným pro termobarometrické výpočty, jsou MSI z harzburgitu (z hloubky vrtu 332 m) obsahující asociaci Kns Grt Cpx Opx Dol Mgs Chr (Obr. 1a, zkratky podle Warr 2021), který je zde prezentován. Se získanými výsledky souhlasí také další modelované minerální asociace Kns Amp Cpx Dol Mgs  $\pm$ Opx  $\pm$ Grt z lherzolitu a harzburgitu odebraných v jiných hloubkách. Termobarometrické výpočty a modelování ukazují, že zájmová asociace může být stabilní za podmínek  $\geq 900$  °C a cca 1.8–2.2 GPa (Obr. 1b-d). Koexistence těchto karbonátů a silikátů obecně poskytuje dobrý odhad minimálního tlaku, jak vyplývá z experimentů a výpočtů studujících minerální rovnováhy v karbonatizovaných peridotitech. Při nižších tlacích se stávají dolomit a magnesit v podobných karbonát-silikátových asociacích nestabilní (Wyllie a Huang 1976). Modely pseudosekcí dále ukazují, že zájmová asociace musela být saturovaná fluidem s vysokým poměrem  $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) \geq 0.7$  (Obr. 1c,d). Nekompletní karbonatizace by stabilizovala forsterit, který se ale v MSI v žádném ze zde prezentovaných, ani jiných granátických peridotitech vrtu T7 nevyskytuje. Vyšší podíl  $\text{H}_2\text{O}$  ve fluidu by stabilizoval amfibol.

Odhadované PT podmínky a uvažovaný proces vzniku MSI (krystalizace z karbonátem bohaté taveniny) velmi dobře koresponduje s experimentálními křivkami solidů pro karbonatizované peridotity (Wallace a Green 1988, Foley et al. 2009, Pintér et al. 2021, Obr. 1e). Kromě toho, charakteristický tvar křivky solidu s téměř izobarickým segmentem mezi přibližně 2–2.5 GPa (v literatuře známý jako tzv. „carbonated solidus ledge“) protínající modelované zájmové pole stability, naznačuje, že ke krystalizaci došlo na průsečiku solidu s výrazně dekompresní P-T drahou (Obr. 1e), po které putovaly hostitelské horniny. Uzavření tavenin je ze složení příslušné vnější zóny granátů a dalších minerálů peridotitů odhadnuto pomocí konvenční termobarometrie na přibližně 940–1050 °C. a 3.6–4.4 GPa.

Celková složení MSI odhadnutá v publikaci Kotkové et al. (2021) ukazují, že v podmínkách uzavření šlo o karbonát-silikátovou taveninu. Koncentrická stavba většiny MSI naznačuje, že krystalizace MSI byla sekvenční. Také z experimentálních prací simulujících vlastnosti (iniciálních) tavenin v karbonatizovaných peridotitech při relativně nízkém stupni tavení (Foley et al. 2009, Pintér et al. 2021) vyplývá, že typické karbonátem bohaté taveniny v tlacích kolem 4 GPa i při relativně malém překročení teploty solidu ( $\Delta T \leq 100$  °C) rozpouští významný podíl silikátové složky. Naopak, při tlacích kolem 2–2.5 GPa, kdy MSI podle naší interpretace krystalizovaly, je pro teploty

nad křivkou solidu velmi široké pole ( $\Delta T$  kolem 200 °C) stability dolomitické taveniny s relativně nízkou rozpustností silikátové složky (Wallace a Green 1988, Foley et al. 2009). Referenční experimentální data naznačují, že při sekvenční krystalizaci muselo docházet ke krystalizaci silikátové složky dříve, při výrazně odlišných podmínkách (vyšších tlacích), než za jakých probíhala závěrečná fáze krystalizace značně diferenciované zbytkové dolomitické taveniny.



**Obr. 1** (a) BSE snímek MSI z harzburgitu 322. Upraveno podle Kotkové et al. (2021). (b-d) Modelované pseudosekce pro minerální asociaci Dol Cpx Opx Mgs Grt Chr Kns. (e) Shrnutí vývoje karbonát-silikátových tavenin od uzavření po krystalizaci. Experimentální křivky solidu podle Wallace a Green (1988) a Pintér et al. (2021).



**LITERATURA**

**CONNOLLY, J. A. (2005):** Computation of phase equilibria by linear programming: a tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth and Planetary Science Letters*, 236, 524–541.

**FOLEY, S. F., YAXLEY, G. M., ROSENTHAL, A., BUHRE, S., KISEEVA, E. S., RAPP, R. P., JACOB, D. E. (2009):** The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O between 40 and 60 kbar. *Lithos*, 112, 274-283.

**KOTKOVÁ, J., ČOPJAKOVÁ, R., ŠKODA, R. (2021):** Multiphase solid inclusions reveal the origin and fate of carbonate-silicate melts in metasomatised peridotite. *Lithos*, 398, 106309.

**PINTÉR, Z., FOLEY, S. F., YAXLEY, G. M., ROSENTHAL, A., RAPP, R. P., LANATI, A. W., RUSHMER, T. (2021):** Experimental investigation of the composition of incipient melts in upper mantle peridotites in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Lithos*, 396, 106224.

**WALLACE, M. E., GREEN, D. H. (1988):** An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature*, 335, 343–346.

**WARR, L. N. (2021):** IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85, 291–320.

**WYLLIE, P. J., HUANG, W. L. (1976):** Carbonation and melting reactions in the system CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> at mantle pressures with geophysical and petrological applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 54, 79–107.

# NEOBYČAJNÉ CHEMICKÉ ZLOŽENIE SFALERITOV Z VÝSKYTU BREZNO-ZA DOLINOU, SLOVENSKO, NÍZKE TATRY, ZÁPADNÉ KARPATY

<sup>1</sup> Eva Hoppanová

<sup>1</sup> Štefan Ferenc

<sup>2</sup> Tomáš Mikuš

<sup>3</sup> Zdeněk Dolníček

<sup>1</sup> Viera Šimonová

<sup>1</sup> Katedra geografie a geológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela Tajovského 40, 974 09, Banská Bystrica, SR

<sup>2</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská Akadémia Vied, pracovisko Banská Bystrica Ďumbierska 1, 974 11, Banská Bystrica, SR

<sup>3</sup> Přírodovědecké muzeum Cirkusová 1740, 190 00 Praha 9-Horní Počernice, ČR

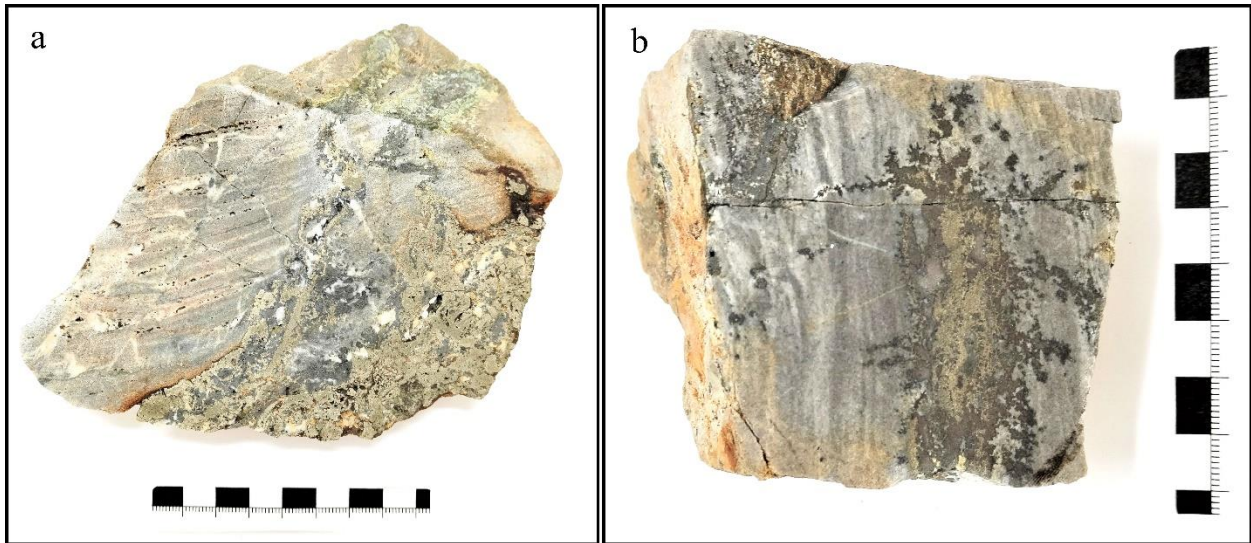
Doteraz pomerne neznámy výskyt hydrotermálnej Fe-Cu-Sb-As sulfidickej mineralizácie pomenovaný Brezno-Za dolinou (v súlade s Horalom 1955) sa nachádza v oblasti severného veporika, približne 5 km SSV od okresného mesta Brezno. Predložený príspevok je venovaný problematike netypického chemického zloženia sfaleritu z tejto lokality, v porovnaní so zložením chemicky zaujímavejších sfaleritov aj z iných slovenských lokalít. Pre porovnanie boli v rámci Slovenska vybrané sfalerity z nasledujúcich výskytov: Hnúšťa-Mútnik, Klenovec, Kokava-Brnákovo, Sinec-Roháčka, Kokava nad Rimavicou, Zlatno-Kečka, Katarínska Huta (južné veporikum, Ferenc 2008), Tisovec (južné veporikum, Hurai, Huraiová 2011), Jarabá-Veľká trojica (tatrikum, Štefko et al. 2011), Marianka (tatrikum, Kubač et al. 2014), a Ľubietová-Peklo (severné veporikum, Ferenc et al. 2019).

Väčšina sulfidov je štruktúrne jednoduchá, vysokou symetriou kryštálov a tiež má mnoho vlastností kovov, vrátane kovového lesku a elektrickej vodivosti. Podstatnou zložkou sulfidov je síra spolu s jedným alebo viacerými kovmi. Chemické zloženie sfaleritu je preto (v ideálnom prípade) jednoduché – ZnS. Vo všetkých ložiskách základných kovov bohatých na sulfidy je sfalerit hlavnou rudou zinku, taktiež predstavuje dôležitého hostiteľa pre širokú škálu minoritných aj stopových prvkov (Deer et al. 2011). Na mnohých ložiskách zinku je hlavným hostiteľom vedľajších produktov Cd (Frenzel et al. 2016), Ga (Moskalyk 2003), In (Alfantazi, Moskalzk 2003) a Ge (Höll et al. 2007), zriedkavejšie aj iných cenných prvkov, ako napr. Au a Ag (Wu et al. 2016).

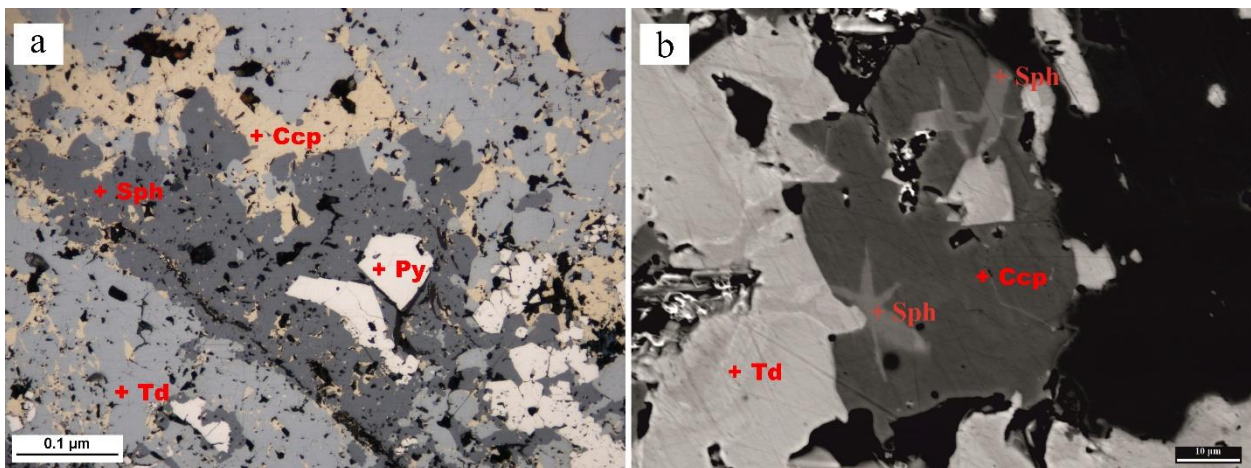
Mineralogický výskyt metasomatickej Fe-Cu-Sb-As mineralizácie, Brezno-Za dolinou, sa nachádza v tektonickej zóne (mezozoické - strednotriasové brekciovité karbonáty), respektíve v alpínskej násunovej línii hronika (strednotriasové ramsauské dolomity, vápence, dolomity) na triasové horniny (bridlice, karbonáty) obalu severného veporika (Bystrický 1972). Hlavnými minerálmi sú pyrit a minerály tetraedritovej skupiny, sprevádzané chalkostibitom, sfaleritom, chalkopyritom, markazitom, stibnitom, luzonitom, kubanitom, berthieritom, bournonitom, galenitom, Pb-Sb sulfosolami, dolomitom a kalcitom. Supergénna zóna je reprezentovaná brochantitom, goethitom, anglesitom a covellitom. Najstarším elementom kryštalinika veporika v okolí výskytu sú metamorfity stredného a vyššieho stupňa premeny (granáticko-muskoviticko-biotitické pararuly, svorové ruly až svory). Obalové sekvencie kryštalinika veporika sú tvorené horninami triasu (kremenné pieskovce, arkózy, zlepenec, bridlice, dolomity, rauvaky, brekcie) a jury (slienité vápence, slieňovce, sliene, bridličnaté vápence, vápnité bridlice). Kvartérne sedimenty sú reprezentované svahovými zahlinenými štrkami (resedimentované) a fluvialnými štrkami (akumulácia poriečnej rovne; Vozár, Káčer 1998).

Sfalerit je na študovanej lokalite v mikroskopických množstvách relatívne hojný sulfidický minerál. Tvorí žilky, alebo nepravidelné agregáty hlavne v chalkopyrite, pyrite a tetraedrite (obr.1a, b). Vystupuje vo forme nepravidelných zrn a agregátov do veľkosti 0.3 mm napr. v asociácii s pyritom, chalkopyritom, tetraedritom, príp.

tennantitom (obr.2a), ako aj v asociácii s luzonitom, príp. kubanitom. Ojedinele sa vyskytujú hviezdicovité agregáty nachádzajúce sa v chalkopyrite v asociácii s tetraedritom (obr.2b).



Obr. 1 Vzhľad primárnej mineralizácie na lokalite Brezno-Za dolinou: nepravidelné žilky (a) a hniezda (b) sulfidov v metasomatizovanom karbonáte (foto Eva Hoppanová, 2022).



Obr. 2a Agregát pyritu (Py) a sfaleritu (Sph) obrastaný chalkopyritom (Ccp) a tetraedritom (Td). Odrazené svetlo, PPL (foto Štefan Ferenc, 2022). 2b Hviezdicovité agregáty sfaleritu (Sph) v chalkopyrite (Ccp) v asociácii s tetraedritom (Td; BSE foto Tomáš Mikuš, 2022).

Vo vzorkách z lokality Brezno-Za dolinou bolo nameraných 54 bodových WDS analýz (tab.1). Na základe chemického zloženia možno tu rozlíšiť nasledujúce 3 typy sfaleritov: Fe, Cu a Hg.

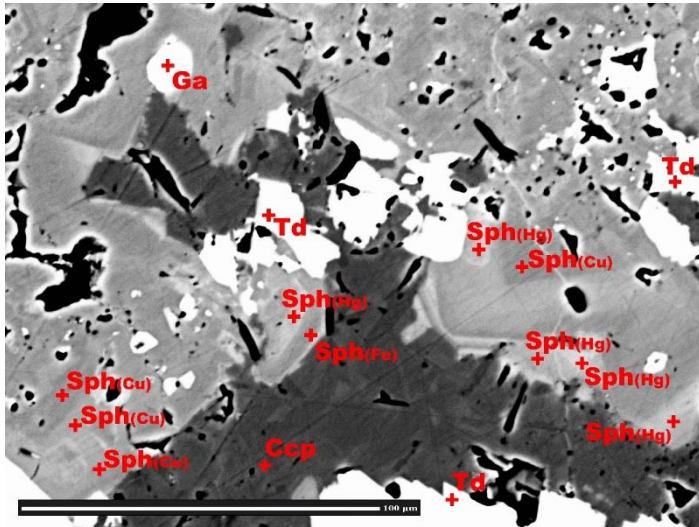
**Prvým typom sú svetlejšie fázy s dominantnou prevahou Fe** (od 1.08 do 18.68 at. %; 32 WDS analýz), v ktorých sa hodnoty Zn pohybujú od 24.89 do 48.17 at. %. Sprevádzané sú zvýšenými obsahmi Cu (od 0.70 do 9.30 at. %), Sb (od 0.01 do 1.48 at. %), Hg (od 0.07 do 1.35 at. %), Cd (od 0.01 do 0.36 at. %) spolu s minoritnými obsahmi Ca, Pb, Se (priemerne do 0.02 at. %) a Mn, Ag, In, Co, Bi (priemerne do 0.01 at. %). Zaujímavosťou tejto minerálnej fázy je práve lokálny vstup arzénu na kationovú pozíciu v obsahoch od 0.04 do 0.39 at. %, ktorý nevstupuje do chemického zloženia sfaleritov na žiadnej inej porovnáwanej lokalite. Sfalerity s As zároveň obsahujú 2.27-9.30 at. % Cu, 0.34-1.49 at. % Hg, 0.36-1.48 at. % Sb, 0.01-0.13 at. % Cd, 0.01-0.05 at. % Mn.

**Druhý typ predstavujú sfalerity-Cu s obsahom Cu** pohybujúcim sa v rozmedzí od 0.25 do 2.44 at. % s obsahom Zn priemerne cca 48 at. %. Ďalšie substituenty Zn v nich reprezentuje Fe (0.13-1.32 at. %), Sb (0.03-1.14 at. %), Hg (do 0.28 at. %), Cd (do 0.16 at. %), tiež aj Mn, Ag, In, Pb, Se s priemerným obsahom (16 WDS analýz) maximálne do 0.04 at. %.

**Tretím druhom sú sfalerity s podstatným obsahom Hg** (0.65-1.38 at. %), Zn (47.41-48.47 at. %) a nasledujúcimi obsahmi prvkov: Fe (0.26-1.10 at. %), Cu (0.29-0.70 at. %), Cd (0.14-0.29 at. %). Inou zaujímavosťou breznianskych sfaleritov je prítomnosť Se, ktoré lokálne dosahuje hodnoty do 0.46 at. %.

Priemerné empirické vzorce sfaleritov z lokality Brezno-Za dolinou sú nasledovné:

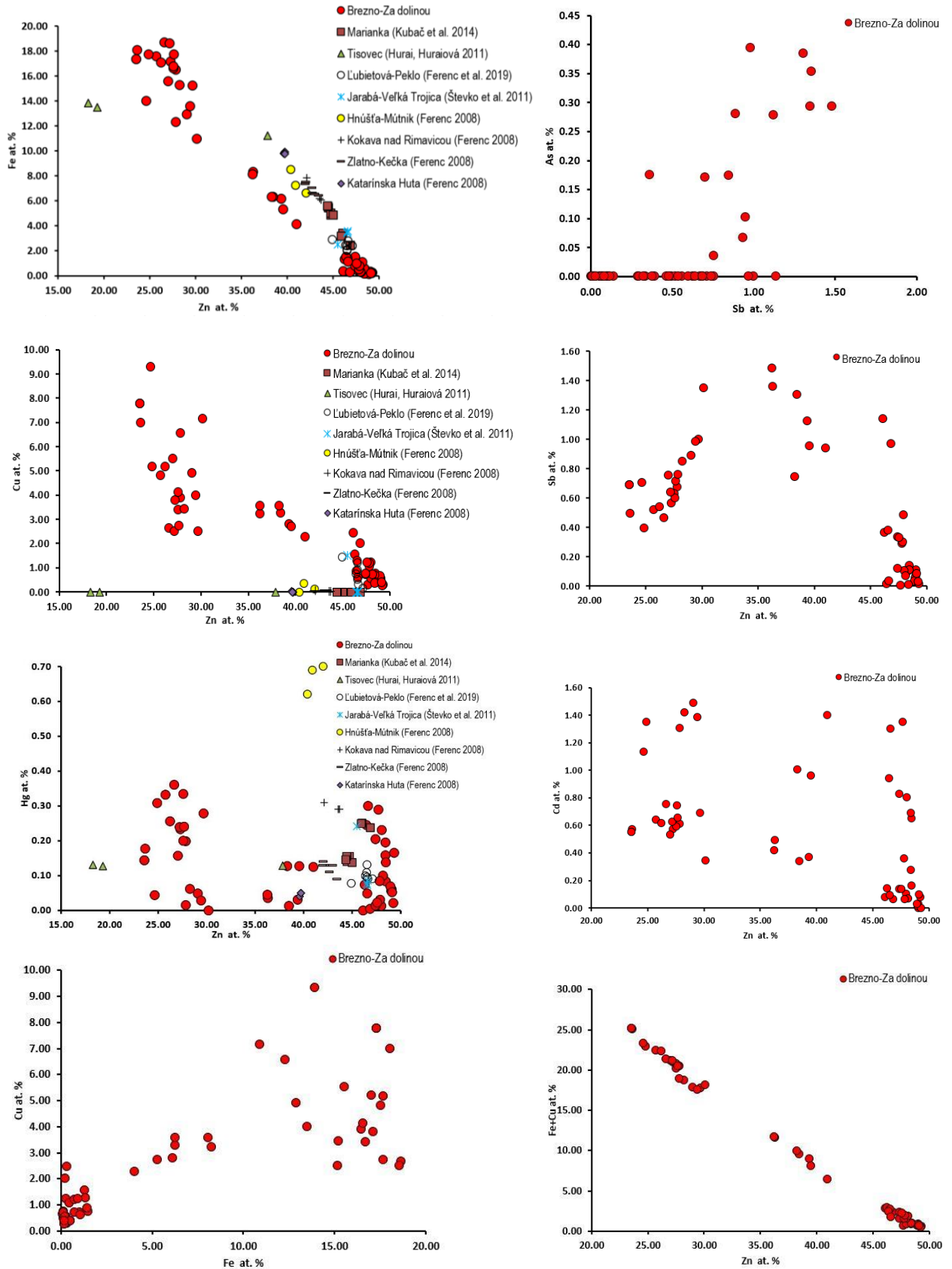
Fe-sfalerit (32 WDS analýz) je  $(\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{Hg}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 0.98}\text{S}_1$ ,  
 Cu-sfalerit (16 WDS analýz) je  $(\text{Zn}_{0.96}\text{Cu}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 1}\text{S}_1$   
 Hg-sfalerit (6 WDS analýz) je  $(\text{Zn}_{0.96}\text{Hg}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 1}\text{S}_1$ .



Obr. 3 Nepravidelné agregáty tetradritu (Td) a galenitu (Ga) v sfalerite (Sph), ktorý je obrastený chalkopyritom (Ccp; BSE foto Zdeňek Dolníček, 2023).

Hlavným substituentom zinku v štruktúre porovnávaných sfaleritov je Fe. Sfalerity zo študovanej lokality majú pravdepodobne zatiaľ najvyšší zistený obsah tohto prvku v rámci Slovenska (do 19 at. %). Medzi bežné prímеси vyskytujúce sa v sfaleritoch všeobecne patria prvky Cu, Hg a Cd. Sfalerity z Brezno-Za dolinou majú tak isto pozoruhodne zvýšený obsah do 9.30 at. % Cu a 1.38 at. % Hg. Široké spektrum substitúcií, vyskytujúce sa v tomto sulfidickom mineráli vo všetkých porovnávaných lokalitách, dopĺňajú hlavne minoritne zvýšené obsahy prvkov ako napr.: Sb, In, Ag, Pb, Se a Co. Sfalerity lokálne obsahujú: Sb do 0.23 at. % (Marianka; Kubač et al. 2014), do 0.05 at. % (Tisovec; Hurai, Huraiová 2011), do 0.03 at. % (Jarabá-Veľká trojica; Števkó et al. 2011). Najvyššie zistený obsah na lokalite Brezno-Za dolinou bol až

1.48 at. % Sb. Obsah Ag v sfaleritoch je nasledovný: do 0.17 at. % (Jarabá-Veľká Trojica; Števkó et al. 2011), do 0.12 at. % (Brezno-Za dolinou; tento príspevok), do 0.02 at. % (Tisovec; Hurai, Huraiová 2011). Vo všetkých meraných sfaleritoch z lokality Brezno-Za dolinou bola na základe WDS analýz zistená prítomnosť India, v množstvách maximálne do 0.04 at. %, ktoré však bežne vstupuje do štruktúry sfaleritov aj z iných lokalít, napr. Zlatno-Kečka do 0.06 at. % (Ferenc 2008), Tisovec do 0.05 at. % (Hurai, Huraiová 2011), Marianka do 0.04 at. % (Kubač et al. 2014), Kokava nad Rimavicou do 0.04 at. % (Ferenc 2008), Jarabá-Veľká trojica do 0.03 at. % (Števkó et al. 2011).



Obr. 4 Séria grafov zobrazujúcich závislosť obsahov Zn vs. vybraných prvkov vstupujúcich na kationovú pozíciu sfaleritov (at. %).

Tab. 1 Prehľad chemického zloženia sfaleritov (at. %) zo všetkých porovnávaných lokalít.

lokalita	Zn	Mn	Fe	Cu	Ag	In	Co	Bi	Ca	Cd	Hg	Pb	As	Sb	Se	S
Brezno-Za dolinou	27.84		16.50	3.89	0.01	0.01	0.02			0.20	0.61	0.03		0.67		50.21
	27.27		17.15	3.79	0.01	0.03	0.02			0.23	0.57	0.03		0.56		50.31
	27.58		16.59	4.10		0.01	0.02			0.20	0.59	0.02		0.63		50.26
	27.05		15.57	5.50	0.01		0.02	0.01		0.16	0.53	0.01		0.76	0.02	50.37
	23.65		18.07	6.96			0.02			0.18	0.57	0.02		0.50		50.02
	27.60		16.74	3.39	0.02	0.01	0.03		0.22	0.33	0.74	0.01		0.60		50.30
	25.73		17.57	4.81	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.33	0.64	0.04		0.52		50.27
	24.89		17.70	5.16	0.01		0.03		0.04	0.31	1.35	0.01		0.39		50.12
	26.64		18.68	2.64	0.01		0.01		0.04	0.36	0.75	0.02		0.47	0.02	50.36
	29.69		15.20	2.49	0.02	0.01	0.01		0.22	0.28	0.69	0.04		1.00	0.14	50.19
	26.24		17.07	5.18		0.00	0.02			0.26	0.62	0.02		0.54		50.04
	27.21		18.60	2.49	0.01	0.01	0.02			0.24	0.63	0.02		0.64		50.14
	27.67		17.72	2.72		0.01	0.03			0.24	0.66	0.04		0.71	0.05	50.16
	36.30		8.31	3.21	0.01	0.02	0.03	0.01		0.04	0.49	0.04	0.35	1.36		49.84
	39.36		6.15	2.79	0.01	0.03	0.03			0.03	0.37	0.01	0.28	1.12		49.82
	38.48		6.29	3.25	0.03	0.02	0.03			0.01	0.34	0.03	0.38	1.31	0.02	49.82
	36.24		8.10	3.55	0.01	0.01	0.03			0.04	0.42	0.01	0.29	1.48		49.81
	49.08	0.01	0.30	0.55	0.03	0.02	0.01			0.06	0.03	0.03		0.11	0.02	49.76
	49.06		0.20	0.48	0.01	0.01		0.01		0.06		0.03		0.07	0.03	50.04
	49.02		0.17	0.46		0.03			0.01	0.06	0.01	0.03		0.06		50.16
	48.48		0.16	0.73	0.03	0.03				0.08	0.16	0.02		0.14		50.17
	49.31		0.22	0.30	0.01	0.03				0.16		0.02		0.01	0.02	49.92
	48.94	0.02	0.13	0.64		0.03				0.07	0.03	0.01		0.03		50.10
	48.42	0.02	0.17	0.69	0.01	0.03	0.01	0.02		0.16	0.28	0.02		0.11	0.03	50.05
	48.47		0.55	0.37		0.03	0.01		0.02	0.14	0.65	0.02		0.11		49.63
	47.72	0.01	0.38	0.29		0.02				0.29	1.35				0.03	49.91
	48.03		0.26	0.54		0.04				0.23	0.80	0.03		0.10	0.05	49.92
	46.13		0.35	2.44	0.12	0.02					0.08	0.12		1.14		49.60
	46.85		0.28	2.00	0.11	0.01					0.06	0.11		0.97	0.02	49.58
	48.43		0.56	0.36	0.01	0.03	0.01	0.01		0.20	0.69	0.01		0.01		49.68
	47.98		0.32	1.21	0.05	0.04	0.01			0.01	0.10	0.09		0.48		49.70
	49.25		0.21	0.25	0.01	0.03				0.02	0.08	0.02		0.03	0.03	50.07
	48.17		1.08	0.70		0.03				0.10	0.07	0.01		0.07		49.77
	47.41	0.01	0.77	0.70	0.01	0.02	0.01			0.20	0.83	0.03		0.12		49.88
	47.81		0.49	1.05	0.03	0.02	0.01			0.08	0.36	0.05		0.29		49.81
	47.87		0.77	1.18	0.05	0.03				0.03	0.06	0.06		0.30	0.02	49.64
	49.12		0.21	0.38		0.04				0.05	0.10	0.03		0.08		49.99
	29.06	0.03	12.91	4.89	0.01					0.05	1.49		0.28	0.89		50.39
	29.44		13.55	3.96				0.05		0.03	1.38		0.39	0.98		50.20
	28.29	0.02	15.26	3.41						0.06	1.42	0.01	0.17	0.85		50.51
	46.28	0.03	1.32	1.53	0.04					0.07	0.14	0.02	0.17	0.36		50.03
	47.41	0.01	1.51	0.73	0.01					0.01	0.14	0.05		0.34		49.80
	46.56	0.01	1.38	1.26	0.03					0.05	0.09	0.02		0.38	0.04	50.18
	27.86	0.01	12.31	6.56						0.01	1.30	0.01	0.04	0.76		51.14
lokalita	Zn	Mn	Fe	Cu	Ag	In	Co	Bi	Ca	Cd	Hg	Pb	As	Sb	Se	S
Brezno-Za dolinou	24.65	0.01	13.97	9.30	0.01			0.02		0.04	1.13		0.17	0.70		49.99

	46.45	0.03	1.49	0.86	0.01			0.12	0.24	0.94			0.01		49.86	
	47.58	0.01	0.96	1.22	0.03				0.02	0.14	0.07		0.33	0.46	49.18	
	46.63	0.03	1.10	0.58	0.01				0.30	1.30			0.03		50.02	
	30.17	0.02	10.95	7.14	0.01				0.00	0.35	0.01	0.29	1.35		49.70	
	23.57	0.03	17.33	7.76	0.01				0.14	0.55	0.02		0.69	0.01	49.89	
	23.57	0.03	17.33	7.76	0.01				0.14	0.55	0.02		0.69	0.01	49.89	
	41.01	0.05	4.09	2.27	0.02				0.12	1.40	0.01	0.07	0.94	0.04	49.98	
	39.56	0.03	5.31	2.70	0.02				0.13	0.96	0.02	0.10	0.95	0.16	50.06	
	38.30	0.03	6.30	3.56	0.02			0.07	0.13	1.01			0.74		49.85	
Marianka	46.05		3.38		0.03				0.25				0.01		50.28	
	45.93		3.15		0.03	0.03			0.25				0.23		50.39	
	46.89		2.43		0.03	0.03			0.24				0.23		50.16	
	44.49		5.42		0.04				0.14						49.91	
	44.74		4.84		0.03				0.15				0.01		50.23	
	44.76		4.98		0.03				0.15				0.02		50.05	
	45.01		4.85		0.02				0.14				0.02		49.96	
	44.44		5.52		0.02				0.15						49.87	
	44.39		5.59		0.02				0.15				0.02		49.84	
Hnúšťa- Mútnik	40.39		8.50						0.62						50.49	
	42.04		6.61	0.12					0.70	0.01					50.53	
	40.91	0.01	7.22	0.35					0.69						50.82	
Klenovec	41.16	0.01	7.28	0.56					0.19	0.02					50.77	
Kokava- Brmákov	42.31		6.85	0.03	0.02				0.04						50.75	
	43.13		5.92	0.22	0.02				0.02	0.01					50.68	
Sinec- Roháčka	39.90	0.06	8.95	0.03	0.04				0.19						50.82	
Kokava n/Rimavicou	42.10	0.01	7.83	0.04	0.02				0.31						49.69	
	43.54	0.02	6.17	0.03	0.04				0.29						49.90	
	43.69	0.04	6.06	0.02	0.03				0.29						49.87	
Zlatno- Kečka	41.97		7.34	0.02	0.03				0.13						50.51	
	42.76	0.01	6.59		0.03				0.13	0.04					50.44	
	42.01	0.01	7.51		0.03				0.14						50.31	
	42.99		6.53	0.05	0.06				0.13						50.22	
	43.43		6.41	0.04	0.03				0.09	0.01					49.99	
	42.67		7.02	0.03	0.03				0.11						50.14	
Katarínska Huta	39.73	0.06	9.91		0.03				0.05	0.05					50.18	
	39.59	0.01	9.79	0.01	0.02				0.04						50.53	
	39.70	0.05	9.75		0.02				0.05	0.01					50.43	
Tisovec	19.29	16.96	13.48		0.02	0.05			0.13				0.05		50.03	
	18.29	17.82	13.82		0.02				0.13				0.02		49.90	
	37.85	0.62	11.23		0.02				0.13						50.15	
<b>lokalita</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Ag</b>	<b>In</b>	<b>Co</b>	<b>Bi</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>S</b>
Lubietová- Peklo	44.91		2.87	1.44					0.08	0.07						50.64
	46.54	0.01	2.00	1.21					0.13	0.06						50.05
	46.53		2.08	0.90					0.11	0.04						50.35
	46.54	0.01	2.38	0.50					0.09							50.48

	46.62	0.02	2.76	0.30		0.09		50.20
	46.37	0.01	2.41	0.75		0.10	0.03	50.33
	47.12		2.37	0.14		0.09		50.27
Jaraba- Velka trojica	45.47		2.51	1.49	0.17	0.03		50.09
	46.60		3.59			0.03		49.66
	46.51		3.47			0.03		49.90
	46.55	0.01	3.43			0.02		49.90

## POĎAKOVANIE:

Táto práca bola podporená Agentúrou pre výskum a vývoj na základe zmlúv VEGA 1/0563/22 a KEGA 033UMB-4/2021.

## LITERATÚRA:

- ALFANTAZI, M., MOSKALYK, R. R. (2003):** Processing of indium: a review. *Miner. Eng.* 16, 687-694.
- BYSTRICKÝ, J. (1972):** Faziesverteilung der mittleren und oberen Trias in den Westkarpaten. *Mitt. Gesell. Geol. – u. Bergb.-Studenten (Innsbruck)* 21, 289-310.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., BOWLES, J. F. W., VAUGHAN, D. J. (2011):** *Rock-Forming Minerals, Vol 5: Non-Silicates: Oxides, Hydroxides and Sulphides.* Geol. Soc. London Publication, 932.
- FERENC Š. (2008):** Metalogenetické aspekty alpinskej kolízno-extenznej zóny veporika (JZ cast). Manuskript, archive PRIF UK – Bratislava, Geofond – Bratislava, 306.
- FERENC, Š., VLASÁČ, J., MIKUŠ, T., ŠIMONOVÁ, V., OLŠAVSKÝ, M. (2019):** Lúbiťová-Peklo – drobný výskyt Cu-(±Ag) zrudnenia ukrytý v tieni "medených obrov" (Slovenské rudohorie, veporikum, Západné Karpaty). *Bull Mineral Petrolog* 27(1): 46-62.
- FRENZEL, M., HIRSCH, T., GUTZMER, J. (2016):** Gallium, germanium, indium and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type – A meta-analysis. *Ore Geol. Rev.* 76, 52-78.
- HURAI, V., HURAI OVÁ, M. (2011):** Origin of ferroan alabandite and manganous sphalerite from the Tisovec skarn, Slovakia. *N. Jb. Miner. Abh.* 188/2, 119-134.
- HORAL, K. A. (1955):** Rukopisné poznámky. Manuskript, 164.
- HÖLL, R., KLING, M., SCHROLL, E. (2007):** Metallogenesis of germanium – a review. *Ore Geol. Rev.* 30, 145-180.
- KUBAČ, A., CHOVAN, M., OZDÍN, D., PUKANČÍK, L. (2014):** Hydrotermálna Pb-Zn polymetalická mineralizácia na lokalite Marianka (Malé Karpaty), Slovenská republika. *Bull Mineral Petrolog* 22(1): 56-67.
- MOSKALYK, R. R. (2003):** Gallium: the backbone of the electronics industry. *Miner. Eng.* 16, 921-929.
- ŠTEVKO, M., OZDÍN, D., PRŠEK, J. (2011):** Hydrotermálna karbonátovo-kremeňovo-sulfidická mineralizácia v lokalite Jarabá-Velká Trojica (Nízke Tatry), Slovenská republika. *Miner Slov* 43, 285-304.
- VOZÁR, J., KÁČER, Š. (EDS.), BEZÁK, V., ELEČKO, M., GROSS, P., KONEČNÝ, V., LEXA, J., MELLO, J., POLÁK, M., POTFAJ, M., RAKÚS, M., VASS, D., VOZÁROVÁ, A. (1998):** Geologická mapa Slovenskej republiky 1 : 1 000 000. Bratislava, MŽP SR – GS SR.
- WU, Z., SUN, X., XU, H., KONISHI, H., WANG, Y., WANG, C., DAI, Y., DENG, X., YU, M. (2016):** Occurrences and distribution of "invisible" precious metals in sulfide deposits from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge. *Ore Geol. Rev.* 79, 105-132.
- ZOUBEK, V. (1936):** Poznámky o krystaliniku Západných Karpat. *Věstník Stát. Geol. Úst. ČSR* 12, 207-239



# INTENZÍVNA CA-METASOMATÓZA (LAUMONTITIZÁCIA) METAMORFOGÉNEHO PEGMATITU VÍCENICE, ZÁPADNÉ MOLDANUBIKUM, ČESKÝ MASÍV

<sup>1</sup> **Sebastián Hreus**

<sup>2</sup> **Jan Cempírek**

<sup>1</sup> Ústav geovied, Technická univerzita v Košiciach  
Park Komenského 15, 040 01 Košice, SR

<sup>2</sup> Ústav geologických věd, Masarykova univerzita  
Kotlářská 2, 602 00 Brno, ČR

Pre východný okraj moldanubika je charakteristický výskyt S-typových granitov a leukogranitov, ale taktiež migmatizovaných pararúl, amfibolitov a migmatitov, ktoré sú viazané na pestrú skupinu moldanubika. V okolí Vícenic u Náměště nad Oslavou sa objavujú pretiahnuté teliesá amfibolitov uložené vo gřöhlskej biotitickej pararule, pričom jedno z týchto telies je ťažené lomom. V roku 2017 tu bol počas ťažby odkrytý pegmatit vyznačujúci sa neobyčajnou asociáciou Ca-bohatých minerálov.

Pegmatit v lome Vícenice mal mocnosť do 1,5 m a jeho dĺžka presahovala 13 m (Hreus a Výravský, 2018). Pegmatit bol tvorený objemovo zanedbateľnou okrajovou jednotkou, písmenkovou zónou – ktorá tvorila najrozsiahljšiu časť pegmatitu, blokovou zónou a kremenným jadrom. Písmenková zóna bola tvorená písmenkovým prerastaním K-živca s kremeňom, biotitom, menej často epidotom, magnetitom a granátom. Blokova zóna sa skladala z K-živca, kremeňa, biotitu, menej častého muskovitu, silne pinitizovaného cordieritu, granátu a vzácné taktiež z epidotu a čierneho turmalínu – skorylu (Hreus a Výravský, 2018). Na základe difúzneho prechodu pegmatitu do okolitého amfibolitu, celkového vzhľadu pegmatitovej žily a absencie minerálov, ktoré by indikovali vyšší stupeň frakcionácie pegmatitovej taveniny je možné konštatovať, že sa jedná o metamorfogénny pegmatit. Prekvapivý je vysoký stupeň textúrnej diferenciacie pegmatitu, čo je v prípade metamorfogénnych pegmatitov málo častý jav. Najmä K-živec bol výrazne metasomaticky ponzačený intenzívnou laumontitizáciou. Touto formou Ca-metasomatózy bola postihnutá písmenková a aj blokova zóna pegmatitu (obr. 1). Metasomatóza postihla aj okolie kremenného jadra, kde sa nachádzali steblovité agregáty laumontitu (Hreus a Výravský, 2018). V asociácii s laumontitom sa relatívne často vyskytuje mladý axinit a epidot.

Pegmatity v bázických a ultrabázických materských horninách sú často ovplyvnené postmagmatickými procesmi. Jedným z týchto procesov je desilicifikácia, ktorá je charakteristická pre pegmatity zo serpentinitov. V rámci moldanubickej zóny Českého masívu sú typickými lokalitami s výraznou desilicifikáciou napríklad pegmatity Věžná I, Radkovic u Hrotovic, Račice II – Limba a Hrotovice. Naopak, neobyčajným postmagmatickým procesom v pegmatitoch je laumontitizácia, ktorá bola pozorovaná práve v pegmatite v lome Vícenice.



Obr. 1 Dutinový laumontit z blokovéj zóny pegmatitu (foto František Novotný)

Ca-metasomatóza (laumontitizácia) býva spjatá s metamorfózou metabazických a metafelzických hornín. Laumontitizácia tam postihuje typicky živce, prípadne laumontit tvorí výplň puklín a vyskytuje sa v asociácii s ďalšími minerálmi alpskej paragenézy. Precipitácia laumontitu je spojená s teplotami do 260°C a tlakmi do 3,5 kbar (Willner, 2020). V prípade pegmatitu Vícenice teda pravdepodobne Ca-bohaté fluidá, ktoré sú typické pre nízkotlakú metamorfózu bazických hornín, spôsobili počas výzdvihu amfibolitového telesa taktiež laumontitizáciu K-živca v pegmatite. Čo sa týka pegmatitov moldanubika – intenzívna K, Na a Ca metasomatóza bola pozorovaná v pegmatite Věžná II, kde došlo k nahradeniu plagioklasu prehnitom a následne zeolitmi – thomsonitom-(Ca) a natrolitom (Černý, 1965, Čopjaková et al. 2021). Celkovo sú ale prejavy Ca-metasomatózy v pegmatitoch relatívne vzácne. Pegmatit Vícenice je teda zaujímavým príkladom metasomatického postihu Ca-fluidami, ktoré sú naopak typické pre alpské žily amfibolitových telies.

## LITERATÚRA

- ČERNÝ P. (1965): Mineralogie dvou pegmatitů ze serpentinitu ve Věžné. – MS kandidátská disertační práce, Geol. ústav. ČSAV, Praha.
- ČOPJAKOVÁ, R., PROKOP, J., NOVÁK M., LOSOS, Z., GADAS, P., ŠKODA, R., HOLÁ, M. (2021): Hydrothermal alteration of tourmaline from pegmatitic rocks enclosed in serpentinites: Multistage processes with distinct fluid sources. *Lithos*, 380, 105823.
- HREUS S., VÝRAVSKÝ J. (2018): Nové nálezy v lomu Vícenice u Náměště nad Oslavou. *Minerál. Jihočeský mineralogický klub o.s.*, 26, 526-532.
- WILLNER, A. (2020): Very-low-grade Metamorphism. In: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.

# PROJEVY DIAGENEZE V BALINSKÝCH SLEPENCÍCH JIŽNÍ ČÁSTI BOSKOVICKÉ BRÁZDY

<sup>1</sup> Pavla Hršelová  
<sup>1</sup> Stanislav Houzar  
<sup>2</sup> David Buriánek

<sup>1</sup> Mineralogicko-petrografické odd., Moravské zemské muzeum  
 Zelný trh 6, 659 37 Brno, ČR

<sup>2</sup> Česká geologická služba, pobočka Brno  
 Leitnerova 22, 602 00 Brno, ČR

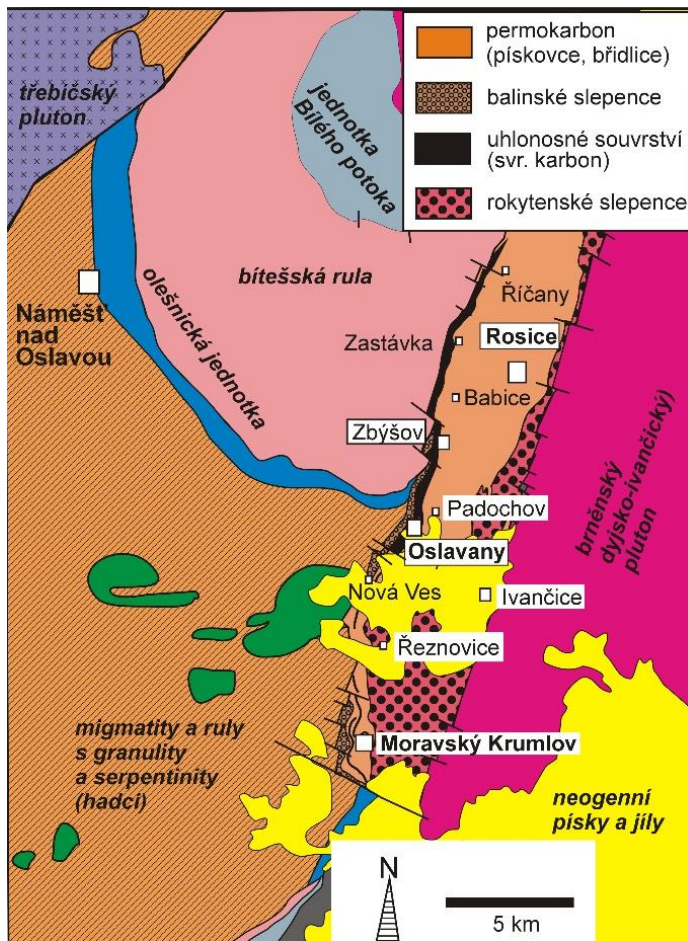
## ÚVOD

Balinské slepence tvoří bázi permokarbonu boskovické brázdy a vycházejí při jejím západním okraji (obr. 1), místy mají až brekciovitý charakter. Jedná se o sedimenty představující vyrovnávání členitého podloží. I přes svoji výraznou petrografickou odlišnost jim nebyla od doby jejich popsání (Suess 1907) věnována téměř žádná pozornost. Chybí vymezení typové lokality a částečně také charakteristika jejich petrografického složení. Při studiu těchto slepenců byla zjištěna variabilita jejich petrografického složení odrážející proměny ve složení zdrojových hornin. Pro bazální polohy balinských slepenců v podloží uhelných slojí stáří nejvyššího karbonu (gzhel) v jižní části boskovické brázdy, tedy v rosicko-oslavanské uhelné pánvi, jsou charakteristické výrazné projevy postdepozičního diagenetického rozpouštění těžkých minerálů (TM), zvláště granátů a spinelů a přítomnost sekundárního zeleného Cr-illit/smektitu. Pomocí K/Ar datování Cr-illit/smektitu se podařilo stanovit dobu procesů vzniku na  $284,1 \pm 7,7$  Ma na jižním ukončení rosicko-oslavanského depozičního prostoru a  $276,3 \pm 7,4$  Ma při jeho severní hranici.

## POKRAČOVÁNÍ – VÝSLEDKY

Při studiu balinských slepenců bylo zjištěno, že asociace TM v rosicko-oslavanské pánvi je relativně chudá (hematitizovaný biotit, granát, spinelidy,  $\pm$  zirkon, turmalíny), apatit prakticky chybí. Navíc, i minerály běžně považované za poměrně stabilní, tedy granáty a zvláště oxyspinelidy, vykazují zřetelné projevy koroze povrchu. Právě koroze na povrchu zrn a nižší pestrost v zastoupení těžkých minerálů v závislosti na propustnosti sedimentu je důležitým znakem postdepozičního diagenetického rozpouštění, kdy pestrost TM obecně klesá s přibývajícím hloubkou pohřbení. Povrchy minerálů se liší v závislosti na jejich chemickém složení a krystalové struktuře. Velký vliv má také složení a teplota působících fluid. Neoddělitelnou součástí procesu je i samotný čas, po který jsou minerály pro ně nevhodným podmínkám vystaveny. Typické jsou korozní jamky, „bradavičnaté či vemínkovité“ textury („mamillae features“), facety, členité okraje, pilovitá (zubovitá) zakončení a kostrovité struktury (RAHMANI 1973, HANSLEY a BRIGGS 1994, VELBEL et al. 2007, MORTON a HALLSWORTH 1999, 2007).

Ponecháme-li stranou zmíněný hematitizovaný biotit, jsou nejčastějšími těžkými minerály v pojiu balinských slepenců granáty, mezi nimiž lze rozlišit dvě hlavní skupiny. Naprosto převažují almandinové granáty (63–91 % Alm) s kolísajícím podílem dalších komponent (hlavně 13–23 % Prp, ojediněle  $\leq$  12 % Sps), dále byly zjištěny granáty s vyšším podílem pyropové složky (57–66 % Prp). Zrna granátů jeví znaky silného postdepozičního orientovaného rozpouštění a vyznačují se korozivními tvary s „parketovaným“ povrchem (obr. 2), podobně jak je tomu např. u granátů karbonské hornoslezské pánve (JIRÁSEK et al. 2016) nebo kulmských drob (ČOPJAKOVÁ 2007). Dutiny po korodovaných granátech vyplňuje obvykle kalcit, případně dolomit; granát v nich někdy tvoří nepatrné kostrovité relikt.



**Obr. 1.** Geologická situace, jižní část boskovické brázd, upraveno podle geologické mapy ČSSR, 1:200 000, list 1-33-XXIX Brno

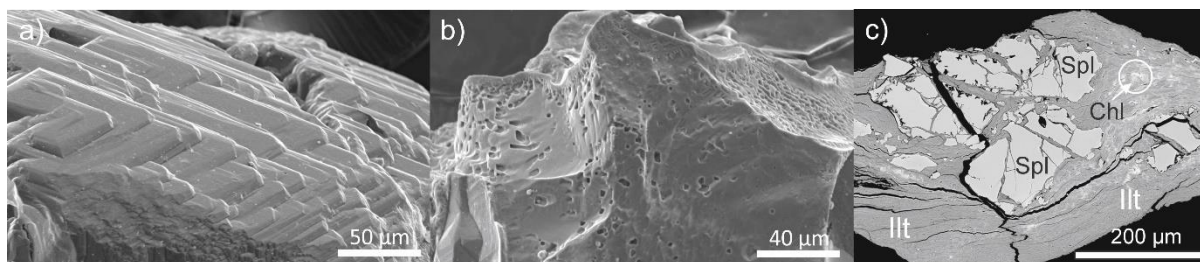
Podmínky silného rozpouštění granátů odpovídají obvykle hloubkám pohřbení sedimentů okolo 2500–3500 m; studovány však byly převážně pískovce (MORTON et al. 1989, MORTON a HALLSWORTH 1999, 2007). Ve větších hloubkách (v závislosti na dalších faktorech, např. propustnějších horninách) bývají granáty již zcela rozpuštěny. Obdobně jako v karbonických sedimentech hornoslezské pánve (JIRÁSEK et al. 2016) lze uvažovat i podpurný vliv organických kyselin pocházejících z uhelné hmoty (HANSLEY a BRIGGS 1994), případně i přítomnost fluid s vyšší salinitou, která výrazně přispívají ke vzniku analogických povrchů.

O podmínkách, vhodných pro rozpouštění granátů v balinských slepencích, svědčí i rozklad chromem bohatých spinelů, které jsou obecně výrazně stabilnější než granáty (MORTON a HALLSWORTH 2007).

Zrna spinelidů v pojiu slepenců jsou černá, izometrická, velikosti < 0,5 mm a je na nich možné pozorovat korozivní projevy (obr.

2). Byly nalezeny dvě hlavní skupiny spinelidů a to: a) s nízkým Cr# (0,1–0,3) a vysokým Mg# (0,71–0,76), které odpovídají spinelidům z hrubšického peridotitu (Fo-Spl-Opx±Prp) a b) s vysokým Cr# (0,72–0,77) a průměrným Mg# (0,43–0,51), které odpovídají analýzám spinelidů z hrubšického serpentinitu (Srp-Spl), který vystupuje společně s granulitem v těsné blízkosti západního okraje rosicko-oslavanské pánve. Chromit a magneziochromit na rozdíl od zmíněných zdrojových ultrabazik v analyzované asociaci TM chybí úplně (HRŠELOVÁ et al. 2018). Typickým znakem je, že spinelidy jsou obklopeny novotvořeným Cr-illit/smektitem.

Nepravidelné agregáty tmavě zeleného chromem bohatého R1-illit(0.8)/smectitu (I/S) jsou typickou součástí tmelu bazálních balinských slepenců v celé rosicko-oslavanské pánvi. Obsahují 0.040–0.153 apfu Cr a jsou jasně geneticky spjaty s vysoce alterovanými Cr-bohatými spinelidy pocházejícími z přílehlého moldanubika (gföhlská jednotka). Vznik těchto agregátů evidentně souvisí s diagenetickými procesy. Fluida procházející slepenci musela mít relativně vysokou fugacitu CO<sub>2</sub>, aktivitu K<sup>+</sup> a s ohledem na množství illitu v I/S lze předpokládat teploty 110–190°C. Pomocí K/Ar datování I/S se podařilo stanovit dobu jejich vzniku v rosicko-oslavanské pánvi na 284.1 ± 7.7 and 276.3 ± 7.4 Ma (spodní perm – Kungurian/Artinskian), což samo o sobě potvrzuje diagenetický vznik těchto fází (Hršelová et al. 2023).



Obr. 2 a) typické „parketování“ na granátu z Moravského Krumlova, b) detail povrchu Cr-spinelidu s leptovými jamkami z Oslavan, c) reliktu spinelidu obrůstaného novotvořeným I/S (Oslavany-Nový Svět)

## ZÁVĚR

Vzhledem k úzkému rozšíření makroskopicky jasně viditelného I/S v rámci max. 0,5 m mocné polohy a vzhledem i k relativně malému rozptylu doby vzniku, se tento horizont v balinských slepencích s Cr-illit/smekitem dá využít i jako litostratigrafický znak či korelační horizont. Navíc díky jeho rozšíření podél celé rosicko-oslavanské pánve, i v místech, kde není stratigraficky přesně určeno stáří sedimentů, se dá na základě analogie usuzovat, že se balinské slepence v rosicko-oslavanské pánvi usazovaly ještě v průběhu karbonu, stejně tak lze předpokládat, že analogicky vyhlížející sedimenty v jižním ukončení pánve, zakončené uhelnou slojí, budou také karbonského stáří.

## LITERATURA

- ČOPJAKOVÁ, R. (2007):** Odras změn provenienc v psefitické a psamitické frakci sedimentů myslějovického souvrství. – MS, Diplomová práce, Přírod. fakulta, Masarykova univerzita, Brno, 81 p.
- HANSLEY, P. L., BRIGGS, P. H. (1994):** Garnet Dissolution in Oxalic Acid: A Possible Analog for Natural Etching of Garnet by Dissolved Organic Matter. – U.S. Geological Survey Bulletin 2106, 1–14.
- HRŠELOVÁ, P., HOUZAR, S., BURIÁNEK, D. (2018):** Chromem bohaté spinely ze svrchnokarbonických balinských slepenců jižní části boskovické brázdy. – Acta Mus. Moraviae, Sci. Geol. 103, 2, 39–51.
- HRŠELOVÁ, P., HOUZAR, S., ŠTELCL, J. (2021):** Korodované granáty v asociaci těžkých minerálů balinských slepenců: jejich morfologie a chemické složení (svrchní karbon, boskovická brázda). – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 106, 35–50.
- HRŠELOVÁ, P., HOUZAR, S., BURIÁNEK, D., VŠIANSKÝ, D., SZCZERBA, M., CIESIELSKA, Z., ŠTELCL, J. & NEHYBA, S. (2023):** Chromium-rich illite/smectite in the basal Balinka Conglomerate of the Upper Carboniferous-Permian Boskovice Basin (Bohemian Massif). Annales Societatis Geologorum Poloniae, 93, (in press).
- JIRÁSEK, J., MATÝSEK, D., OSOVSKÝ, M., SIVEK, M. (2016):** Polohy bohaté almandinem v klastických sedimentech sedlových vrstev (česká část hornoslezské pánve). – Bulletin Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze, 24, 2, 205–216.
- MORTON, A. C., HALLSWORTH, C. R. (1999):** Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones. – Sedimentary Geology 124, 3–29.
- MORTON, A. C., HALLSWORTH, C. R. (2007):** Stability of detrital heavy minerals during burial diagenesis. In: Mange, M.A., Wright, D.T. (eds.): Developments in Sedimentology, 58: Heavy minerals in use, 215–245.
- MORTON, A. C., BORG, G., HANSLEY, P. L., HAUGHTON, P. D.W., KRINSLEY, D. H., TRUSTY, P. (1989):** The origin of faceted garnets in sandstones: Dissolution or overgrowth? – Sedimentology 36, 927–942.
- RAHMANI, R. A. (1973):** Grain surface etching features of some heavy minerals. – Journal of Sedimentary Petrology 43, 880–882.
- Suess, F. E. (1907):** Die Tektonik des Steinkohlengebietes von Rossitz und Ostrand des böhmischen Grundgebirges. Jahrbuch der Kaiserlich Königlich Geologischen Reichsanstalt, 57: 793–834.
- VELBEL, M. A., MCGUIRE, J. T., MADDEN, A. S. (2007):** Scanning electron microscopy of garnet from outcrop Michigan soils: etching rates and inheritance of pre-glacial and pre-pedogenic grain-surface textures. – Developments in Sedimentology, Vol. 58, 413–432.

# GCDKIT.MINERAL: NOVÝ FREEWARE PRO PŘEPOČTY, GRAFICKOU PREZENTACI A STATISTICKOU EVALUACI IN-SITU MIKROCHEMICKÝCH DAT

<sup>1</sup> Vojtěch Janoušek

<sup>2</sup> Colin M. Farrow

<sup>3</sup> Vojtěch Erban

<sup>1</sup> Česká geologická služba  
Klárov 3, 118 21 Praha 1, ČR

<sup>2</sup> 22 Golf View  
Glasgow, G61 4HJ, Skotsko

<sup>3</sup> Pragolab, s.r.o.  
Nad Krocínkou 55/285, 190 00 Praha 9, ČR

## ÚVOD

Zpracování velkého množství *in-situ* minerálních analýz, získaných (nejen) elektronovou mikrosondou, vyžaduje dobře navržený, obecně dostupný, flexibilní a snadno modifikovatelný software. Naneštěstí, stávající nástroje jsou obvykle omezené ve své funkcionalitě, často se zabývají jen jednou minerální skupinou, jsou navrženy jen pro jeden operační systém, jsou těžko rozšiřitelné/modifikovatelné a některé neposkytují dostatečně kvalitní grafický výstup.

Ideální software pro zpracování mikrochemických analýz by přitom měl být univerzální, nezávislý na operačním systému, snadno modifikovatelný a rozšiřitelný. Samozřejmostí by měl být import analýz v řadě datových formátů a možnost individuální volby přepočtů podle minerálního druhu. Počítány by měly být počty atomů na zvolenou vzorcovou jednotku (atoms per formula unit, apfu) řadou metod, včetně případného odhadu  $Fe^{II}/Fe^{III}$  poměru. Kromě toho by měl alokovat atomy do správných krystalochemických pozic, případně spočítat mol. % koncových členů a další parametry. Integrální součástí by měly být nástroje pro produkci binárních a ternárních grafů, jejich editaci, export v publikační kvalitě a použití v minerální klasifikaci. Data, ať už originální, tak i přepočtená, by se po případném statistickém zpracování měla ukládat do běžných textových, spreadsheetových a databázových formátů, a mělo by být možné je kopírovat přes schránku operačního systému (clipboard).

## POPIS NOVÉ KNIHOVNY GCDKIT.MINERAL

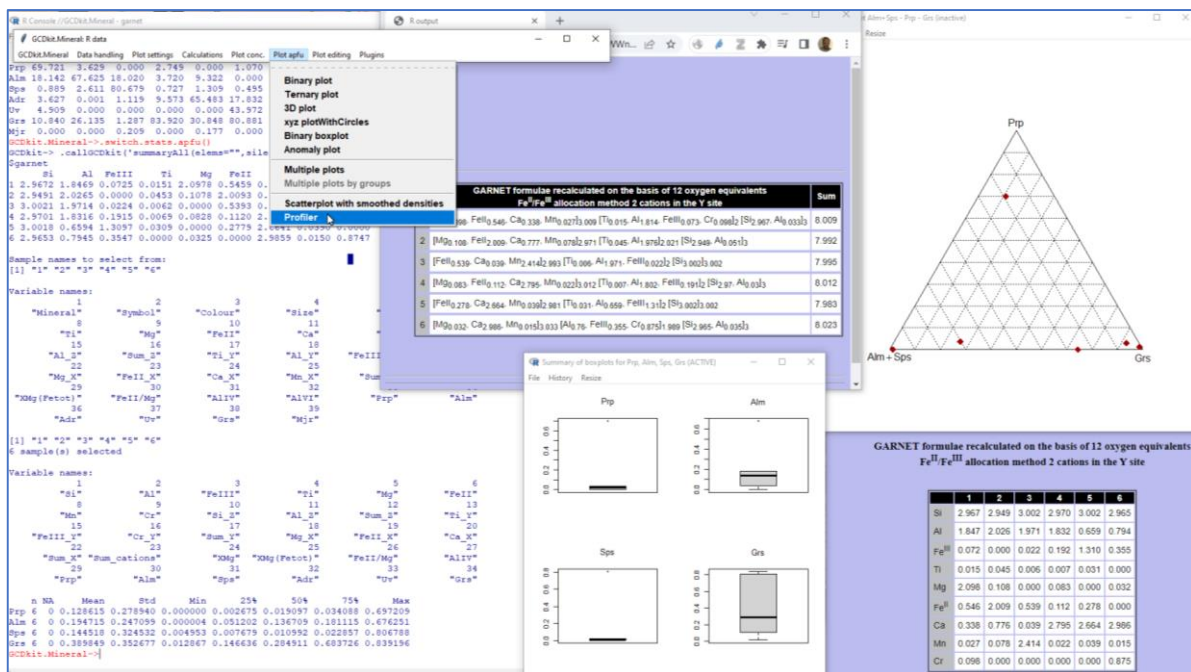
Na počátku 3. tisíciletí bul uvolněn freewareový statistický jazyk R (Hornik 2021; R Core Team, 2021) a hned se ukázal jako vhodné prostředí pro vývoj geochemického software (Janoušek et al., 2000; Grunsky, 2002; Reimann et al., 2008). Vzápětí byla vytvořena dnes již poměrně populární R knihovna *Geochemical Data Toolkit* (*GCDkit*) pro zpracování horninových geochemických analýz magmatických a metamorfovaných hornin (Janoušek et al., 2003, 2006, 2016). U příležitosti tohoto 20. výročí, a především pak 60. narozenin předního slovenského mineraloga, prof. P. Uhera, jsme se odhodlali uvolnit knihovnu novou, *GCDkit.Mineral*. Naším cílem bylo vyvinout flexibilní a obecně dostupné prostředí s nástroji pro přepočty, statistické zpracování a grafickou prezentaci *in-situ* minerálních analýz, které bude možné přizpůsobit potřebám každého uživatele a také dále rozšiřovat.

*GCDkit.Mineral* je schopen importovat data v řadě formátů: vložením ze schránky, prostý (ASCII) text, CSV, Microsoft Excel XLS(X), Microsoft Access (MDB) a dBase (DBF). Hmotnostní procenta oxidů jsou přepočítána na apfu krystalochemického vzorce za předpokladu fixního počtu O ekvivalentů, počtu atomů (v celé jednotce nebo její části) či zachování náboje. Implementovány jsou různé metody odhadu  $Fe^{II}/Fe^{III}$  poměru, a to jak obecně použitelné, předpokládající daný počet kationtů v celém vzorci (Droop, 1987) nebo některé krystalochemické pozici, tak i specifické pro amfiboly (Leake et al., 2003) nebo pyroxeny (Papike et al., 1974). Analýzy jsou pak podle potřeby přepočítávány na mol. % koncových členů, případně další parametry.

Všechna data, jak vložená tak spočtená, mohou být zpracována statisticky, za pomoci deskriptivních a multivariačních metod. Kromě těchto nástrojů, zahrnujících mj. shlukovací analýzu, analýzu hlavních komponent

a lineární diskriminační analýzu, je k dispozici i řada specializovaných funkcí a statistických balíčků poskytovaných živou R komunitou [<http://www.r-project.org>]. Mikrochemické analýzy oxidů (hm. %) nebo výsledky jejich přepočtů (apfu, mol. % koncových členů...) mohou být vyneseny např. do binárních a ternárních diagramů, klasifikačních diagramů, boxplotů, korelačních diagramů, a ty mohou být dále kombinovány do tabulí. Většina z diagramů je definována jako interní šablony, které mohou být následně modifikovány (změna rozsahu os, zvětšení a zmenšení textu, přidání komentářů, legend, změna atributů značek jako je jejich typ, velikost, barva nebo částečná průhlednost, interaktivní identifikace jednotlivých analýz atd.) Grafický výstup lze exportovat do řady grafických formátů vektorových (PS, PS, PDF, WMF) i bitmapových (PNG, TIF, JPG...). Pro vybrané minerální skupiny jsou implementovány IMA klasifikace, kombinující binární a ternární diagramy (popř. doplněné o R skripty) do hierarchických struktur.

Protože přepočtení a klasifikační přístupy se liší pro jednotlivé minerální skupiny, využili jsme možnosti objektového programování v R. Každá minerální skupina je definována jako zvláštní S4 třída (Chambers, 1998) s vlastními metodami např. pro přepočty, klasifikaci a textový výstup. Všechny parametry pro každou minerální třídu jsou uloženy v externí databázi. Jde o přehledně členěný textový soubor, ve kterém lze snadno modifikovat výpočetní postupy stávající, ale i definovat postupy nové pro dosud chybějící minerální třídy.

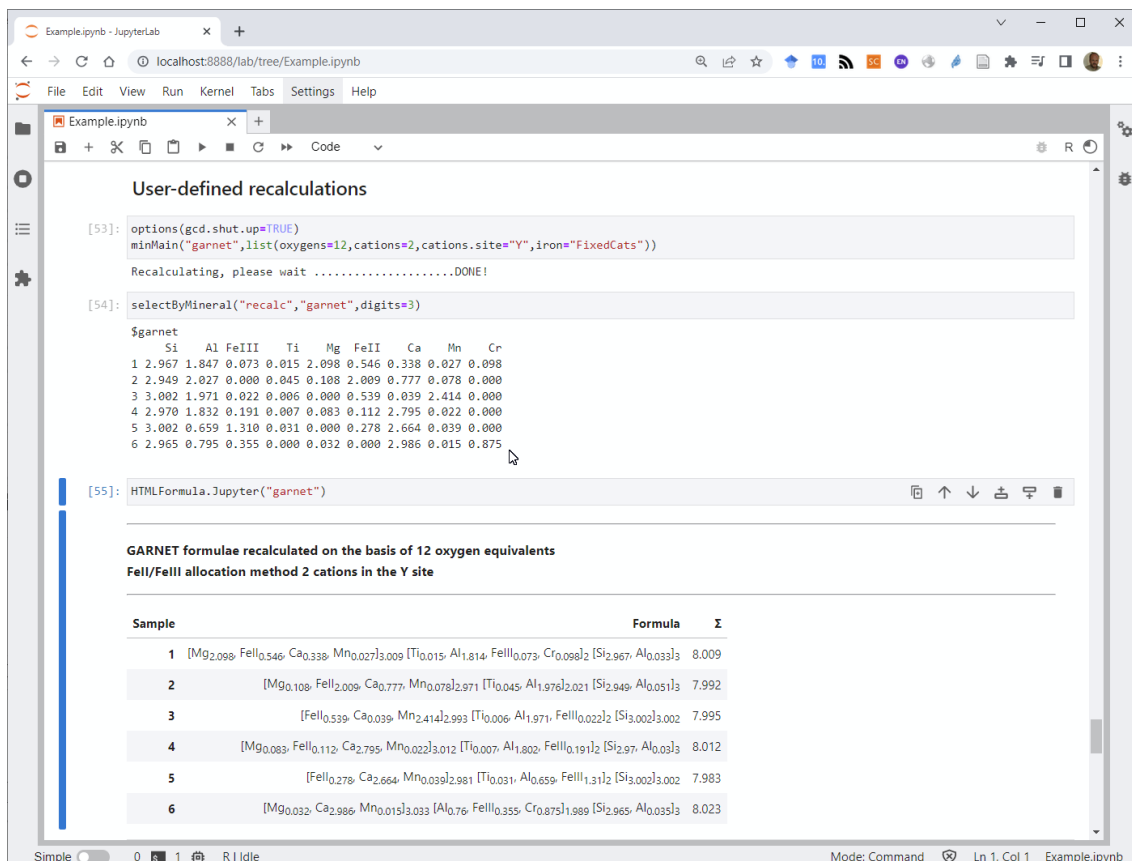


Obř. 1 Práce s programem GCDkit.Mineral na MS Windows 10.

## OVĽADÁNÍ A DOSUPNOST

GCDkit.Mineral byl testován na všech hlavních operačních systémech (Windows, Mac a Linux). Pro běžné uživatele je program plně ovladatelný z menu a dialogových oken. Připravena jsou schémata pro přepočty nejběžnějších horninotvorných minerálů a klasifikaci amfibolů (Leake et al., 1997, 2003), pyroxenů (Morimoto, 1988) a žilců. Zkušenější kolegové pak mohou tyto přepočty snadno měnit, nebo dokonce přidávat postupy zcela nové. Znalí programování v jazyce R mohou volat funkce programu přímo z příkazové řádky, dávkového souboru nebo Pythonem poháněného Jupyter Notebooku (Shen, 2014). Zajímavá je také možnost vývoje jednoduchých zásuvných modulů (pluginů), např. pro termobarometrické výpočty nebo grafické aplikace. Přehledná, otevřená struktura programu GCDkit.Mineral a skvělý design jazyka R tak podle našeho názoru nabízejí slibnou platformu pro komunitní vývoj mineralogického software.

GCDkit.Mineral je k dispozici k volnému stažení z [www.gcdkit.org/mineral](http://www.gcdkit.org/mineral). Tento výzkum byl podpořen projektem GAČR 22-34175S.



User-defined recalculations

```
[53]: options(gcd.shut.up=TRUE)
minMain("garnet",list(oxygens=12,cations=2,cations.site="Y",iron="FixedCats"))
Recalculating, please wait .....DONE!

[54]: selectByMineral("recalc","garnet",digits=3)

$garnet
  S1  Al FeII  Ti  Mg FeII  Ca  Mn  Cr
1  2.967 1.847 0.073 0.015 2.098 0.546 0.338 0.027 0.098
2  2.949 2.027 0.000 0.045 0.108 2.009 0.777 0.078 0.000
3  3.002 1.971 0.022 0.006 0.000 0.539 0.039 2.414 0.000
4  2.970 1.832 0.191 0.007 0.003 0.112 2.795 0.022 0.000
5  3.002 0.659 1.310 0.031 0.000 0.278 2.664 0.039 0.000
6  2.965 0.795 0.355 0.000 0.032 0.000 2.986 0.015 0.075

[55]: HTMLFormula.Jupyter("garnet")
```

GARNET formulae recalculated on the basis of 12 oxygen equivalents  
FeII/FeIII allocation method 2 cations in the Y site

Sample	Formula	Σ
1	[Mg <sub>2.098</sub> FeII <sub>0.546</sub> Ca <sub>0.338</sub> Mn <sub>0.027</sub> Ti <sub>0.015</sub> Al <sub>1.814</sub> FeIII <sub>0.073</sub> Cr <sub>0.098</sub> Si <sub>2.967</sub> Al <sub>0.033</sub> ]	8.009
2	[Mg <sub>0.108</sub> FeII <sub>2.009</sub> Ca <sub>0.777</sub> Mn <sub>0.078</sub> Ti <sub>0.045</sub> Al <sub>1.976</sub> Si <sub>2.949</sub> Al <sub>0.051</sub> ]	7.992
3	[FeII <sub>0.539</sub> Ca <sub>0.039</sub> Mn <sub>2.414</sub> Ti <sub>0.006</sub> Al <sub>1.971</sub> FeIII <sub>0.022</sub> Si <sub>3.002</sub> ]	7.995
4	[Mg <sub>0.083</sub> FeII <sub>0.112</sub> Ca <sub>2.795</sub> Mn <sub>0.022</sub> Ti <sub>0.007</sub> Al <sub>1.802</sub> FeIII <sub>0.191</sub> Si <sub>2.97</sub> Al <sub>0.03</sub> ]	8.012
5	[FeII <sub>0.278</sub> Ca <sub>2.664</sub> Mn <sub>0.039</sub> Ti <sub>0.031</sub> Al <sub>0.659</sub> FeIII <sub>1.31</sub> Si <sub>3.002</sub> ]	7.983
6	[Mg <sub>0.032</sub> Ca <sub>2.986</sub> Mn <sub>0.015</sub> Ti <sub>0.033</sub> Al <sub>0.76</sub> FeII <sub>0.355</sub> Cr <sub>0.075</sub> Si <sub>2.965</sub> Al <sub>0.035</sub> ]	8.023

Obr. 2 Příklad přepočtu analýz granátu v Jupyter Notebooku.

## LITERATURA

- Chambers, J. M. (1998): *Programming With Data*. Springer, New York.
- Droop, G. T. R. (1987): A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*, 51, 431–435.
- Grunsky, E. C. (2002): R: a data analysis and statistical programming environment – an emerging tool for the geosciences. *Computers, Geosciences*, 28, 1219–1222.
- Hornik, K. (2021): R FAQ. Accessed on April 21, 2023 at <https://CRAN.R-project.org/doc/FAQ/R-FAQ.html>
- Janoušek, V. (2000): R — an alternative to spreadsheets and special software for geochemical calculations and plotting. *Geolines*, 10, 34–35.
- Janoušek, V., Farrow, C. M., Erban, V. (2003): *GCDkit*: new PC software for interpretation of whole-rock geochemical data from igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 186.
- Janoušek, V., Farrow, C. M., Erban, V. (2006): Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (*GCDkit*): *Journal of Petrology*, 47, 1255–1259.
- Janoušek, V., Moyen, J. F., Martin, H., Erban, V., Farrow, C. M. (2016): *Geochemical Modelling of Igneous Processes – Principles and Recipes in R Language*. Bringing the Power of R to a Geochemical Community. Springer, Berlin.
- Leake, B. E., Woolley, A. R., Arps, C. E. S., Birch, W. D., Gilbert, M. C., Grice, J. D., Hawthorne, F. C., Kato, A., Kisch, H. J., Krivovichev, V. G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J., Maresch, W. V., Nickel, E. H., Rock, N. M. S., Schumacher, J. C., Smith, J. C., Stephenson, N. C. N., Whittaker, E. J. W., Youzhi, G. (1997): Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *Mineralogical Magazine*, 61, 295–321.
- Leake, B. E., Woolley, A. R., Birch, W. D., Burke, E. A. J., Ferraris, G., Grice, J. D., Hawthorne, F. C., Kisch, H. J., Krivovichev, V. G., Schumacher, J. C., Stephenson, N. C. N., Whittaker, E. J. W. (2003): Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's 1997 recommendations. *Canadian Mineralogist*, 41, 1355–1362.
- Morimoto, N. (1988): Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogical Magazine*, 52, 535–550.
- Papike, J. J., Cameron, K. L., Baldwin, K. (1974): Amphiboles and pyroxenes: characterization of other than quadrilateral components and estimates of ferric iron from microprobe data. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 6, 1053–1054.
- R Core Team (2021): R: A Language and Environment for Statistical Computing. Accessed on April 21, 2023 at <http://www.r-project.org>.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., Dutter, R. (2008): *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Shen, H. (2014): Interactive notebooks: sharing the code. *Nature*, 515, 151–152.



# CHEMICKÉ ZLOŽENIE MINERÁLOV TETRAEDRITOVEJ SKUPINY LOŽISKA ZLATÁ BAŇA

<sup>1,2</sup> Stanislav Jeleň

<sup>1</sup> Štefan Ferenc

<sup>2</sup> Sergej Kurylo

<sup>2</sup> Eva Prokopová

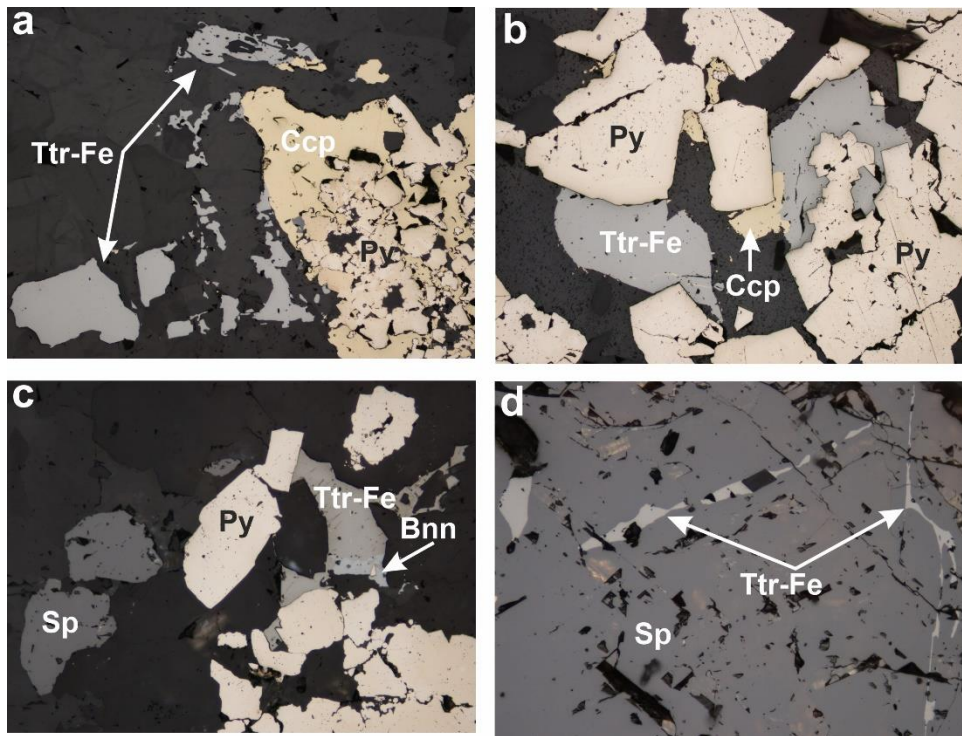
<sup>1</sup> KATEDRA GEOGRAFIE A GEOLÓGIE, FAKULTA PRÍRODNÝCH VIED, UNIVERZITA MATEJA BELA  
Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica,

<sup>2</sup> ÚSTAV VIED O ZEMI, SLOVENSKÁ AKADÉMIA VIED, PRACOVISKO: BANSKÁ BYSTRICA  
Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica

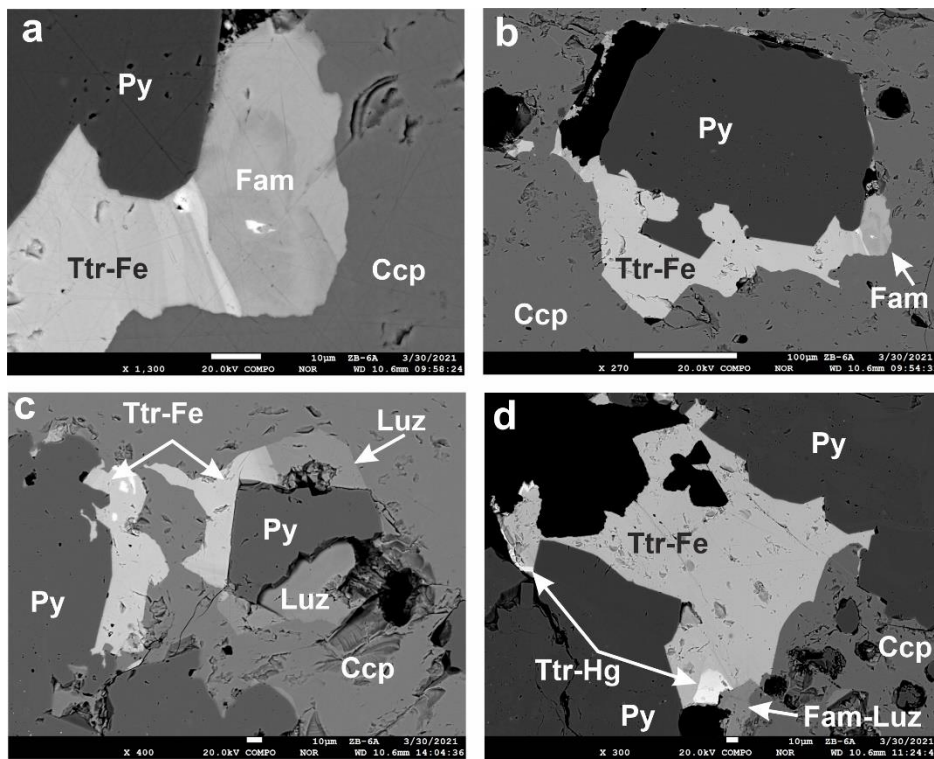
Ložisko sa nachádza v centrálnej zóne zlatobanského stratovulkánu, ktorú tvoria rôzne premenené telesá pyroxenických andezitov a dioritových porfýrov. Zrudnenie sa viaže na žily a žilníky smeru SSZ-JJV až S-J so strmým sklonom 70-90° na V i Z. Smerová dĺžka jednotlivých žilno-žilníkových štruktúr spravidla nepresahuje 500 m a hĺbkový dosah 500-600 m od povrchu. Hrúbka žíl je premenlivá, kolíše od 0,1 do 5,2 m a v priemere je 1,1 m. Dĺžka ložiska je do 3 km a šírka 1 km. V centrálnej časti ložiska vystupujú viaceré typy mineralizácie s dominantným zastúpením polymetalickej. V okrajových častiach vystupuje Sb a Hg mineralizácia (Divinec et al. 1985; Bačo a Bartalský, 1998). Hlavné rudné minerály žilnej výplne sú: pyrit, sfalerit a galenit sprevádzané chalkopyritom, Ag-Pb-Sb sulfosolami, antimonitom a cinabaritom. Žilné minerály sú rôzne variety karbonátov a zriedkavejšie kremeň, vzácne barit. Drahokovová mineralizácia na ložisku je naložená na polymetalickú a koncentruje sa v pripovrchových častiach. Drahokovovú minerálnu asociáciu, sformovanú po vylúčení sa hlavných sulfidov, tvorí zlato, *elektrum*, striebro, teluridy Au a Ag (petzit, hessit), akantit, polybazit, miargyrit, argentotetraedrit a rad ďalších viac alebo menej vzácných Ag-Pb-Sb sulfosolí (andorit, ramdorit, diaforit, freieslebenit, ovyheerit, Kovalenker et al. 1988, 2000). Ložisko bolo preskúmané sieťou vrtov (s hĺbkou 300 až 1800 m) a horizontálnymi bankskými prácami (štôlna Mária, Gernerka a štôlnou 3) s celkovou dĺžkou cca 4 000 m (Bačo 2001; Bakoš et al. 2017).

Minerály tetraedritovej skupiny na ložisku Zlatá Baňa nevytvárajú bohatšie akumulácie a vyskytujú sa len v menšom množstve, prakticky vo všetkých jeho častiach otvorených bankskými dielami. Najčastejšie vytvárajú nepravidelné zrná a menšie agregáty v sulfidoch, najmä chalkopyrite, pyrite, galenite, menej sfalerite a taktiež aj v karbonátoch (obr. 1, 2). Tennantit je prevažne v asociácii s luzonitom. Časté sú jeho jemné žilky v chalkopyrite alebo spolu s luzonitom narastá na chalkopyrit a pyrit. Argentotetraedrit-(Fe) najčastejšie asociuje so striebrom, zlatom, miargyritom, vyplňal tenké trhlínky v chalkopyrite, bournonite, sfalerite, narastal na starší tennantit. Pomerne zriedkavý tetraedrit-(Hg) sa vyskytuje v asociácii s tetraedritom-(Fe), minerálmi radu famatinit-luzonit v agregátoch so sulfidmi chalkopyritom a pyritom.

Na základe detailného štúdia chemického zloženia minerálov tetraedritovej skupiny sa na ložisku Zlatá Baňa zistilo niekoľko minerálnych fáz tetraedritovej skupiny. Zriedkavo tu vystupuje tennantitová séria, reprezentovaná tennantitom-(Fe) a vzácnejším tennantitom-(Zn). Rozšírenejšie sú minerály tetraedritovej série: tetraedrit-(Fe), tetraedrit-(Zn), vzácny tetraedrit-(Hg) a argentotetraedrit-(Fe) (v zmysle Biagioni et al. 2020).

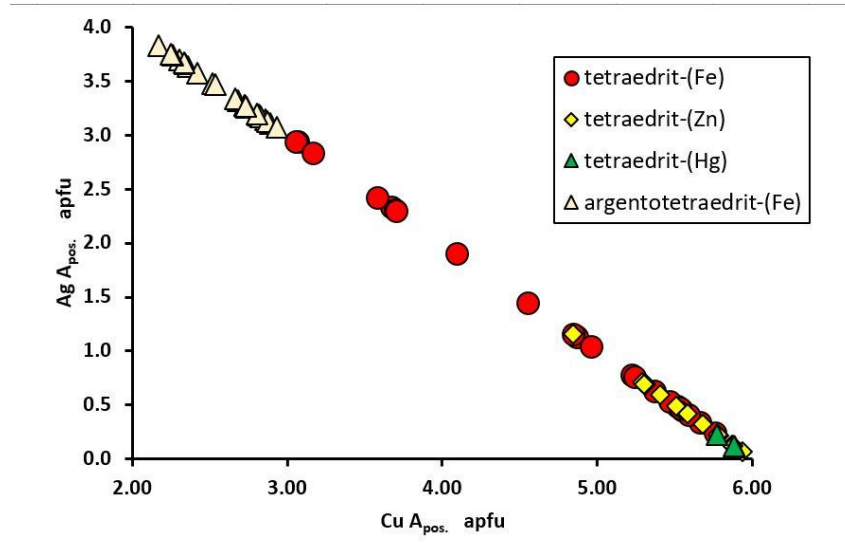


**Obr. 1** Vzájomné vzťahy minerálov tetraedritovej skupiny so sulfidmi v agregátoch žilnej výplne. a) nepravidelné zrná tetraedritu-Fe (Ttr-Fe) v karbonáte spolu s agregátom chalkopyritu (Ccp) a pyritu (Py), b) agregát nepravidelných zrn pyritu (Py), chalkopyritu (Ccp) a tetraedritu-Fe (Ttr-Fe) v karbonáte, c) agregát nepravidelných zrn pyritu (Py), sfaleritu (Sp), boumonitu (Bnn) a tetraedritu-Fe (Ttr-Fe), d) tenké žilky tetraedritu-Fe (Ttr-Fe) v sfalerite (Sp). Ložisko Zlatá Baňa, štôľňa Gemerka. Odrazené svetlo PPL (foto Stanislav Jeleň).



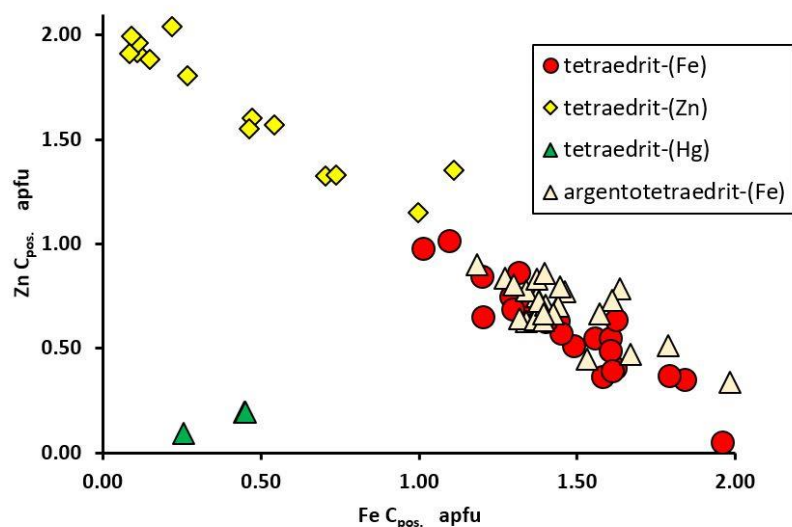
**Obr. 2** Vzájomné vzťahy minerálov tetraedritovej skupiny so sulfidmi v agregátoch. a) nepravidelné zrná tetraedritu-Fe (Ttr-Fe) zrastá s famatinitom (Fam) na hranici akumulácie chalkopyritu (Ccp) a kryštálu pyritu (Py), b) nepravidelné zrná tetraedritu-Fe (Ttr-Fe) zrastá s famatinitom (Fam) a čiastočne zatláča kryštál pyritu (Py) v akumulácii chalkopyritu (Ccp), c) tetraedrit-Fe (Ttr-Fe) narastá spolu s luzonitom (Luz) na kryštál pyritu (Py) na kontakte s chalkopyritom (Ccp), d) nepravidelný agregát zrn tetraedritu-Fe (Ttr-Fe), tetraedritu-Hg (Ttr-Hg), minerálov radu famatinit-luzonit (Fam-Luz), medzi kryštálmi pyritu (Py) a chalkopyritom (Ccp). Ložisko Zlatá Baňa, štôľňa Gemerka. SEM BEI (foto Sergej Kurylo).

Striebronosnosť týchto minerálov je variabilná (obr. 3). Maximálny zistený obsah Ag vo fázach tennantitovej skupiny bol 0.93 hm. % (0.13 apfu). Z tetraedritov, bol nízky obsah Ag (priemerne 0.88 hm. %; 0.46 apfu) zistený v tetraedrite-(Hg). Tetraedrit-(Zn) je charakteristický širším rozsahom kolísania obsahu Ag, od zhruba 0.5 hm. % po 7.39 hm. % (1.16 apfu). V Zlatej Bani bol zistený nepretržitý tuhý roztok medzi tetraedritom-(Fe) a argentotetraedritom-(Fe). V tetraedrite-(Fe) obsah Ag kolíše od 1.55 hm. % (0.23 apfu) až po 17.56 hm. % (2.93 apfu); obsah striebra v argentotetraedrite-(Fe) od 18.91 hm. % (3.07 apfu) po 22.67 hm. % (3.83 apfu).



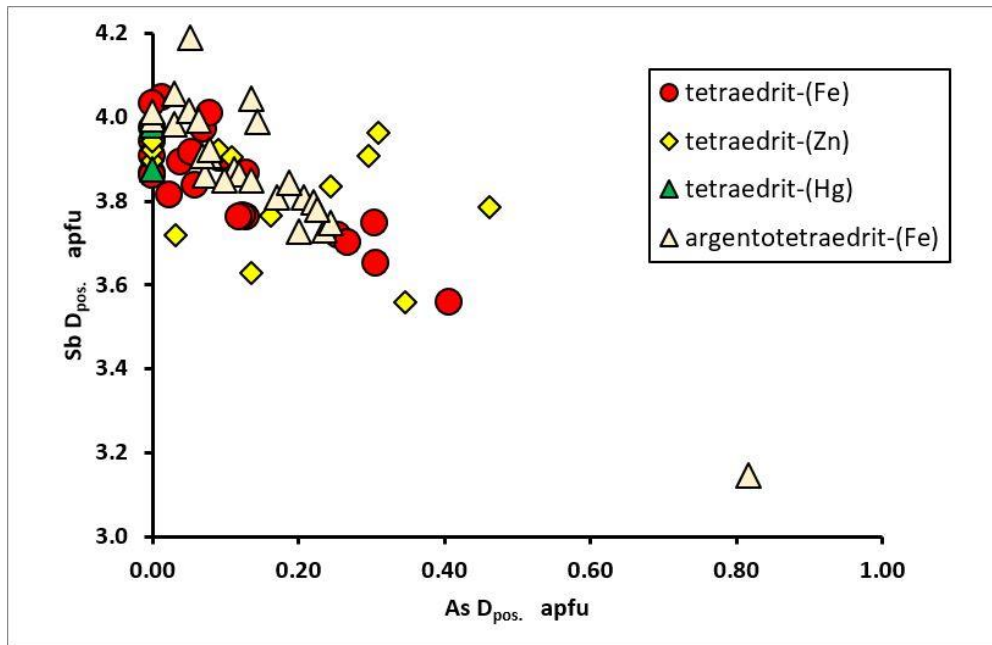
Obr. 3 Diagram variácií obsahu Ag vs. Cu v mineráloch tetraedritovej skupiny ložiska Zlatá Baňa.

S výnimkou tetraedritu-(Hg) je pozícia C, obsadzovaná dvojmocnými prvkami, v študovaných fázach okupovaná hlavne železom a zinkom (obr. 4). V tennantite-(Fe) bol zistený priemerný obsah Fe 6.4 hm. % (1.67 apfu) a 0.94 hm. % (0.21 apfu) Zn. Tennantit-(Zn) obsahuje 1.34 (0.35 apfu) Fe a 6.58 (1.48 apfu) Zn. Hodnoty obsahu železa a zinku v tetraedrite-(Fe) a argentotetraedrite-(Fe) sa viac menej prekrývajú, s tým že substitúcia Fe↔Zn je širšia v tetraedrite-(Fe), ktorý prakticky plynule prechádza do tetraedritu-(Zn); od 3.24 hm. % (1.02 apfu) Fe, pri maximálnom obsahu Zn 3.65 hm. % (0.98 apfu). V tetraedrite-(Zn) bol zistený najnižší obsah Fe 0.37 hm. % (0.11 apfu), pri obsahu Zn 7.53 hm. % (1.92 apfu). Tetraedrit-(Hg) obsahuje v pozícii C priemerne 17.18 hm. % (1.61 apfu) Hg a 1.25 hm. % (0.38 apfu) Fe.



Obr. 4 Diagram variácií obsahu Fe vs. Zn v mineráloch tetraedritovej skupiny ložiska Zlatá Baňa

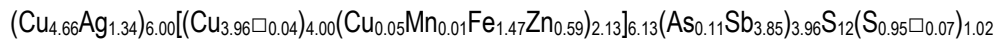
V študovaných minerálnych fázach tetraedritovej série sa výraznejšie neuplatňuje substitúcia  $As \leftrightarrow Sb$  (obr. 5). V tetraedritoch-(Fe), (Zn), (Hg) a v argentotetraedrite-(Fe) sa hodnoty obsahu As a Sb viac menej prekrývajú, obsah As sa pohybuje od nulových hodnôt, zhruba po 1.87 hm. % (0.41 apfu). V jednom prípade bol v argentotetraedrite-(Fe) zistený obsah As až 3.36 hm. % (0.82 apfu). V prípade tetraedritu-(Hg) do tejto pozície pristupuje ešte Bi (max. 1.42 hm. %; 0.13 apfu), v argentotetraedrite-(Fe) aj Te (priemerne 0.11 hm. %; 0.02 apfu). V tennantitoch prakticky nedochádza k danej substitúcii, pri priemernom obsahu As 20 hm. % (3.87 apfu).



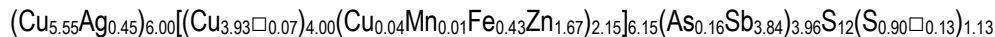
Obr. 5 Diagram variácií obsahu Sb a As v mineráloch tetraedritovej skupiny ložiska Zlatá Baňa.

Priemerné kryštálochemické vzorce minerálov tetraedritovej skupiny zo Zlatej Bane sú nasledovné (v súlade s Biagioni et al. 2020):

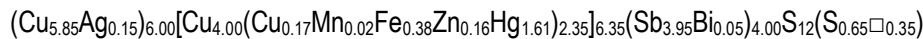
tetraedrit-(Fe), 23 WDS analýz



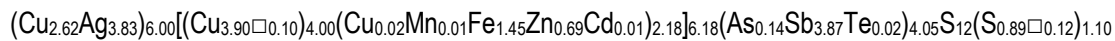
tetraedrit-(Zn), 14 WDS analýz



tetraedrit-(Hg), 3 WDS analýzy



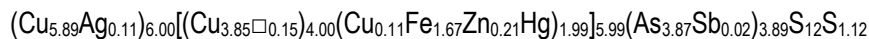
argentotetraedrit-(Fe), 26 WDS analýz



tennantit-(Zn), 1 WDS analýza



tennantit-(Fe), 4 WDS analýzy



Zo zistenej asociácie a vzájomných vzťahov minerálov v agregátoch je zrejmé, že z minerálov tetraedritovej skupiny je najstarší tennantit a najmladší argentotetraedrit a tetraedrit-(Hg). Zistené výsledky sú typické pre tetraedrity zlatých a strieborných polymetalických ložísk vulkanických zón.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Grantovou agentúrou Slovenskej republiky (projekty VEGA 1/0563/22 a 1/0326/18).

## LITERATÚRA

- BAČO, P., BARTALSKÝ, B., (1998):** Zlatá Baňa – Au, Ag, Pb, Zn, Cu rudy. Záverečná správa. Manuskript, Argosy Slovakia s.r.o., 32 s.
- BAČO, P. (2001):** Epitermálne mineralizácie východoslovenských neovulkanitov, Manuskript, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 35 s.
- BAKOŠ F., CHOVAN M., ŽITŇAN P., BAČO P., BAHNA B., FERENC Š., HVOŽĎARA P., JELEŇ S., KAMHALOVÁ M., KAŇA R., KNÉSL J., KRASNEC Ľ., KRIŽÁNI I., MAŤO Ľ., MIKUŠ T., PAUDITŠ P., SOMBATHY L., ŠÁLY J. (2017):** Zlato na Slovensku – Sprievodca zlatou históriou, ťažbou a náleziskami na našom území. Vydavateľ: LÚČ, Bratislava. 430 s.
- BIAGIONI C, GEORGE LL, COOK NJ, MAKOVICKY E, MOĚLO Y, PASERO M, SEJKORA J, STANLEY CJ, WELCH MD, BOSI F (2020):** The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. *American Mineralogist* (2020) 105 (1): 109–122.
- DIVINEC, Ľ.- VOLKO, P. - KALIČIAKOVÁ, E. - REPČIAK, M. - ĎUĎA, R., (1985):** Záverečná správa a výpočet zásob z úlohy Zlatá Baňa - polymetalické rudy, Manuskript, GSSR, Bratislava, 200 s.
- KOVALENKER, V. A., JELEŇ, S., GENKIN, A. D., ĎUĎA, R., KOTULÁK, P., MALOV, V. S., SANDOMIRSKAJA, S. M., (1988):** Metallic minerals of productive assemblages of the Zlatá Baňa deposits (eastern Slovakia); specialites of chemical composition. *Mineralia slovaca* 20, 6, s.481-498.
- KOVALENKER, V. A., JELEŇ, S., HÁBER, M., ĎUĎA, R., PROKOFIEV, V. JU., (2000):** Mineral parageneses, fluid inclusions and stable isotopes studies of Au – Ag base metal mineralization of Banská Štiavnica and Zlatá Baňa stratovolcanos: A comparison, *Mineralia slovaca* 32, 3, s. 249 - 250.

# KRYŠTALOCHEMICKÉ ÚČINKY VYSOKOTEPELNEJ ÚPRAVY NA MG-DOMINANTNÉ TURMALÍNY

<sup>1</sup> Petra Kardošová

<sup>1,2</sup> Peter Bačík

<sup>1</sup> Jana Fridrichová

<sup>1</sup> Olena Rybnikova

<sup>3</sup> Marcel Miglierini

<sup>4</sup> Tomáš Mikuš

<sup>1</sup> Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, SR

<sup>2</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied  
Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, SR

<sup>3</sup> Slovenská technická univerzita, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva  
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, SR

<sup>4</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied  
Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, SR

Kryštalochemické účinky vysokotepelnej úpravy na Mg-dominantné turmalíny, oxidácia Fe<sup>3+</sup> spojená s deprotonizáciou OH skupín a jej následný vplyv na rozpad turmalínu boli študované pomocou širokého spektra analytických metód. Chemické zloženie všetkých vzoriek stanovené pomocou elektrónovej mikroanalýzy je Mg dominantné, ale s premenlivým pomerom  $X_{Mg}$  (Mg/(Mg+Fe)): 1) TSCH – Fe-obohatený dravit z Tanzánie s  $X_{Mg}$  0,5-0,8; 2) CHD – Mg-dominantný dravit z Číny s  $X_{Mg} > 0,9$ ; 3) TUV – uvit z Tanzánie s  $X_{Mg} > 0,98$  obohatený o Cr (0,2-0,7 apfu) a V (0,01-0,10 apfu).

Vzorky turmalínu boli tepelne spracované vo vzduchu pri atmosférickom tlaku pri teplotách od 700 do 1000 °C, aby sa zistili informácie o účinku oxidácie na deprotonáciu OH skupín. Väčšina Fe bola oxidovaná vo vzorke TSCH po zahriatí na 800°C, čo bolo pozorované v Mössbauerovom spektre. Vzorka CHD nevykazovala oxidáciu Fe v Mössbauerových spektrách, ale zmeny v optickom spektre poukazovali na čiastočnú oxidáciu Fe – rast intenzity pásu pri 750 nm a posun absorpčnej hrany do zelenej oblasti v dôsledku elektrónových interakcií medzi Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Vzorka TUV mala nedostatočný obsah Fe pre Mössbauerovu spektroskopiu, v optických spektrách však neboli zaznamenané žiadne zmeny v intenzite a rozložení absorpčných pásov, ktoré boli dôsledkom elektrónových prechodov v katiónoch Cr<sup>3+</sup> a V<sup>3+</sup>. Preto sa dá predpokladať, že k žiadnej oxidácii nedošlo.

Vplyv novej oxidácie katiónov na OH skupiny viazané na apikálnych aniónoch oktaédrov YO<sub>6</sub> bol odhalený FTIR spektroskopiou. TSCH vykazuje významné zníženie absorpcie OH pásov, čo naznačuje deprotonáciu vyvolanú oxidáciou Fe, pokles absorpcie v CHD spektrách je menej výrazný a TUV nevykazuje žiadne zníženie absorpcie, čo naznačuje, že nedošlo k žiadnej oxidácii v dôsledku veľmi nízkeho Fe a Mn a teplota nebola dostatočná ani na oxidáciu V. To ovplyvnilo aj vzhľad vzoriek po štruktúrnom rozpade: TSCH zahriaty na 1000 °C zmenil vzhľad, zhnedol a popraskal, ale nenastali žiadne objemové zmeny; vzorky CHD a TUV zbeleli a výrazne expandovali. To naznačuje, že pred štruktúrnym rozpadom TSCH postupne uvoľňoval vodu v dôsledku oxidácie Fe, takže pri rozpade štruktúry jej nebolo dostatok na výrazné objemové zmeny a pri úniku spôsobila iba popraskanie kryštálu. Hnedá farba je dôsledkom prítomnosti oxidov a hydroxidov Fe. Vzorky CHD a TUV však udržali väčšinu vody v štruktúre kvôli nízkemu obsahu Fe, ktoré by mohlo oxidovať, takže OH skupiny sa výrazne nedepronizovali. K deprotonizácii došlo v jednom náhlom okamihu pri rozpade štruktúry, pričom uvoľnená voda v podobe pary prudko unikala do všetkých strán, čo spôsobilo expanziu vzoriek. Obsah chromoforov bol vo vzorkách príliš nízky na to, aby v nových formách sfarbili výsledné produkty.

**Podakovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-18-0065, Vedeckou grantovou agentúrou - projekty VEGA 1/0137/20 a VEGA 1/0189/23 a projektom UK/401/2023.

# NOVÉ ÚDAJE O MINERALÓGII SOLNÝCH TAVENÍN Z AU-PORFÝROVÉHO LOŽISKA BIELY VRCH

<sup>1</sup> Peter Koděra  
<sup>2</sup> Juraj Majzlan  
<sup>2</sup> Kilian Pollok  
<sup>3</sup> František Šimko

<sup>1</sup> Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, PriFUK  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup> Institut für Geowissenschaften, Mineralogie, Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Carl-Zeiss-Promenade 10, D-07745 Jena, Germany

<sup>3</sup> Ústav anorganickej chémie SAV  
Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

## ABSTRAKT

Žilný kremeň na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch v neogénom stratovulkáne Javorie v stredoslovenských neovulkanitoch obsahuje inklúzie vykryštalizovaných solných tavenín. Za laboratórnej teploty tieto inklúzie obsahujú viaceré pevné fázy chloridov, ale úplne v nich absenteje prítomnosť vodného roztoku. Tieto minerály je ťažké identifikovať kvôli ich extrémnej citlivosti na oxidáciu a hydratáciu v kontakte so vzduchom. Na identifikáciu pevných fáz sme použili Ramanovu spektroskopiu, kombinovanú s analytickými technikami aplikovanými na rezy pripravenými fokusovaným iónovým lúčom Ga iónov (FIB). Zobrazovanie povrchu bolo realizované pomocou spätne rozptýlených elektrónov (BSE) a sekundárnych elektrónov (SE); chemické zloženie fáz bolo stanovené neštandardizovanými EDS analýzami; štruktúrne parametre boli overené bodovými meraniami difrakcie spätného rozptylu elektrónov (EBSD), alebo novšie aj analýzami elektrónovej difrakcie z vybranej oblasti (SAED). Kombinácia týchto metód bola použitá na 5 rôznych inklúzií z rôznych hĺbok ložiska. Hlavné fázy v inklúziách zahŕňajú halit (NaCl), javorieit (KFeCl<sub>3</sub>), chlóralkalit (KCaCl<sub>3</sub>) a rinneit (KNa<sub>3</sub>FeCl<sub>6</sub>), ktorých Ramanove spektrá, chemické a štruktúrne vlastnosti dobre odpovedajú publikovaným vlastnostiam týchto fáz (Koděra et al., 2017; Grishina et al., 2018, 2020). Predpokladali sme, že bežnou fázou je tu aj hibbingit (Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl), avšak jeho Ramanove spektrum nebolo známe. V snahe zistiť toto spektrum boli získané vzorky z intruzívneho pyroxenitu z kritickej zóny Bushveldského komplexu (JAR), kde sa ale podarilo objaviť inú, dosiaľ neopísanú trigonálnu modifikáciu Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, ktorú sme nazvali parahibbingit (Koděra et al., 2022). V solných taveninách z ložiska Biely vrch sa kombináciou metód FIB-TEM-EDX a FIB-TEM-SAED potvrdila prítomnosť hibbingitu. Tento rombický minerál je jedinou fázou, ktorá nesie H<sub>2</sub>O (vo forme hydroxylovej skupiny) v inak bezvodých inklúziách solných tavenín, čo umožnilo presne vypočítať množstvo vody, ktoré bolo pôvodne rozpustené v taveninách solí (1,6 až 3,0 hm %). Inklúzie obsahujú aj ďalšie zriedkavé fázy - fluorit, scheelit/powelit a niektoré bližšie neurčené chloridy obsahujúce Ba, Zn, Pb. Metódami FIB-TEM-EDX-SAED sa podarilo potvrdiť prítomnosť fázy BaCl<sub>2</sub>, ktorá je dobre známa v anorganickej chémii, avšak v prírodných vzorkách dosiaľ zistená nebola. Táto látka je rombická a v inklúzií bol stanovený jej empirický vzorec (Ba<sub>0.90</sub>Sr<sub>0.11</sub>)Σ<sub>1.01</sub> (Cl<sub>1.94</sub>Br<sub>0.05</sub>)Σ<sub>2.99</sub>. Ide o druhý nový (zatiaľ neuznaný) minerál, ktorý bol identifikovaný v inklúziách solných tavenín z porfýrového zlatého ložiska Biely Vrch (prvý bol javorieit; Koděra et al., 2017). Tento špecifický hydrotermálny systém zjavne fungoval ako prírodné chemické laboratórium, umožňujúce kryštalizovať unikátne minerály, ktoré boli doteraz známe len v anorganickej chémii a materiálovej vede. Kryštalizácia týchto fáz prebiehala v uzavretom prostredí inklúzií v kremeni, kde boli chránené pred hydratáciou a oxidáciou. Informácie o minerálnom zložení solných tavenín sú významné pre pochopenie sprievodných magmaticko-hydrotermálnych procesov na ložisku, keďže tieto fluidá s extrémne vysokou salinitou sú schopné veľmi efektívne transportovať zlato a niektoré ďalšie kovy (Koděra et al., 2014).

**PodĎakovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA-1/0313/20.

---

**LITERATÚRA**

- KODĚRA, P., HEINRICH, CH.A., WÄLLE, M., LEXA, J. (2014):** Magmatic salt melt and vapour: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow volcanic settings. *Geology*, 42, 495–498.
- KODĚRA, P., TAKÁCS, Á., RACEK, M., ŠIMKO, F., LUPTÁKOVÁ, J., VÁCZI, T., ANTAL, P. (2017):** Javorieite,  $KFeCl_3$ : a new mineral hosted by salt melt inclusions in porphyry gold systems. *European Journal of Mineralogy*, 29, 995–1004.
- KODĚRA, P., MAJZLAN, J., POLLOK, K., KIEFER, S., ŠIMKO, F., SCHOLTZOVÁ, E., LUPTÁKOVÁ, J., CAWTHORN, G. (2022):** Ferrous hydroxychlorides hibbingite ( $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) and parahibbingite ( $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) as a concealed sink of Cl and  $\text{H}_2\text{O}$  in ultrabasic and granitic systems. *American Mineralogist*, 107, 826–841.
- GRISHINA, S., KODĚRA, P., URIART, L., DUBESY, J., ORESHONKOV, A., GORYANOV S., ŠIMKO, F., YAKOVLEV, I., ROGINSKII E.M. (2018):** Identification of anhydrous  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{KCaCl}_3$  in natural inclusions by Raman spectroscopy. *Chemical Geology*, 493, 532–543.
- GRISHINA, S., KODĚRA, P., GORYANOV, S., ORESHONKOV, A., SERYOTKIN, Y., ŠIMKO, F., POLOZOV A.G. (2020):** Application of Raman spectroscopy for identification of rinneite ( $\text{K}_3\text{NaFeCl}_6$ ) in inclusions in minerals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 51, 2505–2516.



# HYDROTERMÁLNE ŽILNÉ MINERALIZÁCIE V KRYŠTALINIKU MALEJ FATRY (PREDBEŽNÉ VÝSLEDKY)

<sup>1</sup> Michal Kubiš  
<sup>2</sup> Štefan Ferenc  
<sup>3</sup> Pavel Uher  
<sup>4</sup> Sergii Kurylo

<sup>1</sup> DPP Žilina, s.r.o.  
 Legionárska 8203, 010 01 Žilina, SR

<sup>2</sup> Katedra geografie a geológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela,  
 Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, SR

<sup>3</sup> Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského,  
 Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, SR

<sup>4</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied,  
 Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, SR

## ÚVOD

Pohorie Mala Fatra patrí z hľadiska metalogenézy medzi najchudobnejšie a najmenej preskúmané pohorie v Západných Karpatoch. V minulosti tu nebolo ťažené žiadne významné rudné ložisko a to bol jeden z dôvodov prečo bolo toto pohorie posudzované z hľadiska rudných surovín ako bezvýznamné a neperspektívne. Kvôli tomu je aj veľmi málo údajov, ktoré by charakterizovali dané metalogenetické pomery. O zrudneniach v kryštaliniku Malej Fatry boli doposiaľ len útržkovité údaje (Kuthan a Andrusov, 1944; Ivanov a Kamenický, 1957; Kubíni, 1957). Veľmi zásluhou prácou o zrudnení Malej Fatry a jeho prognózach je záverečná správa Pulca et al. (1989), ktorá opisuje rudné lokality a uvádza mineralogický rozbor zrudnení a spracováva vzťah zrudnenia ku geologickým pomerom. Doposiaľ najnovšou prácou bol výskum venovaný metalogenetickým pomerom Malej Fatry (Ferenc et al. in Lexa et al., 2001), ktorého cieľom bolo upresnenie a doplnenie poznatkov o rudných výskytoch vo vzťahu ku geologickej stavbe územia a zaradenie Malej Fatry do celkového kontextu metalogenézy Západných Karpát. Autori na základe výsledkov výskumu vyčlenili vo variskom granitoidnom komplexe vysokotermálnu hydrotermálnu Mo-W ( $\pm$ Cu) mineralizáciu; hydrotermálnu Cu  $\pm$  Pb-Ba mineralizáciu; hydrotermálnu Pb-Zn mineralizáciu a samostatnú hydrotermálnu Ba mineralizáciu. Predložený príspevok prezentuje predbežné výsledky výskumu zameraného na hydrotermálnu kremeň-sulfidickú (Cu  $\pm$  Pb-Ba); polymetalickú (Zn-Pb $\pm$ Cu) a barytovú mineralizáciu, na ich komplexnú mineralogickú a chemickú charakteristiku, so zameraním na ich vzájomné mikroštruktúrne vzťahy.

## GEOLOGICKÁ STAVBA ŠIRŠIEHO OKOLIA

Malá Fatra je typicky nesymetrickým jadrovým pohorím s mohutným kryštalickým jadrom a mezozoickými jednotkami, ktoré je oddelené SSZ – JJV zlomom na dve časti. Západná lúčanská časť má smer osi SV – JZ a východná, krivánska časť je pretiahnutá v smere Z – V. Malofatranský granitoidný masív je zložený z pomerne širokého spektra plutonických hornín – od tonalitov až po monzogranity. Granitoidy sú priestorovo exponované v troch odlišných zónach: (1) tonalitové pásmo; (2) granodioritové pásmo a (3) pásmo granitoidov s nebulitickou štruktúrou (Broska et al., 2022). Základ granitoidného masívu Malej Fatry tvoria biotitické tonality až granodiority s časťami xenolitmi pararúl, migmatitov a amfibolitov, ktoré dominujú v Lúčanskej Fatre a v južnej časti Krivánskej Fatry. Druhým výrazným typom sú biotitické granodiority až dvojsludné granity (tzv. magurský typ), ktoré sú prítomné najmä v severnej časti Krivánskej Fatry (Ivanov a Kamenický, 1957). Zóna granitoidov s nebulitickou štruktúrou (predtým známe ako tzv. hybridné granity), s metamorfovanými horninami vystupuje v čiastkovom masíve Veľkej Lúky, v lúčanskej časti Malej Fatry (Ivanov a Kamenický, 1956). Procesy postmagmatickej metasomatózy hybridného a magurského typu (albitizácia, sericitizácia, baueritizácia, chloritizácia) boli pozorované na severnom okraji masívu (Kamenický et al., 1987). Na základe prítomnosti asociácie akcesorických

minerálov bol tzv. magurský granit klasifikovaný ako S-typ a hybridný tonalit ako I-typ (Broska et al., 1997). Vek tonalitov a granodioritov je variský, v rozsahu 362 až 342 miliónov rokov (Broska a Svojtka, 2020; Kohút a Larionov, 2022; Broska et al., 2022).

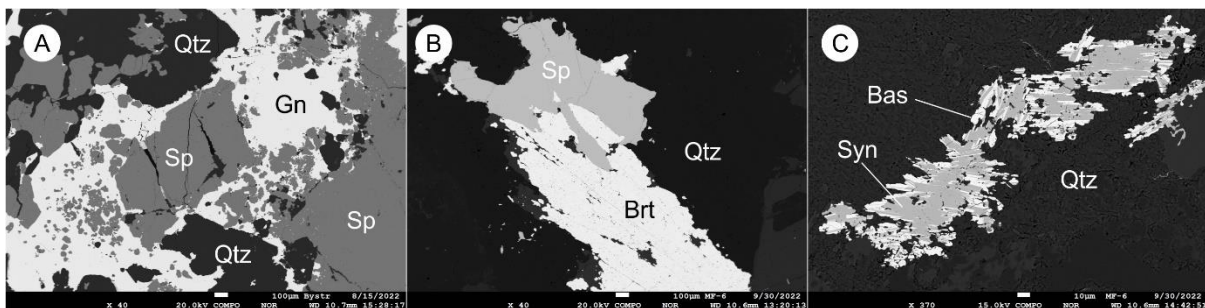
Paleozoické metamorfované horniny zahŕňajú pararuly sillimanitovej zóny s obsahom očkatých živcových perlových rúl, grafitických rúl, pyroxénovo-amfibolových rúl, amfibolitov, drobných telies metaltramafitov, migmatitov, migmatitizovaných pararúl a mylonitických ortorúl (Ivanov a Kamenický, 1957; Hovorka et al., 1985; Janák a Lupták, 1997; Korikovský et al., 1998). Termobarometrické údaje metamorfný komplexu naznačujú dosiahnutie cca 700 – 750 °C a 600 MPa v metapelitických migmatitoch a 700 – 750 °C pri 800 – 1 000 MPa v granátovo-pyroxénovom amfibolite (Janák a Lupták, 1997).

## VÝSLEDKY

Územie Malej Fatry je charakteristické malými výskytmi hydrotermálnych rudných mineralizácií, ktoré však majú iba mineralogický a metalogenetický význam. Tieto vystupujú hlavne v horninách kryštalinika v Lúčanskej, ako aj v Krivánskej Malej Fatre. Väčšina rudných výskytov je koncentrovaná v kryštaliniku lúčanskej časti Malej Fatry, zatiaľ čo horniny kryštalinika krivánskej časti Malej Fatry obsahujú len sporadické výskyt Zn-Pb ( $\pm$ Cu) mineralizácie. V lúčanskej časti Malej Fatry bola študovaná hydrotermálna Cu  $\pm$  Pb-Ba a Ba mineralizácia na lokalitách Višňovská dolina, Višňové - Banisko a Strečno. V krivánskej časti Malej Fatry to bola Zn-Pb ( $\pm$ Cu) mineralizácia v doline Kúr pri Krasňanoch. Z nových lokalít boli študované vzorky Zn-Pb mineralizácie z kameňolomu Bystrička pri Krasňanoch a Ba mineralizácia z prieskumnej štólne diaľničného tunela Višňové-Dubná Skala. Novým zistením je prítomnosť hydrotermálnej vzácnozeminovej mineralizácie v Kúrkej doline (Krasňany), tvorenej fluórokarbonátmi REE, v asociácii s Zn-Pb ( $\pm$ Cu) mineralizáciou.

## Primárne minerály

**Baryt** patrí k pomerne častým minerálom najmä v okolí Višňového. V prieskumnej štólne tunela Višňové, tvorí baryt samostatné šošovkovité žily v granitoidoch, v asociácii s karbonátmi o hrúbke 10 – 20 cm, s ojedinelými zrnami galenitu, prípadne pyritu. Na lokalite Višňové - Banisko sa na povrchu v haldovom materiáli nachádzajú kusy čistého barytu, niekedy brekciovitô prerasteného s karbonátom. Bloky o rozmeroch 30 x 40 x 10 – 20 cm sú bez prítomnosti sulfidov, len ojedinele sú prítomné zrná pyritu do 1 mm. V Kúrkej doline tvorí baryt lištovité zrná (do 600  $\mu$ m), ktoré po okrajoch zatláča sfalerit (obr. 1b). Baryt bol tiež identifikovaný na lokalite Strečno, v kremennej žilovine, v asociácii s chalkopyritom, pyritom, limonitom a malachitom.



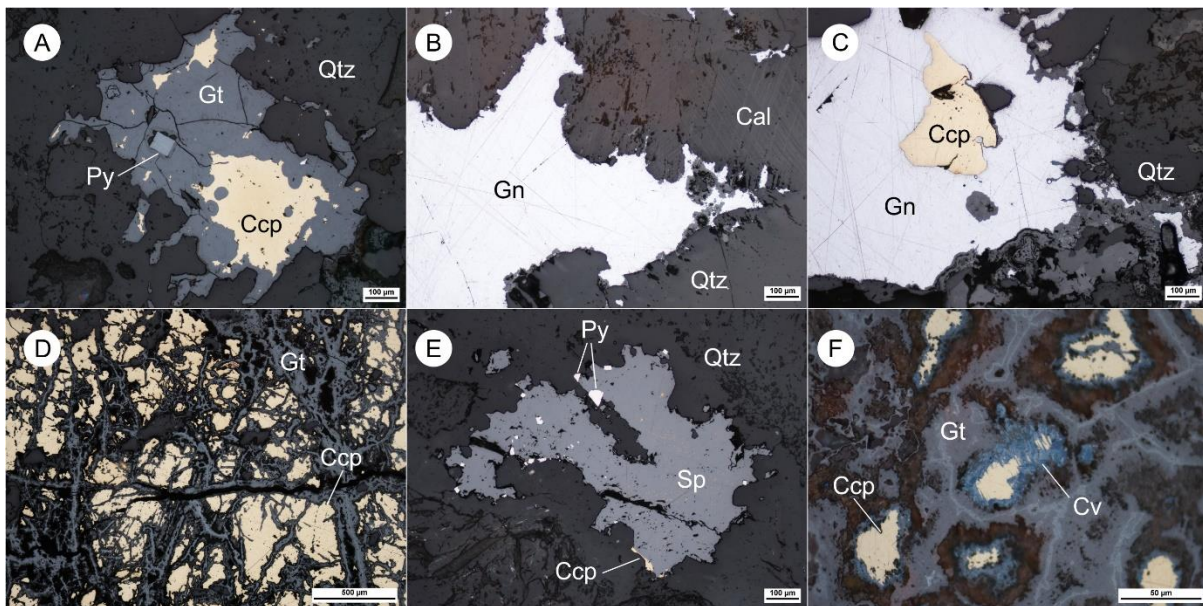
**Obr. 1** BSE mikrofotografie primárnych minerálov. A: agregát galenitu (Gn) zatláčajúci zrná sfaleritu (Sp), lokalita Bystrička pri Krasňanoch; B: zatláčanie sfaleritu (Sp), mladším barytom (Brt), lokalita Kúrka dolina pri Krasňanoch; C: lištovité agregáty synchyzitu (Syn) prerastajúce sa s lamelami bastnäsitu (Bas), lokalita Kúrka dolina pri Krasňanoch (foto S. Kurylo).

**Bastnäsit-(Ce)** a **synchyzit-(Ce)** sú hlavnými minerálmi hydrotermálnej vzácnozeminovej REE mineralizácie zistenej na lokalite Kúr pri Krasňanoch v Krivánskej Malej Fatre. Bastnäsit a synchyzit tvoria zložité lištovité až kostrovité agregáty (dĺžka do 500  $\mu$ m) v intersticiálnych pozíciách kremenných zŕn a pozdĺž mikrotrhlín (obr. 1c). Lokálne môžu tvoriť zrná (do 20  $\mu$ m) uzavreté v mladšom galenite. Hlavnú masu REE karbonátov tvorí synchyzit. Bastnäsit má charakter tenkých lamiel alebo líšt (0,5 – 5  $\mu$ m) prerastajúcich sa so synchyzitom. Oba minerály ukazujú zreteľnú dominanciu LREE nad HREE (Ce > La > Nd > Pr). Vo všeobecnosti majú pomerne jednotné zloženie bez výraznej chemickej zonality. Ich priemerný kryštalochemický vzorec je:

- bastnäsit-(Ce):  $(\text{Ce}_{0.47}\text{La}_{0.32}\text{Nd}_{0.12}\text{Pr}_{0.04}\text{Ca}_{0.02})_{0.99}(\text{CO}_3)(\text{F}_{0.93}\text{OH}_{0.07})_{1.00}$
- synchyzit-(Ce):  $(\text{Ce}_{0.45}\text{La}_{0.26}\text{Nd}_{0.14}\text{Pr}_{0.04}\text{Y}_{0.01}\text{Sm}_{0.01})_{0.93}\text{Ca}_{1.07}(\text{CO}_3)(\text{F}_{0.82}\text{OH}_{0.18})_{1.00}$ .

Synchyzit-(Ce) vykazuje vyššie obsahy Y (0,3 – 0,6 hm.%  $Y_2O_3$ ) v porovnaní s bastnäsitom (0,1 – 0,3 hm.%  $Y_2O_3$ ). Oba minerály sú dominantnými členmi fluóru; bastnäsite vykazuje všeobecne vyššie hodnoty atómového pomeru  $F/(F + OH)$  (0,87 – 0,97) v porovnaní so synchyzitom (0,74 – 0,88).

**Galenit** sa vyskytuje na lokalitách Višňovská dolina, Bystrička a dolina Kúr. Na lokalite Višňovská dolina tvorí galenit v kremeň žilovine žilky dlhé do 2 cm a hrubé do 2 mm. Tiež sa vyskytuje v podobe samostatných zŕn do 1-5 mm, ktoré uzatvárajú zrná chalkopyritu (obr. 2c). V prieskumnej štôlni tunela Višňové, bol galenit identifikovaný v podobe drobných zŕn a tenkých žiliek (do 2 mm) v barytovej žilovine. Galenit z kameňolomu Bystrička pri Kraľovanoch má charakter drobných agregátov až zŕn (0,1 – 0,5 mm), ktoré často uzatvárajú starší sfalerit (obr. 1a). Na lokalite Kúr pri Krasňanoch galenit tvorí drobné zrná v kremeni (do 1 mm), ale tiež tenké žilky na tektonických mikropuklinách, ktoré pretínajú sfalerit. Chemické zloženie galenitov zo študovaných lokalít je pomerne monotónne, takmer identické teoretickému zloženiu.



**Obr. 2** Mikrofotografie primárnych a supergénnych minerálov. A: reliktý chalkopyritu (Ccp) a idiomorfny kryštál pyritu (Py) v goethite (Gt), lokalita Višňové – Banisko (odrazené svetlo, 1 nikol); B: galenit viazaný na karbonát (kalcit), lokalita Višňovská dolina (odrazené svetlo, 1 nikol); C: zrna chalkopyritu (Ccp) uzavreté v galenite (Gn), lokalita Višňovská dolina (odrazené svetlo, 1 nikol); D: zatlačanie chalkopyritu (Ccp) po puklinách goethitom (Gt), lokalita Višňové – Banisko (odrazené svetlo, 1 nikol); E: zrna sfaleritu (Sp), po okrajoch obrastené kryštálmi pyritu (Py), lokalita Kúrska dolina pri Krasňanoch (odrazené svetlo, 1 nikol); F: agregáty goethitu (Gt) a covellitu (Cv) uzatvárajúce zrná chalkopyritu (Ccp), lokalita Višňovská dolina (odrazené svetlo, 1 nikol), foto Š. Ferenc.

**Chalkopyrit** je najrozšírenejším rudným minerálom na študovaných lokalitách. Na lokalite Višňovská dolina vystupuje v podobe roztrúsených zŕn v kremeni, agregátov (do 1,5 cm) a tiež v podobe žiliek (do 0,1 mm) v puklinách kremeňa. Vystupuje tiež v podobe uzavrenín (do 0,3 mm) v galenite (obr. 2c; 3c). Chalkopyrit je často zatláčaný po puklinách goethitom (obr. 2d). Na lokalite Višňové - Banisko je chalkopyrit najhojnejším minerálom zrudnenia, ostatné rudné minerály sú voči nemu zastúpené podradne. Tvorí zrná a agregáty (0,8 – 10 mm), ktoré sú po puklinách zatláčané chalkozinom. Chalkopyrit na lokalite Strečno tvorí zrná veľkosti do 2 mm v kremeni. V Kúrskej doline pri Krasňanoch chalkopyrit vystupuje vo forme drobných vlásočnicových žiliek do 2 mm v kremeni. Tiež vytvára drobné, usmernené odmiešaničky (10 – 20  $\mu\text{m}$ ) v sfalerite. Podobné odmiešaničky chalkopyritu („chalcopyrite disease“) boli zistené aj na lokalite Bystrička pri Kraľovanoch. Chemické zloženie chalkopyritu je veľmi blízke teoretickému zloženiu.

**Kalcit** bol zistený na lokalitách Višňovská dolina, Višňové - Banisko a v prieskumnej štôlni tunela Višňové. Vo Višňovskej doline tvorí žilky do 3 cm v kremeni v asociácii s galenitom (obr. 2b). Na lokalite Višňové - Banisko sa kalcit brekciovitô prerastá s barytom.

**Kremeň** je najrozšírenejší nerudný minerál. Makroskopicky má biele až sivobiele sfarbenie. V haldovom materiáli na študovaných lokalitách sa kremeň vyskytuje v podobe úlomkov (do 10 cm), so vtrúseninami až lokálne hniezdami Cu-sulfidov, s povlakmi Cu a Fe sekundárnych minerálov. Na lokalite Višňovská dolina boli zistené bloky žilného kremeňa až do 50 cm.

**Pyrit** je pomerne častý a vyskytuje sa na všetkých študovaných lokalitách. Na lokalite Višňové-Banisko tvorí pyrit zrná s hypidiomorfným až alotriomorfným ohraničením (do 20  $\mu\text{m}$ ), ktoré sú roztrúsené v kremeň. Na lokalite Strečno pyrit vystupuje v podobe hypidiomorfných kryštálov (do 30  $\mu\text{m}$ ) uzatvorených v chalkopyrite, tiež tvorí tenké vlásočnicové žilky v kremeň. Na lokalite Krasňany - Kúrska dolina vytvára pyrit dve generácie. Pyrit I tvorí kryštály štvorcového prierezu (do 20  $\mu\text{m}$ ) uzavreté v sfalerite a roztrúsené v kremeň. Pyrit II má charakter kryštálov (do 0,5 mm) na okrajoch sfaleritových žiliek. Z lokality Bystrička pri Kraľovanoch pyrit I tvorí idiomorfne až hypidiomorfné kryštály do 50  $\mu\text{m}$  uzavreté v sfalerite alebo na kontakte sfaleritových zŕn s galenitom. Chemické zloženie pyritu I je blízke teoretickému  $\text{FeS}_2$ . Pyrit II tvorí hypidiomorfné zrná až agregáty do 200  $\mu\text{m}$ , ktoré sú po okrajoch zatlačané sekundárnymi Fe-As minerálmi. Pre jeho chemické zloženie sú charakteristické mierne zvýšené obsahy As (0,8 – 1,2 hm.%). Priemerné kryštalochemické vzorce pyritu oboch generácií prepočítané na 3 atómy sú:

- a) pyrit I  $\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{2.01}$
- b) pyrit II  $\text{Fe}_{0.98}(\text{S}_{2.00}\text{As}_{0.02})_{2.02}$ .

**Sfalerit** bol identifikovaný iba na halde v Kúrskej doline pri Krasňanoch a v kameňolome Bystrička pri Kraľovanoch. V Kúrskej doline je sfalerit najhojnejším minerálom zrudnenia. Tvorí zrná (do 1 mm) až samostatné žilky v kremeň do 3 mm. Na lokalite Bystrička má sfalerit charakter zložitých agregátov až do 2 cm a samostatných zŕn (do 500  $\mu\text{m}$ ), zatlačaných galenitom (obr. 1a). Pre sfalerit na študovaných lokalitách je charakteristický nízky obsah Fe (0,4 – 2,0 hm.%) a Cd (do 0,2 hm.%). Obsah Zn sa pohybuje v rozsahu 65,0 – 68,7 hm.%. Priemerný kryštalochemický vzorec sfaleritu prepočítaný na 2 atómy je:  $(\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.02})_{1.01}\text{S}_{0.99}$ .

### Supergénne minerály

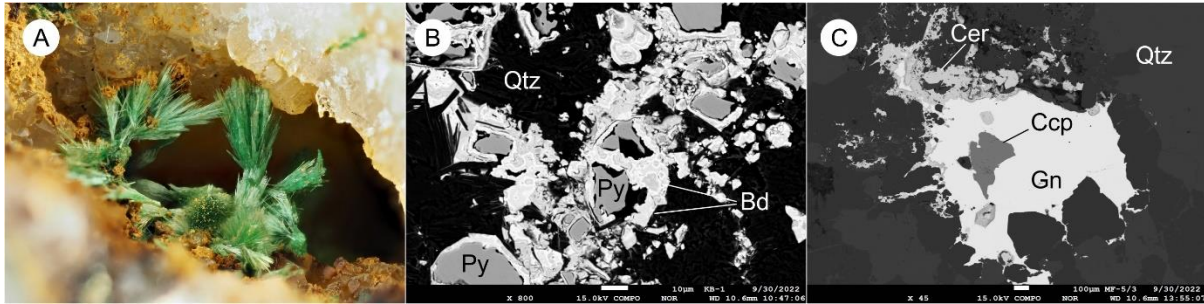
**Beudantit** patrí do alunitovej superskupiny so všeobecným vzorcom  $\text{DG}_3(\text{TX}_4)_2\text{X}'_6$  (Bayliss et al., 2010). Bol identifikovaný v kremeň žilovine na lokalite Bystrička pri Kraľovanoch. Tvorí lemy (do 10  $\mu\text{m}$ ) alebo zložené agregáty (20 – 100  $\mu\text{m}$ ), ktoré uzatvárajú a zatlačujú zrná pyritu s obsahom As (obr. 3b). Skúmaný beudantit obsahuje v štruktúrnej pozícii D dominantné Pb (0,71 – 0,98 apfu). Koncentrácia Fe v štruktúrnej pozícii G je dominantná a pohybuje sa v rozsahu 23,7 až 30,4 hm.% (2,24 – 2,60 apfu Fe). Obsah Al je nízky (0,01 – 0,07 apfu). Pozoruhodné sú zvýšené obsahy  $\text{Zn}^{2+}$  v rozmedzí 0,38 – 0,65 apfu (4,3 – 7,0 hm.% ZnO), čo je spôsobené procesmi zvetrávania sfaleritu. Síra je dominantným kationom v štruktúrnej pozícii T v rozmedzí od 1,03 do 1,58 apfu. Obsah As je zvýšený a pohybuje sa v rozsahu 0,41– 0,78 apfu. Priemerný empirický vzorec zinkom obohateného beudantitu prepočítaného na základe  $\Sigma T+G=5$  apfu je  $\text{Pb}_{0.86}(\text{Fe}_{2.45}\text{Al}_{0.03}\text{Zn}_{0.48})_{2.96}[(\text{SO}_4)_{1.28}(\text{AsO}_4)_{0.58}(\text{PO}_4)_{0.16}]_{2.02}(\text{OH})_6$ . Vznik samotného beudantitu súvisí oxidáciou pyritu s obsahom As.

**Ceruzit** bol identifikovaný iba na lokalitách Višňovská dolina a Bystrička pri Kraľovanoch. Vo Višňovskej doline tvorí ceruzit samostatné zrná až nepravidelné kolomorfné agregáty (0,03 – 0,1 mm) zatlačujúce galenit (obr. 3c). Na lokalite Bystrička sa ceruzit vyskytuje v podobe zložitých agregátov (0,01 – 0,1 mm) lemujúcich zrná galenitu na kontakte so sfaleritom.

**Covellit** sa vyskytuje v malých množstvách na lokalite Višňovská dolina a Višňové - Banisko. Vytvára agregáty zložené z jemných šupinkovitých kryštálov, lemujúcich alebo uzatvárajúcich chalkopyrit (obr. 1f). Hrúbka lemov sa pohybuje do 10  $\mu\text{m}$ . Na lokalite Vyšňové - Banisko vystupuje covellit v podobe drobných šupinkovitých agregátov (do 20  $\mu\text{m}$ ), ktoré zatlačujú chalkozín.

**Chalkozín** je pomerne bežným minerálom vyskytujúcim sa na všetkých študovaných lokalitách. Chalkozín väčšinou zatlačá chalkopyrit po sieti pukliniek (do 20  $\mu\text{m}$ ) a tvorí tiež lemy (do 50  $\mu\text{m}$ ) okolo jednotlivých zŕn chalkopyritu.

**Goethit** je najhojnejším supergénnym minerálom a je prítomný na všetkých študovaných lokalitách. Vytvára povlaky a kôry charakteristickej tmavohnedej až hrdzavohnedej farby. Zatlačá najmä chalkopyrit a pyrit. Tieto minerály zatlačá po puklinách alebo okolo nich tvorí lemy rôznej hrúbky (obr. 2a; 2d; 2f). Goethit môže tvoriť aj výplne drobných dutín v kremeň.



**Obr. 3** A: mikrofotografia ihličkovitých kryštálov malachitu v kremennej dutine, lokalita Strečno (zv. 5x) (foto V. Paprčka); B: BSE mikrofotografia kryštálov pyritu (Py) s agregátmi sekundárneho beudantitu (Bd), lokalita Bystrička pri Kralovanoch (foto S. Kurylo); C: BSE mikrofotografia galenitu (Gn) uzatvárajúceho zrná chalkopyritu (Ccp). Galenit je po okrajoch zatláčaný sekundárnym ceruzitom (Cer), lokalita Višňovská dolina (foto S. Kurylo).

**Malachit** sa vyskytuje hlavne v častiach bohatých na výskyt sulfidov. Vystupuje však iba v podradnom množstve. Tvorí zelené, ihličkovité kryštály, koncentrované do pologuľovitých lúčovitých agregátov (0,05 – 0,3 mm). Malachit vystupuje tiež v dutinách a puklinách Fe oxidov a hydroxidov alebo v dutinách kremeňa (obr. 3a).

**Smithsonit** je pomerne zriedkavý sekundárny minerál. Bol identifikovaný na lokalite Bystrička pri Kralovanoch a základe nekalibrovanej EDS analýzy. Vystupuje v podobe nepravidelných zŕn a agregátov (0,01 – 0,1 mm), zatláčajúcich sfalerit.

## DISKUSIA A ZÁVER

Na základe predbežných výsledkov mineralogicko-štruktúrneho štúdia rudných mineralizácií v Malej Fatre sa potvrdila prítomnosť výskytov hydrotermálnej kremeňovo-sulfidickej ( $\text{Cu} \pm \text{Pb-Ba}$ ), polymetalickej Zn-Pb ( $\pm \text{Cu}$ ) a barytovej mineralizácie. Novým zistením je prítomnosť hydrotermálnej REE mineralizácie. Všetky skúmané výskyt mineralizácií sú viazané na horniny kryštalínika. Skúmané lokality nemajú žiadny ekonomický význam a podľa rozsahu zachovaných banských diel tieto lokality nemali veľký význam ani v minulosti. Na väčšine lokalít sa v minulosti robili banské práce menšieho rozsahu, ktoré však mali prevažne iba prieskumný charakter, výnimočne snád' slúžili na menšiu ťažbu.

Najrozšírenejším typom v pohorí Malá Fatra je kremeňovo-sulfidická ( $\text{Cu} \pm \text{Pb-Ba}$ ) mineralizácia, ktorá bola identifikovaná na lokalitách Višňovská dolina, Višňové - Banisko a Strečno. Mineralizácia je viazaná na kremenné žily s nepravidelnou mocnosťou od 15 do 50 cm. Na základe mineralogického štúdia a terénneho výskumu lokalít možno konštatovať, že hydrotermálny proces prebehol v dvoch hlavných štádiách: 1. kremeňovo-karbonátovom a 2. sulfidickom. V prvom štádiu vznikol hlavný objem žilného kremeňa, karbonáty a pyrit. V sulfidickom štádiu vznikol hlavný objem rudných minerálov a to chalkopyrit, neskôr galenit. V štádiu supergénnej premeny vznikali chalkozín, covellit, baryt, goethit, malachit a ojedinele aj ceruzit. Na výskytoch kremeňovo-sulfidickej mineralizácie v Malej Fatre sa zatiaľ nepotvrdila prítomnosť tetraedritu ani sulfosolí, ktoré sú charakteristické pre obdobné lokality v tatriku a veporiku Západných Karpát (Majzlan et al., 2020).

Druhým najrozšírenejším typom je polymetalická Zn-Pb( $\pm \text{Cu}$ ) mineralizácia, ktorá bola zistená na malých výskytoch v granitoidoch Krivánskej Malej Fatry na lokalite Kúr pri Krasňanoch a Bystrička pri Kralovanoch. Mineralizácia je viazaná na šoškovité kremenné žily s orientáciou JV-SZ, o mocnosti 5-20 cm. Pre Zn-Pb mineralizáciu bola stanovená nasledovná sukcesia: kremeň → pyrit I. → sfalerit → galenit → chalkopyrit → pyrit II. → baryt. Supergénne štádium tvorí ceruzit, smithsonit, goethit a beudantit. Hlavným rudným minerálom je sfalerit, ktorý je sprevádzaný v malom množstve galenitom. Sfalerit má nízky obsah Fe (do 2 hm.%) a Cd (do 0,2 hm.%). Obsah Fe v sfaleritoch z Pb-Zn mineralizácie v tatriku Západných Karpát obvykle nepresahuje 2 hm.%. Galenit má veľmi nízky obsah stopových prvkov, tak ako je to podobné aj v ostatných Pb-Zn mineralizáciách v tatriku. Polymetalická mineralizácia v Malej Fatre je charakteristická svojím jednoduchým zložením primárnych minerálov. V porovnaní s ostatnými lokalitami ako Jasenie - Soviansko (Luptáková a Pršek, 2004; Luptáková, 2007) v Nízkych Tatrách, Čavoj (Mikuš et al., 2003) v Strážovských vrchoch, Pod Babou (Luptáková et al., 2009) a Marianka (Kubač et al., 2014) v Malých Karpatoch, a Velčice - Horné štôlne v Tribeči (Bakos et al., 2009) sú výskyt polymetalickej mineralizácie v Malej Fatre v niektorých metalogenetických aspektoch odlišné. Neprítomnosť tetraedritu a sulfosolí v sukcesnej schéme naznačuje o pomerne jednoduchom zložení rudonosných hydrotermálnych roztokov. Na jednoduchý proces vývoja mineralizácie poukazujú rovnako aj jednoduché mikroštruktúrne vzťahy v zrudnených vzorkách.

Vzácnozeminná hydrotermálna REE mineralizácia reprezentovaná bastnäsitom-(Ce) a synchyzitom-(Ce), predstavuje pomerne špecifický paragenetický typ mineralizácie v Západných Karpatoch. Bola zistená v alterovaných granitoidoch v Kúrskej doline pri Krasňanoch, v asociácii s mladšou Zn-Pb mineralizáciou. Vznik REE mineralizácie je spojený s postmagmatickými na F bohatými fluidami, ktoré alterovali magmatický allanit-(Ce) alebo monazit-(Ce) z okolitých granodioritov. Zdrojom fluóru bol pravdepodobne alterovaný primárne magmatický biotit, muskovit, prípadne aj fluórapatit z granodioritov. Následne došlo k vylúhovaniu prvkov REE, ktoré migrovali vo forme rozpustných komplexov. Pri kontakte týchto postmagmatických fluid s prostredím bohatým  $(\text{CO}_3)^{2-}$  a  $\text{Ca}^{2+}$  kryštalizovali bastnäsit-(Ce) a synchyzit-(Ce). V neskoršej fáze precipitovali sulfidy (galenit, sfalerit, chalkopyrit), kremeň a nakoniec baryt. Na území Západných Karpát je známych iba niekoľko výskytov minerálov bastnäsitovej skupiny. Hydrotermálny bastnäsit-(Ce) bol zistený v kremennej žile v porfyrickom granite, v asociácii s fluoritom zo štólne Elizabeth pri Gemerskej Polome (Števko et al., 2020). Bastnäsit-(Ce) v asociácii spolu so synchyzitom-(Ce) je známy tiež z výskytu Zr-REE-Nb mineralizácie v metatrachdacitoch pri Hnilčíku (Uher et al., 2010). Hydroxylbastnäsit-(Ce) a bastnäsit-(Ce) boli zistené ako produkty rozpadu monazitu-(Ce) a allanitu-(Ce) v ortorulách severného veporika na lokalite Veľký Zelený potok pri Beňuši a v Lopeji (Ondrejka et al., 2012, 2016). Bastnäsit-(Ce) a synchyzit-(Ce) boli opísané aj ako produkty postmagmatickej alterácie (feri)allanitu-(Ce) v klastoch granitov A-typu v kriedových konglomerátoch pri Stupnom v bradlovom pásme (Uher et al., 2015).

Posledným typom je barytová mineralizácia, ktorá bola identifikovaná na lokalitách Višňové – Banisko a v prieskumnej štólne tunela Višňové. Mineralizáciu tvoria šošovkovité žily (5 – 40 cm), ktoré sú tvorené čistým barytom, ktorý je niekedy brekciovitô prerastený s karbonátom. Sulfidy sú prítomné iba ojedinele v podobe drobných zrn do 2 mm (pyrit, chalkopyrit, príp. galenit). Na základe absencie kremennej žiloviny so sulfidmi, možno vysloviť názor, že sa jedná o samostatný typ mineralizácie (Ferenc et al., 2001).

### Podakovanie

Tento príspevok mohol vzniknúť vďaka finančnej podpore grantu VEGA 2/0075/20 a VEGA 1/0563/22. Za poskytnutie mikrofotografií sekundárnych minerálov z lokality Strečno autori ďakujú Vladimírovi Paprčkovi a RNDr. Tomášovi Molčanovi.

### LITERATÚRA

- BAKOS F., FERENC Š., ŽITŇAN P. (2009):** Hydrotermálna polymetalická mineralizácia na lokalite Večice-Horné štólne v Tríbeči. *Miner. Slov.*, 41, 103-114.
- BAYLISS P., KOLITSCH U., NICKEL E. H., PRING A. (2010):** Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineral. Mag.*, 74(5), 919-927.
- BROSKA I., PETRÍK I., BENKO P. (1997):** Petrology of the Malá Fatra granitoid rocks (Western Carpathians, Slovakia). *Geol. Carpath.* 48, 27-37.
- BROSKA I., SVOJTKA M. (2020):** Early Carboniferous successive I/S-type granite magmatism recorded in the Malá Fatra Mountains by LA ICP-MS zircon dating (Western Carpathians). *Geol. Carpath.* 71, 391-401.
- BROSKA I., JANÁK M., SVOJTKA M., YI K., KONEČNÝ P., KUBIŠ M., KURYLO S., HRDLIČKA M., MARASZEWSKA M. (2022):** Variscan granitic magmatism in the Western Carpathians with linkage to slab break-off. *Lithos*, vol. 412-413, 1-15.
- FERENC Š., PETRO M., KYSELICA M. (2001):** Metalogenetické pomery Malej Fatry. In: LEXA J. (ed.): *Metalogenetické hodnotenie územia Slovenskej republiky*. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 1074 s.
- HOVORKA D., GREGUŠ J. (1974):** Ťažké minerály šlichov z kryštalinika Malej Fatry. *Miner. Slov.*, 6, 143-150.
- IVANOV M., KAMENICKÝ L. (1956):** Správa k prehľadnému mapovaniu kryštalinika Malej Fatry. *Geol. Práce*, Spr. 9.
- IVANOV M., KAMENICKÝ L. (1957):** Poznámky o geológii a petrografii kryštalinika Malej Fatry. *Geol. Práce*, Zoš. 45.
- JANÁK M., LUPTÁK B. (1997):** Pressure-temperature conditions of high-grade metamorphism and migmatitization in the Malá Fatra crystalline complex, the Western Carpathians. *Geol. Carpath.* 48, 287-302.
- KOHÚT M., LARIONOV A.N. (2021):** From subduction to collision: genesis of the Variscan granitic rocks from the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia). *Geol. Carpath.* 72, 96-113.
- KORIKOVSKY S.P., JANÁK M., LUPTÁK B. (1998):** Phase relations in olivine-orthopyroxene-chlorite-spinel-hornblende metaultramafics from the Malá Fatra Mts., Western Carpathians. *Geol. Carpath.* 49, 369-376.
- KUBAČ A., CHOVAN M., OZDÍN D., PUKANČÍK L. (2014):** Hydrotermálna Pb-Zn polymetalická mineralizácia na lokalite Marianka (Malé Karpaty), Slovenská republika. *Bull. Mineral. Petrolog.*, 22, 1, 56-67.
- KUBINI J. (1957):** Malá Fatra – Martinské hole (Minčol, Veľká Lúka, Bystrička, Trebostovo) – Cu, Sb, Mn rudy. ÚBA, Banská Štiavnica.
- KUTHAN M., ANDRUSOV D. (1944):** Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenska. List Žilina. *Práce Štát. geol. úst.* Bratislava, 10, 102 s.
- LUPTÁKOVÁ J., PRŠEK J. (2004):** Sulfosoli z Pb-Zn mineralizácie na ložisku Jasenie-Soviansko (Nízke Tatry). *Miner. Slov.*, 36, 3-4, 286-290.
- LUPTÁKOVÁ J. (2007):** Hydrotermálna Pb-Zn mineralizácia v tatickej jednotke Západných Karpát. Manuskript, Kandidátska dizertačná práca, archív KMP PríFUK, Bratislava, 1-201.

- LUPTÁKOVÁ J., BIRŇ A., ANDRÁŠ P. (2009):** Hydrotermálna žilná Pb-Zn sulfidická mineralizácia na lokalite Pernek – Pod Babou (Malé Karpaty). *Miner. Slov.*, 41, 477-492.
- MAJZLAN J., CHOVAN M., HURAI V., LUPTÁKOVÁ J. (2020):** Hydrothermal mineralisation of the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia): I. A review of mineralogical, thermometry and isotope data. *Geol. Carpath.* 71, 2, 85-112.
- MIKUŠ T., CHOVAN M., PRŠEK J., ŠLEPECKÝ T. (2003):** Hydrothermal siderite – basemetals vein mineralization in vicinity of Čavojský Mts. *Slovak Geol. Mag.*, 9, 4, 207-216.
- ONDREJKA M., UHER P., PRŠEK J., OZDÍN D. (2007):** Arsenian monazite-(Ce) and xenotime-(Y), REE arsenates and carbonates from the Tisovec-Rejkovo rhyolite, Western Carpathians, Slovakia: Composition and substitutions in the (REE,Y)XO<sub>4</sub> system (X = P, As, Si, Nb,S). *Lithos*, 95, 116-129.
- ONDREJKA M., UHER P., PUTIŠ M., BROSKA I., BAČÍK P., KONEČNÝ P., SCHMIEDT I. (2012):** Two-stage breakdown of monazite by post-magmatic and metamorphic fluids: An example from the Veporic orthogneiss, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 142-143, 345-355.
- PULEC M., HANÁČEK J., GOREK J., HÓK J., MIKO O., ROJKOVIČOVÁ L., MIKOLÁŠ S. (1989):** Regionálna mapa ložísk a prognóz nerastných surovín Malej Fatry a Žiaru. (M = 1: 50 000). Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 124 s.
- ŠTEVKO M., SEJKORA J., DOLNÍČEK Z. (2020):** Hydrotermálny bastnäsit-(Ce) zo štólne Elisabeth pri Gemerskej Polome (Slovenská republika). *Bull. Mineral. Petrolog.* 28, 1, 1-8.
- UHER P., MALACHOVSKÝ P., ONDREJKA M., PRŠEK J. (2010):** Zr-REE-Nb mineralization in metatrachydacites of the Rakovec group (Gemic Superunit, Western Carpathians, Slovakia): A product of interaction between host-rock and F-, CO<sub>2</sub>-rich fluids. *Z geol Wiss*, 38, 2-3, 167-179.
- UHER P., ONDREJKA M., BAČÍK P., BROSKA I., KONEČNÝ P. (2015):** Britholite, monazite, REE carbonates, and calcite: Products of hydrothermal alteration of allanite and apatite in A-type granite from Stupné, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 236-237, 212-225.

# RARE-METAL PEGMATITE OF THE STANKUVATSKO-LYPNIAZSKE ORE FILD (WEST PART OF THE INHUL DOMAIN, UKRAINIAN SHIELD)

<sup>1</sup> Sergii Kurylo

<sup>2</sup> Nataliia Lyzhachenko

<sup>3</sup> Sergii Mychak

<sup>1</sup> Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences  
Ďumbierska 1, 97411 Banská Bystrica, SR

<sup>2</sup> SIEG, National Academy of Science of Ukraine  
34-a, Palladina av., 03680 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup> Institute of Geophysics National Academy of Science of Ukraine  
Palladin av. 32, 03142 Kiyv, Ukraine

## INTRODUCTION

A large number of granite massifs and granite pegmatites are known within the Zvenyhorod-Bratsk tectonic zone (ZBZ), the western part of the Inhul Domain (Ukrainian Shield). Several rare-metal pegmatites (RMP) with economically feasible Li, Nb, and Ta content were found during geological exploration in the years 1985 to 1990.

According to the classification of Černý and Ercit (2011), the RMP are represented by the LCT geochemical family (reached on Li, Be, Nb, Ta, Sn, Rb, and Cs) and Nb-Ta-rich pegmatites of the rare-element class. Within ZBZ, rare-metal pegmatites are grouped in two ore fields: Polokhivske in the north and Stankuvatsko-Lypniazhske in the south (Figure 1). The Polokhivske ore field includes the Polokhivske Li deposit and several occurrences of Ta, Nb, and Sn mineralisation (Mostovyi, Kopanky, and Vys). This ore field is relatively well explored (Eremenko et al., 1996; Vozniak et al., 2001; Ivanov et al., 2011; and others). The Stankuvatsko-Lypniazhske ore field is larger than the Polokhivske ore field and includes two large Li deposits (Stankuvatske and Nadiya), but the mineralogy and genesis of the RMPs are the least studied and therefore much less known to the scientific community.

## RESULTS

The Stankuvatsko-Lypniazhske ore field is about 30 km in length from the west-northwest framing of the Lypniazhska Dome structure (LDS). The pegmatites are hosted in the medium-grade metamorphic basement and S-type granites, which are Proterozoic in age, and occur as two pegmatite belts at the west and east sides of the LDS and trend northwards along the lineation of the host rock. Almost all pegmatite dikes were deformed to varying degrees during the Zvenyhorod-Bratsk and Pervomaisk shear zones formation. Both of them exhibit similar kinematic features and are characterised by the N-E strike (345°). The vast majority of the pegmatite dikes do not show signs of rare-metal mineralisation and are not suitable for mining. Rare-metal pegmatites occur in the E and N-E frames of the LDS and are subdivided into two types: (1) evolved Li-bearing (LST) pegmatite and (2) pegmatite with high Nb-Ta-Sn mineralization.

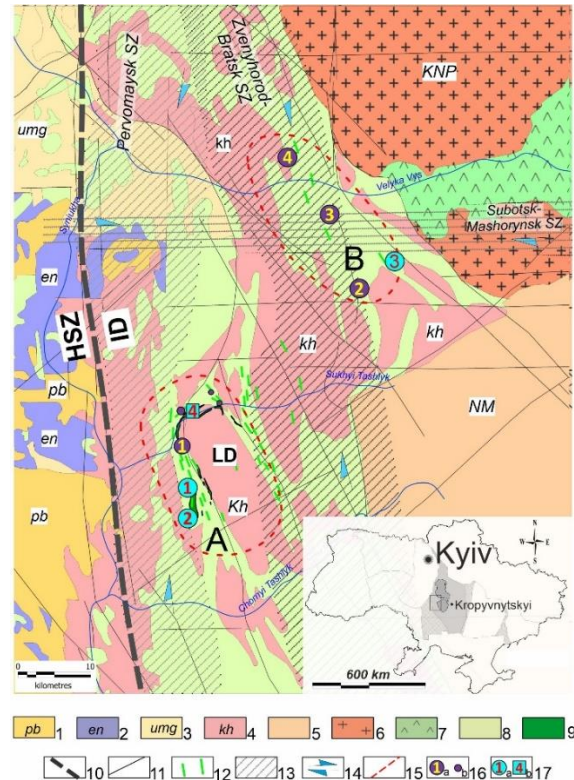
Evolved Li-bearing pegmatites belong to the rare-element pegmatite class and LCT pegmatite family (Kurylo et al., 2022). They are represented by the swarm of petalite and spodumene (meta) pegmatite dikes hosted in amphibolites, meta-ultrabasic rocks, and less metapelites. Pegmatites of this type represent two large Li deposits (Li<sub>2</sub>O > 1000000 t): Stankuvatske (SLD) and Nadia (NLD) (recently, both of them were combined in one ore area, "Dobra"), and the Lypniazhskiy Li occurrence. Except of Li-aluminosilicates (petalite and spodumene), minor Li-phosphates, amblygonite, and triphylite are also presented. Chrysoberyl is the only known mineral containing Be. Columbite-tantalite, ixiolite, cassiterite, and nigerite represents Ta, Nb, and Sn mineralisation. The parental magma of the meta-pegmatites in the SLD was peraluminous and enriched in Li and P, though relatively poor in B and F during the late-magmatic stage. A strong hydrothermal-metasomatic alteration and/or subsequent tectono-metamorphic recrystallisation of the primary pegmatites are one of the prominent features in the SLD.

The contact zone between pegmatite dikes and ultrabasic country rocks exhibits metasomatic reactions resulting in well-developed exo- and endo-contact zones. Rare metals in the exocontact zone include Rb-Cs-rich



biotite and holmquistite. The endocontact zone consists of aplite, apatite, and triphylite mineral subzones, with abundant Nb-Ta rutile with high V and Cr, skeletal columbite-(Fe) and cassiterite.

(2) Pegmatites with Nb-Ta-Sn mineralisation commonly form small dikes and occur along the northwestern frame of the LGM. These pegmatites are simply zoned or / and unzoned. The characteristic mineral features of this pegmatite subtype are the permanent presence of blue apatite, smoky quartz, and tourmaline (dravite), which are well visible in the hand samples. Tantal-Nb-Sn mineralisation is presented by columbite-(Fe) – tantalite-(Fe), Ti-ixiolite, Nb-Ta rutile, cassiterite, and ferroringerite.



**Fig. 1** Regional geology of the western part of the Inhul Domain, Ukraine. Legend: 1 – aplite-pegmatite of the pobuzhskiy complex; 2 – enderbites of the Yatran Tectonic Block; 3 - autochthonic ultrametamorphic granitoids complexes (undivided); 4 – kirovohradskiy S-type granitoid complex (LP – Lypniashka Dome); 5 – Novoukrainka granitoid massif (high-temperature (with garnet, hypersten and antiperitic plagioclase) I-type granitoids; 6) – Korschun-Novomyrhorod pluton (KNP) of rapakivi granites (6) and basic magmatic rocks (7); 8 – metamorphic suits (metapelites undivided); 9 - amphibolites with minor (meta)ultrabasic bodies; 10: – approximate boundary between Inhul Domain (ID) and Holovanivsk suture zone (HSZ); 11 – regional faults; 12 – pegmatite dikes (unscaled); 13 – shear zones (SZ); 14 – kinematic signs; 15 – ore zones: *Polokhivske* (A) and *Stankuvatsko-Lypniashzke* (B); 16: Ta-Nb mineralisation: (a) occurrences: 1 – *Novoodeske*, 2 – *Kopanky*, 3 – *Mostove*, 4 – *Vys*; (b) Pegmatites with Nb-Ta-Sn mineralisation; 17: Li-deposits with high Ta and Nb (a): 1 – *Stankuvatske*, 2 – *Nadiya*, 3 – *Polokhivske*; (b) *Lypniashzke* Li-occurrence.

**Acknowledgement:** The authors are grateful for the financial support provided by grant PEGMAT within the ERA MIN2 framework.

## LITERATURE

- ČERNÝ, P., ERCIT, T. (2005): The classification of granitic pegmatites revisited. *Canadian Mineralogist*, 43 (6), 2005-2006.
- EREMENKO, H., IVANOV, B., BELYKH, N., KUZMENKO, A., MAKYVCHUK, O. (1996): Mineralogical features and conditions of formation of lithium pegmatites of Kirovograd block (Ukrainian Shield). *Mineralohichnyi zhurnal*, 18, 48-57.
- IVANOV, B., KOSIUGA, V., POGUKAI, V. (2011): Areal end exocontact metasomatites of Shpoliano-Tashlyk ore region. *Heokhimiia i rudoutvorennia*, 30, 1017.
- KURYLO, S., UHER, P., BROSKA, I., LYZHACHENKO, N., BONDARENKO, S., RETO G. (2022): Fine-grained petalite and spodumene dykes in the Stankuvatske Li-deposit, Ukrainian Shield: products of tectono-metamorphic recrystallisation. *Mineralogical Magazine*, 86 (6), 863-882.
- VOZNIAK, D., BUGAENKO, V., GALABURDA, J., MELNIKOV, V., PAVLYSHYN, V., BONDARENKO, S., SYOMKA, V. (2000): Features of mineral composition and conditions of formation of rare-metal pegmatites on the west part of Kirovograd block (Ukrainian Shield). *Mineralohichnyi zhurnal*, 22, 21-41.

# KRYOGÉNNE JASKYNNÉ MINERÁLY VYBRANÝCH JASKÝŇ SLOVENSKA A PERSPEKTÍVY ICH VÝSKUMU

<sup>1</sup>Stanislava Milovská

<sup>2</sup>Monika Orvošová

<sup>1</sup>Rastislav Milovský

<sup>1</sup>Sergej Kurylo

<sup>1</sup>Juraj Šurka

<sup>3</sup>Frank Bellman

<sup>1</sup>Adrián Biroň

<sup>1</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied  
Banská Bystrica, Ďumbierska 1, 974 11 SR

<sup>2</sup> Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva  
Liptovský Mikuláš, SR

<sup>3</sup> Bauhaus University Weimar  
Coudraystrasse 11, 99423 Weimar, Nemecko

Kryogénne karbonáty (CCC - cryogenic cave carbonates) sú pomerne novým a spoľahlivým indikátorom permafrostu (Žák et al. 2004, Orvošová 2015). Kryštalizovali vnútri ľadových telies, ktoré pomaly vymrzali v podchladených jaskynných sieňach v období, keď ich zalievala voda z topiaceho sa permafrostu. Počas holocénného oteplenia sa vytápali z ľadu do akumulácií na podlahe jaskýň. Informujú nás o minimálnej hĺbke permafrostu na danom mieste a ich datovaním získavame dôležité paleoklimatické údaje. Na Slovensku máme dosiaľ zmapovaný výskyt CCC v 27 jaskyniach (Luhová 2020). V našom príspevku sú zhrnuté výsledky výskumu z jaskyne Zlomísk, Demänovského systému (Nízke Tatry) a Sedláckovej jaskyne (Belianske Tatry).

Pri pomalom mrznutí ľadu sa reziduálny roztok obohacuje o prvky a pri presýtení z neho kryštalizujú minerály baryt, kalcit, aragonit, Mg-kalcit/dolomit, ktorých sukcesia záleží na chemizme zdrojovej vody. Keďže proces prebieha v uzavretom systéme, izotopové zloženie minerálov sa vyvíja k anomálnym hodnotám smerom k ťažkému uhlíku a ľahkému kyslíku. Zároveň frakcionujú aj stopové prvky, ktoré substituujú do karbonátov a podľa svojich distribučných koeficientov sa obohacujú alebo ochudobňujú v reziduálnom roztoku. V tomto frakcionačnom trende vytvárajú karbonáty niekoľko charakteristických morfortypov, ktorých sukcesiu sme stanovili na základe vzájomného prerastania a izotopového zloženia: dendritické kryštály – kompaktné romboedrické kryštály s konkávnymi plochami (hopper formy) – romboédre so konvexnými plochami a zaoblenými hranami – snopovité, zobákovité a činkovité sféroidy (kalcit, Mg-kalcit, jedinele dolomit) – ihlice a sféroidy aragonitu. V sledovaných jaskyniach sa tieto formy opakujú s malými odchýlkami. Všetky formy (s výnimkou aragonitou) pravdepodobne nukleujú a vyvíjajú sa z jednej a tej istej šablóny – romboédru  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$  alebo  $\{0\ k\ \bar{k}\ l\}$  uťatého plochami pinakoidu  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$ , ktorá v skorých morfortypoch ostáva pozorovateľná avšak v neskorších dochádza k vejárovitému štiepeniu a rotácii domén do sféroidných foriem.

Sledovali sme vývoj stopových prvkov v rôznych morfortypoch pozdĺž kryštalizačnej sukcesie. Vo všetkých skúmaných lokalitách rovnomerne klesá koncentrácia Ca v prospech ostatných prvkov, podobne ako u Ba. Koncentrácia Sr monotónne stúpa až po konečné kryštalizačné štádium ktorým je aragonit, na rozdiel od Mg ktorého koncentrácia je najvyššia v najfrakcionovanejších kalcitových typoch, avšak v aragonite je nízka. Ide o efekt tzv. poisoning kde vysoká koncentrácia Mg inhibuje rast kalcitu a vedie ku kryštalizácii aragonitu (McCauley & Roy 1974, Railsback et al. 1994). Obohatenie o Na a K má oblúkový priebeh s najvyššími koncentraciami v stredných štádiách, neskôr zrejme vstupuje do síranov, čomu nasvedčuje podobný priebeh koncentrácie síry.

Chemická heterogenita sa prejavuje už od počiatkových štádií kryštalizácie a to najmä vzhľadom na pomer Ca a Mg a S. Unikátne sú zistenia o inklúziách autigénneho barytu z Jaskyne zlomísk. Baryt precipituje v počiatkovom štádiu tvorby kalcitu (dôsledok jeho nízkej rozpustnosti). Za výrazným zvýšením obsahu Si v CCC je prítomnosť amorfného SiO<sub>2</sub>, ktorý sa vyčlenuje do diskretnej fázy v mladších zónach. Predpokladáme, že presýtenie roztoku vzhľadom na SiO<sub>2</sub> spôsobuje jeho koprecipitáciu.

Rast kalcitu a nukleácia aragonitu a ich povrchová štruktúra sú podľa experimentálnych prác (napr. Goetschl et al., 2019; Nielsen et al., 2016) silno ovplyvnené prítomnosťou hlavne  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  a  $PO_4^{3-}$  v roztoku. Naše zistenia v prírodnom systéme podporujú tieto dáta. Opál tiež pravdepodobne hrá úlohu pri sférolitickom vývoji kalcitu, podobne aj prítomnosť ďalších stopových prvkov v kalcite.

Pochopenie rastových zákonitostí v kryogénnych karbonátoch je pravdepodobne kľúčom k viacerým problémom s ich datovaním pomocou U-Th rozpadovej rady, a náš ďalší výskum bude zameraný práve na túto tému.

Výskum bol podporený projektom VEGA 2-0163-21.

## LITERATÚRA

**GOETSCHL K.E., PURGSTALLER B., DIETZEL K.E., MAVROMATIS V. (2019):** Effect of sulfate on magnesium incorporation in low-magnesium calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 265, 505-519.

**LUHOVÁ Ľ., MILOVSKÝ R., ORVOŠOVÁ M., MILOVSKÁ S., ŠURKA J. (2020):** Update to mapping of permafrost in cryogenic cave indicators. *Aragonit* 25, 1, 47-48.

**NIELSEN M.R., SAND K.K., RODRIGUEZ-BLANCO J.D., BOVET N., DALBY K.N., GENEROSI J., STIPP S.L.S. (2016):** Inhibition of Calcite Growth: Combined effects of  $Mg^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$ . *Crystal Growth and Design*, (11), 6199-6207.

**ORVOŠOVÁ M. (2015):** Význam kryogénnych jaskynných karbonátov pri výskume paleoklímy a kryogénnych javov v jaskyniach Slovenska. Dizertačná práca, Univerzita Komenského, Bratislava.

**RAILSBACK L.B., BROOK G.A., CHEN J., KALIN R., FLEISCHER C.J. (1994):** Environmental controls on the petrology of a Late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite. *Journal of Sedimentary Research* 64, 147-155

**ŽÁK K., URBAN J., CÍLEK V., HERCMAN H. (2004):** Cryogenic cave calcite from several Central European caves: age, carbon and oxygen isotopes and a genetic model. *Chemical Geology*, 206, 1-2, 119-136.

# MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF Cu-Ag-Sn-Bi IN MIEDZIANKA POLYMETALLIC DEPOSIT, SUDETY MOUNTAINS, POLAND

Kacper Muszyński  
Jaroslav Pršek

AGH University of Science and Technology  
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, PL  
ORCID: 0000-0003-3059-4594 [K.M.], ORCID: 0000-0003-4331-8273 [J.P.]

## INTRODUCTION

The Miedzianka polymetallic deposit is located in Rudawy Janowickie and is one of the most interesting mining areas in the Sudety Mountains. Mining activity in this area has been conducted since the 14th century (Dziekoński 1972), and its remains are old shafts and dumps. Hydrothermal mineralization is associated with the intrusion of the Karkonosze granite and shows a characteristic horizontal (distance from the intrusion) and vertical zonation (Madziarz 2009). The samples were collected on the dump of the Frederike Julianne mine.

## GEOLOGY

The Miedzianka deposit is located in the northern part of the Rudawy Janowickie metamorphic complex, which is the eastern edge of the Karkonosze granite. This region is composed mainly of amphibolites, quartz-sericite schists, hornfels, greenstones and skarns (Mochnacka et al. 2012). Metamorphic rocks are cut by younger vein rocks (rhyolites, pegmatites, quartz veins) associated with the Karkonosze intrusion (Siuda and Gołębiewska 2011). All the rocks in the area of Miedzianka underwent metamorphism and deformation during the Variscan orogeny, before the imposition of the Karkonosze granite (Mochnacka et al. 2012). Mineralization in this deposit is connected especially with various carbonate and baryte veins (Siuda 2012, Muszyński unpublished).

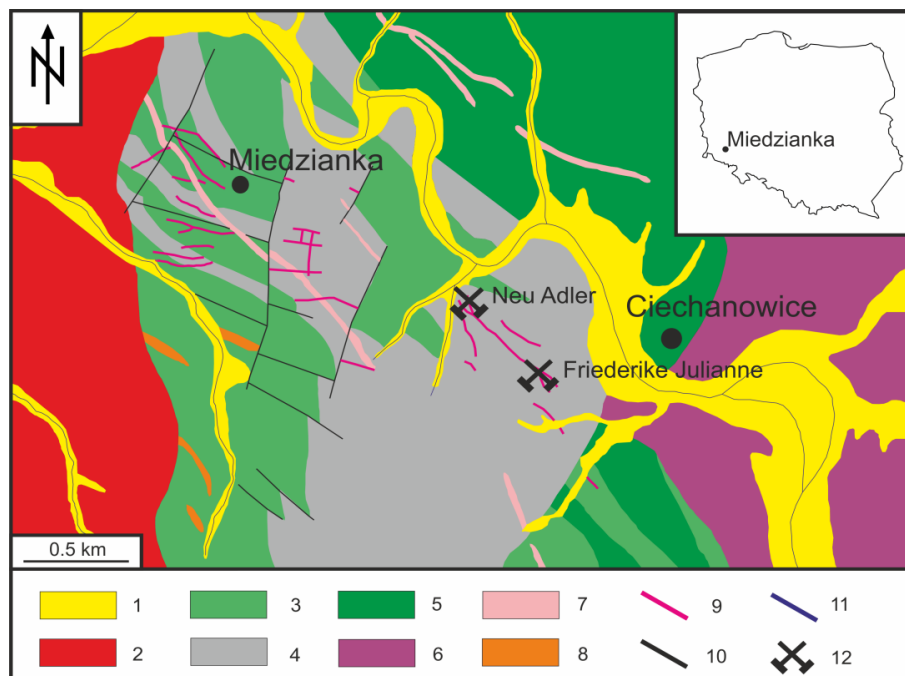


Fig. 1 Geological map of the Miedzianka area (modified from Siuda i Gołębiewska 2011).

1. Quaternary sediments. 2. Karkonosze Granite. 3. Amphibolite. 4. Quartz-sericite schists with hornfels and phyllites. 5. Greenschist.
6. Conglomerates. 7. Rhyolites. 8. Skarns. 9. Ore veins. 10. Faults. 11. Rivers. 12. Old shafts

### Cu-Zn-Pb-Ag±Bi PARAGENESIS

This paragenesis is formed mainly by copper minerals – bornite, tennantite-tetrahedrite series, chalcocite and chalcopyrite with associated sphalerite, galena, lollingite and rare clausthalite and native bismuth. Bornite I ( $\text{Cu}_{4.96-5.05}\text{Fe}_{0.94-1.02}\text{S}_{3.88-4.04}$ ) is the main ore mineral in this paragenesis. It forms crystals up to 5 mm and occurs in calcite and baryte veins. Bornite I contains small admixtures of silver (up to 0.01 apfu) and occurs with galena, sphalerite, tetrahedrite, tennantite and chalcocite (Fig. 2A). Galena creates crystals up to 500  $\mu\text{m}$  and contains admixtures of bismuth (up to 3.47 wt%) and silver (up to 1.67 wt%). Inclusions of native bismuth and clausthalite ( $\text{Pb}_{0.84-0.94}\text{Se}_{0.58-0.80}\text{S}_{0.17-0.40}$ ) were found in galena. Three generations of sphalerite have been identified on the base of structural and chemical data: sphalerite I with inclusions of chalcopyrite ( $\text{Zn}_{0.87-0.95}\text{Cu}_{0.02-0.07}\text{Fe}_{0.00-0.05}\text{S}_{0.98-1.02}$ ), sphalerite II with high mercury content up to 6.22 wt% ( $\text{Zn}_{0.96-0.97}\text{Hg}_{0.00-0.03}\text{S}_{0.97-0.98}$ ) and pure sphalerite III with small admixture of cadmium ( $\text{Zn}_{0.89-1.00}\text{Cd}_{0.00-0.02}\text{S}_{0.97-0.99}$ ). Tetrahedrite- (Zn) and tennantite-(Zn), -(Fe) are also very common in studied samples however the presence of very rare Bi-rich tennantite and tetrahedrite (up 26.44wt% and 12.76wt% respectively) was confirmed. The Bi-rich tetrahedrite and tennantite are -(Zn) members and occur with galena (Fig. 2B), bornite I, chalcopyrite and sphalerite II in baryte vein. The Bi-rich tetrahedrite and tennantite are younger than Cu-mineralization, they crosscut Cu-minerals and sphalerite I. Chalcocite is widespread in the studied samples. It creates crystals up to 500  $\mu\text{m}$  with bornite I (Fig. 2C) and it is associated with native silver (Fig. 2D) and a number of silver phases: sulphides (stromeyerite, mckinstryite), tellurides (hessite, cervelleite) and selenides (naumanite) (Fig. 3A) as well as clausthalite. Stromeyerite ( $\text{Ag}_{0.95-0.97}\text{Cu}_{1.02-1.04}\text{S}_{0.97-1.03}$ ) is the main silver mineral, which occurs mostly in the form of veinlets with wittichenite (Fig. 3B). Stromeyerite veinlets crosscut bornite-chalcocite ores and forms intergrowths with chalcocite up to 200  $\mu\text{m}$ . Native silver occurs in massive bornite-chalcocite ore and forms small aggregates (up to 200  $\mu\text{m}$ ) in baryte veins and contains increased mercury content (up to 2.61 wt% Hg). Native silver with such Hg content is typical for epithermal solutions with a temperature of about 200°C (Siuda 2012). Other silver minerals rarely exceed 10  $\mu\text{m}$  in size. Bismuth minerals are represented in this paragenesis mainly by wittichenite and native bismuth. Wittichenite ( $\text{Cu}_{2.99-3.04}\text{Ag}_{0.01-0.02}\text{Bi}_{0.93-0.96}\text{S}_{2.86-2.93}$ ) occurs together with chalcocite, bornite I and stromeyerite and its crystals reach 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 2D). Native bismuth is rare and occurs with sphalerite and galena. Betekhtinite ( $\text{Cu}_{9.71-9.86}\text{Pb}_{0.74-0.98}\text{Fe}_{0.41-0.45}\text{S}_{6.06-6.46}$ ) was also discovered (Fig. 3C). It contains small admixtures of silver (up to 0.38 wt%) and bismuth (0.24 wt%) and occurs in bornite I.

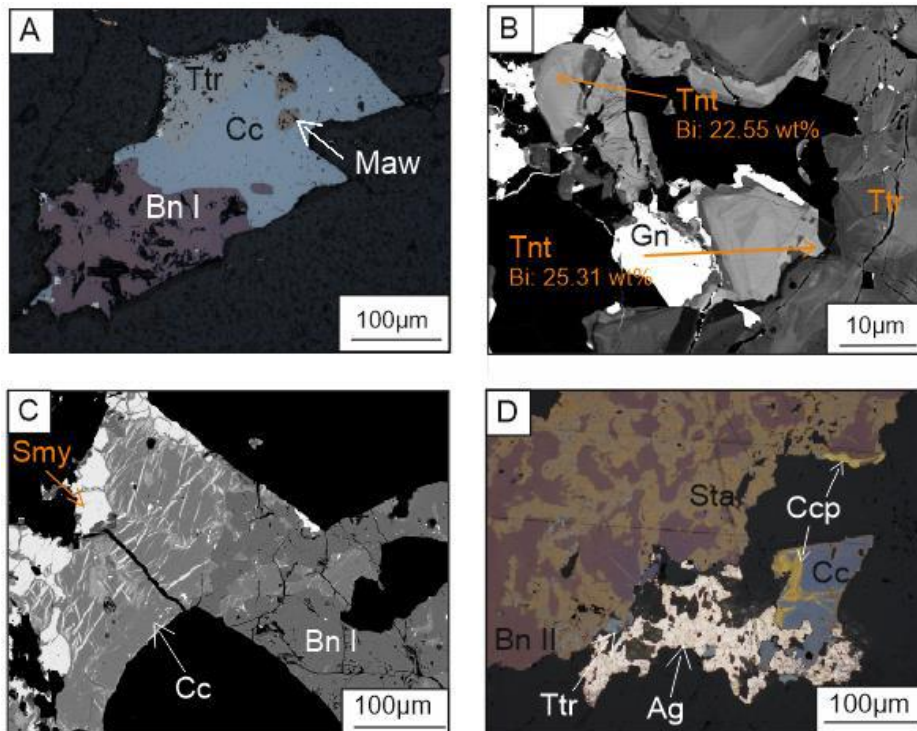


Fig. 2 Reflected-light (A, D) and BSE images (B-C) illustrating the main features of mineral assemblages

**A-** Bornite I (Bn) with chalcocite (Cc), tetrahedrite (Ttr) and mawsonite (Maw) **B-** Bi-rich tennantite (Tnt), tetrahedrite (Ttr) and galena (Gn), **C-** Bornite II with chalcocite and stromeyerite, **D-** Bornite I with stannoidite veinlets, chalcopyrite and tetrahedrite with native silver (Ag) and chalcocite,

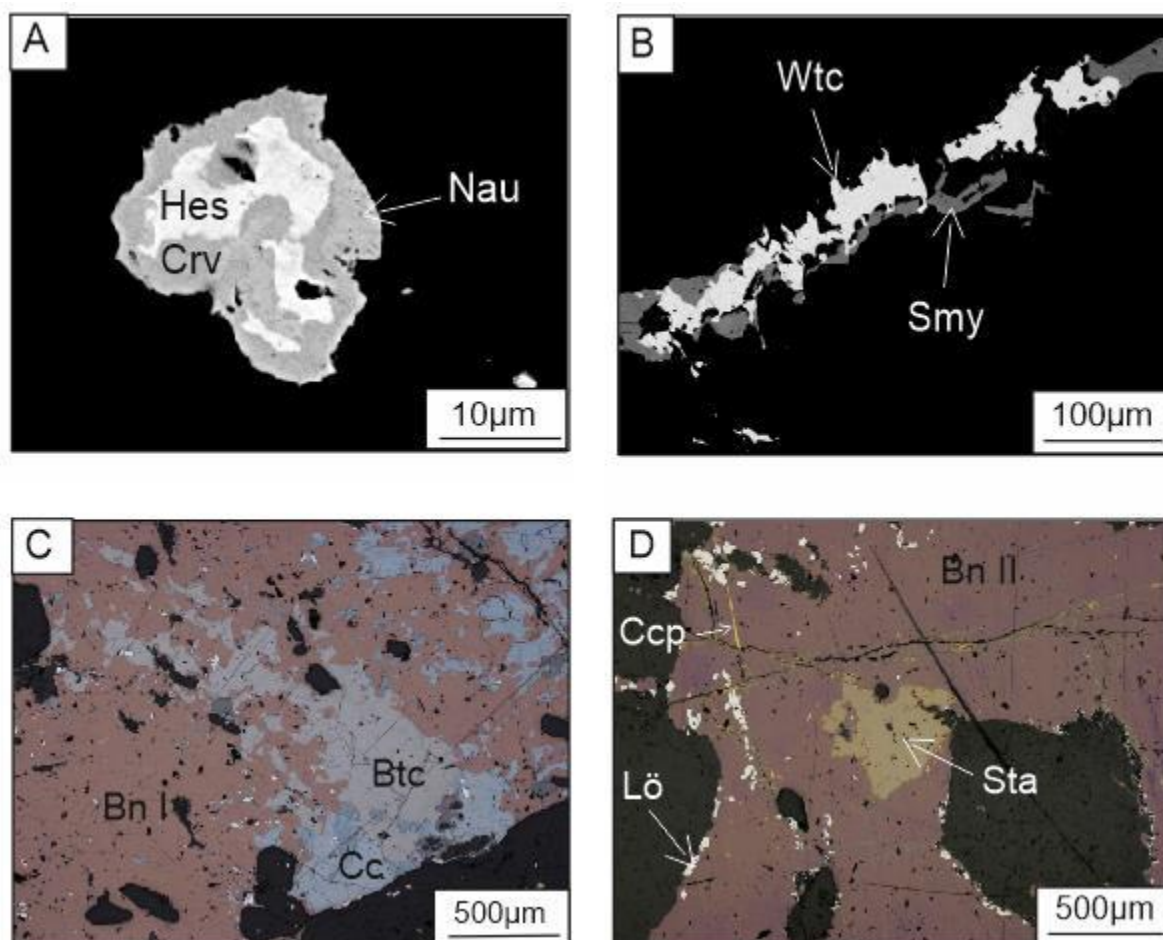


Fig. 3 BSE images (A-B) and reflected light (C-D) illustrating the main features of mineral assemblages

A- Hessite (Hes) and cervellite (Crv) overgrown by naumanite (Nau), B- Stromeyerite (Smy) veinlets with wittichenite (Wtc), C- Bornite I with betekhtinite and chalcocite D- Bornite II with stannoidite (Sta), löllingite (Lö) and chalcopyrite (Ccp)

### Cu-Sn±U PARAGENESIS

Bornite II ( $\text{Cu}_{4.88-4.99}\text{Fe}_{1.00-1.11}\text{S}_{4.02-4.26}$ ) is the main ore mineral occurring in this paragenesis. It forms aggregates up to 4 mm and occurs in carbonate and baryte veins. Bornite II contains inclusions and veinlets of younger tin-bearing minerals: stannoidite and mawsonite however sometimes is also overgrown by these minerals. Stannoidite ( $\text{Cu}_{8.00-8.22}\text{Fe}_{2.06-2.35}\text{Sn}_{1.88-1.99}\text{Zn}_{0.65-0.83}\text{S}_{11.26-12.16}$ ) occurs as small aggregates on the edges of bornite or creates veins and crystals up to 500  $\mu\text{m}$  (Fig. 3D). Two generation of mawsonite were discovered in studied samples. Mawsonite I ( $\text{Cu}_{5.77-6.10}\text{Fe}_{1.94-2.15}\text{Sn}_{0.97-1.04}\text{S}_{7.49-8.66}$ ) occurs in bornite-chalcocite-tetrahedrite aggregates. It usually forms small inclusions up to 50  $\mu\text{m}$  in bornite however crystals up to 200  $\mu\text{m}$  were also founded. Mawsonite II ( $\text{Cu}_{5.99-6.03}\text{Fe}_{1.97-2.02}\text{Sn}_{0.97-0.98}\text{S}_{7.70-7.79}$ ) is very rare and occurs with chalcopyrite and uraninite. Stannoidite and mawsonite were also identified on the Neu Adler mine in Miedzianka. Compared to Frederike Julianne, on the Neu Adler old dump, chalcopyrite is the main ore mineral and bornite is rare (Muszynski unpublished). On Neu Adler dump the presence of stannine and cassiterite was also confirmed (Mochacka 2012). Such tin mineralization is characteristic for the nearby deposit in Rędziny (Pieczka and Gołębiowska 2009). Stannoidite from Rędziny crystallized at  $<270^{\circ}\text{C}$ , and mawsonite  $<250-240^{\circ}\text{C}$  (Pieczka and Gołębiowska 2009), which may suggest a similar temperature range during the crystallization of tin-bearing minerals in Miedzianka area. The youngest paragenesis is represented by löllingite ( $\text{Fe}_{0.85-1.00}\text{As}_{1.69-1.94}$ ) which usually occurs as small crystals in both paragenesis or overgrows arsenopyrite crystals. Arsenopyrite ( $\text{Fe}_{0.98-1.00}\text{As}_{0.94-1.10}\text{S}_{0.85-1.03}$ ) does not contain any admixtures.

## Conclusions

Mineralization investigated on the dumps of Frederike Julianne mine is variable. It mainly consist of copper mineralization with additional silver, base-metal, tin and uranium minerals. Main mineral is bornite which formed two generations, chalcocite and chalcopyrite is rare. Silver paragenes composed of tellurides, sulphides, selenides as well as native element is associated mainly with chalcocite. Interesting feature of the mineralization is Bi bearing members of tetrahedrite-tennantite solution. Content of Bi could reach up to 26 wt. % in tennantite. Tin bearing mineralization seems to be youngest on the deposit and is associated mainly with bornite, chalcopyrite and less uraninite.

## REFERENCES

- DZIEKOŃSKI T. (1972).** Ore mining and metallurgy in the Lower Silesia from the XIII<sup>th</sup> to the half of the XX<sup>th</sup> century (in Polish with English summary). Wydawnictwo PAN: 203–281
- GOŁEBIOWSKA B., PIECZKA A., PARAFINIUK J. (2012):** Substitution of Bi for Sb and As in minerals of the tetrahedrite series from Rędziny, Lower Silesia, southwestern Poland. *The Canadian Mineralogist*, 50(2), 267-279.
- MADZIARZ M. (2009):** Mines Czarnów”, „Miedzianka” and „Stara Góra” in time of uran and other metallic ore prospecting in fortieth and fiftieth of 20<sup>th</sup> century (in Polish with English summary). *Dzieje górnictwa – element europejskiego dziedzictwa kultury*, 2: 166–193.
- MOCHNACKA K., OBERC-DZIEDZIC T., MAYER W., PIECZKA, A. (2012):** Ore mineralization in the Miedzianka area (Karkonosze-Izera Massif, the Sudetes, Poland): new information. *Mineralogia*, 43(3-4), 155-178.
- PIECZKA A., GOŁEBIOWSKA B., PARAFINIUK J. (2009):** Conditions of formation of polymetallic mineralization in the eastern envelope of the Karkonosze granite: the case of Rędziny, southwestern Poland. *The Canadian Mineralogist*, 47(4), 765-786.
- SIUDA R., GOŁEBIOWSKA B. (2011):** New data about secondary minerals of Miedzianka-Ciechanowice deposit in Rudawy Janowickie (Lower Silesia, Poland). *Przegląd Geologiczny*, 59(3), 226-226.
- SIUDA R. (2012):** Silver minerals from Friederike Juliane Mine at Ciechanowice (Sudety Mts, Poland). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 448, 315-324.

# SUPERGÉNNE MINERÁLY U-As-Fe-Pb-Sb-Bi V OXIDAČNEJ ZÓNE Z U-REE-Au ŽILNEJ MINERALIZÁCIE PRAKOVCE-ZIMNÁ VODA, GEMERIKUM, SLOVENSKO

<sup>1</sup> Martin Ondrejka

<sup>2</sup> Štefan Ferenc

<sup>3</sup> Juraj Majzlan

<sup>4</sup> Martin Števkó

<sup>2</sup> Richard Kopáčík

<sup>5</sup> Stanislava Milovská

<sup>6</sup> Bronislava Voleková

<sup>5</sup> Tomáš Mikuš

<sup>1</sup> Pavel Uher

<sup>1</sup> Alexandra Molnárová

<sup>1</sup> Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, SR; martin.ondrejka@uniba.sk

<sup>2</sup> Katedra geografie a geológie, Fakulta Prírodných Vied Univerzity Mateja Bela Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, SR

<sup>3</sup> Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller University Burgweg 11, 07749 Jena, DE

<sup>4</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied Dúbravská cesta 9, P.O. BOX 106, 840 05 Bratislava, SR

<sup>5</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied Ďumbierska 1, 974 11, Bratislava, SR

<sup>6</sup> Prírodovedné múzeum, Slovenské národné múzeum Vajanského nábrežie 2, P.O. BOX 13, 810 06 Bratislava, SR

V oxidačnej zóne U-REE-Au žilnej mineralizácie Zimná voda pri Prakovciach, gemerikum, Západné Karpaty bola identifikovaná pestrá asociácia supergénnych minerálov U-As-Fe-Pb-Sb-Bi. Táto minerálna paragenéza predstavuje typickú stabilnú asociáciu v povrchových podmienkach oxidačnej zóny uránových ložísk. Minerály sú zastúpené uranylovými arzeničnanmi, menej fosforečnanmi (kahlerit, nováčekit, arzénuranospathit, čistjakovait, threadgoldit, autunit, fosfuranylit), zriedkavým uranylovým silikátom haiweeitom, Fe±Al arzeničnanmi (skorodit, farmakosiderit, báriofarmakosiderit, arzeniosiderit, philipsbornit, segnitit) a goethitom. Uranylové minerály vytvárajú početné tabuľkovité agregáty veľkosti <4 mm, väčšinou 50-150 μm v okolí zvetraných ľadvinovitých agregátov uraninitu, branneritu a arzenopyritu a tiež pseudomorfózy po uraninite, alebo tiež alotriomorné zhluky v jemnozrnnej základnej hmote z Fe arzeničnanov, oxidov a kremeňa, prípadne výplne dutiniek a prasklín v žilovine. Ich chemické zloženie je heterogénne s komplexnými substitučnými mechanizmami v rámci autunitovej superskupiny. Variabilné sú predovšetkým obsahy As a P na T pozícii (0,2–1,9 apfu As; 0,1–1,8 apfu P), príp. Fe, Al, Mg na A pozícii (<0,8 apfu Fe; 0,8 apfu Mg; 0,6 apfu Al). Arzeničnany väčšinou tvoria jemnozrnú základnú hmotu a zemité agregáty, alebo zvetralinové povlaky, náteky, pseudomorfózy a lemy okolo primárnych minerálov, pričom najmä arzenopyrit je čiastočne, alebo kompletne nahradený skoroditom a uranylovými arzenátmi autunitovej superskupiny. V arzeničnanoch je chemická heterogenita kontrolovaná variabilnými obsahmi Ca (<9,8 hmot. %, arzéniosiderit), Ba, K, Al a P (<8,8 hmot. % Ba; <6,8 hmot. % K, <7,4 hmot. % Al a <3,4 hmot.% P, farmakosiderit–báriofarmakosiderit) a Al a P (<5,3 hmot. % a <3,3 hmot. % v bližšie nešpecifikovaných arzenátoch). Homogénny skorodit vykazuje mierne zvýšené obsahy P (<2,0 hmot. % P), a Al (<2,9 hmot. % Al), čo predstavuje obmedzenú miešateľnosť s členmi variscitovej skupiny. Priemerný obsah As v Fe oxidoch je 3,3 hmot.% a Sb 1,4 hmot.%. Jemnozrná základná hmota obsahuje, okrem horeuvedených minerálov, aj Pb arzeničnany z alunitovej superskupiny (ASM) philipsbornit a segnitit. Väčšina ASM vykazuje koloformnú textúru s koncentrickou chemickou zonálnosťou, kde v jadre je philipsbornit obklopený segnititom. Chemické zloženie je heterogénne, najmä kvôli výraznej substitúcii FeAl<sub>-1</sub> (0,8–2,3 apfu Fe; 0,5–2,0 apfu Al), čiastočne aj AsP<sub>-1</sub> (1,0–1,8



apfu As;  $\leq 1,0$  apfu P) a variabilnými obsahmi Sb a Bi (0,4 apfu Sb; 0,2 apfu Bi). Priemerný empirický vzorec pre phillipsbornit je  $(\text{Pb}_{0.73}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{0.03}\text{U}^{4+}_{0.02}\text{REE}^{3+}_{0.01})_{\Sigma 0.99}(\text{Al}_{1.6}\text{Fe}^{3+}_{1.24}\text{Sb}^{5+}_{0.17})_{\Sigma 3.01}(\text{As}_{1.15}\text{P}_{0.78}\text{S}_{0.05}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{3.5}(\text{OH})_{0.5})_{\Sigma 1.99}(\text{OH})_6$  a segnitit  $(\text{Pb}_{0.83}\text{Bi}_{0.11}\text{Sr}_{0.05}\text{U}^{4+}_{0.01}\text{REE}^{3+}_{0.01})_{\Sigma 1.01}(\text{Fe}^{3+}_{1.99}\text{Al}_{0.72}\text{Sb}^{5+}_{0.3})_{\Sigma 3.01}(\text{As}_{1.57}\text{P}_{0.4}\text{S}_{0.02}\text{O}_{3.5}(\text{OH})_{0.5})_{\Sigma 1.99}(\text{OH})_6$ . Oxidačný stav Sb určený RTG absorpčnou spektroskopiou je  $\text{Sb}^{5+}$ .

Mineralogické a textúrne pozorovania naznačujú vývoj oxidačnej zóny vo viacerých štádiách.

- I. *Oxidačno-hydratačné zvetrávanie uraninitu*. Primárny uraninit I bol premenený na uraninit II + "gummit" pri približne neutrálnom pH.
- II. *Iniciálne kyslé štádium*. Masívna oxidácia sulfidov zvýšila aktivitu  $\text{H}^+$  a kyslé fluidá spôsobili zvetrávanie uraninitu, branneritu, fluóropatitu a muskovitu, pričom sa do roztoku uvoľňovali arzeničnanové, fosforečnanové, síranové a uranylové ióny a tiež Fe(III), Al(III), Pb(II), Sb(V), As(V) a Bi(III). Toto štádium je charakteristické vznikom uranylových minerálov autunitovej skupiny, skoroditom, Fe arzeničnanmi a lokálne aj phillipsbornitom a segnitom, ktoré ako jediné zabudovali Sb a Bi do svojej štruktúry.
- III. *Pokročilé kyslé-neutrálne štádium*. Fosfuranilit a haiweeit vznikajú priamym zatláčaním uraninitu v tých častiach hydrotermálnej žily bez pozorovateľných zvyškov sulfidov (resp. s ich minimálnym obsahom). Arzenopyrit a skorodit je v tomto štádiu nahradený farmakosideritom-báriofarmakosideritom a arzeniosideritom. Tieto minerály vznikajú pri pH blízko neutrálnym podmienkam po útlme acidity generovanej počas oxidácie sulfidov.
- IV. *Finálne štádium*. Po fixovaní väčšiny As do Fe arzeničnanov vznikal goethit a ostatné Fe oxidy. Železité oxidy tvoria najmladšie žilky presekávajúce staršie supergénne minerály, alebo tiež lokálne zatláčajú farmakosiderit. Hlavnými nositeľmi Sb a Bi v oxidačnej zóne sú arzeničnany phillipsbornit a segnitit. Ostatné minerály, najmä Fe oxidy, ktoré sú často schopné adsorbovať Sb, majú nízke obsahy týchto prvkov. Všeobecne sú Sb a Bi skôr výnimočne fixované do ASM, čo naznačuje neobvyklé podmienky počas vzniku z Sb-Bi sulfidov a sulfosolí (antimonit, gudmundit, berthierit, a tintinait-kobellit). Kyslé podmienky a značné množstvo As počas iniciálneho štádia vytvorili vhodné podmienky pre vznik ASM, pričom kogenetický skorodit vznikajúci v rovnakom štádiu vo svojej štruktúre netoleruje Sb kvôli rozdielnemu polomeru a koordinácii  $\text{As}^{5+}$  a  $\text{Sb}^{5+}$ . Pre arzeničnany zo Zimnej vody, najmä však pre ASM, je charakteristická výrazná geochemická afinita Fe k As a naopak Al k P. Zdrojom Fe, As, Pb, Bi, Sb, and S sú pravdepodobne primárne sulfidy (najmä pyrit a arzenopyrit) a sulfosoli, kým U bol vylúhovaný z uraninitu a branneritu, P z apatitu a Al, K a Ba z muskovitu a živcov z okolitých hornín.

**Podakovanie:** Štúdium bolo podporené Grantovou agentúrou Slovenskej republiky, projektami VEGA 1/0563/22 a 1/0467/20

# MODERNÉ TRENDY V GEOLOGICKÝCH ČASTIACH STÁLEJ EXPOZÍCIE SMOPAJ V LIPTOVSKOM MIKULÁŠI

**Monika Orvošová**

Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva  
Školská 4, 03101 Liptovský Mikuláš  
monika.orvosova@smopaj.sk

Po rozsiahlej rekonštrukcii budovy múzea, pôvodne postavenej ako jezuitský kláštor, v rokoch 2011-2014 v rámci projektu Rekonštrukcia historickej budovy múzea, kultúrnej pamiatky pre environmentálne vzdelávanie sa vytvorili dve tematicky odlišné moderné expozície *Kras a jaskyne Slovenska* a *Chránená príroda Slovenska-Zem miesto pre život*, ktoré patria v súčasnosti medzi najmodernejšie expozície na Slovensku. Témy expozícií boli zachované, ale nové výtvarne a architektonické riešenie veľmi citlivo prispôsobené priestoru samotného bývalého kláštora intenzívne využíva interaktívne a audiovizuálne prvky.

Medzi najmodernejšie trendy patria animované krátke filmy. V expozícii *Kras a jaskyne Slovenska*, animované filmy podľa súčasných najnovších poznatkov prezentujú vznik všetkých najbežnejších typov speleotém (gr. *speleo*-jaskyňa, *thema*- depozit). Návštevník pochopí ako vznikajú a rastú základné typy speleotém ako je stalaktit, stalagmit a stalagnát, štíty a bubny, excentrické výrastky-helikity a pizolity, sintrové hrádze, jaskynné perly, ľadová výzdoba, hydrotermálne kalcity a kryogénne speleotémy-kryogénne perly a kryogénne agregáty. Krátke niekoľko sekundové filmy majú lektorský mód, ktorý sa dá využiť pri vzdelávacích programoch pre školy, to znamená, že film sa dá zastaviť alebo vrátiť v ktoromkoľvek mieste ako to odborný pracovník potrebuje pri vysvetľovaní problematiky.

Iný niekoľko minút trvajúci film je zase ukážkou vzniku a zániku jaskyne. Ide o zjednodušenú koncepciu filmu, ktorá časovo zahŕňa stovky miliónov rokov od počiatku vzniku hornín vápencov cez formovanie krasového územia až po zjednodušený princíp vzniku úroveňných jaskýň typických pre horské jaskyne na Liptove ako je napríklad Demänovský jaskynný systém naša najdlhšia jaskyňa na Slovensku.

Medzi interaktívne prvky patria napríklad „hravé kvaple“ skladacie modely stalagmitu a stalaktitov. Návštevníci si môžu vystavať model 3D stalagmitu na nerozoznanie od skutočného, so zručnosťou pozorovateľa prírodovedca, pretože jeho výška a nepravidelný tvar vyžaduje logické premýšľanie, aby jednotlivé časti na seba správne zapadali. Na druhej strane zase dva modely stalaktitov nás upozornia na to, že stalaktit najskôr vždy prechádza cez najjednoduchšiu formu jaskynnej výzdoby a tou je brčko.

Ďalšia interaktívna aktivita slúži pre pochopenie fenoménu vody v krase. Voda ako hlavný činiteľ modelovania krasového územia jak na povrchu krasu, kde vytvára typické povrchové formy (závrť, suchá dolina, ponor) tak aj podzemné formy (jaskynné chodby priepasti a vyvieračky). Návštevník spustí vodu (dážď) v podobe obláčika na model znázorňujúci povrch krasového územia a voda cez závrť, priepasť či polosuchú dolinu sa stráca do podzemia, jaskynného systému chodieb a vyviera vyvieračkou na eróznej báze najbližšej rieky či údolia.

V rámci expozície môžete využiť aj multimediálneho sprievodcu, kde v podobe drobných terčíkov (snímačov) sú nahovorené rozšírené informácie o výnimočných exponátoch a procesoch, ktoré si môžete počas prehliadky slobodne vybrať a vypočuť.

Expozícia *Minerály* je koncipovaná od vzniku vesmíru, stavby Zeme, cez vlastnosti minerálov a geologických procesov, tvorby hornín a minerálov po mineralogický systém, na konci je miestnosť venovaná využitiu minerálov v histórii Slovenska a dnes.

Výnimočnosťou sú „Spievajúce minerály“, ktoré sú v mineralogickom systéme prezentované osobitou formou od prvkov, základných skupín až po zložité skupiny minerálov. Vybrané boli najčastejšie sa vyskytujúce prvky v zemskej kôre, kde každý prvok reprezentuje hudobný nástroj. Chemické zloženie minerálov sa tak dá pochopiť pomocou tónov jednotlivých hudobných nástrojov. Sú skomponované tak, aby hrali v harmónii s celkovou skladbou orchestra. V mineralogickej časti sa oboznamujeme aj s chránenými a drahými minerálmi a predstavujeme fragmenty niekoľkých slovenských meteoritov, dozvieme sa niečo o ťažbe surovín a minerálov.

Časť príbehu Zeme-jej cyklické geologické procesy, ktorými prešla od svojho vzniku búrlivým geologickým vývojom, kedy vznikali a zanikali pôvodné horniny, minerály, kontinenty i oceány a vytvárali sa nové vám predstaví krátky vzdelávací animovaný film o zirkóne. Minerál zirkón najskôr predstaví atómy zirkónia, kremíka a kyslíka v kryštálovej štruktúre kryštálu zirkónu –  $ZrSiO_4$  a postupne sa stáva svedkom kolízie kontinentov, produkcie magmy a tepelnej premeny hornín.

Modernizácia stálych expozícií sa neustále zdokonaľuje, napríklad cez nové mobilné aplikácie, či technologické pokroky, aby prezentácia exponátov bola v múzeu edukatívna, aby priniesla nové poznanie a skúsenosti. Patríme medzi objavné múzea, ktoré sú založené na učení sa objavovať.

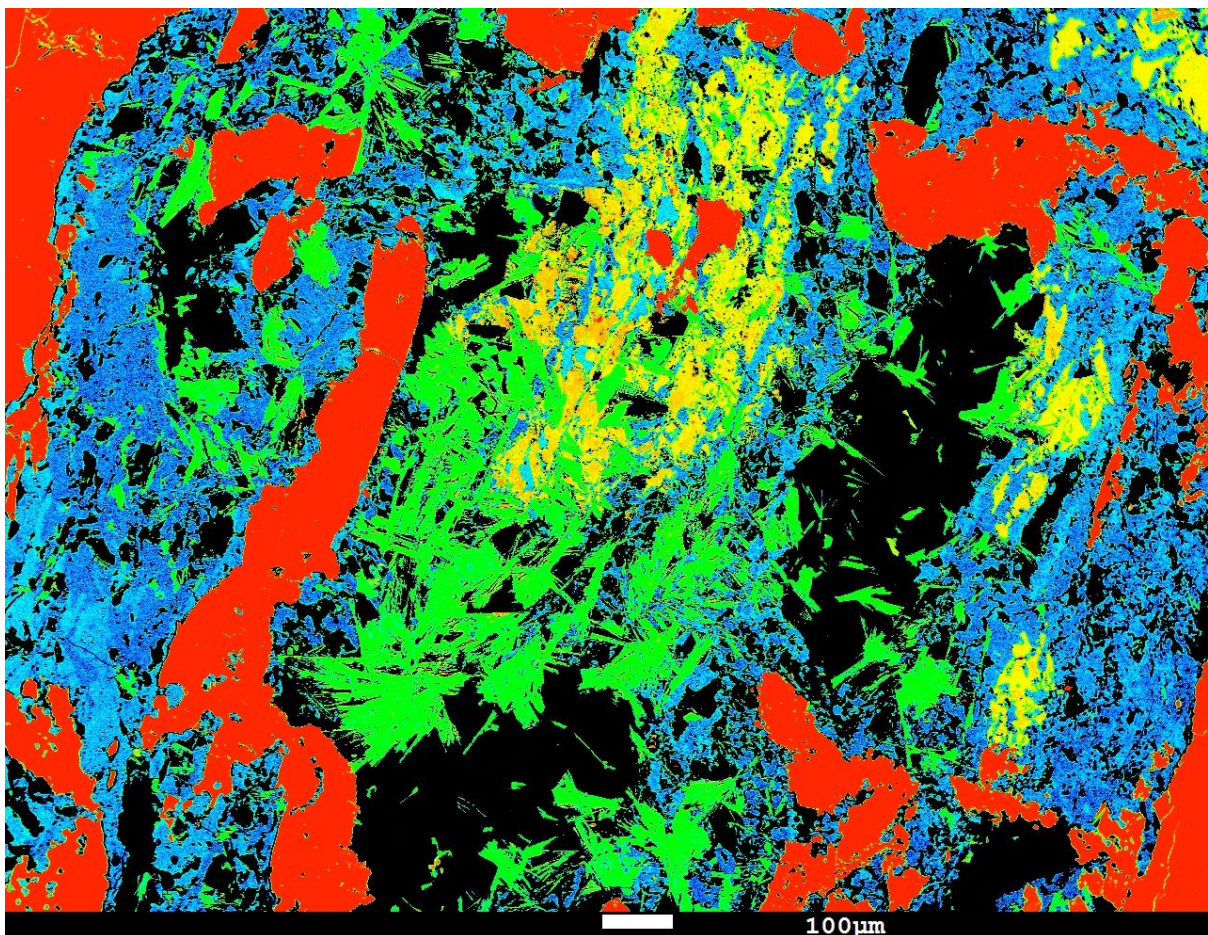
# MINERALOGICKÁ CHARAKTERISTIKA TROCH NOVÝCH VÝSKYTOV BERYLU A MINERÁLOV BERÝLIA V BRATISLAVE A GEMERSKEJ POLOME

<sup>1</sup> Daniel Ozdín  
<sup>1</sup> Gabriela Ozdínová  
<sup>1</sup> Klaudia Lásková

<sup>1</sup> Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava, SR

## ÚVOD

Na Slovensku sú minerály berýlia koncentrované prevažne na výskyte berylu v granitových pegmatitoch. Neskôr boli opísané okrem berylu aj bertrandit a fenakit, pri ktorých sa väčšinou predpokladá, že boli produktom rozpadu berylu. Väčšina lokalít berylu je skoncentrovaná do juhozápadnej časti Karpát do Bratislavy a jej širšieho okolia. Najstarší údaj o výskyte berylu je z lokality Sklené z pohoria Žiar, Moravian nad Váhom v Považskom Inovci, ďalšie novšie nálezy berylu sú z Vysokých a Nízkyh Tatier. Táto práca poukazuje na osobitosti 3 nových lokalít berylu na Slovensku, dve v Bratislave a jednu v Slovenskom rudohorí pri Gemerskej Polome.



Obr. 1 Paragenéza berýliových minerálov z Mlynskej doliny v Bratislave. Beryl (modrý), bertrandit (čierny), militarit (žltý), epidot (červený), neznámy minerál Be (zelený). BSE.

## VÝSLEDKY

V Bratislave v bočnom údolí Mlynskej doliny v oblasti Starých gruntov bol pri výkopových prácach pri rodinnom dome odhalený geologický profil s granitoidmi a pegmatitmi. Granitoidy sú tvorené drobnozrnnými biotitickými až muskoviticko-biotitickými granodioritmi karbnónskeho veku. V časti geologického profilu bola prítomná makroskopicky zle definovateľná tektonická zóna, v ktorej sa nachádzali vzorky pravdepodobne geneticky mladšími fluidami premeneného pegmatitu. Základnými minerálmi pegmatitu boli kremeň, albit a ortoklas.

Hlavným a charakteristickým minerálom mladšej paragenézy je epidot. V určitých častiach epidotu je prítomný aj chemicky zonálny allanit-(Ce). Z berýliových minerálov sa tu nachádzajú beryl, bertrandit, milarit  $K_2Ca_4Al_2Be_4Si_{24}O_{60} \cdot H_2O$ , bavenit  $Ca_4Be_2Al_2Si_9O_{26}(OH)_2$ , euklas (?) a pravdepodobne aj doteraz neznámy minerál. Z ďalších minerálov sú prítomné bližšie neidentifikované vrstevnaté alumosilikáty - modifikácie  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  (kaolinit?, dickit?), klinochlór, fluórapatit, titanit, rutil, monazit-(Ce), zirkón, mikroilit, gahnit a sulfidy (galenit, sfalerit, pyrit).

Beryl má zvýšené koncentrácie  $Na_2O$  (priem. 1,96 hm. %) a  $MgO$  (priem. 2,70 hm. %). Neznámy minerál, pravdepodobne Be-silikát obsahuje priem. (v hm. %) 36,5 %  $SiO_2$ , 31,0  $Al_2O_3$ , 15,0  $CaO$ . Zvyšok tvoria prchavé a na mikrosonde nemerateľné zložky ( $BeO$ ,  $H_2O$ ,  $(OH)$ ,  $Li_2O$ ?). Chemickým zložením je najbližšie k bitytu, ktorý má teoretický kryštálochemický vzorec  $CaLiAl_2(AlBeSi_2)O_{10}(OH)_2$ . Chemickým zložením môže ísť aj fázu blízku Be-klinozoisitu, avšak podľa predbežných štruktúrnych výsledkov ide najskôr o vrstevnatý silikát. Rutil obsahuje z významnejších prímiesí do 0,72 hm. %  $FeO$  a do 0,72 hm. %  $Nb_2O_5$ .

Takáto pestrá minerálna paragenéza Be-minerálov sa na Slovensku našla prvýkrát. Jej vznik spôsobili pravdepodobne geneticky mladšie hydrotermálne fluidá, ktoré cirkulovali na tektonickej zóne. Zatiaľ nie je jasné, či hydrotermálne fluidá boli záverečnou etapou formovania pegmatitu, alebo boli produktom geo-tektonických pochodov v mladšom alpínskom období, napr. na rozhraní kriedy a paleogénu.

Výskyt berylu Bratislava - Bory je tvorený jednou transportom zaoblenou vzorkou nájdenou pri výkopových prácach (do 4 m hĺbky) v priestore dnes už upravenom na parkovisko pri Hornbachu pri Devínskej Novej Vsi. Vzorka bola súčasťou zmesi kvartérnych hĺn, pieskov a štrkov najmä Dúbravského potoka.

Vzorka kremeňa sa vyznačuje tým, že je tvorená vysokou koncentráciou berylu, ktorý je vizuálne veľmi odlišný. Najcharakteristickejšie sú 3 typy. Prvý typ bezfarebný až belavý, je najhojnejší. Bezfarebná podvarieta je tvorená tenko prizmatickými kryštálmi biely beryl je miestami aj hrubozrnný. 2. typ tvoria krátko prizmatické kryštály svetlo akvamarínovej farby. 3. typ tvorí bežný hrubo stĺpčekovitý beryl žltozelenej farby. Takáto pestrá variabilita berylu sa dosiaľ v Karpatoch nenašla. Mikrosondové analýzy však nepoukázali na výraznejšie rozdiely v chemickom zložení a jednoznačne nepoukazujú, ktorý prvok dominantne vplyva na farebnú variabilitu. Jeho chemické zloženie Al vs.  $Na+Mg+Fe$  poukazuje na dobrú zhodu s väčšinou analyzovaných berylov v Západných Karpatoch. Najpravdepodobnejšie je produktom pegmatitu. Je to zároveň prvý výskyt berylu v obliakoch štrkov v sekundárnej pozícii v Karpatoch.

Ložisko talku Gemerská Poloma je sprístupnené št. Elisabeth, ktorá prichádza ku ložisku cez granitové teleso, v ktorom sa nachádzajú kremenné žily a šošovky rôznej genézy. Na jednom type kremenných žíl sa vyskytovali minerály Be - beryl a bertrandit v paragenéze s magnezitom, kalcitom, dolomitom, fluórapatitom, klinochlór, boulangeritom, sfaleritom a pyritom. Vzorky sa našli len na halde, priamo v štôlni neboli pozorované.

Samotné chemické zloženie berylu je výrazne odlišné od väčšiny berylov z granitových pegmatitov Západných Karpát (Tab. 1). Vyznačuje zvýšenými koncentraciami (priem. 0,20 hm. %),  $MgO$  (priem. 2,51 hm. %),  $Na_2O$  (priem. 2,45 hm. %) a  $Cs_2O$  (priem. 0,19 hm. %). Paragenéza so sulfidmi a sulfosolami a absencia živcov a slúd poukazuje na hydrotermálny vznik spojený s granitovou intrúziou a nie na genézu spojenú s granitovými pegmatitmi. Beryl a bertrandit z Gemerskej Polomy sú prvými výskytmi Be - minerálov v Gemerskom pásme Západných Karpát.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-18-0065.

## LITERATÚRA

- ĐUĐA, R. & OZDÍN, D. (2012): Minerály Slovenska. Granit, Praha, 480 s.
- UHER, P., OZDÍN, D., BAČÍK, P., ŠTEVKO, M., ONDREJKA, M., RYBNÍKOVÁ, O., CHLÁDEK, Š., FRIDRICHOVÁ, J., PRŠEK, J., PUŠKELOVÁ, I. (2022): Phenakite and bertrandite: products of post-magmatic alteration of beryl in granitic pegmatites (Tatric Superunit, Western Carpathians, Slovakia). Mineralogical Magazine, 86, 715-729.

Tab. 1 Kryštalochemické vzorce berylu z lokality Bratislava – Bory a z Gemerskej Polomy.

	Bratislava - Bory			G. Poloma
	biely	žltozelený	akvamarínový	
Si okt.	6,032	6,033	6,028	6,028
P okt.	0,001	0,001	0,000	0,000
<b>Suma T</b>	3,000	3,000	3,000	3,000
<b>Al tetr.</b>	1,917	1,909	1,922	1,619
Fe <sup>3+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn <sup>2+</sup>	0,002	0,001	0,001	0,000
Mg	0,045	0,055	0,046	0,351
Cr	0,001	0,000	0,000	0,001
V	0,001	0,001	0,002	0,000
Ti	0,000	0,000	0,000	0,001
<b>Suma O</b>	10,999	10,999	10,999	10,999
Be	3,000	3,000	3,000	3,000
Na	0,089	0,101	0,085	0,446
Ca	0,001	0,001	0,001	0,002
K	0,002	0,003	0,002	0,002
Rb	0,001	0,001	0,001	0,000
Cs	0,003	0,003	0,003	0,007
Ba	0,000	0,000	0,000	0,000
Sr	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Suma 2a</b>	0,096	0,110	0,092	0,456

# MINERALÓGIA SEKUNDÁRNYCH MANGÁNOVÝCH MINERÁLOV V OXIDAČNEJ ZÓNE BANSKOŠTIAVNICKÉHO RUDNÉHO LOŽISKA

<sup>1</sup> Eva Proroková  
<sup>1</sup> Tomáš Mikuš  
<sup>1,2</sup> Stanislav Jeleň  
<sup>1</sup> Stanislava Milovská

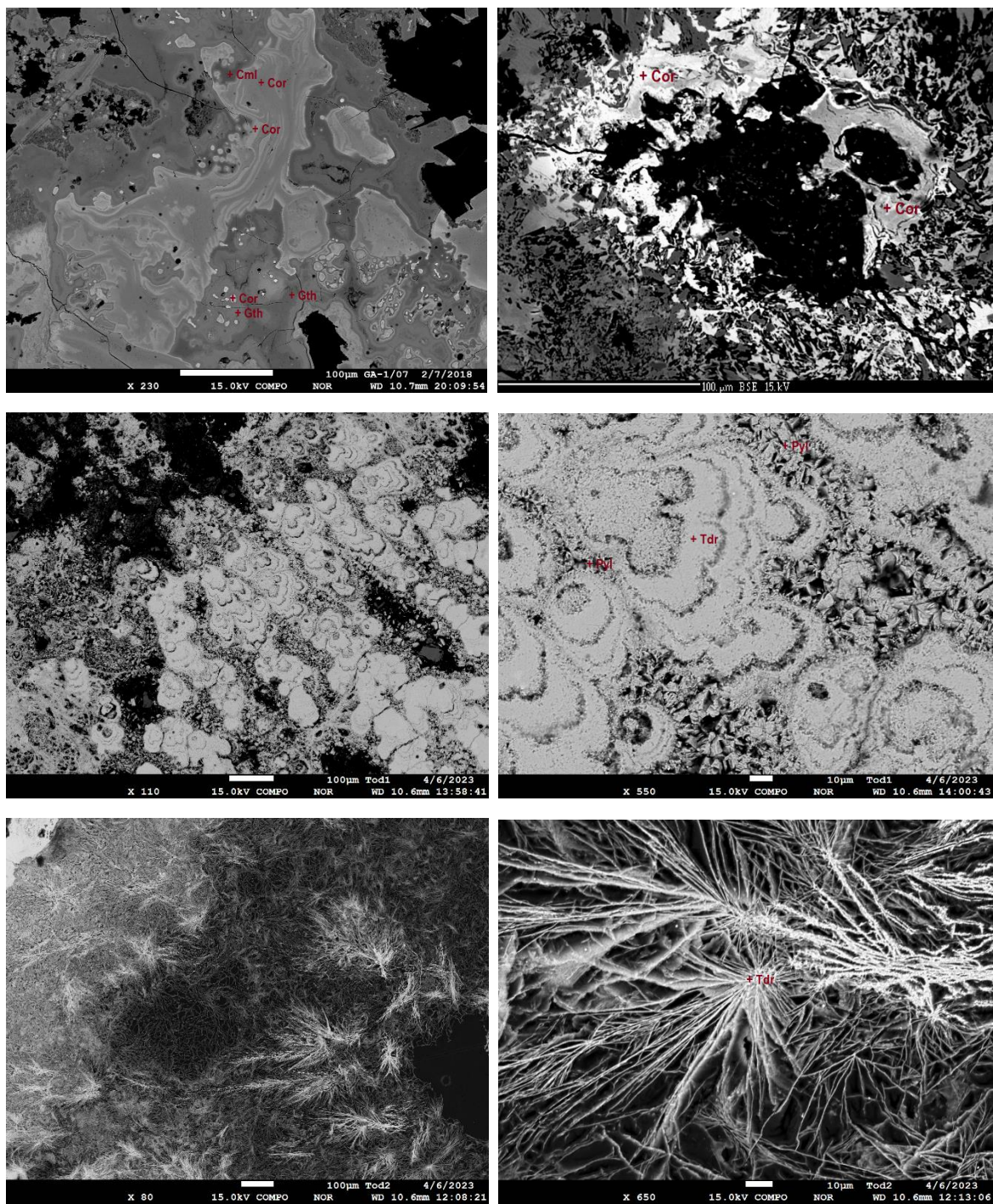
<sup>1</sup> Ústav vied o Zemi, v.v.i. SAV,  
 Ďumbierska 1, 97404 Banská Bystrica  
 prorokova@savbb.sk

<sup>2</sup> Katedra geografie, geológie akrajinnej ekológie,  
 Prírodovedecká Fakulta, Univerzita Mateja Bela,  
 Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica

Sekundárne minerály mangánu sa vyskytujú vo forme mikrokryštalických minerálov s tunelovou alebo vrstevnatou štruktúrou. Ich široká diverzita spočíva vo výskyte Mn v prírodných minerálnych fázach v troch rôznych oxidačných stavoch ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$ ) (Biagioni et al. 2013). Supergénne minerály mangánu sú chemicky reaktívne, participujú na redoxných a kationovo-výmenných reakciách (Post et al. 1999). Vzhľadom na mikrokryštalickú štruktúru, častú tvorbu dendritov a špongiovitých agregátov, izomorfiu a výskyt v zmesiach patria medzi najťažšie identifikovateľné minerály (Jirásek et al. 2017).

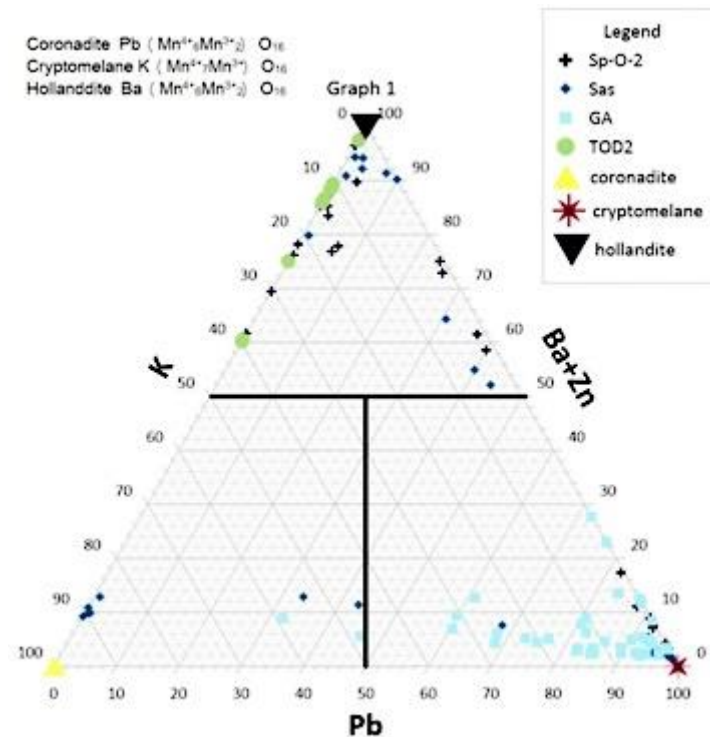
Študované vzorky boli odobraté z troch lokalít v Banskej Štiavnici bohatých na výskyt Mn mineralizácie: 1.) žilná výplň prieskumnej štôlne Terézia (vzorky označené TOD) 2.) stará halda pred SBM v prírode (vzorky GA) 3.) vzorky kremennej žiloviny s tenkými čiernymi povlakmi na žile Špitáler v lokalite Staré mesto – Glanzenberg (vzorky Sas, Sp). Vzorky Sas, Sp a GA predstavujú kusy kremennej žiloviny s čiernym povlakom. Oxidy mangánu tvoria šedé až čierne vrstvy vyplňajúce dutiny v kremeň. Vzorka TOD je monolitný, výrazne porézny agregát šedej farby s nízkou hustotou, vrstevnatými a obličkovitými agregátmi. Chemické zloženie minerálov bolo kvantitatívne stanovené elektrónovou mikroanalýzou (WDS). Výpočty empirických vzorcov boli prepočítané na 16 O (koronadit, kryptomelán) a 12 O (todorokit). Obsahy  $MnO_2$  a  $Mn_2O_3$  boli rozpočítané z nábojovej bilancie. Následne boli jednotlivé minerálne fázy analyzované Ramanovou spektroskopiou. Na excitáciu bol použitý laser s vlnovou dĺžkou 633 nm. Skratky minerálov sú použité podľa (Warr 2021).

V oxidačnej zóne banskoštiavnického rudného regiónu boli identifikované supergénne Mn minerály s tunelovou štruktúrou: koronadit ( $Pb_{0,58}Zn_{0,37}Ca_{0,08})_{1,03}(Mn^{4+}_{4,88}Mn^{3+}_{2,45}Fe^{3+}_{0,24})_{7,57}O_{16}$  (TOD, Sas, Sp, GA), kryptomelán ( $K_{0,39}Zn_{0,12}Ba_{0,09}Pb_{0,07}Ca_{0,06}Na_{0,05})_{0,78}(Mn^{4+}_{6,13}Mn^{3+}_{1,26})_{8,11}O_{16}$  (TOD, Sas, Sp, GA) a todorokit ( $Na_{0,06}Ca_{0,20}K_{0,13}Ba_{0,03}Zn_{0,18})_{0,6}(Mn^{4+}_{3,41}Mn^{3+}_{1,91}Mg_{0,15}Al_{0,02})_{5,49}O_{12} \cdot 7H_2O$  (TOD). BSE vyobrazenie štruktúry mangánových oxidov (obr. 1) ukazuje v prípade vzorky TOD na výrazne nekompaktnú, značne pórovitú štruktúru. Minerálne fázy vzorky sú tvorené pozdĺžne alebo vejárovito uloženými lamelami s hrúbkou do 2  $\mu m$  vyplnené pyroluzitom. Vzorky Sp, Sas a GA tvoria vzájomne zrastajúce sa fázy kryptomelánu a koronaditu so zonálnym charakterom prechádzajúcim od kryptomelánu ku koronaditu a od koronaditu smerom k hollanditovému koncovému členu (obr. 2). Identifikácia minerálov bola pre ich zložitú štruktúru a chemické zloženie zistená kombináciou WDS a Ramanovej spektroskopie. Získané spektrá (Raman) identifikovaných minerálov korelujú s referenčnými spektrami podľa (Post et al. 2020).



**Obr. 1** Charakter mangánovej mineralizácie zobrazený metódou BSE vo vzorkách: a) GA - asociácia kryptomelánu (Cml), koronaditu (Cor) a goethitu (Gth) b) Sp – dutiny kremeňa vyplnené coronaditom (Cor), c), d) kolomorné agregáty todorokitu (Tdr), na ktoré narastajú drobné kryštáliky pyroluzitu (Pyl) e), f) TOD – vláknité agregáty až lamely todorokitu (Tdr).





Obr. 2 Ternárny diagram izomorfných minerálnych fáz koronadit-kryptomelán-hollandit prepočítaných EMPA (WDS) analýz.

**PodĎakovanie:** Práca bola podporená Grantovou agentúrou Slovenskej republiky (projekt VEGA 1/0563/22).

## LITERATÚRA

- BIAGIONI C., CAPABLO C., PASERO M. (2013):** Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *Eur. J. Mineral.* 25, 85-90.
- JIRÁSEK J., MATÝSEK D., MINAŘÍKOVÁ A. (2017):** Oxide manganese minerals: definition, crystal structures, identification, and occurrence in the territory of the Czech Republic. *Bull Mineral Petrolog*, 1, 55-68.
- POST J.E. (1999):** Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci*, 96, 3447–3454.
- POST J.E., McKEOWN D.A., HEANEY P.J. (2020):** Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures. *American Mineralogist*, 105, 1175–1190.
- WARR L.N. (2021):** IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85, 291-320.

# CHEMICKÉ SLOŽENÍ A KRYSTALOVÁ STRUKTURA OXY-DRAVITU Z LOKALITY BELUGA (TERITORIUM NUNAVUT, KANADA)

<sup>1</sup> Lenka Skřápková  
<sup>1</sup> Jan Cempírek

<sup>1</sup> Ústav geologických věd, PřF MU  
 Kotlářská 2, 611 37 Brno, ČR

## ÚVOD

Turmalín-korundová asociace na lokalitě Beluga (teritorium Nunavut, Kanada), je novým výskytem oxy-dravitu, a to ve formě téměř ideálního koncového členu. Oxy-dravit, který se běžně vyskytuje v přírodě v podobě pevného roztoku s foititem, skorylem či oxy-skorylem, se v turmalínové superskupině řadí mezi sodné turmalíny s dominantní oxy-skupinou v pozici W. Poprvé byl popsán na lokalitě Osarara (Keňa; Bosi a Skogby, 2013) v křemen-muskovitových svorech a doposud byl zdokumentován jen na několika lokalitách ve světě, a to zejména v metamorfním prostředí (Čopjaková et al., 2012; Cempírek et al., 2013; Pieczka et al., 2018).

Tento příspěvek podává informace o výskytu, chemickém složení a fyzikálních a strukturních vlastnostech oxy-dravitu z lokality Beluga. Cílem této práce bylo zdokonalit charakterizaci vlastností koncového členu oxy-dravitu, zpřesnit interpretaci Al-Mg neuspořádanosti mezi pozicemi Y a Z, a rovněž i posoudit jeho petrogenetický význam.

## GEOLOGIE STUDOVANÉ OBLASTI

Lokalita Beluga se nachází v jižní části ostrova Baffin Island v Kanadě. Lokalita je známá výskytem saříronosných vápenato-silikátových čoček, které jsou uloženy v šelfových sekvencích klastických a karbonátových hornin metamorfovaných v granulitové facii Trans-Hudsonského orogenu (St-Onge et al., 2007). Oxy-dravit se vyskytuje poměrně vzácně pouze v retrográdních albit-muskovit-korund-kalcitových doménách zmíněných vápenato-silikátových čoček, a to v podobě tmavě hnědých, krátce prizmatických krystalů.

## CHEMICKÉ SLOŽENÍ

Z chemického hlediska je oxy-dravit relativně homogenní, odchylky složení mezi středem a okrajem krystalu jsou minimální. Jeho průměrný empirický krystalochemický vzorec je:  $X(\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.08}\square_{0.03}\text{K}_{0.01})^Y(\text{Al}_{1.49}\text{Mg}_{1.31}\text{Fe}_{0.15}\text{Ti}_{0.04}\text{Zn}_{0.01})(\text{Al}_{5.42}\text{Mg}_{0.58})^T(\text{Si}_{5.84}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{18})^B(\text{BO}_3)_3^V(\text{OH}_{2.95}\text{O}_{0.05})^W(\text{O}_{0.84}\text{OH}_{0.01}\text{F}_{0.15})$ .

Pozice X je obsazena převážně Na (až do 0.91 apfu), obsah Ca je velmi nízký (max. 0.12 apfu), dopočtená vakance je minimální. V oktaedrické pozici Y dominuje Al spolu s Mg (2.77–2.81 apfu), obsah Fe je nízký (max. 0.18 apfu); obsahy Li změřené pomocí LA-ICP-MS jsou zanedbatelné. Oktaedrická pozice Z je podobně jako pozice Y obsazena převážně Al spolu s minoritním Mg. Pozice T je většinou zaplněna Si (5.73–5.95 apfu), doplněná pouze malým množstvím Al. Pozice V je téměř plně obsazena OH skupinou (více než 2.92 apfu), na druhou stranu pozice W je naopak dominantní O (až 0.88 apfu) s nízkým obsahem F. Množství stopových prvků změřené s využitím LA-ICP-MS je všeobecně velmi nízké, pohybující se obvykle v blízkosti meze detekce (Sc, P, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Ga and Zn) či pod mezí detekce (REE, Be, Cu a Zr). Jedinou výjimkou jsou Ti a V s maximálními hodnotami 0.75 hm. %  $\text{TiO}_2$  a 0.05 hm. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

## KRYSTALOVÁ STRUKTURA A FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Krystalová struktura oxy-dravitu byla zjištěna s využitím dat z monokrystalové difrakce a vypřesněna pomocí programu SHELXTL. Jako vstupní model pro vypřesnění struktury byla použita struktura dravitu (Foit a Rosenberg, 1979) se změněným zastoupením prvků v jednotlivých pozicích. Vstupními daty pro kationty byly rozptylové faktory pro neutrální atomy, pro anionty byly použity ionizované faktory (Hovestreydt, 1983). V konečné fázi vypřesnění, bylo zafixováno obsazení jednotlivých strukturních pozic hodnotami z výsledného empirického vzorce, spočítaného pomocí strukturního vazebně-valenčního modelu. Vodíkový atom H3 byl nalezen v mapě zbytkové

elektronové hustoty, nicméně atom H1 nebylo možné lokalizovat. V rámci vypřesnění pozic, byl parametr vychýlení pro H3 zafixován jako 1.2 násobek parametru pozice O3 rezultující v jejich finální vzdálenost 0.949 Å. Průměrné vazebné vzdálenosti pro jednotlivé pozice jsou:  $\langle X-O \rangle \sim 2.673$  Å,  $\langle Y-O \rangle \sim 1.999$  Å,  $\langle Z-O \rangle \sim 1.928$  Å,  $\langle T-O \rangle \sim 1.621$  Å a  $\langle B-O \rangle \sim 1.375$  Å.

Struktura oxy-dravitu má trigonální symetrii, prostorovou grupu  $R3m$  s  $a = 15.9121(2)$  Å,  $c = 7.1788(10)$  Å,  $V = 1574.12(5)$  Å<sup>3</sup> a  $Z = 3$ . Výsledný  $R1$ -faktor je 1.45 %. Oxy-dravit z lokality Beluga je jednoosý, negativní ve směru  $\omega = 1.6453(5)$  a  $\epsilon = 1.6074(18)$  měřenými v sodíkovém světle. Oxy-dravit vykazuje silný pleochroismus – ve směru  $\omega$  světle žlutohnědý, a ve směru  $\epsilon$  čirý. Vypočítaná hustota odpovídá  $3.069$  g.cm<sup>-3</sup>, index kompatibility (Mandarino, 1981) se rovná 0.016 a spadá do kategorie „superior“.

Ve srovnání s ostatními Mg-koncovými členy (oxy-dravit, dravit, fluor-dravit, uvit a Mg-foitit a Mg-lucchesiit), má oxy-dravit obvykle nižší hustotu a srovnatelné či nižší hodnoty indexu lomu  $\omega$  a  $\epsilon$ . Podobně je tomu také v případě objemu základní buňky a spočítané hustoty, jedinou výjimkou je magnesiofoitit, u něhož jsou hodnoty mírně nižší.

## PETROGENEZE OXY-DRAVITU

Výskyt oxy-dravitu je charakteristický zejména pro hliníkem-bohaté prostředí metapelitů a metapsamitů, dále potom pro vápníkem deficitní ultramafické horniny a Cr,V-bohaté metasedimenty (Pieczka et al., 2018). Typovou lokalitou oxy-dravitu je Osarara (Keňa), kde se vyskytuje v rámci křemen-muskovitových sekvencí svoru. Další výskyt popsala Čopjaková et al. (2012) v turmalinitech asociovaných se svory, spadajících do oblasti Krkonošsko-Jizerského krystalinika. Pieczka et al. (2018) zdokumentoval oxy-dravit v křemenných žilách protínajících granitické ruly Kowarské jednotky v Polsku. Oxy-dravity se vyskytují také v primitivních pegmatitových žilách protínajících ruly Gföhlské jednotky v Rakousku (Ertl et al., 2003). Další horniny, ve kterých byl popsán výskyt oxy-dravitu jsou amfibolity (Şek et al., 2022) či metaevaporitové polohy v dolomitických mramorech (Krmíček et al., 2021). Poslednímu z jmenovaných výskytů je podobný i oxy-dravit z lokality Beluga, který se vyskytuje ve vápenato-silikátových čočkách v asociaci s mramory (Belley et al., 2017); podmínkou jeho vzniku (vedle vysokého obsahu B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je zvýšený obsah Al a Na, a nízký obsah F v Mg-bohatém systému.

## LITERATURA

- BELLEY, P. M., DZIKOWSKI, T. J., FAGAN, A., CEMPÍREK, J., GROAT, L. A., MORTENSEN, J. K., FAYEK, M., GIULIANI, G., FALLICK, A. E. AND GERTZBEIN, P. (2017): Origin of scapolite-hosted sapphire (corundum) near Kimmirut, Baffin Island, Nunavut, Canada. *Canadian Mineralogist*, 55, 669–699.
- CEMPÍREK, J., HOUZAR, S., NOVÁK, M., GROAT, L. A., SELWAY, J. B. AND ŠREIN, V. (2013): Crystal structure and compositional evolution of vanadium-rich oxy dravite from graphite quartzite at Bítovánky, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 58, 149–162.
- ČOPJAKOVÁ, R., ŠKODA, R. AND VAŠINOVÁ-GALIOVÁ, M. (2012): „Oxy-dravit“ z turmalinitů krkonošsko-jizerského krystalinika. *Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddělení Národního Muzea v Praze*, 20, 37–46.
- ERTL, A., HUGHES, J. M., BRANDSTÄTTER, F., DYAR, M. D. AND PRASAD, P. S. R. (2003): Disordered Mg-bearing olenite from a granitic pegmatite at Goslar, Austria: A chemical, structural, and infrared spectroscopic study. *Canadian Mineralogist*, 41, 1363–1370.
- FOIT, F. F. AND ROSENBERG, P. E. (1979): The structure of vanadium-bearing tourmaline and its implications regarding tourmaline solid solutions. *American Mineralogist*, 64, 788–798.
- HOVESTREYDT, E. (1983): On the atomic scattering factor for O<sup>2-</sup>. *Acta Crystallographica A* 39, 268–269.
- KRMÍČEK, L., NOVÁK, M., TRUMBULL, R. B., CEMPÍREK, J. AND HOUZAR, S. (2021): Boron isotopic variations in tourmaline from metacarbonates and associated calc-silicate rocks from the Bohemian Massif: Constraints on boron recycling in the Variscan orogen. *Geoscience Frontiers*, 12, 219–230.
- MANDARINO, J. A. (1981): The Gladstone-Dale relationship: Part IV. The Compatibility concept and its application. *Canadian Mineralogist*, 19, 441–450.
- PIECZKA, A., ERTL, A., SEK, M. P., TWARDAK, D., ZELEK, S., SZELEG, E. AND GIESTER, G. (2018): Oxy-dravite from Wolowa Góra Mountain, Karkonosze massif, SW Poland: Crystallochemical and structural studies. *Mineralogical Magazine*, 82, 913–928.
- ŞEK, M. P., WŁODEK, A., STACHOWITZ, M., WOŹNIAK, K. AND PIECZKA, A. (2022): Magnesio-lucchesiite from the Kowary vicinity, Karkonosze Mountains, SW Poland: the third occurrence worldwide. *Mineralogical Magazine*, 1–9.
- ST-ONGE, M. R., WODICKA, N. AND IJEWLIW, O. (2007): Polymetamorphic evolution of the Trans-Hudson Orogen, Baffin Island, Canada: Integration of petrological, structural and geochronological data. *Journal of Petrology* 48, 271–302.

# CHEMICKÉ A STRUKTURNÍ VARIACE MINERÁLŮ ALLANITOVÉ SKUPINY – NOVÉ POZNATKY

<sup>1</sup> Kamil Sobek  
<sup>1</sup> Zdeněk Losos  
<sup>2</sup> Markéta Holá  
<sup>1</sup> Radek Škoda  
<sup>3</sup> Lutz Nasdala

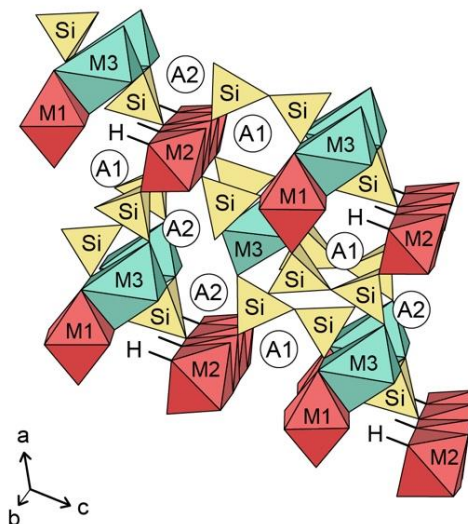
<sup>1</sup> Ústav geologických věd, Masarykova univerzita  
 Kottlářská 267/2, 611 37 Brno, ČR

<sup>2</sup> Ústav chemie, Masarykova univerzita  
 Kamenice 753/5, 625 00 Brno, ČR

<sup>3</sup> Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien  
 Josef-Holaubek-Platz 2, 1090 Vídeň, Rakousko

## ÚVOD

Minerály allanitové skupiny jsou chemicky i strukturně velmi variabilní alumosilikáty s poměrně vysokým obsahem prvků vzácných zemin (až 20 hm. % REE) a častým obsahem radionuklidů (U a Th), které způsobují radiační poškození krystalické struktury (metamiktizaci). Z hlediska systematické mineralogie lze tyto minerály zařadit do systému superskupiny epidotu (Varlamov et al. 2019) s obecným krystalochemickým vzorcem  $A(1)A(2)M(1)M(2)M(3)(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ , kde *A* představuje pozice nejčastěji obsazené Ca či lanthanoidy (Ln), Y, Th,  $U^{4+}$  a  $Mn^{2+}$  a *M* jsou oktaedrické pozice převážně obsazené Al,  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ . Křemík se vyskytuje v izolovaných tetraedrech  $[SiO_4]$  a skupinách  $[Si_2O_7]$  typických pro sorosilikáty (obr. 1). Minerály allanitové skupiny jsou jednodrobné s prostorovou grupou  $P2_1/m$ . Mezi koncovými členy existují různě mísitelné řady pevných roztoků, které jsou založeny na kombinaci homo– a heterovalentních substitucí prvků mezi pozicemi *A* anebo *M* (Dollase 1971). Sledování celkových změn mezi jednotlivými strukturními pozicemi na bázi těchto substitucí je u minerálů allanitové skupiny komplikované, značných výsledků však lze dosáhnout, pokud studované minerály vykazují velkou míru krystalinity a jsou minimálně poškozené radiací (Sobek et al. 2023 – in print).

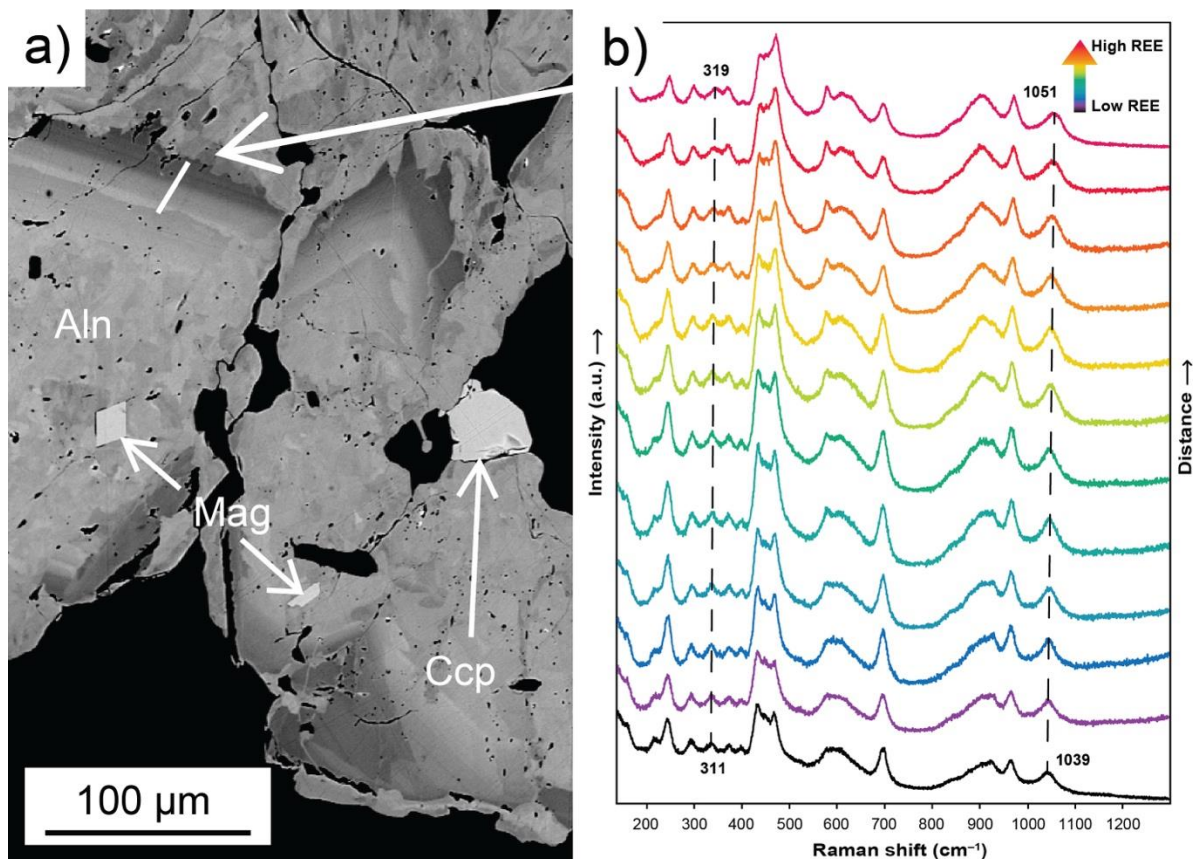


**Obr. 1** Náčrt krystalové struktury minerálů allanitové skupiny. Struktura se skládá z řetězců oktaedrů *M*(1) a oktaedrů *M*(2) (červená). Tyto řetězce jsou spojeny křemíkovými tetraedry  $[SiO_4]$  anebo diortogrupami  $[Si_2O_7]$  (žlutá). Lehce deformované oktaedry *M*(3) jsou zobrazeny tyrkysově. Do strukturních polyedrických pozic *A*(1) a *A*(2) vstupují prvky jako  $Ca^{2+}$  nebo  $REE^{3+}$ . Atomy vodíku jsou označeny „H“. Model byl sestaven na základě dat od Dollase (1971) a Reissner et al. (2019).

## POKRAČOVÁNÍ

Strukturálně-chemické charakteristiky jsme studovali pomocí kombinace několika analytických metod, jako je elektronová mikroskopie (EPMA), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) a Ramanova spektroskopie; některé ze zmíněných metod byli již dříve aplikovány (např. McFarlane 2016). Díky tomuto přístupu lze získat ucelenější náhled na vztah mezi strukturou a chemickým složením, kde naměřená data můžeme korelovat jak pomocí bodových analýz, tak vizuálně díky 2D hyperspektrálnímu imagingu. V naší studii byly analyzovány allanity různého stáří a z různých geologických prostředí, avšak vlivem běžného silného radiačního poškození jsou výsledky u většiny vzorků špatně interpretovatelné.

Nejlépeších výsledků pro prokázání strukturálně-chemických změn v rámci allanitové skupiny bylo dosaženo u ferriallanitu-(Ce) z lokality Nya Bastnäs ve Švédsku, který disponuje vysokou mírou krystalinity a je variabilně zonální. Pomocí EPMA lze rozlišit agregáty ferriallanitu-(Ce) v podobě rozdílně intenzitních (světlých – tmavých) domén, kde domény se zonálním charakterem byly vybrány pro detailnější analýzy (obr. 2a). Rozdíly v intenzitě BSE odrážejí především změny chemismu mezi pevným roztokem ferriallanitu-(Ce) a REE-epidotu na základě kolísání Ca (9,5–16,1 hm. % CaO) a REE (14,6–27,1 hm. % REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), které jsou doprovázeny změnami celkového obsahu oxidů Fe (15,4–19,1 hm. %) a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11,9–17,4 % hm. %). Lze tak vyčlenit zóny bohatší a chudší na REE, kde data získaná pomocí LA-ICP-MS korelují s výsledky EPMA. Tyto zóny byly následně studovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Lineární skeny mezi zónami bohatými a chudými na REE odhalily drobné odchylky ve spektrálních pozicích Ramanových pásů, nepřesahující 13 cm<sup>-1</sup> s doprovodnými změnami variace tvarů pásů a relativních intenzit. Změny jsou patrné zejména v částech spekter mezi 800–1100 cm<sup>-1</sup> a 500–600 cm<sup>-1</sup>. Příkladem doprovodných změn ve tvaru Ramanových pásů je pak trojice pásů kolem 430 cm<sup>-1</sup> (obr. 2b). Tyto drobné variace spekter korelují se zjištěným chemickým složením, a jsou nejpravděpodobněji vázané na změny obsahu prvků vzácných zemin (Sobek et al. 2023 – in print).



Obr. 2 Kompilace BSE snímku s výsledky Ramanova liniového skenu.

- a) Ferriallanit-(Ce) s dobře vyvinutou zonálností a dalšími akcesoriemi: Ccp – chalkopyrit, Mag – magnetit;  
 b) Série 12 Ramanových spekter získaných podél cca 40  $\mu\text{m}$  linky (bílá linka doplněná šipkou na BSE). Největší posuny jsou zvýrazněny přerušovanými čarami. Upraveno podle Sobek et al. 2023 – in print.

## ZÁVĚR

Za předpokladu, že studovaný minerál bude splňovat podmínky nutné pro úspěšnou akvizici dat všemi použitými metodami, lze prokázat přímou souvislost mezi analýzami z LA-ICP-MS, EPMA a Ramanovou spektroskopií. Je však nutné podrobit data matematické korelaci a správné kvantifikaci, aby bylo možné přesně poukázat na to, jestli daná Ramanova vibrace může souviset se změnou složení. Výsledky chemických analýz v kombinaci s Ramanovou spektroskopií a vizualizací pomocí LA-ICP-MS byly shledány užitečné pro studium krystalové chemie ferriallanitu-(Ce) ze Švédska. Poprvé tak mohly být prezentovány a diskutovány Ramanova spektra pro železem a cerem bohaté koncové členy allanitové skupiny.

## LITERATURA

- DOLLASE, W.A. (1971):** Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. *American Mineralogist*, 56, 447–464.
- MCFARLANE, R.M.CH. (2016):** Allanite U–Pb geochronology by 193 nm LA ICP–MS using NIST610 glass for external calibration. *Chemical Geology*, 438, 91–102.
- REISSNER, C.E., BISMAYER, U., KERN, D., REISSNER, M., PARK, S., ZHANG, J., EWING, R.C., SHELYUG, A., NAVROTSKY, A., PAULMANN, C., ŠKODA, R. (2019):** Mechanical and structural properties of radiation-damaged allanite-(Ce) and the effects of thermal annealing. *Physics and Chemistry of Minerals*, 46(10), 921–933.
- SOBEK, K., LOSOS, Z., HOLÁ, M., ŠKODA, R., NASDALA, L. (2023):** Crystal chemistry of ferriallanite-(Ce) from Nya-Bastnäs, Sweden: Chemical and spectroscopic study. *Mineralogy and Petrology* – in print.
- VARLAMOV, D.A., ERMOLAEVA, V.N., CHUKANOV, N.V., JANČEV, S., VIGASINA, F.M., PLECHOV, Y.U.P. (2019):** New Data on Epidote-Supergroup Minerals: Unusual Chemical Compositions, Typochemistry, and Raman Spectroscopy. *Geology Ore Deposits*, 61(8), 827–842.

# GRANITOVÉ PEGMATITY ZÁPADNÝCH KARPÁT, SLOVENSKO: PREHĽAD VZÁCNOPRVKOVEJ MINERALIZÁCIE

<sup>1</sup> Tomáš Sobocký

<sup>2</sup> Pavel Uher

<sup>3</sup> Igor Broska

<sup>1</sup> Ústav vied o Zemi SAV,  
Dúbravská cesta, 84005 Karlova Ves,  
Bratislava, SR

<sup>2</sup> Prírodovedecká fakulta UK,  
Ilkovičova 3278/6, 84104, Karlova Ves,  
Bratislava, SR

Granitové a pegmatitové horniny tvoria jadrové pohoria Tatrika, Veporika a najvyššie položené podložie Gemerika a pred-alpínskych Západných Karpát. Na základe oblúkového typu magmatizmu variského magmatizmu sú výskyt pegmatitov priestorovo obmedzené. Pegmatity sa vyskytujú najmä vo forme dajok, žíl a šošovkovitých telies (zvyčajne <5 m hrubých) v materských variských granitoch, granodioritoch až leukotonalitoch S-typu (menej I-typu) vrchnodevónskeho až spodnokarbónskeho veku (~360-340 Ma). Granitové pegmatity ZK vykazujú textúrnú zonálnosť smerom od okraja k jadrú a sú zložené zo 7 špecifických zón: (1) aplitová, (2) hrubozrnná Kfs-Qz-Ms/Bt zóna, (3) grafická Kfs+Qz zóna, (4) zóna blokového živca, (5) zóna blokového kremeňa, (6) zóna vejárovitého muskovitu (Qz-Ms) a (7) zóna jemnokryštalického cukrovitého až hrubozrnného albitu (cleavelandit). Hrúbka granitových pegmatitov závisí od stavby, tvaru a zonálnosti telesa, ktoré má veľkosť od niekoľkých cm (Nízke Tatry – Sopotnícka dolina) až metrov (Malé Karpaty – Jezuitské lesy, Švábsky vrch, Kamzik II, Rösslerov lom, Nos Zuckermandel, Žiarske pohorie – nad Uhliskom, Strážovské vrchy) do 10+ metrov (Považský Inovec – Moravany nad Váhom).

Najväčšie a najvyvinutejšie granitové pegmatity z Tatrika sa nachádzajú v granitoch Bratislavského masívu a v Žiarskom pohorí. Na základe S-typovej afinity patria do LCT beryl-columbit vzácno-prvkovej triedy. Primárna mineralizácia pozostáva z berylu, columbit-tantalitu, zirkónu, monazitu, pyrochlóru, gahnitu a mnohých ďalších. Iné berýliové fázy ako bertrandit a fenakit sú sekundárnym alteračným produktom berylu I. Zaujímavým fenoménom je bizmutová mineralizácia ktorá zahŕňa rôzne exotické mineralizácie bizmutu ako bizmutokolumbit, bizmutotantalit, eulytit, bizmutinit, matildit a Bi-sulfosoli (cosalit, emplektit, gladit, cobellit, linštrömit) a taktiež bizmutové minerály pyrochlórovej superskupiny. Výskyt týchto minerálov je spojený so subsolidovými hydrotermálnymi fluidami počas neskoro magmatickej evolúcie granitových pegmatitov. Geochemicky sú pegmatity ZK obohatené o Rb, Cs, Be, Nb, Ta, Sn, W a ochudobnené o Li, Sr, Ba, P, Zr, REE čoho výsledkom je absencia minerálnych fáz obsahujúcich lítium a bór. Navyše nízke celohorninové koncentrácie lítia (23 ppm) sú veľmi atypické pre LCT pegmatitovú triedu. V Strážovských vrchoch sa v granitovom pegmatite identifikovali minerály columbitovej skupiny a pyrochlórovej superskupiny. V Považskom Inovci sa v 100-150 metrov dlhom a 20 metrov hrubom muskovitovo-pegmatitovom telese identifikovali vzácno-prvkové asociácie minerálov tvorené granátom, gahnitom a columbit-tantalitom. Granity z Nízkych a Vysokých Tatier majú I-typovú afinitu, čo poukazuje na nižšiu mieru frakcionácie a diferenciácie, čo má za následok obmedzený výskyt pegmatitových telies, avšak bol tu zdokumentovaný výskyt Na a Mg-bohatého berylu.

Gemerská jednotka je tvorená špecializovanými granitmi Ss-typu s významným výskytom vzácno-prvkovej mineralizácie. Tieto horniny majú vysoké koncentrácie F, H<sub>2</sub>O a B, čo ich odlišuje od typických granitov S-typu. Petrograficky sú Ss-typy granitov tvorené hrubozrnnými porfyrickými biotitovo-muskovitovými granitmi, stredno až jemnozrnnými granitmi, granitovými porfýrmi, albititmi až greisenmi. Celé granitové teleso je popretierané hydrotermálnymi žilami s hojnou U, Th, REE mineralizáciou. Významná je lokalita Dobšiná, kde sa v pegmatitovej dajke identifikoval litiový skoryl až elbait a oxidy Nb-Ta. Turmalíny skoryl-dravitového zloženia bohaté na fluór boli identifikované v špecializovanom granite Ss-typu a neskoromagmatických greizenoch z Betliara, kde turmalíny tvoria typické textúry v tvare slnka do veľkosti až 10 centimetrov. Gemerská jednotka je taktiež charakteristická výskytom malých Permských telies (~270-250 Ma) vzácno-prvkových granitov (Li-Sn-W-Nb-Ta), vyvinutých v kupolovitých štruktúrach väčšej skrytej granitovej intrúzie, kde sa môžu nachádzať zaujímavé priemyselné

mineralizácie REE. Lítiové fázy sa identifikovali v lítiových sludách (siderofylit-zinnwaldit), ktoré boli detailne študované v Suroveckom leukogranite. V albit-topás-Li-sludnatom leukogranite z Gemerskej Polomy a Hnilca bol opísaný kassiterit, Nb-wolframit, columbit, Nb-Ta rutil a sekundárne minerály mikrolit-pyrochlórovej superskupiny. Z lokalít Dlhá dolina a Čučma bol opísaný výskyt rôznych Y-REE-U-Ti-Nb-Ta minerálov ako rutil, polykras-(Y), uránopolykras a pyrochlór.

## LITERATÚRA

**CHUDÍK P. a UHER P. (2009):** Minerály skupiny pyrochlóru z granitových pegmatitov Západných Karpát: variácie chemického zloženia a substitučné mechanizmy. *Mineralia Slovaca*, 41, 159-168.

**KUBIŠ M. a BROSKA I. (2005):** The role of boron and fluorine in evolved granitic rock system (on the example of the Hnilec area, Western Carpathians. *Geologica Carpathica*, 56, 3, 193-204. .

**PETRÍK I., KUBIŠ M., KONEČNÝ P., BROSKA I. a MALACHOVSKÝ P. (2011):** Rare phosphates from the Surovec topaz-Li-Mica microgranite, Gemeric unit, Western Carpathians, Slovak Republic: role of F/H<sub>2</sub>O of the melt. *The Canadian Mineralogist*, 49, 521-540.

**ŠTEVKO M., UHER P. a OZDIN D. (2012):** Bizmut a jeho alteračné produkty: akcesorické minerály granitového pegmatitu berylového typu na lokalite Bratislava – Švábsky vrch (Malé Karpaty, Slovensko). *Bull. Mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 1804-6495 (online).

**UHER P. (2019):** Granitové pegmatity Západných Karpát: Súčasný stav poznatkov. *Acta Mus. Moraviae, Sci. Geol.* 2, 139-167.

**UHER P. a CHUDÍK P. (2014):** Minerály a geochemia granitového pegmatitu Bratislava – Jezuitské lesy (Slovensko). *Bull. Mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 2, 1804-6495 (online).



# NOVĚ ZJIŠTĚNÁ Ni-As-Au MINERALIZACE Z JIŽNÍ ČÁSTI PŘÍBRAMSKÉHO URAN-POLYMETALICKÉHO REVÍRU (ČESKÁ REPUBLIKA)

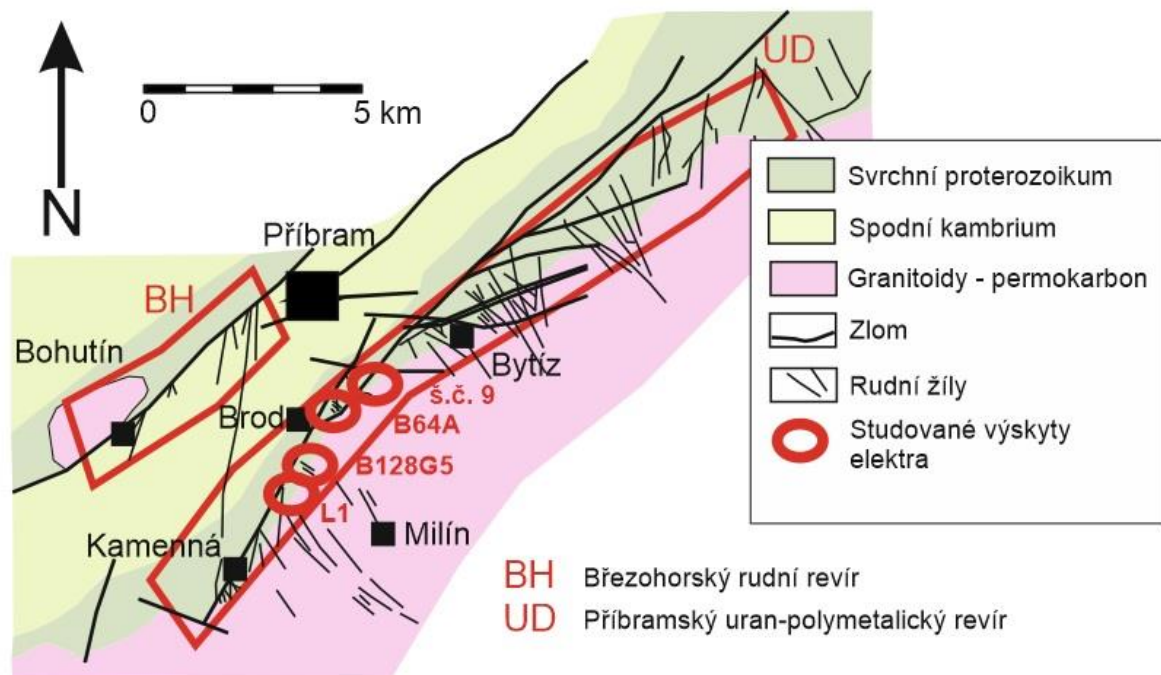
<sup>1,2</sup> Pavel Škácha  
<sup>1</sup> Jiří Sejkora  
<sup>1</sup> Zdeněk Dolníček  
<sup>1</sup> Jana Ulmanová

<sup>1</sup> Národní muzeum, mineralogicko-petrologické oddělení  
 Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 – Horní Počernice

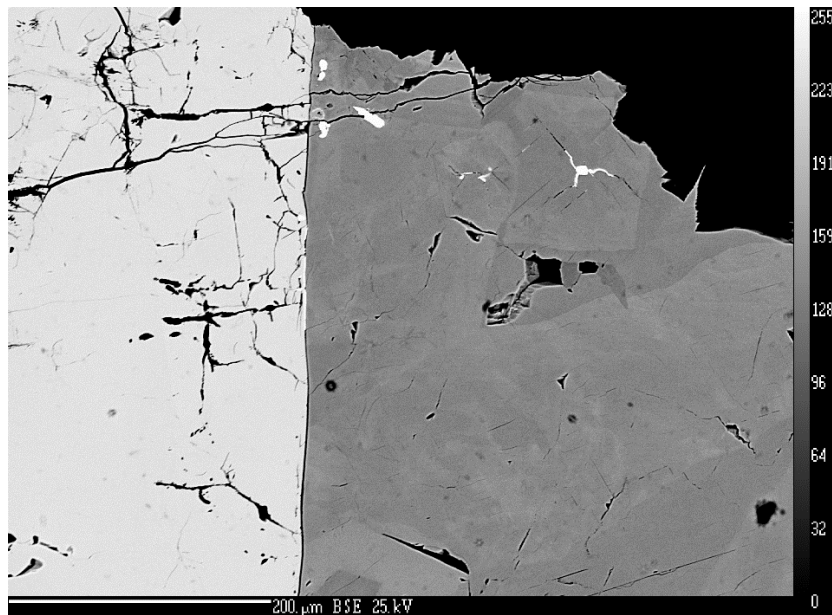
<sup>2</sup> Hornické muzeum Příbram  
 Nám. Hynka Kličky 293, Příbram VI – Březové Hory, 261 01

## ÚVOD

Příbramský uran-polymetalický rudní revír je lokalizován převážně v slabě metamorfovaných sedimentárních horninách Barrandienu v exokontaktu s granitickým tělesem středočeského plutonického komplexu. Hlavními surovinami byly uranové rudy a v menší míře i často prostorově i časově oddělené rudy Pb-Zn-Ag. V revíru bylo zjištěno několik základních typů rudních mineralizací – nejstarší je křemenná zlatonosná, dále následují: siderit-sulfidická, karbonátová, uran-kalcitová a nejmladší je kalcit-sulfidická mineralizace. Výskyty zlata a *elektra* jsou z prostoru příbramského uran-polymetalického revíru známy z několika lokalit. Dobře zdokumentovaný je přípovrchový výskyt zlata (prům. 1,36 hm.% Ag) na starovariských křemenných žilách malého ložiska Bytíz již v tělese plutonu (Litochleb a Šrein 2002). Zajímavý výskyt regenerovaného zlata až zlatnatého stříbra v křemenné žíle v těsném sousedství polymetalické žíly v severní části ložiska (ložisko Bytíz) byl krátkou dobu i hornicky zkoumán (Sejkora et al. 2022). Již za těžby byl podchycen výskyt *elektra* v asociaci s dyskrazitem a arsenidy na žíle B128G5 na 24. patře ložiska Brod, který byl interpretován jako regenerace zlata z prostorově sblížené starovariské křemenné Au-mineralizace (Litochleb et al. 1984).



Obr. 1 Umístění studovaných lokalit v příbramské rudní oblasti



Obr. 2 Drobná zrna a žilky elektrá (nejsvětější) zarůstající do zonálního Fe-gersdorffitu, středně světlý je Co-Fe niklskutterudit. Halda šachty č. 9 (BSE foto Jana Ulmanová).

## CHARAKTERISTIKA ZRUDNĚNÍ

Novými výzkumy byly ověřeny výskyty *elektra* na již v minulosti zkoumané žíle B128G5 a nově byly zjištěny také na vzorcích z haldy šachty č. 9, ze 7. patra šachty č. 4 (žíla L1) a z 2. patra šachty č. 6 (žíla B64A). Ve všech případech byla zjištěna vazba *elektra* na tektonicky rozlámaná zrna a idiomorfne omezené krystaly gersdorffit – arsenopyritu protkané tenkými karbonátovými žilkami. *Elektrum* ve formě maximálně několik µm velkých hypidiomorfne omezených zrn se vyskytuje buď v arsenidech nebo v karbonátech (nejčastěji v kalcitu či sideritu) společně s místy bohatou asociací rudních minerálů.

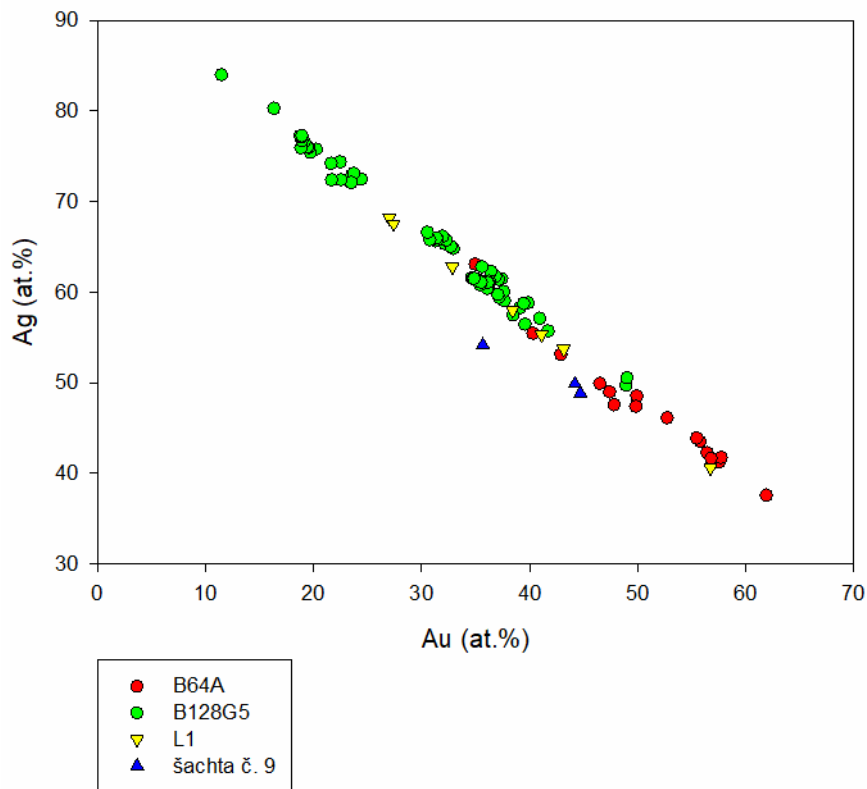
Žíla B128G5 je součástí žilného uzlu Brod. Jde o pravou žílu směru SZ-JV se strmým úklonem 80-85° k JZ kolísající mocnosti od 5 do 50 cm, v průměru 20 cm s převažující výplní siderit-sulfidického stádia. Směrem k JV se zvětšuje podíl výplně kalcit-sulfidického stádia. Polymetalická žíla kříží a dislokuje starší systém málo mocných křemenných žilek s výskytem Au a Bi-Te mineralizace. Vzorek z okrajové brekciovitě žíly s hojným gersdorffitem a mikroskopickým elektrem vykázal kovnatost 15,2 g/t Au při vysokých obsazích Ni, As>Co (Litochleb et al. 1984). *Elektrum* se vyskytuje jako relativně časté oválné inkluze o velikosti až 40 x 20 µm zarůstající většinou v kataklazovaném gersdorffitu, vzácněji v arsenopyritu, případně na styku gersdorffitu s niklskutteruditem, sideritem, pyrhotinem, nebo přímo v těchto minerálech. Nejčastěji je z arsenidů starší gersdorffit, mladší je arsenopyrit a kobaltin. Žíla je typická výskytem dyskrazitu, který tvoří většinou jemnozrnné agregáty v kalcitu jako jeden z mladších minerálů studované asociace. Zajímavosti jsou výskyty Au-bohatého dyskrazitu a allargenta.

Zkoumané vzorky ze žíly B64A pocházejí z 2. patra šachty č. 6 a byly sbírány jedním z autorů (PŠ). Průběh žíly je blízký k S-J, úklon je 65-70° k východu. Místa výskytů Ni-As-Au mineralizace jsou vázány na blízkost bazických žilných vyvělin (Fencel 1970). Další výskyty polymetalických rud v této oblasti, z části také pravděpodobně arsenidů, byly nalezeny také na žilách B-12, B-12A, B-22, B-25, B-41-B50 a dalších (Diamo 1989). V místě nejbohatšího výskytu arsenidů na žíle B64A je žíla tvořena až 12 cm mocnou výplní (průměrně 5 cm) tvořenou převažujícím hrubozrnným sideritem občas porostlým mladším mléčně bílým dolomitem a vzácně nejmladšími klencovými krystaly kalcitu do 1 cm. Arsenidy s dominantním gersdorffitem tvoří až 3x1,5 cm velká idiomorfne vyvinutá zrna s typickým pyramidálním habitem, vzácněji vytvářející volné krystaly do dutin, které jsou někdy pseudomorfované sfaleritem. Mikroskopicky byly na této lokalitě ještě zjištěny idiomorfne vyvinuté krystaly

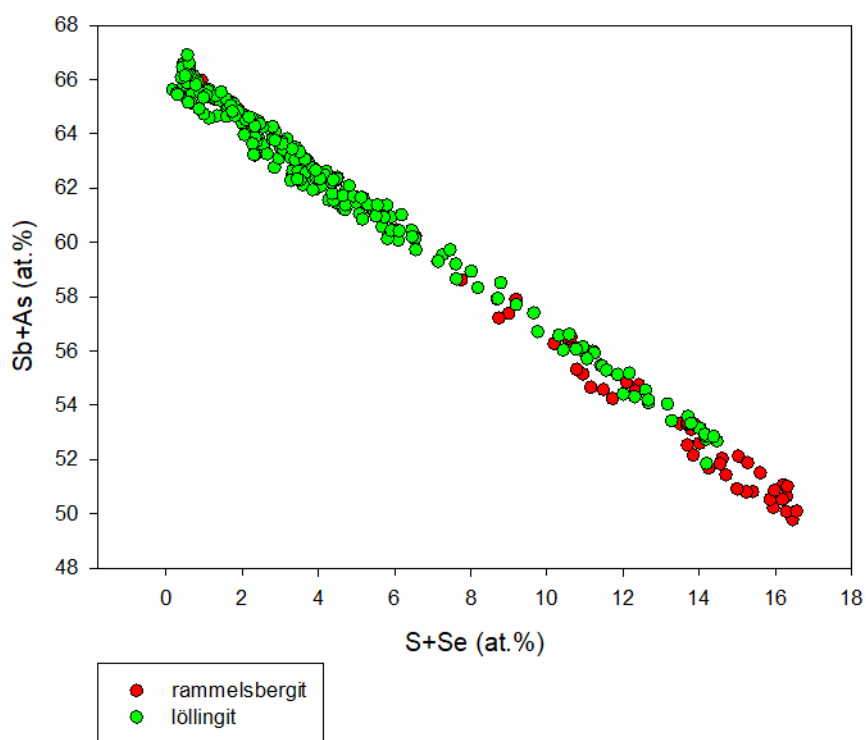
milleritu a polydymitu a alotriomorfní galenit v karbonátových žilkách protínající gersdorffit-arsenopyrit. Siegenit tvoří idiomorfne omezená zrna srůstající s pyritem.

Elektrum bylo také zjištěno na archivním vzorku ze žíly L1, šachta č. 4 (7. patro) tvořeném karbonáty a minerály skupiny skutteruditu. Převažující složkou až 1 cm velkých idiomorfne vyvinutých agregátů je ferroskutterudit, vzácněji byl zjištěn niklskutterudit. Ještě starší jsou zonální agregáty gersdorffit – arsenopyritu tvořící koncentrické idiomorfne agregáty až 1 mm v průměru. V jádrech agregátů v gersdorffitu obsahují vzácně až 10  $\mu\text{m}$  mocné žilky elektra o délce až přes 200  $\mu\text{m}$  srůstající se vzácnějším galenitem. Ve formě až 100  $\mu\text{m}$  velkých alotriomorfních zrn vystupuje v kalcitových žilkách ve ferroskutteruditu Hg a Sb bohaté ryzí stříbro.

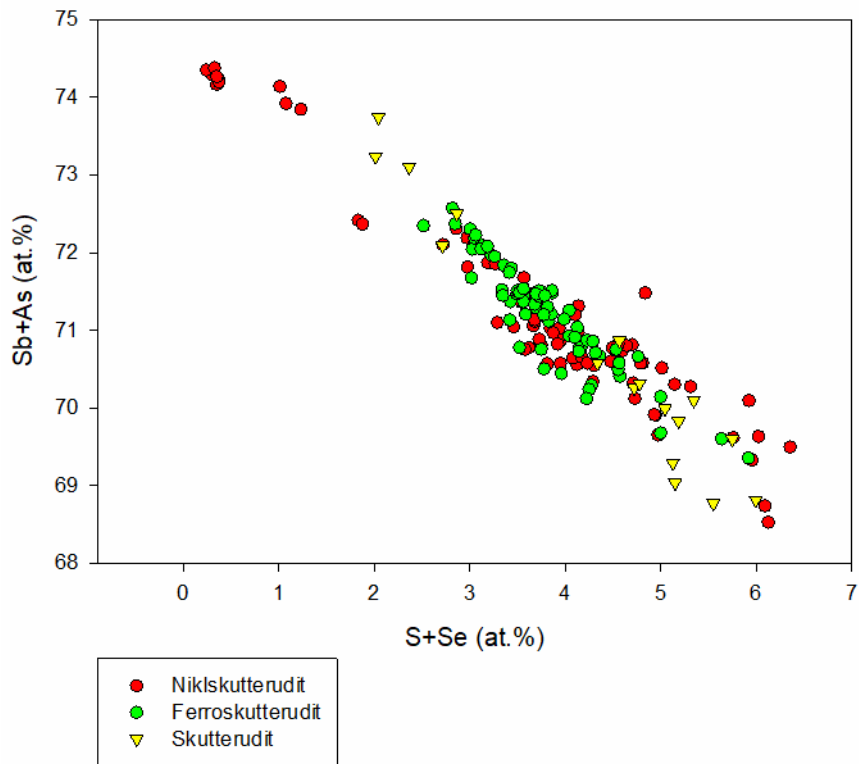
No vzorku nalezeném na odvalu šachty č. 9 tvoří elektrum alotriomorfně omezená zrna a výplně žilek o rozměrech až 30 x 10  $\mu\text{m}$  zarůstající do trhlin v gersdorffitu a na rozhraní gersdorffitu a niklskutteruditu. Vzorek je tvořen dominantním sideritem a idiomorfne omezenými zrny niklskutteruditu velmi vzácně přecházejícím do ferroskutteruditu.



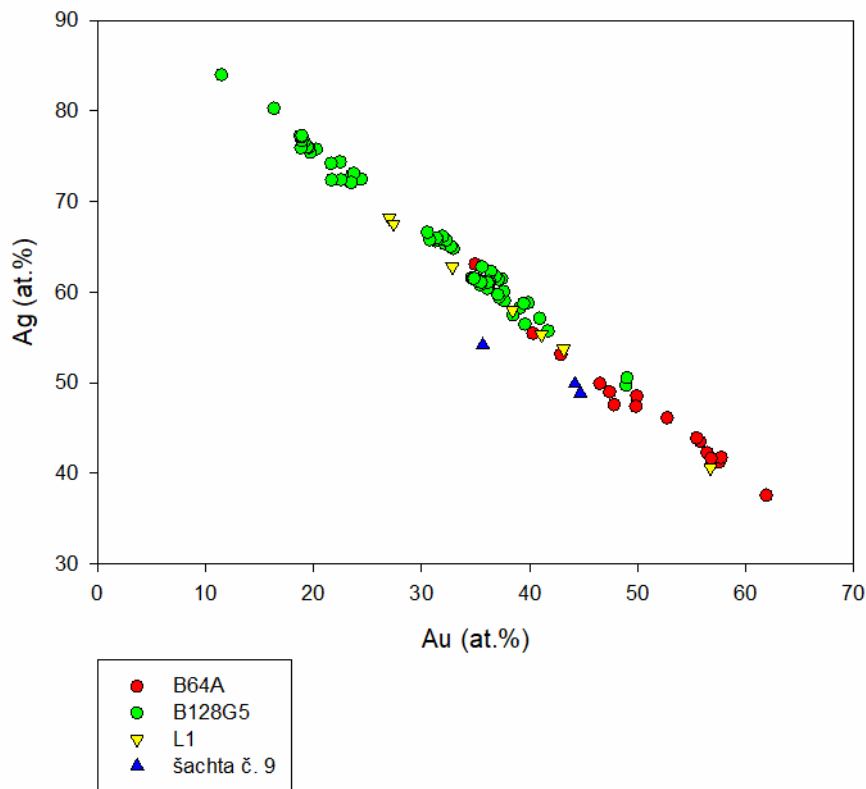
Obr. 3 Graf obsahů Ag versus Au (at. %) v elektru pro studované výskyty.



Obr. 4 Graf obsahů S+Se versus Sb+As (at. %) pro studované minerály skupiny löllingitu.



Obr. 5 Graf obsahů S+Se versus Sb+As (at. %) pro studované minerály skupiny skutteruditu.



Obr. 6 Graf obsahů S+Se versus Sb+As (at. %) pro studované minerály skupin kobaltinu a arsenopyritu.

Tab. 1 Vybrané analýzy *elektra* (hm. %) z nově zjištěné Ni-As-Au mineralizace příbramského uran-polymetalického ložiska. 1-2 žíla L1, 3-5 žíla B128G5, 6-7 žíla B64A, 8 šachta č. 9. Obsahy některých prvků (např. Ni a Sb), lze vzhledem k malým rozměrům analyzovaných zrn přičítat ovlivnění z okolí.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	51,02	45,27	66,91	52,73	35,54	41,90	30,42	41,29
Fe	0,12	0,11	0,08	0,16	0,12	0,11	0,15	0,36
Ni	1,36	1,14	0,00	0,00	0,00	1,23	0,00	1,54
Co	0,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Au	48,72	54,78	29,81	47,41	63,86	58,61	71,25	51,11
Hg	1,04	0,31	1,79	0,30	0,00	0,43	0,11	8,02
Sb	0,00	0,00	2,14	0,81	0,15	0,00	0,00	0,00
As	0,00	0,07	0,09	0,19	0,16	0,00	0,00	0,21
Te	0,15	0,13	0,08	0,16	0,11	0,07	0,11	0,06
S	0,00	0,00	0,05	0,05	0,11	0,00	0,00	0,09
Cl	0,00	0,05	0,09	0,09	0,05	0,00	0,00	0,00
total	102,48	101,91	101,04	101,90	100,10	102,35	102,04	102,68

## DISKUSE

Výskyty Ni-As-Au mineralizace jsou v příbramském uran-polymetalickém revíru vždy vázány na siderit-sulfidickou mineralizaci. Výskyt na žíle B128G5, byl v minulosti interpretován jako regenerační výskyt ze starovariských křemenných žil (Litochleb et al. 1984), vzhledem k velmi časté přítomnosti elektra a blízkosti křemenných žil se zlatem. V tomto případě je nutné zvážit možnost, že jde o kombinaci výskytu Ni-As-Au mineralizace s regenerací Au ze starovariské křemenné Au-mineralizace. Na tomto výskytu bylo také pozorováno

postupné ubývání Ni v průběhu mineralizace arsenidů a přibývání Fe a Co do mladších fází. Zároveň také vzrůstá při obsah síry (viz obr. 4 až 6). Na podrobněji studovaném výskytu na žíle B64A, nebyly křemenné zlatonosné žíly zjištěny in-situ, ani nejsou zmíněny v provozní důlní dokumentaci. K dalším zde popisovaným výskytům nebylo možné sehnat podrobnější informace. Výskyty gersdorffitu a arsenopyritu jsou zmiňovány v rámci prakticky celého revíru (Růžička 1986), ale jejich značná část je vázaná na výskyty siderit-sulfidického stádia. Je velmi pravděpodobné, že další obdobné výskyty elektra byly těžební organizací opomenuty.

Obdobným výskytem ve světě je například ložisko Bou-Azzer v Maroku, kde je dominantně Co-Ni-As mineralizace v prekambriických hydrotermálních žilách v serpentinitu nebo na kontaktu serpentinitu a křemenného dioritu. Zdejší Au-mineralizace je tvořena elektrem a ryzím zlatem a je vázána na výskyty sulfidů a sulfoarsenidů, převážně na minerály skupiny skutteruditu v křemenné žilovině bohaté na kalcit.

Zdroj zlata je možné pouze v některých případech ve spojitosti s touto Ni-As-Au mineralizací brát jako regeneraci ze starší křemenné Au-mineralizace, vzhledem k pravděpodobně většímu rozšíření výskytů elektra a jeho výhradní vazbě na arsenidy a sulfoarsenidy v siderit-sulfidickém stádiu. Fougere et al. (2016) popisují z ložiska Obuasi v Ghaně mechanismus nahrazení zlata zatlačováním zlatonosných arsenopyritů niklem bohatým arsenopyritem za vzniku silného chemického gradientu a současné precipitace zlata za uvolnění síry. Obdobný mechanismus mohl působit i na příbramském uran-polymetalickém revíru, pro což by mohly svědčit vyšší obsahy síry a železa v mladší etapě mineralizace a časté vazbě elektra na tenké karbonátové žilky v kataklazovaných znech arsenidů a sulfoarsenidů.

## PODĚKOVÁNÍ

*Prezentované výsledky byly získány při výzkumu za finanční podpory Grantové agentury ČR (19-16218S) a Ministerstva kultury ČR (DKRVO 2019-2023/1.1.e; Národní muzeum, 00023272).*

## LITERATURA

**BOUABDELLAH M., MAACHA L., LEVRESSE G., SADDIQI O. (2016):** The Bou Azzer Co–Ni–Fe–As (–Au – Ag) District of Central Anti-Atlas (Morocco): A Long-Lived Late Hercynian to Triassic Magmatic-Hydrothermal to Low-Sulphidation Epithermal System. Mineral Deposits of North Africa, Mineral Resource Reviews, 229-247.

**Diamo (1989):** Závěrečná geologická zpráva k likvidaci žilného uzlu Brod (1. - 26. Patro) Příbramského uranového ložiska. MS DIAMO SUL. 174 s.

**FENCL M. (1970):** Závěrečná zpráva geologická a geofyzikální k likvidaci pater 1-5, š.č. 6, Příbram, důl II. MS DIAMO SUL.

**FOUGEROUSE D., MICKLETHWAITE S., TOMKINS A.G., MEI Y., KILBURN M., GUAGLIARDO P., FISHER L.A., HALFPENNY A., GEE M., PETERSON D., HOWARD D.L. (2016):** Gold remobilisation and formation of high grade ore shoots driven by dissolution-reprecipitation replacement and Ni substitution into auriferous arsenopyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta 178, 143–15.

**LITOCHEB J., ČERNÝ P., RŮŽIČKA J., BURDA J. (1984):** Mineralogická charakteristika polymetalické žíly s dyskrázitem na ložisku Brod u Příbrami. Vlastivědný Sborník Podbrdská, 26, 159-173.

**LITOCHEB J., ŠREIN V. (2002):** Bytíz – Staré Hory – historická lokalita zlata na Příbramsku. Bulletin mineralogicko – petrologického Oddělení Národního. Muzea (Praha), 10, 144-155.

**RŮŽIČKA J. (1986):** Nerosty příbramského uranového ložiska. Komitét symposia Hornická Příbram ve vědě a technice. Kamenná. 244 s.

**SEJKORA J., DOLNÍČEK Z., ZACHARIÁŠ J., ULMANOVÁ J., ŠREIN V., ŠKÁCHA P. (2022):** Mineralogical and fluid inclusion evidence for reworking of Au mineralization by Ag-Sb-base metal-rich fluids from the Bytíz deposit, Příbram uranium and base-metal ore district, Czech Republic. Minerals, 12(12), 1539.

# STUDIUM GRANÁTŮ A ATM Z LOŽISKA PYROPU V DOLNÍ OLEŠNICI

**Markéta Štefanová**  
**Radek Škoda**

Ústav Geologických Věd, PřF MU  
Kotlářská 2 Brno, ČR

## ÚVOD

V České republice se v současné době těží český granát těží v Českém středohoří (Podsedice) a Podkrkonoší (Dolní Olešnice), na obou ložiscích provádí těžbu firma Granát Turnov. Ložisko v Dolní Olešnici (2019-současnost) navazuje na předchozí těžbu pyropu na blízké lokalitě v obci Dolní Olešnice–Vestřev (1996–2007). Studované ložisko pyropu v DO spadá do podkrkonošské pánve (karbon-perm; klastické sedimenty, vulkanity), rozkládající se na J od krkonoško-jizerského krystalinika. Obě ložiska představují aluvia Kalenského potoka a rozkládají se na formaci čistských pískovců vrchlabského souvrství. Holocenní sedimenty, v nichž se pyropy se na těchto ložiscích nacházejí, dosahují mocnosti do 3,5 m (Žežulka, 1989). Zdrojová hornina těchto pyropů nebyla doposud nalezena, jejich původ lze však předpokládat v serpentinizovaných granátických peridotitech z podloží permokarbonských sedimentů. Minerální asociace na ložisku Vestřev byla v minulosti intenzivně studována a byly zde identifikována pestrá varieta minerálů včetně platinoidů (Malec & Böhmová, 2011; Pašava et al., 2015). Sporadické jsou nálezy dvou diamantů (Moravec a Řídkošil 2008). Cílem tohoto příspěvku je bližší charakteristika pyropu a dalších fází vyskytujících se v asociaci těžkých minerálů (ATM) na ložisku v Dolní Olešnici.

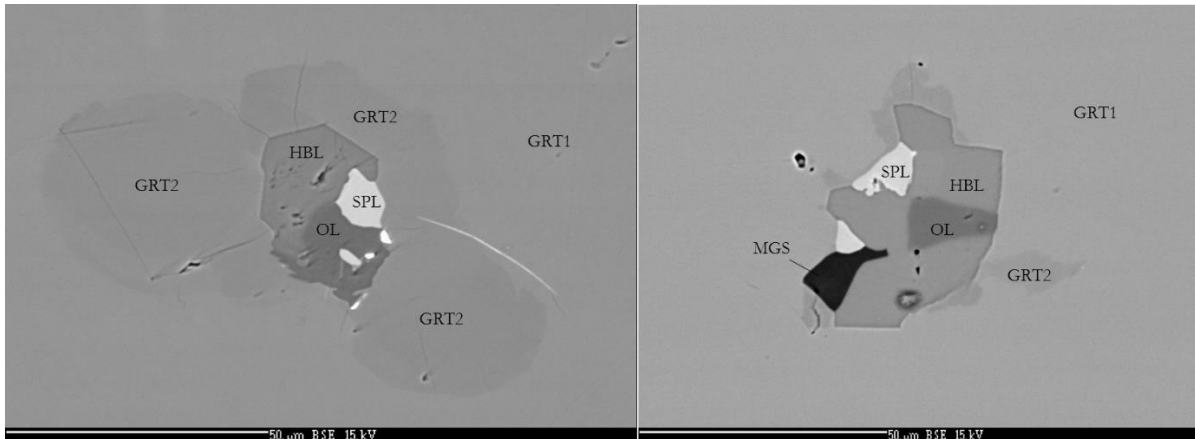
## METODIKA

Z ložiska pyropu v Dolní Olešnici byl firmou granát Turnov poskytnut koncentrát těžkých minerálů frakce 1,6 – 3 mm o hmotnosti cca 10 kg. Dále byl odebrán materiál podsítné frakce <1,6 mm o hmotnosti asi 20 kg, který byl následně síťován a separován účelem získání ATM v různých zrnitostních frakcích v rozmezí 64  $\mu\text{m}$  – >1 mm. Z největší frakce byla ručně separována zrna granátů a ostatních těžkých minerálů, za účelem přípravy leštěných preparátů pro další studium pomocí elektronové mikrosondy, případně jejich identifikace pomocí ramanova spektrometru. Koncentráty těžkých minerálů jemnějších frakcí byly zality bez ručního třízení. Vzorky frakcí 125–250; 250–500; 500–1000  $\mu\text{m}$  byly detailně mapovány pomocí elektronového mikroskopu Tescan Mira za použití metody TIMA (Tescan Integrated Mineral Analyzer) ve firmě Tescan Brno a následně analyzovány pomocí elektronové mikrosondy.

## GRANÁTY

Na zrnech pyropu mají variabilní barvu od oranžové po fialovou, byl u nich často pozorován korodovaný povrch. Některé pyropy obsahovaly síť vlasových dutin, tzv. trichitické kanálky, což bylo pozorováno i v předchozích studiích, např. Bauer a Hříchová, (1986). Chemické složení ukázalo poměr  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}_{\text{tot}})$  v rozmezí 0,80–0,84. Dále byl významně zastoupen Ca (4,36–6,12 hm. %  $\text{CaO}$ ; 0,33–0,47 apfu Ca), Cr (0,33–5,97  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 0,02–0,34 apfu Cr) a Ti (0,07–0,63 hm. %  $\text{TiO}_2$ ; 0,00–0,03 apfu Ti). Množství MnO nepřesahovalo 0,39 hm. %. S obsahem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  souvisí i barva pyropu. Oranžové pyropy mají nejnižší obsahy  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,45–1,10 hm. %), červené pyropy vykazovaly střední obsahy  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1,64–1,69 hm. %) a nejvyšší obsahy  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (4,32–5,97 hm. %) měly temně fialové pyropy. Na základě chemického složení pyropu vneseného do diskriminačního diagramu Suggateho a Halla (2014) lze jejich původ jednoznačně spatřovat (v souladu s předchozími pracemi) v granátických peridotitech. Poměry Cr, Ti a  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  srovnané s publikovanými daty pyropů (Medaris et al. 2015) ukazují na původ fialových pyropů z harzburgitů, kdežto červené pyropy pravděpodobně pocházejí z Iherzolitů. V pyropech se rovněž vyskytují polyfázové inkluze (obr.1) o proměnlivé velikosti do cca 100  $\mu\text{m}$  zahrnující asociaci spinel, amfibol, forsterit, magnesit a vzácně také rutil, chalkopyrit a pentlandit. Přítomnost těchto polyfázových inkluzí dokládá

působení metasomatizujících karbonát-silikátových fluid během růstu granátu v UHP podmínkách. Ve srovnání s pyropy z metasomatizovaných peridotitů saxothuringika zastižených vrtu T-7 však vykazují primitivnější složení metasomatických fluid s výrazně nižším podílem prvků derivovaných z korových hornin (Kotková et al. 2021). Kolem větších polyfázových inkluzí nepravidelného tvaru bývají hojně vyvinuty domény s pyropem odlišného složení, svědčící o rekrystalizaci okolního granátů po uzavření těchto fluid. Během rekrystalizace hostitelského granátu může docházet k výraznější modifikaci původního složení metasomatických fluid. Oproti tomu menší polyfázové inkluze pravidelného tvaru odráží lépe původní složení metasomatických fluid.



**Obr. 1** BSE fotografie polyfázových inkluzí v pyropech z dolní Olešnice. OL-forsterit, HBL-amfibol, MGS-magnesit, SPL-spinel, GRT1-pyrop uzavírající inkluzi, GRT2-novotvořený pyrop.

Dále jsou hojně zastoupeny almandiny, které lze na základě chemického složení rozdělit do dvou skupin. 1) Almandiny s výrazným zastoupením pyropové a grossulárové komponenty vykazují poměr  $Mg/(Mg+Fe_{tot})$  v rozmezí 0,29–0,48, obsah CaO se pohyboval od 4,19 do 13,14 hm.% (0,33–1,08 apfu Ca) s nízkou spessartinovou komponentou (MnO 0,32–0,99 hm. %). Obsahy  $Cr_2O_3$  byly rovněž nízké, max. 0,20 hm.%. Toto složení odpovídá almandinům intermediálních granulitů (např. Haifler a Kotková, 2016).

2) Almandiny s výrazným zastoupením spessartinové a grossulárové komponenty mají variabilní poměr  $Mg/(Mg+Fe_{tot})$  v rozmezí 0,03–0,27, obsahy Mn v rozmezí 0,18–18,48 hm. % MnO (0,01–1,25 apfu Mn) a rozkolísané obsahy Ca (0,37–16,77 hm. % CaO; 0,03–1,38 apfu Ca). Toto složení odpovídá podle diskriminačních diagramů Suggateho a Halla (2014) granátům z granulitů, amfibolitů, granitů, část analýz spadá i do oblasti modrých břidlic. Na základě chemických analýz by primární horniny těchto granátů mohou odpovídat např. metapelitům a metabazitům krkonošsko-jizerského krystalinika (Kachlík a Faryad 2013). Velká část těchto granátů této skupiny vykazuje velkou shodu s felsickými granulity až ortorulami orlicko-kladského krystalinika a Sovích hor (např. O'Brien et al. 1997).

## ATM A JEJÍ VÝVOJ V ZÁVISLOSTI NA VELIKOST FRAKCE

Ze studia těžkých minerálů pomocí TIMA vyplynulo, že se jejich zastoupení výrazně liší v závislosti na zrnitosti koncentrátu (125-250; 250-500; 500-1000  $\mu m$ ). Kromě převažujících autigenních Fe oxidů a pyropu byly nalezeny hojný almandin a rutil, v jemnější frakci je také významně zastoupen zirkon, apatit, ilmenit, turmalín a monazit. Dále byly identifikovány: baryt, kasiterit, kyanit, olivín, pyroxen, titanit, sfalerit, spessartin, amfibol, gahnit, Cr-spinel, xenotim-(Y), staurolit a goyazit.

Po odstranění vlivu převažujících autigenních Fe oxidů dostaneme zastoupení výhradně detritických minerálů. Z těchto dat je zřejmé, že se snižující se zrností frakce výrazně klesá zastoupení pyropu (37%→6%→1%), množství almandinu výrazně klesá až v nejjemnější frakci (39%→38%→25%). Celkově tedy dochází se snižující se zrností k poklesu obsahu granátů (76%→31%→26%). S klesající zrností roste počet zastoupených zrn ostatních těžkých minerálů (apatitu – 2%→7%→10%, rutilu – 9%→14%→15%, zirkonu – 1%→5%→12%, ilmenitu – 6%→16%→18% a monazitu 0%→1%→5%). Zastoupení turmalínu (4%→7%→5%) a staurolitu bylo



největší ve střední frakci. Toto rozložení velikostí bude odrážet velikost těchto minerálů ve zdrojových horninách, samozřejmě s přihlédnutím na možnost fragmentace během zvětrávání a transportu.

## ZÁVĚR

Další informace o mateřských horninách pyropů z Dolní Olešnice by přinesly analýzy stopových prvků pomocí LA-ICP-MS, detailní studie minerální asociace polyfázových inkluzí a také případné izotopické datování granátů.

Datování detritického monazitu případně zirkonu a LA-ICP-MS analýzy stopových prvků almandinových granátů by zase pomohly odhalit zdrojové horniny dalších minerálů v ATM.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena projektem specifického výzkumu Masarykovy Univerzity MUNI/A/1271/2022 a také projektem GAČR GA22-338205.

## LITERATURA

- BAUER J., HRÁČHOVÁ R. (1966):** Corrosion phenomena on garnets of the peridotites of the Bohemian Massif and their Origin. *Krystalinikum* 4, 19–30
- KOTKOVÁ J., ČOPJAKOVÁ R., ŠKODA R. (2021):** Multiphase solid inclusions reveal the origin and fate of carbonate-silicate melts in metasomatised peridotite. *Lithos*, 398, 106309.
- HAIFLER J., KOTKOVÁ J. (2016):** UHP–UHT peak conditions and near-adiabatic exhumation path of diamond-bearing garnet-clinopyroxene rocks from the Eger Crystalline Complex, North Bohemian Massif. *Lithos*, 248, 366–381.
- KACHLÍK V., FARYAD S. V. (2013):** New evidence of blueschist facies rocks and their geotectonic implication for Variscan suture(s) in the Bohemian Massif. — *Journal of metamorphic geology*, 31, 63–82. Praha.
- MALEC J., BOHMOVÁ V. (2011):** Minerály Pt-kovů na ložisku pyropu u obce Vestřev v Podkrkonoší. — *Zprávy o geologických výzkumech. Česká geologická služba*, 185–188. Praha.
- MEDARIS JR L. G., ACKERMAN L., JELÍNEK E., MICHELS Z. D., ERBAN V., KOTKOVÁ J. (2015):** Depletion, cryptic metasomatism, and modal metasomatism (refertilization) of Variscan lithospheric mantle: Evidence from major elements, trace elements, and Sr-Nd-Os isotopes in a Saxothuringian garnet peridotite. *Lithos*, 226, 81–97.
- O'BRIEN P. J., KRÖNER A., JAECKEL P., HEGNER E., ŻELAŻNIEWICZ A., KRYZA, R. (1997):** Petrological and isotopic studies on Palaeozoic high-pressure granulites, Gory Sowie Mts, Polish Sudetes — *Journal of Petrology*, 38(4), 433–456.
- PAŠAVA, J., MALEC, J., GRIFFIN W. L., GONZÁLEZ-JIMÉNEZ, J. M. (2015):** Re-Os isotopic constraints on the source of platinum-group minerals (PGMs) from the Vestřev pyrope-rich garnet placer deposit, Bohemian Massif. — *Ore Geology Reviews*, 68, 117–126.
- SUGGATE S. M., HALL R. (2014):** Using detrital garnet composition to determine provenance: a new compositional database and procedure. — *Geological society*, 385, 373–393. London.
- ŽEŽULKA M. (1989):** Nové ložisko granátů v Podkrkonoší. — *Ústřední ústav geologický. Geologický průzkum*, 3, 74–77. Praha.

# CHEMICKÉ ZLOŽENIE MINERÁLOV TETRAEDRITOVEJ SKUPINY, POLYBAZIT-PEARCEITOVEJ A PYRARGYRIT-PROUSTITOVEJ SÉRIE Z CENTRÁLNEJ ZÓNY 1. ŽILNÉHO SYSTÉMU NA Au-Ag LOŽISKU KREMNICA

<sup>1,2</sup> Martin Števkó

<sup>2</sup> Jiří Sejkora

<sup>2</sup> Zdeněk Dolníček

<sup>3</sup> Tomáš Mikuš

<sup>3</sup> Jozef Vlasáč

<sup>1</sup> Ústav vied o Zemi v.v.i., Slovenská akadémia vied  
Dúbravská cesta 9, P. O. BOX 106, 840 05 Bratislava, SR

<sup>2</sup> Mineralogicko-petrologické oddelení, Národní muzeum  
Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 – Horní Počernice, ČR

<sup>3</sup> Ústav vied o Zemi v.v.i., Slovenská akadémia vied  
Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, SR

## ÚVOD

Minerály pearceit-polybazitovej a proustit-pyrargyritovej série ako aj Ag-bohaté členy tetraedritovej skupiny patria spolu s intermetalickými Au-Ag zliatinami medzi najvýznamnejších nositeľov striebra v centrálnej časti 1. žilného systému na epitermálnom Au-Ag ložisku Kremnica. V menšej miere sú zastúpené aj ďalšie Ag sulfidy, sulfosoli a selenidy ako je akantit, naumannit, aquilarit, diaforit, miargyrit, stephanit, freieslebenit, dyskrazit, uyténogaardit a minerály andoritovej série (Böhmer 1965, Maťo et al. 1987, Maťo & Háber 1990, Števkó et al. 2018). Veľmi zriedkavo sa v severnej časti 1. žilného systému v oblasti Kremnických baní vyskytujú tiež Ag teluridy: hessit, stützit a petzit (Maťo et al. 1987, Maťo & Háber 1990).

Minerály tetraedritovej skupiny a pearceit-polybazitovej a proustit-pyrargyritovej série patria na epitermálnych Au-Ag ložiskách k fázam, na ktorých je možné pomocou detailného štúdia ich chemického zloženia veľmi dobre sledovať zmeny vo vývoji rudnej mineralizácie. Tento príspevok prináša nové údaje o chemickom zložení Ag sulfosolí z centrálnej zóny 1. žilného systému, z tenkých kremeňových a kremeňovo-karbonátových žíl, ktoré sú vyvinuté najmä v podloží žily Schrämen. Študované vzorky boli odobraté na troch rozdielnych miestach, tak aby reprezentovali južný (štôľňa Andrej), centrálny (štôľňa Václav-juh-prekop P-102) ako aj severozápadný (štôľňa Václav-sever-Volle Henne) segment centrálnej zóny 1. žilného systému na ložisku Kremnica.

## METODIKA

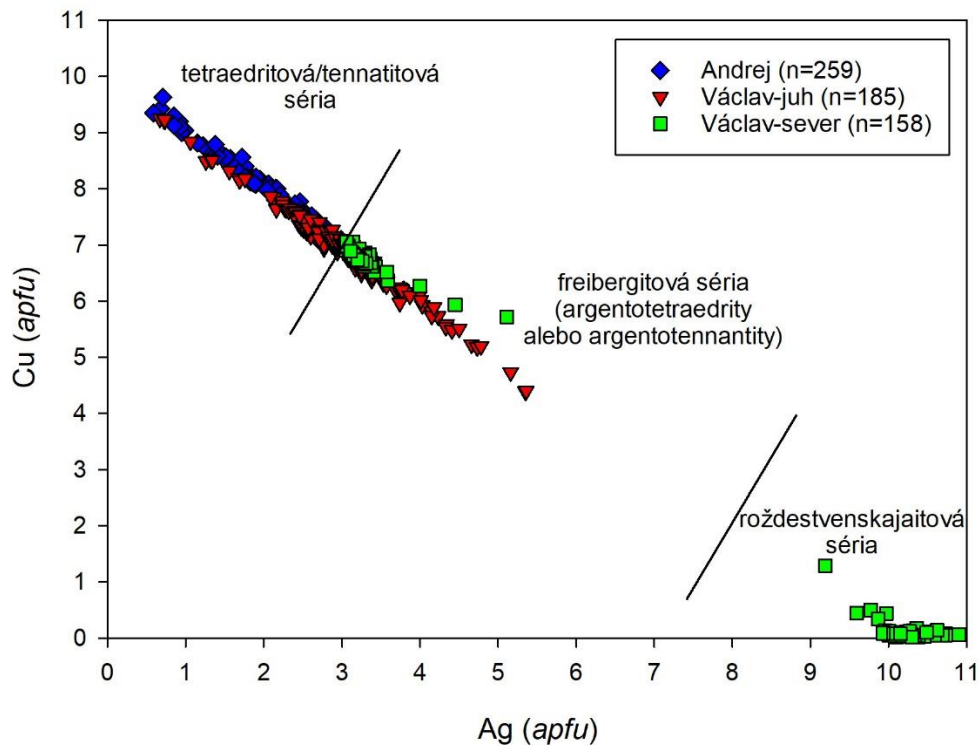
Z vybraných vzoriek žiloviny s rudnou mineralizáciou boli pripravené nábrusy, ktoré boli študované opticky v odrazenom svetle na mikroskope Zeiss Axio Scope A. 1. Chemické zloženie vybraných Ag sulfosolí bolo kvantitatívne študované na elektrónovom mikroanalyzátore Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, ČR) za nasledovných podmienok: napätie 25 kV, prúd 4-10 nA, priemer elektrónového lúča 1-15  $\mu\text{m}$ , štandardy a použité spektrálne čiary: Ag (AgLa), Au (AuMa),  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (BiM $\beta$ ), CdTe (CdLa), chalkopyrit (CuKa, SKa),  $\text{FeS}_2$  (FeKa), Ge (GeLa), halit (ClKa), HgTe (HgLa), Mn (MnKa), NiAs (AsL $\beta$ ), PbS (PbMa), PbSe (SeL $\beta$ ), PbTe (TeLa),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (SbLa) a ZnS (ZnKa). Celkovo bolo v centrálnej zóne 1. žilného systému na ložisku Kremnica vykonaných viac ako 2000 kvantitatívnych bodových mikroanalýz Ag sulfosolí.

## VÝSLEDKY

### Minerály tetraedritovej skupiny

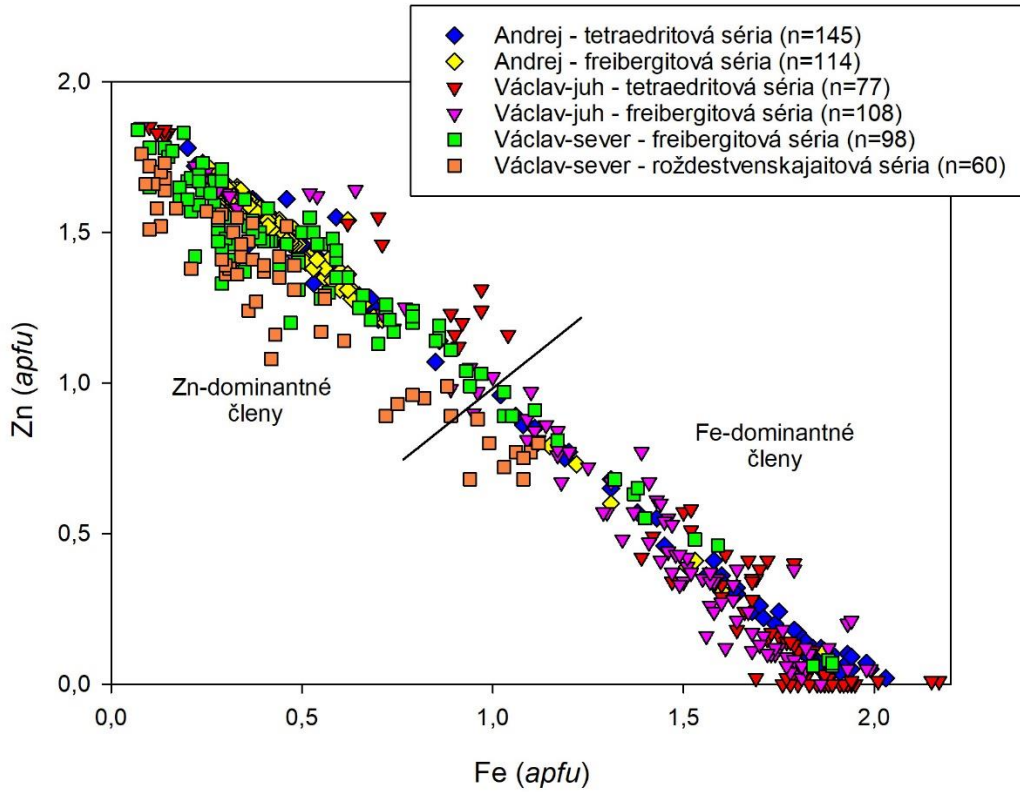
Minerály tetraedritovej skupiny (MTS) patria v pripovrchových častiach centrálnej zóny 1. žilného systému k rozšíreným sulfosoliam. Najčastejšie sú v južnom segmente (štôľňa Andrej), kde patria k významným nositeľom Ag. Smerom na sever modalita ich výskytu klesá na úkor iných Ag sulfosolí, najmä minerálov polybazit-pearceitovej a pyrargyrit-proustitovej série a v menšej miere aj miargyritu. Na základe paragenetických pozorovaní sa MTS zdajú byť prevažne mierne mladšie ako iné Ag sulfosoli, vyskytli sa ale aj prípade kde ich vzťah nebol jednoznačný. MTS najčastejšie vytvárajú anhedrálne až subhedrálne zrná a agregáty do 1 cm, ktoré sa často vyznačujú nepravidelnou až sektorovou chemickou zonálnosťou v BSE. Táto zonálnosť je vyvolaná značnou a často veľmi komplexnou variabilitou obsahov Ag, Cu, Zn, Fe, Sb a Pb, pričom v rámci centrálnej zóny 1. žilného systému boli identifikované členy tetraedritovej, tennantitovej, freibergitovej aj roždestvenskajaitovej série.

Porovnanie obsahov Ag a Cu v MTS z centrálnej zóny 1. žilného systému (obr. 1) poukazuje na výrazný trend obohacovania Ag na úkor Cu v smere z juhu na sever. Tento trend sa prejavuje častejším výskytom členov tetraedritovej série v južnom segmente centrálnej zóny (štôľňa Andrej) s postupným narastaním zastúpenia členov freibergitovej série v strednom segmente (štôľňa Václav-juh) až po dominanciu členov freibergitovej série a prítomnosť Ag veľmi bohatých členov-roždestvenskajaitovej série v severnom segmente (štôľňa Václav-sever).

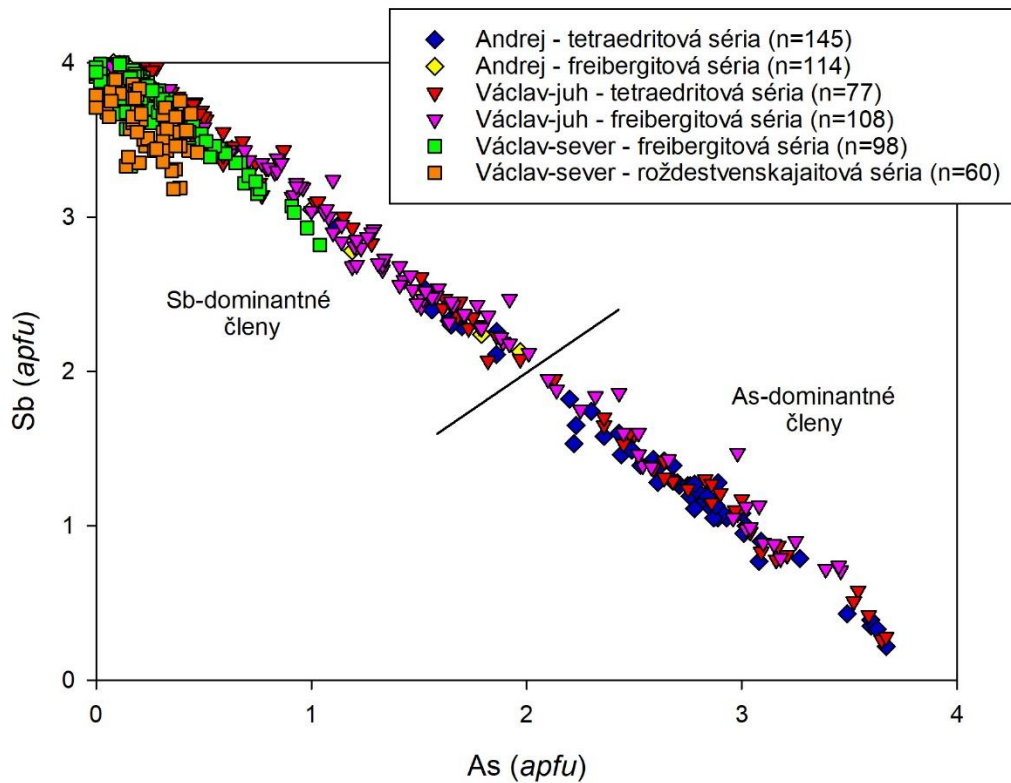


Obr. 1 Závislosť obsahov Ag a Cu v mineráloch tetraedritovej skupiny z centrálnej zóny 1. žilného systému na ložisku Kremnica

Miernu variabilitu bola v MTS pozorovaná aj v rámci obsahov Zn a Fe (obr. 2) a to najmä v prípade členov freibergitovej série. V južnom a severnom segmente dominujú viac Zn-dominantné členy freibergitovej série reprezentované argentotetraedritom-(Zn). V centrálnom segmente ale prevažujú Fe-dominantné členy a to najmä argentotetraedrit-(Fe), menej argentotennantit-(Fe). Z členov roždestvenskajaitovej série bol okrem dominantného roždestvenskajaitu-(Zn) identifikovaný aj potenciálne nový člen tetraedritovej skupiny, *roždestvenskajait-(Fe)*. Značná je aj variabilita v obsahoch Sb a As (obr. 3), pričom obsah As v MTS je najnižší v severnom segmente centrálnej zóny 1. žilného systému, kde sa prakticky vyskytujú len Sb-dominantné členy.



Obr. 2 Závislosť obsahov Fe a Zn v mineráloch tetraedritovej skupiny z centrálnej zóny 1. žilného systému na ložisku Kremnica

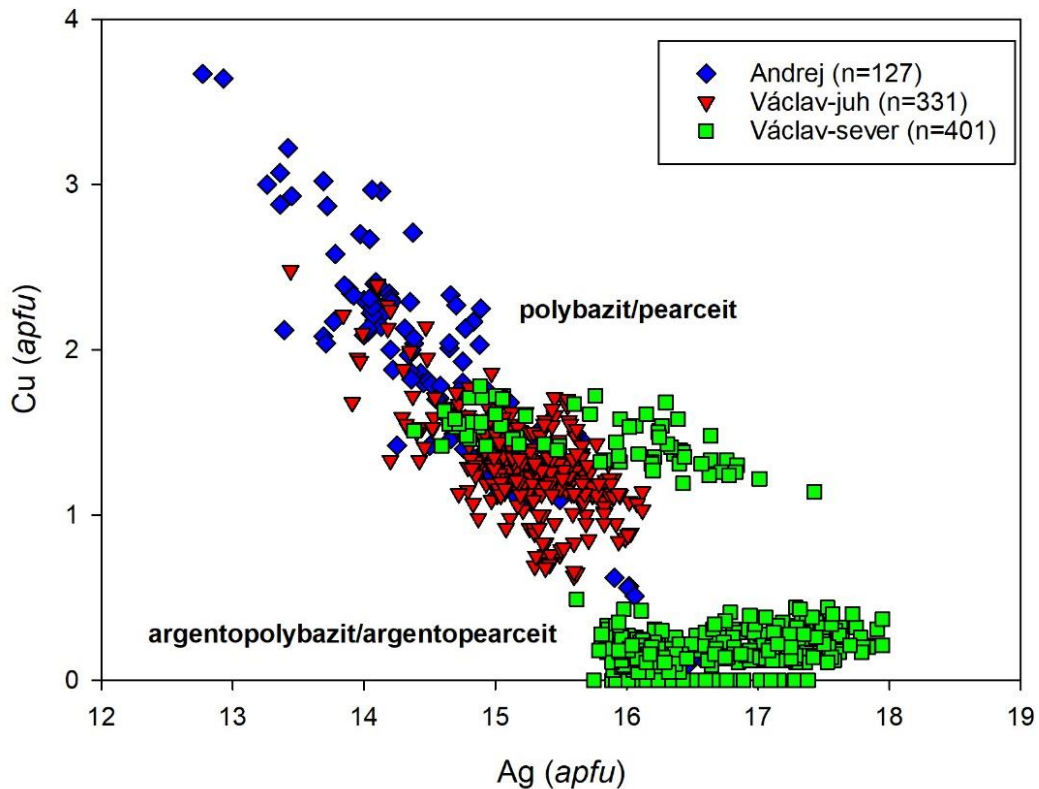


Obr. 3 Závislosť obsahov As a Sb v mineráloch tetraedritovej skupiny z centrálnej zóny 1. žilného systému na ložisku Kremnica

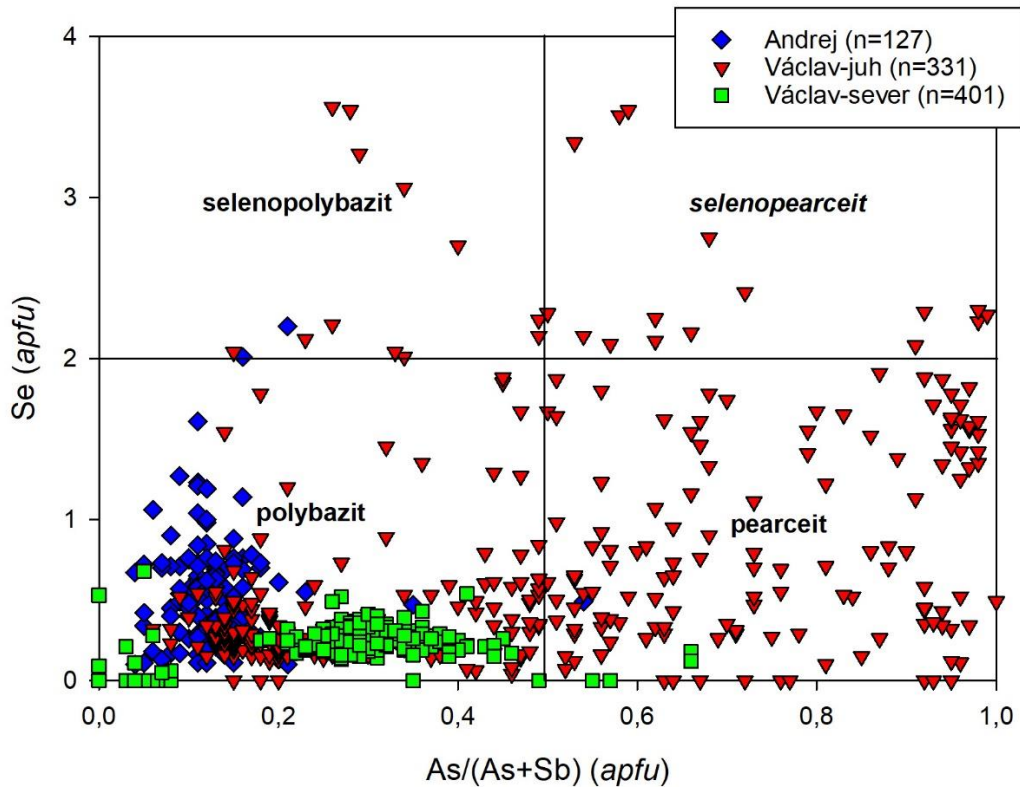
### Minerály polybazit-pearceitovej série

Minerály polybazit-pearceitovej série patria v centrálnej zóne 1. žilného systému k bežným Ag sulfosoliam. Najčastejšie sa vyskytujú v podobe anhedrálnych až subhedrálnych zŕn alebo dobre vyvinutých tabuľkovitých kryštálov do 5 mm v asociácii spolu s pyrargyritom, miargyritom, stephanitom, naumannitom, akantitom, MTS a intermetalickými zliatinami Au-Ag. V južnom a centrálnom segmente bola zistená jedna generácia minerálov polybazit-pearceitovej série a v severnom segmente (štôľňa Václav-sever) dve generácie, reprezentované starším polybazitom a mladším argentopolybazitom až argenteopearceitom.

Podobne ako v prípade minerálov tetraedritovej skupiny aj minerály polybazit-pearceitovej série vykazujú trend zvyšovania obsahov Ag voči Cu (obr. 4) v smere z juhu na sever, pričom v severnom segmente bol identifikovaný polybazit bez Cu, ktorý bol definovaný ako nový minerál, argentopolybazit (Števkó et al. 2023). Určité trendy je možné pozorovať aj v prípade variability obsahov As voči Sb a Se voči S (obr. 5). Najväčšiu variabilitu v obsahoch As, Sb a Se vykazujú vzorky z centrálneho segmentu (štôľňa Václav-juh), kde sa pomer  $As/(As+Sb)$  pohybuje takmer v celom rozsahu tuhého roztoku medzi polybazitom a pearceitom a zároveň tu boli zistené aj najvyššie obsahy Se (do 3,56 apfu), reprezentované prítomnosťou selenopolabyzitu a potenciálne nového člena *selenopearceitu*. Vzorky z južného segmentu centrálnej časti 1. žilného systému vykazujú menší rozsah As/Sb substitúcie a lokálne obohatenie o Se (do 2,20 apfu). Naopak pomer  $As/(As+Sb)$  v študovaných vzorkách zo severného segmentu je výraznejší (od 0 do 0,66), ale obsahy Se dosahujú len do 0,68 apfu. Obsahy Te sú vo všetkých prípadoch prítomné len lokálne a nepresahujú 0,34 apfu.



**Obr. 4** Závislosť obsahov Ag a Cu v mineráloch polybazit-pearceitovej série z centrálnej zóny 1. žilného systému na ložisku Kremnica. V prípade vzoriek zo severného segmentu sú dobre viditeľné dve generácie minerálov polybazit-pearceitovej série, ktoré sa odlišujú rozdielnym obsahom Ag.

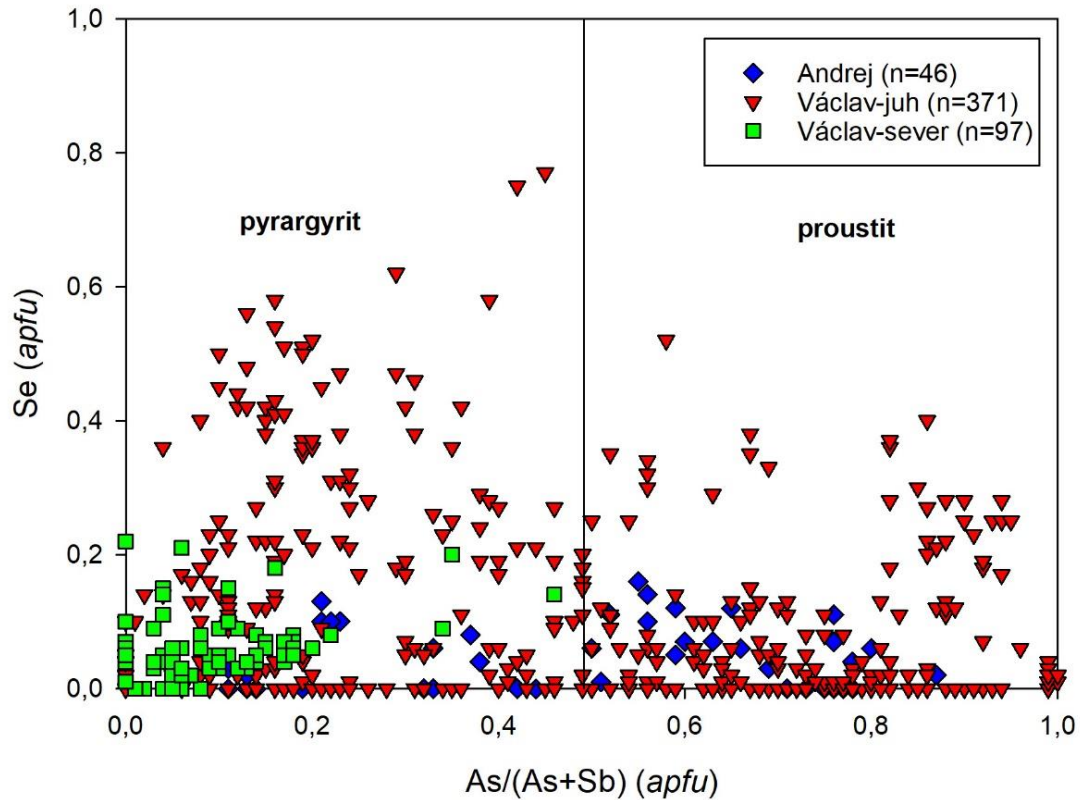


Obr. 6 Pomer  $As/(As+Sb)$  a obsahy Se v mineráloch polybazit-pearceitovej série z centrálnej zóny 1. žilného systému na ložisku Kremnica

### Minerály pyrargyrit-proustitovej série

Minerály pyrargyrit-proustitovej série sú časté najmä v centrálnom a severnom segmente centrálnej zóny 1. žilného systému. Vytvárajú anhedrálne až subhedrálne zrná a agregáty do 1 cm, zriedkavejšie aj dobre vyvinuté prizmatické kryštály do 5 mm. Najčastejšie sa vyskytujú v tesnej asociácii spolu s ostatnými Ag minerálmi, ako sú minerály polybazit-pearceitovej série, MTS, miargyrit, stephanit, diaforit, senandorit, quatrandorit, naumannit, akantit a intermetalické zliatiny Au-Ag.

Chemické zloženie minerálov pyrargyrit-pearceitovej série z centrálnej časti 1. žilného systému sa vyznačuje najmä značnou variabilitou obsahov Sb a As (obr. 6). Najvýraznejšie sa táto variabilita prejavuje v centrálnom segmente, kde reprezentuje kompletný tuhý roztok medzi pyrargyritom a proustitom. Čiastočne nižšia miera substitúcie As za Sb bola pozorovaná vo vzorkách z južného segmentu (štôľňa Václav-juh). V severnom segmente centrálnej zóny je rozsah As/Sb substitúcie limitovanejší a prítomný je len pyrargyrit s obsahom As do 0,45 *apfu*. Najvyššie obsahy Se majú opäť fázy pyrargyrit-proustitovej série z centrálného segmentu (do 0,77 *apfu*), pričom obsahy Se vo vzorkách z južného a severného segmentu neprekračujú hodnotu 0,14 resp. 0,22 *apfu*.



Obr. 6 Pomer As/(As+Sb) a obsahy Se v mineráloch pyrrargyrit-proustitovej série z centrálnej zóny 1. žilného systému na ložisku Kremnica

## POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená projektom VEGA 2/0029/23: Mineralogické, kryštalochemické a izotopové štúdium sulfosolí z vybraných typov rudných mineralizácií v Západných Karpatoch.

## LITERATÚRA

- BÖHMER, M. (1966): Paragenesis of Kremnica ore veins. *Geologický Sborník*, 16, 1, 83-93.
- MAŤO, L., HÁBER, M. (1990): Nová minerálna asociácia v kremnickom rudnom poli. *Mineralia Slovaca*, 22, 4, 383–384.
- MAŤO, L., HÁBER, M., KNĚSL, J. (1987): Výskyt Te minerálov v kremnickom rudnom poli. *Mineralia Slovaca*, 19, 5, 457–467.
- ŠTEVKO, M., SEJKORA, J., DOLNÍČEK, Z., ŠKÁCHA, P. (2018): Selenium-rich Ag–Au mineralization at the Kremnica Au–Ag epithermal deposit, Slovak Republic. *Minerals* 8, 12, 572.
- ŠTEVKO, M., MIKUŠ, T., SEJKORA, J., PLÁŠIL, J., MAKOVICKY, E., VLASÁČ, J., KASATKIN, A. (2023): Argentopolybasite,  $Ag_{16}Sb_2S_{11}$ , a new member of the polybasite group. *Mineralogical Magazine*, 1-14.

# METASOMATÓZA GRANÁTICKÝCH PERIDOTITŮ Z NOVÝCH DVORŮ, DOKLADY ZE STUDIA INKLUZÍ V GRANÁTECH

Jiří Talacko  
Renata Čopjaková

Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav geologických věd  
Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, ČR

## GEOLOGICKÁ SITUACE

Peridotity z Nových Dvorů jsou uzavřeny v migmatitických rulách Gföhlské jednotky, která náleží do moldanubické zóny variského orogenetického pásma. Gföhlská jednotka je tvořena zejména felsickými granulity, migmatitickými ortorulami a pararulami s menšími tělesy plášťových hornin. Těleso peridotitů v Nových Dvorech má velikost cca 1x3 km a obsahuje četné pyroxenitové a eklogitové polohy (Medaris et al., 2005). Pyroxenitové polohy jsou mocné několik milimetrů až centimetrů. Eklogity naopak tvoří polohy o mocnosti několik centimetrů, místy tělesa o rozměrech až 30x600 metrů (Medaris et al., 2006). Vrcholné metamorfni podmínky granátických peridotitů byly stanoveny na  $>1000$  °C a  $>4,5$  GPa (Medaris et al., 1990). Přítomnost inkluzí spinelů nalezených v některých typech granátických peridotitů dokládá, že tyto peridotity byly před UHP metamorfózou umístěny v mělkých podmínkách (Muriuki et al., 2020). Granátické peridotity z Nových Dvorů představují fragmenty subkontinentálního pláště, které se dostaly do hloubek více než 120 km během variské subdukce a následně byly exhumovány a inkorporovány do korových podmínek (Medaris et al., 2005). Stáří klinopyroxenitových žil v peridotitech bylo stanoveno metodou Lu-Hf na  $336,2 \pm 3,2$  Ma (Ackerman et al., 2016).

## PETROGRAFICKÁ CHARAKTERISTIKA GRANÁTICKÝCH PERIDOTITŮ

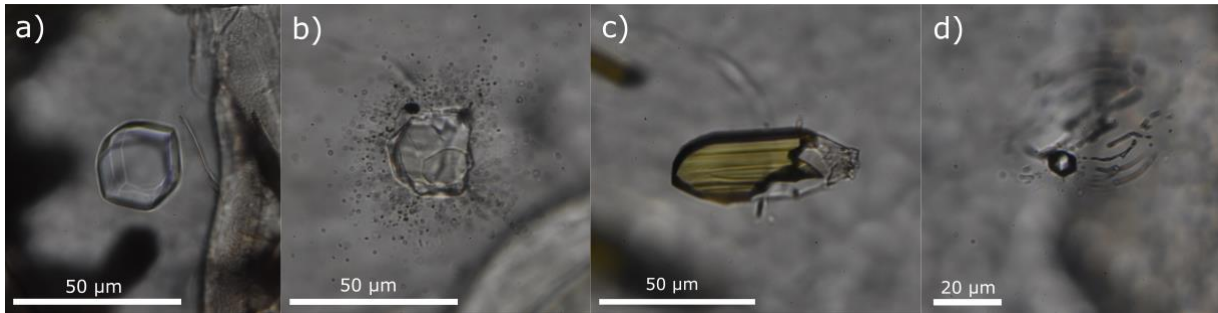
Granátické peridotity z Nových Dvorů jsou tvořené převážně olivínem, ortopyroxenem, klinopyroxenem a granátem. Granát tvoří v rámci matrix až 1 cm velké porfyroblasty nebo četná drobná zrna o velikosti do 0,5 mm. Granáty jsou částečně obrůstány amfibolem. Olivín v granátických peridotitech odpovídá forsteritu s  $Mg\# = 0,90-0,91$  ( $Mg\# = Mg/(Mg + Fe)$ ), ortopyroxen je enstatit ( $Mg\# = 0,90-0,95$ ) s obsahem  $Al_2O_3 \sim 0,4-1,1$  hm.% a klinopyroxen odpovídá Cr-bohatému diopsidu s  $Mg\# = 0,89-0,94$  a zvýšeným obsahem Na a Al ( $Na_2O \sim 1,9-2,6$  hm.%;  $Al_2O_3 \sim 2,5-3,2$  hm.%;  $Cr_2O_3 \sim 0,5-1,3$  hm.%). Složení granátu ( $Mg\# = 0,77-0,83$ ) je  $Prp_{69-75}Alm_{15-20}Uvr_{4-7}Grs_{1-7}Sps_{0-1}$ .

## PROJEVY METASOMATÓZY V GRANÁTECH

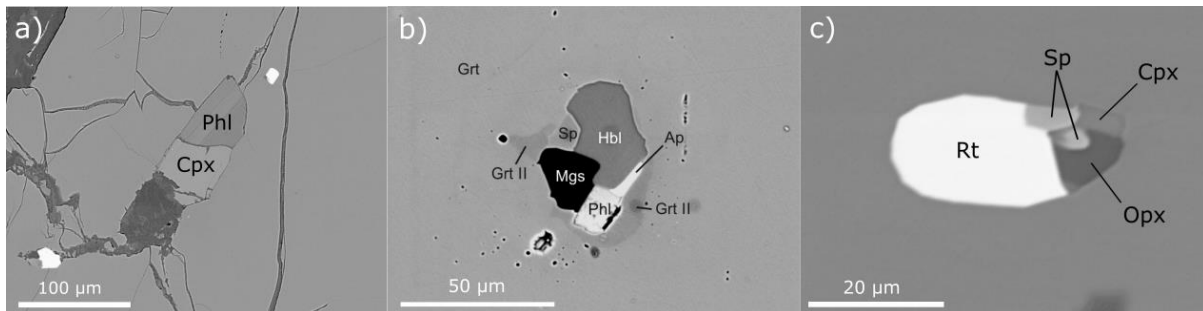
Granátické peridotity z Nových Dvorů jsou významně ovlivněny metasomatózou, která je doložena přítomností různých typů inkluzí zachovalých v porfyroblastech granátu. Tyto inkluze byly studovány s použitím optického mikroskopu (obr. 1), elektronové mikroskopie a mikroanalýzy (obr. 2) a Ramanovy spektroskopie a poskytly cenné informace o chemickém složení metasomatizujícího média.

Prvním typem jsou monofázové inkluze tvořené krystalky magnezitu o velikost 20–50  $\mu m$  (obr. 1a) a automorfními až hypautomorfními obvykle 100–200  $\mu m$  velkými lupeny flogopitu často v asociaci s klinopyroxenem (obr. 2a). Předpokládáme, že tyto fáze vznikaly při interakci metasomatických fluid s peridotitem. Dále jsou v granátech uzavírané polyfázové inkluze. Na základě minerálního složení jsme rozlišili dva typy polyfázových inkluzí. Prvním typem jsou karbonát-silikátové inkluze (obr. 1b, 2b) a druhým Ti-bohaté inkluze (obr. 1c, 2c). Karbonát-silikátové inkluze mají velikost 20–50  $\mu m$  a obsahují amfibol, flogopit, karbonáty (magnetit>dolomit); minoritně ortopyroxen, klinopyroxen, spinel, apatit a pentlandit (obr. 2b). Ti-bohaté inkluze mají zpravidla 10–20  $\mu m$  v průměru a obsahují dominantně rutil či ilmenit, dále asociaci doplňuje spinel, ortopyroxen, amfibol, klinopyroxen a vzácně olivín (obr. 2c). Posledním typem jsou  $CO_2-N_2$  inkluze (obr. 1d), které bývají maximálně 5–10  $\mu m$  velké.





**Obr. 1:** Snímky inkluzí z optického mikroskopu a) inkluze magnetitu; b) karbonát-silikátová polyfázová inkluze s produkty dekrepitace; c) Ti-bohatá polyfázová inkluze; d) CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> inkluze s produkty dekrepitace



**Obr. 2:** BSE snímky inkluzí v granátu a) flogopit-klinopyroxenová inkluze; b) karbonát-silikátová polyfázová inkluze; c) Ti-bohatá polyfázová inkluze. Seznam zkratk: Phl – flogopit, Cpx – klinopyroxen, Opx – ortopyroxen, Sp – spinel, Hbl – amfibol, Mgs – magnetit, Ap – apatit, Grt – granát, Rt – rutil.

Polyfázové karbonát-silikátové inkluze interpretujeme jako zachycená metasomatická fluida. Oproti tomu Ti-bohaté polyfázové inkluze představují zachycené Ti-bohaté taveniny. Oba typy polyfázových inkluzí, CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> inkluze i monofázové inkluze se vyskytují společně převážně v centrální části granátu. Po uzavření metasomatického fluida/taveniny v granátu dochází při výzdvihu horniny k povrchu k vykryštalizování minerálů z těchto fluid a dekrepitaci inkluzí. Při dekrepitaci, úniku fluid z inkluzí do okolního granátu, vzniká kolem centrální inkluze charakteristické haló drobných inkluzí (obr. 1b,d). Výrazné projevy dekrepitace byly typicky přítomny kolem karbonát-silikátových (obr. 1b) a CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> inkluzí (obr. 1d). Oproti tomu Ti-bohaté inkluze byly dekrepitované jen zřídka. Produkty dekrepitace kolem karbonát-silikátových inkluzí obsahovaly CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>. Dekrepitační produkty kolem CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> inkluzí obsahovaly především N<sub>2</sub>, ojediněle byla doložena i přítomnost CH<sub>4</sub>, karbonátů a vody, doložené přítomností OH<sup>-</sup> v hydratovaném granátu.

Z map distribucí prvků je patrné, že u některých karbonát-silikátových inkluzí docházelo po uzavření fluida k rekrystalizaci okolního granátu, které vedlo k tvorbě inkluzí nepravidelného tvaru. Při rekrystalizaci docházelo k tvorbě nového granátu ochuzeného zejména o Cr, Ti a Ca a bohatšího o Al a Mg. Během procesů difúze došlo rovněž k ochuzení okolního granátu o Cr, Ti a Ca a obohacení o Mg. Procesy rekrystalizace granátů a difúze mohou tedy vést k částečné změně původního složení zachyceného fluida, zejména navýšení obsahu Cr, Ti a Ca.

## ZÁVĚRY

Na základě studia distribuce inkluzí v granátu a chemického složení fází v inkluzích předpokládáme, že během metasomatózy peridotitů bylo v době růstu granátů v systému přítomno několik vzájemně nemísitelných fluid/tavenin. Přítomnost Ti-bohaté taveniny dokládají Ti-bohaté polyfázové inkluze. Naopak karbonát-silikátové inkluze jsou důkazem přítomnosti fluida o vysoké hustotě obsahující zvýšené koncentrace Si, Al, Ca, Na, K, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl, ale i P, Ti a Sr. Dále byla v systému ještě přítomna CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> fluida, která dala vzniknout CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> inkluzím.

Poděkování: Tato práce byla podpořena grantem GAČR GA22-338205 Multifázové pevné inkluze v orogenních peridotitech jako svědci metasomatózy v kolizních orogenech a projektem specifického výzkumu Masarykovy Univerzity MUNI/A/1271/2022.

## LITERATURA

ACKERMAN, L., BIZIMIS, M., HALUZOVÁ, E., SLÁMA, J., SVOJTKA, M., HIRAJIMA, T., ERBAN, V. (2016): Re–Os and Lu–Hf isotopic constraints on the formation and age of mantle pyroxenites from the Bohemian Massif. *Lithos*, 256-257, 197-210.

**MEDARIS, JR., L.G., WANG, H.F., MÍSAŘ, Z., JELÍNEK, E. (1990):** Thermobarometry, diffusion modelling and cooling rates of crustal garnet peridotites: Two examples from the Moldanubian zone of the Bohemian Massif. *Lithos*, 25, 189-202.

**MEDARIS, JR., L.G., WANG, H.F., JELÍNEK, E., MIHALJEVIČ, M., JAKEŠ, P. (2005):** Characteristics and origins of diverse Variscan peridotites in the Gföhl Nappe, Bohemian Massif, Czech Republic. *Lithos*, 82, 1-23.

**MEDARIS, JR., L.G., BEARD, B.L., JELÍNEK, E. (2006):** Mantle-Derived, UHP Garnet Pyroxenite and Eclogite in the Moldanubian Gföhl Nappe, Bohemian Massif: A Geochemical Review, New P-T Determinations, and Tectonic Interpretation. *International Geology Review*, 48, 765-777.

**MURIUKI, J., NAKAMURA, D., HIRAJIMA, T., SVOJTKA, M. (2020):** Mineralogical heterogeneity of UHP garnet peridotite in the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif (Nové Dvory, Czech Republic). *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 115, 1-20.

# MINERÁLY MONAZITOVEJ A ZIRKÓNOVEJ SUPERSKUPINY: PRINCÍPY NOMENKLATÚRY A KLASIFIKÁCIE, ŠTRUKTÚRNE A GENETICKÉ VZŤAHY

<sup>1</sup> Pavel Uher  
<sup>1</sup> Martin Ondrejka  
<sup>1,2</sup> Peter Bačík

<sup>1</sup> Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského  
 Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, SR; pavel.uher@uniba.sk

<sup>2</sup> Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied  
 Dúbravská cesta 9, P.O. BOX 106, 840 05 Bratislava, SR

## ÚVOD

Zirkón, monazit a xenotím patria k najrozšírenejším akcesorickým minerálom, ktoré sa vyskytujú v širokom spektre magmatických, metamorfovaných aj sedimentárnych hornín. Tieto minerály sú úspešne aplikované ako základné petrochronologické indikátory vzniku a evolúcie endogénnych až exogénnych procesov v materských horninách. Zároveň spolu s analogickými, vzácnejšími minerálmi (napr. cheralit, huttonit, torit, coffinit, gasparit, wakefieldit, pretulit atď.) koncentrujú podstatnú časť vzácných litofilných prvkov (REE, Sc, Zr, Hf, Th, U) v danej hornine, resp. v špecifických prípadoch predstavujú ich ložiskové akumulácie ako ekonomicky významné zdroje kritických kovov. Napriek týmto skutočnostiam doposiaľ chýbala jednotná nomenklatúra a klasifikácia týchto dôležitých minerálov, zohľadňujúca pravidlá CNMNC IMA.

Návrh takejto nomenklatúry a klasifikácie, ako aj niektoré štruktúrne a genetické aspekty podávame v tomto príspevku. Všetky uvedené minerály majú všeobecný vzorec  $ABX_4$ , avšak na základe odlišností kryštálovej štruktúry možno rozlíšiť dve samostatné superskupiny minerálov: monazitovú a zirkónovú. Názov superskupina (nadskupina) bol zvolený z dôvodu, že jej členy (minerálne druhy) patria do rôznych tried minerálov (napr. fosfáty, silikáty, chromáty, boráty), avšak ich identická štruktúra umožňuje vzájomnú heterovalentnú izomorfiu rôzneho rozsahu aj medzi týmito triedami (napr. medzi fosfátmi a silikátmi). Podobný fenomén je bežný aj pre iné izoštruktúrne minerály a je základným princípom klasifikácie napr. apatitovej (Pasero et al., 2010), granátovej (Grew et al., 2013), alebo gadolinitovej superskupiny (Bačík et al., 2017).

## MONAZITOVÁ SUPERSKUPINA

Minerály monazitovej superskupiny (tab. 1) možno charakterizovať ako zlúčeniny so stechiometriou  $ABX_4$  s monoklinickou štruktúrou a priestorovou grupou  $P2_1/n$  (14), s nasledovným obsadením kationových a aniónových pozícií:

A (pozícia s koordinačným číslom 9): REE<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, (Sr<sup>2+</sup>)

B (pozícia s koordinačným číslom 4): P<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, S<sup>6+</sup>

X (aniónová pozícia): O<sup>2-</sup> (OH, F<sup>-</sup>)

Ide najmä o fosfáty a arzenáty ľahkých vzácných zemín (LREE; La – Nd) a Ca-(Th, U). REE<sup>3+</sup> môžu byť substituované Ca<sup>2+</sup> a Th<sup>4+</sup> v cheralite, lokálne aj Ca<sup>2+</sup> a U<sup>4+</sup> v hypotetickom „uranocheralite“, ako poukazujú niektoré analýzy z pegmatitov a granitov (Gramaccioli a Segalstad, 1978; Uher et al., 2013). Analogickú monazitovú štruktúru majú aj arzenáty REE (gasparity) a Bi<sup>3+</sup> (rooseveltit), silikát Th huttonit a chromát Pb krokoit (Effenberger a Pertlik, 1986). V prírodných monazitoch sa lokálne uplatňuje aj heterovalentná substitúcia (Ca, Sr)<sup>2+</sup> + S<sup>6+</sup> = REE<sup>3+</sup> + P<sup>5+</sup> (Chakhmouradian a Mitchell, 1999; Ondrejka et al., 2007; Pršek et al., 2010), čo naznačuje prítomnosť „klioanhydritu“, synteticky pripravenej monoklinickej modifikácie CaSO<sub>4</sub> (Crichton et al., 2005; Bradbury a Williams, 2009). V prírode je výrazne dominantný monazit-(Ce), stabilný v širokom intervale P-T-X podmienok. Ostatné minerály superskupiny monazitu vznikajú v prírode len vzácné, najmä vo vysoko frakcionovaných granitových pegmatitoch a hydrotermálnych žilách, kde vplyvom fluíd (najmä F) a špecifickému zloženiu dochádza k selektívnemu obohateniu o stredné prvky vzácných zemín (MREE: Sm – Dy) a lokálnej kryštalizácii monazitu-

(Sm) (Masau et al., 2002) alebo až monazitu-(Gd) (Ondrejka et al., 2023a, b). V supergénnych a sedimentárnych podmienkach môžu vznikať monazity, gasparity, coffinit, rooseveltit a krokoit.

Tab. 1 Nomenklatúra a klasifikácia minerálov monazitovej superskupiny.

Skupina (trieda)	Minerálny druh	Vzorec
<b>monazitová</b> (fosfáty, arzenáty)	monazit-(La)	LaPO <sub>4</sub>
	monazit-(Ce)	CePO <sub>4</sub>
	monazit-(Nd)	NdPO <sub>4</sub>
	monazit-(Sm)	SmPO <sub>4</sub>
	monazit-(Gd)	GdPO <sub>4</sub>
	cheralit	Ca <sub>0.5</sub> Th <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>
	„uranocheralit“ *	Ca <sub>0.5</sub> U <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>
	gasparit-(La)	LaAsO <sub>4</sub>
	gasparit-(Ce)	CeAsO <sub>4</sub>
	„gasparit-(Nd)“ *	NdAsO <sub>4</sub>
	rooseveltit	BiAsO <sub>4</sub>
<b>huttonitová</b> (silikáty)	huttonit	ThSiO <sub>4</sub>
<b>krokoitová</b> (chromáty, sulfáty)	krokoit	PbCrO <sub>4</sub>
	„klinoanhydrit“ *	CaSO <sub>4</sub>

\* Hypotetické minerály (resp. ich koncové členy) s možným výskytom v prírode a minerály dosiaľ neschválené CNMNC IMA.

## ZIRKÓNOVÁ SUPERSKUPINA

Minerály zirkónovej superskupiny (tab. 2) možno charakterizovať ako zlúčeniny so stechiometriou  $ABX_4$  s tetragonálnou štruktúrou a priestorovou grupou  $I4_1/amd$  (141), s nasledovným obsadením katiónových a aniónových pozícií:

A (pozícia s koordinačným číslom 8): Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, REE<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>

B (pozícia s koordinačným číslom 4): Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup>, B<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, (Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>)

X (aniónová pozícia): O<sup>2-</sup> (OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>)

Aj v zirkónovej superskupine možno rozlíšiť viac skupín minerálov: zirkónovú (silikáty), xenotímovú (fosfáty, arzenáty a vanadáty), behieritovú (boráty) a chromatitovú (chromáty). Do minerálov zirkónovej superskupiny prednostne vstupujú A-katióny s menším iónovým polomerom a koordinačným číslom 8 (Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, HREE: Gd<sup>3+</sup> – Lu<sup>3+</sup> a Y<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>), ako v prípade členov monazitovej superskupiny (A-katióny s koordinačným číslom 9). Zaujímavý je vstup Nb<sup>5+</sup> a Ta<sup>5+</sup>, ktoré môžu vstupovať do katiónovej pozície A v štruktúre borátov schiavinitu a behieritu, NbBO<sub>4</sub> a TaBO<sub>4</sub> (Demartin et al., 2001), ale aj do pozície katiónov B v černovite-(Y), kde nahradzujú As<sup>5+</sup> (Ondrejka et al., 2007). Ďaleko najrozšírenejším minerálom zirkónovej superskupiny v prírode je zirkón, stabilný vo veľmi širokom intervale P-T-X podmienok, relatívne rozšírený a stabilný je aj xenotím-(Y). Ostatné členy zirkónovej superskupiny predstavujú relatívne vzácne minerály, viazané na špecifické podmienky v rámci magmatických, metamorfných a hydrotermálnych procesov. Podobne ako v prípade monazitu, pri selektívnom obohatení o MREE môže lokálne kryštalizovať xenotím s dominantným obsahom Gd („xenotím-(Gd)“), tvoriaci tetragonálnu dimorfnú modifikáciu monazitu-(Gd) (Ondrejka et al., 2023a). Minerály zirkónovej superskupiny môžu vznikať aj v supergénnych a sedimentárnych procesoch (zirkón, xenotímy, wakefieldity, dreyerit, chromatit, coffinit).

Minerály zirkónovej superskupiny možno porovnať s členmi scheelitovej superskupiny, ktoré majú tetragonálnu štruktúru s priestorovou grupou  $I4_1/a$  (88). Patrí sem napr. scheelit CaWO<sub>4</sub>, wulfenit PbMoO<sub>4</sub>, fergusonit-(Y) YNbO<sub>4</sub>, ako aj reidit ZrSiO<sub>4</sub>, ktorý vznikol šokovou ultravysokotlakovou metamorfózou zirkónu v dôsledku impaktu kozmického telesa (Glass et al., 2002).

Tab. 2 Nomenklatúra a klasifikácia minerálov zirkónovej superskupiny.

Skupina (trieda)	Minerálny druh	Vzorec
<b>zirkónová</b> (silikáty)	zirkón	ZrSiO <sub>4</sub>
	hafnón	HfSiO <sub>4</sub>
	torit	ThSiO <sub>4</sub>
	coffinit	USiO <sub>4</sub>
	stetindit-(Ce)	Ce <sup>4+</sup> SiO <sub>4</sub>
<b>xenotímová</b> (fosfáty, arzenáty, vanadáty)	xenotím-(Y)	YPO <sub>4</sub>
	xenotím-(Yb)	YbPO <sub>4</sub>
	„xenotím-(Gd)“ *	GdPO <sub>4</sub>
	pretulit	ScPO <sub>4</sub>
	černovit-(Y)	YAsO <sub>4</sub>
	wakefieldit-(La)	LaVO <sub>4</sub>
	wakefieldit-(Ce)	CeVO <sub>4</sub>
	wakefieldit-(Nd)	NdVO <sub>4</sub>
	wakefieldit-(Y)	YVO <sub>4</sub>
dreyerit	BiVO <sub>4</sub>	
<b>béhieritová</b> (boráty)	béhierit	TaBO <sub>4</sub>
	schivinatoit	NbBO <sub>4</sub>
<b>chromatitová</b> (chromáty)	chromatit	CaCrO <sub>4</sub>

\* Hypotetické minerály (resp. ich koncové členy) s možným výskytom v prírode a minerály dosiaľ neschválené CNMNC IMA.

## LITERATÚRA

BAČÍK, P., MIYAWAKI, R., ATENCIO, D., CÁMARA, F., FRIDRICHOVÁ, J. (2017): Nomenclature of the gadolinite supergroup. European Journal of Mineralogy, 29, 1067-1082.

BRADBURY, S. E., WILLIAMS, Q. (2009): X-ray diffraction and infrared spectroscopy of monazite structured CaSO<sub>4</sub> at high pressures: implications for shocked anhydrite, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70, 134-141.

CRICHTON, W. A., PARISE, J. B., ANATAO, S. M., GRZECHNIK, A. (2005): Evidence for monazite-, barite- and AgMnO<sub>4</sub> (distorted barite)-type structures of CaSO<sub>4</sub> at high pressure and temperature, American Mineralogist, 90, 22-27.

DEMARTIN, F., DIELLA V., GRAMACCIOLI, C. M., PEZZOTTA, F. (2001): Schivinatoite, (Nb,Ta)BO<sub>4</sub>, the Nb analogue of behierite. European Journal of Mineralogy, 13, 159-165.

EFFENBERGER, H., PERTLIK, F. (1986): Four monazite type structures: comparison of SrCrO<sub>4</sub>, SrSeO<sub>4</sub>, PbCrO<sub>4</sub> (crocoite) and PbSeO<sub>4</sub>. Zeitschrift für Kristallographie, 176, 75-83.

GLASS, B. P., LIU, S., LEAVENS, P. B. (2002): Reidite: An impact-produced high-pressure polymorph of zircon found in marine sediments. American Mineralogist, 87, 562-565.

GRAMACCIOLI, C. M., SEGALSTAD, T. V. (1978): A uranium- and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona, Italy. American Mineralogist, 63, 757-761.

GREW, E. S., LOCOCK, A. J., MILLS, S. J., GALUSKINA, I. O., GALUSKIN, E. V., HÅLENIUS, U. (2013): Nomenclature of the garnet supergroup. American Mineralogist, 98, 785-811.

CHAKHOURADIAN, A. R., MITCHELL, R. H. (1999): Niobian ilmenite, hydroxylapatite and sulfatite monazite: alternative hosts for incompatible elements in calcite komberlite from Internatsionalnaya, Yakutia. The Canadian Mineralogist, 37, 1177-1189.

MASAU, M., ČERNÝ, P., COOPER, M. A., CHAPMAN, R. (2002): Monazite-(Sm), a new member of the monazite group from the Annie Claim #3 granitic pegmatite, southwestern Manitoba. The Canadian Mineralogist, 40, 1649-1655.

**ONDREJKA, M., UHER, P., PRŠEK, J., OZDÍN, D. (2007):** Arsenian monazite-(Ce) and xenotime-(Y), REE arsenates and carbonates from the Tisovec-Rejkovo rhyolite, Western Carpathians, Slovakia: Composition and substitutions in the (REE,Y)XO<sub>4</sub> system (X = P, As, Si, Nb, S). *Lithos*, 95, 116-129.

**ONDREJKA, M., UHER, P., FERENC, Š., MILOVSKÁ, S., MIKUŠ, T., MOLNÁROVÁ, A., ŠKODA, R., KOPÁČIK, R., BAČÍK, P. (2023a):** Gadolinium-dominant monazite and xenotime: Selective hydrothermal enrichment of middle REE during low-temperature alteration of uraninite, barnnerite, and fluorapatite (the Zimná Voda REE-U-Au quartz vein, Western Carpathians, Slovakia). *American Mineralogist*, 108, 754-768.

**ONDREJKA, M., UHER, P., FERENC, Š., MAJZLAN, J., POLLOK, K., MIKUŠ, T., MILOVSKÁ, S., MOLNÁROVÁ, A., ŠKODA, R., KOPÁČIK, R., KURYLO, S., BAČÍK, P. (2023b):** Monazite-(Gd), a new Gd-dominant mineral of the monazite group from Prakovce, Zimná Voda REE-U-Au quartz vein, Western Carpathians. *Mineralogical Magazine*, 87, v tlači.

**PASERO, M., KAMPF, A. R., FERRARIS, C., PEKOV, I., RAKOVAN, J., WHITE, T. J. (2010):** Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22, 163-179.

**UHER, P., PLAŠIENKA, D., ONDREJKA, M., HRAŠKO, L., KONEČNÝ, P. (2013):** Uranium-rich monazite-(Ce) from the Krivá type granitic pebbles in conglomerates of the Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians, Slovakia: composition, age determination and possible source areas. *Geological Quarterly*, 57, 343-352.

# BENTONITOVÉ LOŽISKÁ SR (STRUČNÝ PREHĽAD AKTUÁLNYCH VÝSLEDKOV)

- <sup>1</sup> Peter Uhlík  
<sup>2</sup> Jaroslav Lexa  
<sup>3</sup> Adrián Biroň  
<sup>1</sup> Jana Brčeková  
<sup>1</sup> Faisal Gread  
<sup>3</sup> Juraj Šurka  
<sup>4</sup> Valéria Kureková

<sup>1</sup> Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká Fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava, peter.uhlik@uniba.sk

<sup>2</sup> Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

<sup>3</sup> Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

<sup>4</sup> Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava

Bentonit je unikátna nerudná surovina, ktorej celosvetová ťažba pre jej široké možnosti využitia neustále rastie. Bentonity majú výbornú sorpčnú schopnosť, schopnosť zväčšovať objem pri styku s vodou (napúčavosť), plasticitu, väznosť, vysoký merný povrch a vysokú kapacitu vymeniteľných kationov. Tieto pozitívne vlastnosti umožňujú ich využitie v mnohých odvetviach hospodárstva, napr. ako väzný íl v zlievarenstve, pri peletizácii jemnej práškovej Fe rudy a príprave krmív pre zvieratá, ako podstielka pod domáce zvieratá, ako súčasť vrtného výplachu, sorbent, alebo ako nepriepustná bariéra v úložiskách radioaktívneho aj komunálneho odpadu. V poslednom období sa organo-modifikované formy bentonitu (organoíly) uplatňujú aj ako plnivá pri príprave ílovo-polymérových nanokompozitov (napr. Carrado a Komadel, 2009; Eisenhour a Reisch, 2006; Eisenhour a Brown, 2009; Christidis a Huff, 2009). Hlavnou zložkou bentonitu je ílový minerál zo skupiny smektitov, najčastejšie montmorillonit. Bentonit by ho mal obsahovať aspoň 50 %, čím viac tým lepšie. Od roku 1990 (11.6 Mt) po rok 2022 (19Mt) sa celosvetová ťažba takmer zdvojnásobila (USGS). Svetovými lídrami v ťažbe bentonitu sú USA, India, Čína, Turecko a Grécko (Simmons, 2023).

SR v roku 2022 prvý krát prekročila ročnú produkciu bentonitu cez 300 kt a patrí tiež k jeho významným svetovým ťažiarom. Zároveň SR patrí do prvej päťky v Európe v rámci ťažby bentonitu (HBÚ, 2023; Simmons, 2023). V roku 2022 bolo ťažených 10 z 30 ložísk bentonitu na Slovensku s celkovými zásobami viac ako 55 000 kt bentonitu (HBÚ, 2023; Šoltés et al, 2021). Počas posledných 20 rokov sa v SR bentonity intenzívne vyhľadávali, otvárali nové ložiská a ťažili sa aj spolu so staršími ložiskami. V rámci tohto storočia sa ťažba takmer z päťnásobila. Podrobnejšie štúdie o ich vlastnostiach, sú ale zriedkavejšie (Šucha et al., 2005; Uhlík et al., 2012; Gorniak et al., 2016; Osacký et al., 2019). Napriek výraznej redukcii v rozpočte aktuálneho APVV projektu je možnosť sa detailnejšie zamerať na oblasti genézy, vlastností a využitia aktuálne ťažených, do ťažby pripravovaných bentonitov resp. bentonitov získaných z prieskumných prác. To by nešlo bez ústretovosti ťažobných spoločností pri získavaní povolení na vstup na ich dobývacie priestory, predovšetkým spoločnosti REGOS, s.r.o., ktorá s nami významne spolupracuje aj v oblasti zabezpečovania vzoriek a poskytovania dát. Predkladaná práca má za cieľ prezentovať vybrané výsledky, ktoré boli získané od roku 2021, predovšetkým z ložiska Lutilla I, z Kremnických vrchov, a ložiska Michalany-Lastovce, z východoslovenskej neogénnej panvy. Počiatočná fáza charakterizácie časti vlastností vybraných domácich bentonitov má dlhodobejší zámer identifikovať viaceré technologické typy bentonitov a nájsť ich ideálne využitie. Keďže optimálne využitie slovenských bentonitov a ich spracovanie na území Slovenska je dlhodobý problém (Kraus et al., 1989; Kraus, 2008). Spotreba suroviny je krytá v podstatnej miere z domácich zdrojov, viac ako 80 % produkcie sa vyváža, najmä do Poľska (58 % exportu), Česka (18%) a Rakúska (11 %). Hodnota vyvezenej suroviny v r. 2019 predstavovala 11,2 mil. EUR, hodnota dovezenej

bentonitovej komodity bola 4 mil. EUR (Šoltés et al, 2021). Z uvedených dát vyplýva, že v roku 2019 sa zo Slovenska vyviezol bentonit za priemernú cenu 55,4 EUR/t, ale priemerná cena dovozeného bentonitu bola 250 EUR/t.

Z aktuálnych výsledkov je možné vybrať:

- kvantitatívna rtg. difrakčná analýza potvrdila, že väčšina analyzovaných bentonitov z Kremnických vrchov má priaznivý obsah montmorillonitu 70-80 hm. % a na základ mineralogické zloženie ich môžeme hodnotiť ako kvalitné bentonity
- výsledky povrchových vzoriek z ložiska Michaľany-Lastovce a okolitých nových vrtov potvrdzujú predošlé výsledky o relatívne nižšom obsahu montmorillonitu (40-45 hm. %) bentonitizovaných pyroklastík, v rámci vulkanosedimentárneho komplexu východoslovenskej neogénnej panvy, a zvýšenom obsahu opálu-C alebo opálu-CT (opál-C/CT; 30-50 hm. %),
- v rámci niekoľkých bentonitových ložísk v Kremnických vrchoch boli tiež identifikované polohy z výrazným obsahom opálu-C/CT (50-60 hm.%)
- petrografickým štúdiom v teréne aj pomocou optického a elektrónového mikroskopu za ukazuje, že primárnou horninou pre vznik bentonitu v Kremnických vrchoch je perlit, nie tuf či iná pyroklastická hornina, hoci aj oni bývajú bentonitizované, ale v menšej miere
- chemické zloženie študovaných bentonitov sme porovnali s chemickým zložením perlitov jastrabskej formácie (Lexa et al., 2021). Toto porovnanie poukazuje, že kvalitné bentonity boli ovplyvnené rovnakým mechanizmom premeny. Došlo k odplaveniu prebytočného Si a alkálií (Na a K), ktoré sa uvoľnili počas premeny vulkanického skla na montmorillonit. Vzorky so zvýšeným obsahom opálu-C/CT vznikli v zóne s horšími premyvnými podmienkami, pravdepodobne v polouzatvorenom systéme, do ktorého sa dostal roztok obohatený o Si a došlo ku kryštalizácii.
- mikrolokálny röntgenový tomograf (mikro-CT) bol použitý ako užitočný prístroj pre určenie textúry, vrátane veľkosti a tvaru klastov a fenokrystov, pri vysokomektitických bentonitoch, pri ktorých je problematické pripraviť výbrusy. Mikro-CT potvrdilo perlit ako východiskovú horninu pre bentonitizáciu, ale identifikovalo aj pyroklastické horniny, ktoré boli alterované.
- potvrdenie ryolitových perlitov ako zdrojového materiálu pre bentonitizáciu bolo dosiahnuté aj prostredníctvom pomerov nemobilných prvkov La/Yb, Nb/Ta a Zr/Hf, ktorých hodnoty medzi perlitmi a bentonitmi jastrabskej formácie sú prakticky totožné.
- zóny bohaté na bentonit, perlit a kaolinit sú na ložisku Lutíla I zreteľne ohraničené bez výrazného postupného prechodu medzi týmito tromi fázami a boli potvrdené fázovou charakterizáciou všetkých troch surovín (XRD, IČ spektrometria, termálna analýza, elektrónový mikroskop).

**Podakovanie:** Ďakujeme spoločnosti REGOS, s.r.o. za poskytnutie dát a vzoriek a spoločnostiam Kremnická banská spoločnosť, s.r.o., KOPEREKOMIN s.r.o a LB MINERALS SK, s.r.o za možnosť odobratia vzoriek. Práca bola podporená projektom APVV-20-0175. Vďaka patrí aj Barbore Uhlíkovej za pomoc pri separačných prácach.

## LITERATÚRA

- CARRADO, K.A., KOMADEL, P. (2009):** Acid activation of bentonites and polymer-clay nanocomposites. *Elements*, 5, 2, 111-116.
- EISENHOOR, D.D., BROWN, R.B. (2009):** Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, 5, 2, 83-87.
- EISENHOOR D., REISCH F. (2006):** Bentonite. In: KOGEL J.E., TRIVEDI N.C., BARKER J.M. & KRUKOWSKI S.T. (eds.): *Industrial minerals and rocks*. 7th ed. Colorado: SME inc., 357-368.
- HLAVNÝ BANSKÝ ÚRAD (2023):** Správa o činnosti Hlavného bankého úradu a obvodných bankých úradov SR za rok 2022. Banská Štiavnica, 134p.
- CHRISTIDIS G.E., HUFF W.D. (2009):** Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements* 5, 2, 93–98.
- GÓRNIAK K., SZYDLAK T., GAWEL A., KLIMEK A., TOMCZYK A., SULIKOWSKI B., OLEJNICZAK Z., MOTYKA J., SERWICKA E.M., BAHRANOWSKI K. (2016):** Commercial bentonite from the Kopernica deposit (tertiary, slovakia): a petrographic and mineralogical approach. *Clay miner.* 51, 97–122.
- KRAUS, I. (2008):** Nové trendy a možnosti využívania nerudných surovín na Slovensku. *Mineralia Slovaca*, 40, 175-182.
- KRAUS, I., HRONCOVÁ, Z., HORSKÝ, S., MIHALIČ, A., (1989):** Ložiská a výskyt bentonitov SSR. *Mineralia Slovaca*, 21, 525-531.
- LEXA J., VARGA P., UHLÍK P., KODÉRA P., BIRÓN A., RAJNOHA M. (2021):** Perlite deposits of the Central Slovakia Volcanic Field (Western Carpathians): geology and properties. *Geologica Carpathica*, 72, 3, 253-281.
- OSACKÝ, M., BINČÍK, T., PALO, T., UHLÍK, P., MADEJOVÁ, J., CZIMEROVÁ, A. (2019):** Mineralogical and physico-chemical properties of bentonites from the jastrabá formation (Kremnické vrchy mts., Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 70, 5, 433-445.
- SIMMONS, K.J. (2023):** Clays. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 1-2.



- ŠOLTÉS S., KÚŠIK D., MIŽÁK J., KUBAČ A. (2021):** Slovak minerals yearbook 2020. State geological institute of D. Štúr, Bratislava, 1–143.
- ŠUCHA V., ADAMCOVÁ R., BUJDÁK J., HAASOVÁ Z., HONTY M., KOMADEL P., KUFČÁKOVÁ J., MADEJOVÁ J., RAJEC P., STRÍČEK I., UHLÍK P. & VALÚCHOVÁ J. (2005):** Fyzikálne a mechanické vlastnosti tesniacich materiálov pre úložisko RAO. ZS štátneho programu výskumu a vývoja: výskum vlastností a využitia vybranej skupiny nerastných surovín, Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 281 p
- UHLÍK P., JÁNOŠÍK M., KRAUS I., PENTRÁK M., ČAPLOVIČOVÁ M. (2012):** Characterisation of bentonite from Hliník nad Hronom deposit (Jastrabá formation of the Štiavnica stratovolcano, Western Carpathians). Acta Geologica Slovaca 4, 125–137 (in Slovak with English summary).

# PARAGENETICKÉ VZTAHY, CHEMICKÁ VARIABILITA A RAMANOVA SPEKTROSKOPIE HARRISONITU

**Jakub Vácha**  
**Radek Škoda**

Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity  
Kotlářská 267/2, Brno, 61137, ČR

## ÚVOD

Harrisonit je vzácný silikát-fosfát s ideálním vzorcem  $\text{CaFe}^{2+}_6(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_2$ . Vyskytuje se v několika výrazně odlišných geologických prostředích. Strukturu harrisonitu tvoří sítě (vrstvy) tetraedrů  $\text{SiO}_4$ , na níž z obou stran nasedá síť trigonálních antiprizmat  $\text{FeO}_6$  (korundová struktura). Mezi těmito trojicemi sítí je umístěna kombinovaná síť tetraedrů  $\text{PO}_4$  a trigonálních antiprizmat  $\text{CaO}_6$  (Grice a Roberts, 1993). Typovou lokalitou je ostrov Arcedeckne, Nunavut, Kanada, kde se harrisonit vyskytuje v metamorfogenních granátovcích (původně BIF; Roberts et al., 1993; Frisch a Herd, 2010). V obdobné paragenezi harrisonit zmiňují Verpaels et al. (2001) a Sharma et al. (nepublikováno) z lokality nedaleko Kangiqsuallujuaq, Québec, Kanada. V naprosto odlišné paragenezi se harrisonit vyskytuje v pegmatoidech Příbyslavického komplexu (Škoda et al., 2015; Vácha a Škoda, 2022), v pegmatitech v Cyrilově (Škoda et al., 2007) a João, Minas Gerais, Brazílie (Baijot et al., 2014), kde minerál asociuje s Mn-Fe fosfáty. Abraham et al. (2013), Warchulski a Szopa (2014) a Neumair et al. (2016) uvádí harrisonit z antropogenních popílků a sklovitých strusek.

## METODIKA A MATERIÁL

Studované vzorky (leštěné výbrusy a nábrusy) byly pokryty homogenní vrstvou uhlíku a analyzovány metodou WDS pomocí elektronové mikrosondy Cameca SX100 při urychlovacím napětí 15 kV, proudu 10 nA, šířce svazku 8  $\mu\text{m}$  (resp. 2  $\mu\text{m}$  pro vzorek z Příbyslavic) s použitím dobře definovaných přírodních a syntetických standardů. Data byla zpracována rutinní X-Phi matrix korekcí. Chemické analýzy byly normalizovány na 16 O.

Ramanova spektra harrisonitu byla získána na přístroji HORIBA LabRam HR Evolution s mikroskopem Olympus BX 41 v konfokálním režimu. K excitaci byl využit 532 nm laser, jehož nominální intenzita (50 mW) byla snížena na 50 % ND filtrem, objektiv 50x (resp. 100x pro vzorek z Arcedeckne) a difrakční mřížka 600 gr/mm. Spektra byla načítána v rozsahu 50–4000  $\text{cm}^{-1}$  s několikanásobnou akumulací. Záznam byl zpracován v programu PeakFit s použitím Voigt funkce, shoda modelu s empirickými daty je velmi dobrá ( $r^2=0,999$ ). Analytické body byly umístěny na základě korelace s BSE snímky do zrn analyzovaných pomocí WDS mimo konkrétní body analyzované WDS za účelem vyloučení vlivu elektronového svazku na strukturu analyzované fáze.

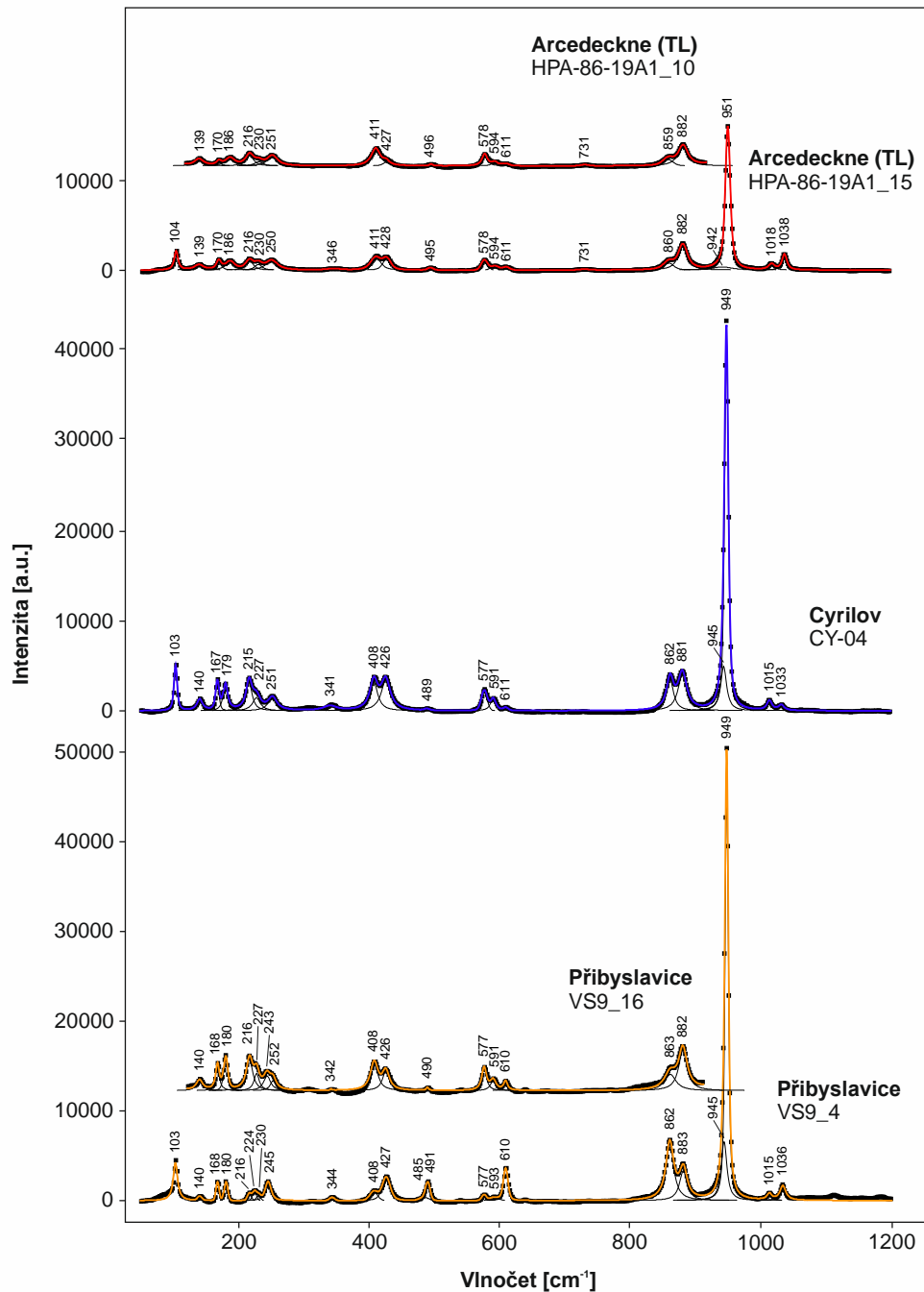
Fragment masivní fosfátové nodule z Cyrilova pochází z archivních sběrů prof. J. Staňka. Vzorek s harrisonitem z Příbyslavic, tvořící lem fosfátové nodule, pochází z šedesátých let minulého století. V obou případech byl minerál zaznamenán v jednom z desítek zkoumaných vzorků. Harrisonit z typové lokality Arcedeckne byl zkoumán na odřezku horniny zapůjčeném Geological Survey of Canada, inv. č. HPA-86-19A1. Fáze blízká harrisonitu od Chiemsee (Neumair et al., 2016) byla revidována na původním výbrusu KAL1.

## VÝSLEDKY A DISKUZE

Harrisonit z Arcedeckne tvoří hojná, výlučně anhedrální zrna do 1,5 mm v paragenezi s almandinem ( $\text{Alm}_{87}\text{Prp}_{10}\text{Grs}_2\text{Sps}_1$ ), ferrosilitem, fluorapatitem, křemenem, biotitem a ilmenitem. Kromě zvýšených obsahů Mg (0,84–0,96 apfu) substituujícího Fe je fáze bez příměsí. Ostatní prvky jsou obsaženy v souladu s ideální stechiometrií.

V granitických horninách harrisonit asociuje ve všech případech s Fe-Mn fosfáty. Na vzorku z Cyrilova tvoří jediné 250  $\mu\text{m}$  zrno srůstající s wolfeitem a grafontitem-(Mn). Dále se v asociaci vyskytují heterosit, grafontit-(Ca), sarkopsid, monazit-(Ce) a xenotim-(Y). V silněji alterované části vzorku jsou zastoupeny oxidy Mn, mitridatit, lipscombit/barbosalit a cyrilovit. Chemické složení harrisonitu je homogenní, oproti typovému materiálu obsahuje fáze málo Mg (0,06–0,07 apfu) a více  $\text{Mn}^{2+}$  (0,33–0,35 apfu). Na rozdíl od harrisonitu z Arcedeckne je zrno Si-deficitní (1,84–1,96 apfu), což je kompenzováno vyšším obsahem P (2,05–2,22 apfu). Harrisonit z Příbyslavic

lokálně vytváří 5–30  $\mu\text{m}$  široký lem mezi primární fosfátovou mineralizací (grafonit-(Mn), sarkopsid, trifylín) a okolním křemenem, případně dalšími silikáty. Primární fosfáty jsou v blízkosti kontaktu se silikáty často alterovány na ludlamit, messelit a hydroxyapatit. Chemismus je velmi podobný vzorku z Cyrilova, obsah Mg je nízký (0,04–0,06 apfu),  $\text{Mn}^{2+}$  zvýšený (0,31–0,38 apfu), deficit Si (1,83–2,04 apfu) kompenzuje P (2,03–2,27 apfu).



Obr. 1 Ramanovo spektrum harrisonitu z Arcedeckne, Cyrilova a Přibyslavic

Ramanovo spektrum harrisonitu z typové lokality je shodné se spektry harrisonitu z pegmatitových lokalit Českého masivu, pozorovatelné jsou pouze velmi malé odchylky (Obr. 1). Studované fáze jsou dobře krystalické, Ramanovy pásy jsou výrazné a dobře rozlišitelné. Hlavní pás na  $950\text{ cm}^{-1}$  odpovídá  $\nu_3$  vibraci  $\text{PO}_4^{3-}$ , dvojice pásů na 860 a  $880\text{ cm}^{-1}$  odpovídají  $\nu_1$  a  $\nu_3$  vibracím silikátové skupiny. Skupina pásů na  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  odpovídá pravděpodobně  $\nu_4$  vibracím těchto skupin, pásy na  $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  jejich  $\nu_2$  vibracím. Pásy na nižších vlnočtech náleží vibracím antiprizmat Ca a Fe, případně mřížkovým módům. Spektrum harrisonitu z Arcedeckne v porovnání

se spektra harrisonitu z fosfátových nodulí a) má výrazně širší a nižší pás na  $945\text{ cm}^{-1}$ , b) se objevuje velmi nevýrazný pás na  $731\text{ cm}^{-1}$  a c) pás na  $186\text{ cm}^{-1}$  se u harrisonitu z pegmatitů systematicky posouvá na  $180\text{ cm}^{-1}$ . V závislosti na krystalografické orientaci zrna vůči polarizaci laseru dochází ke změnám relativních intenzit pásů v rámci některých skupin, jedná se o pásy na a)  $170$  a  $180\text{ cm}^{-1}$ , b)  $215\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ , c)  $410$  a  $430\text{ cm}^{-1}$  v kombinaci s pásem na  $490\text{ cm}^{-1}$ , d)  $580\text{--}610\text{ cm}^{-1}$ , e)  $860$  a  $880\text{ cm}^{-1}$  a f)  $1015$  a  $1030\text{ cm}^{-1}$ .

Revizí Ca-Mg-Fe silikát-fosfátu od Chiemsee (Neumair et al., 2016), tvořícího uzavřeniny ve skelných struskách bylo zjištěno, že tato fáze neodpovídá harrisonitu ani stechiometricky, ani strukturně. Ramanovou spektroskopii byly odlišeny dvě různé fáze, avšak ani jednu se doposud nepodařilo spolehlivě identifikovat. V obou případech je na spektrech znatelná výrazná vibrace fosfátové skupiny. Vzhledem k velmi nízké kvalitě analytických dat harrisonitu z ostatních antropogenních výskytů se domníváme, že se ani v jednom z případů o harrisonit nejedná.

Harrisonit je chemicky málo variabilní, ve struktuře dochází k malému počtu substitucí. Nejpatrnější je homovalentní substituce  $\text{Mg}^{2+}$  (granátovce) a  $\text{Mn}^{2+}$  (pegmatity) za  $\text{Fe}^{2+}$ . Nejvyšší obsahy Mn má harrisonit z pegmatitu João v Brazílii (1,06 apfu; Bajot et al., 2014). Manganem bohatý harrisonit z fosfátových pegmatitů vykazuje systematický deficit Si kompenzovaný vyššími obsahy P. Tato substituce pravděpodobně zahrnuje přítomnost vakancí v  $\text{FeO}_6$  polyedru a probíhá podle vektoru  $2\text{Si}+\text{R}^{2+}\leftrightarrow 2\text{P}+\square$ , kde  $\text{R}^{2+}=\text{Fe}$ , Mn a Mg, což potvrzují i WDS analýzy.

## ZÁVĚR

Silikát-fosfát harrisonit s typovou lokalitou Arcedeckne, Kanada, se vyskytuje v metamorfogenních granátovcích a fosfátových pegmatitech. V granátovcích intimně srůstá především s horninotvorným almandinem, fluorapatitem, ferrosilitem. Ve fosfátových nodulích jsou hlavním asociujícím minerálem fáze grafitonitové skupiny. Harrisonit z pegmatitů je Mn bohatý (oproti Mg bohatému v granátovcích), snížené obsahy Si kompenzuje P. Získaná Ramanova spektra jsou na všech studovaných lokalitách stejná, což potvrzuje strukturní shodu fáze z pegmatitů a harrisonitu. Naopak harrisonitu chemicky podobná fáze ze sklovitých strusek strukturně shodná není.

## PODĚKOVÁNÍ

Rádi bychom poděkovali Geological Survey of Canada (zejména Dr. T. Frischovi) za zapůjčení vzorků harrisonitu z typové lokality. Za poskytnutí materiálu studovaného Neumairem et al. (2016) děkujeme Dr. F. Fingerovi z Paris Lodron Universität Salzburg. Tato práce byla podpořena projektem specifického výzkumu Masarykovy Univerzity MUNI/A/1271/2022.

## LITERATURA

- ABRAHAM, R., GEORGE, J., THOMAS, J., YUSUFF, K. K. M. (2016):** Physicochemical Characterization and Possible Applications of the Waste Biomass Ash from Oleoresin Industries of India. *Fuel*, 109, 366–372. DOI: 10.1016/J.Fuel.2013.02.067
- BAIJOT, M., HATERT, F., DAL RIO, F., PHILIPPO, S. (2014):** Mineralogy and Petrography of Phosphate Mineral Association from the João Pegmatite, Minas Gerais, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 52, 3, 373–397. DOI: 10.3749/Canmin.52.2.373
- FRISCH, T., HERD, R. K. (2010):** Highly Metamorphosed Iron-Formation on Arcedeckne Island, Boothia Peninsula, Arctic Canada, and the Paragenesis of Harrisonite,  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})_6(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_2$ . *The Canadian Mineralogist*, 48, 4, 1005–1024. DOI: 10.3749/canmin.48.4.1005
- GRICE, J. D., ROBERTS, A. C. (1993):** Harrisonite, a Well-Ordered Silico-Phosphate with a Layered Crystal Structure. *The Canadian Mineralogist*, 31, 4, 781–785.
- NEUMAIR, A., WAITZINGER, M., FINGER, F. (2016):** Interesting glass coatings on cobbles and rock fragments from the Alpine foreland, SE-Bavaria, Germany, and their possible origin. MS, poster (Geotiro 2016). On-line: [https://www.researchgate.net/publication/308674370\\_poster\\_neumair\\_geotiro\\_2016](https://www.researchgate.net/publication/308674370_poster_neumair_geotiro_2016) [cit. 1. 2. 2022]
- ROBERTS, A. C., STIRLING, J. A. R., GRICE, J. D., FRISCH, T., HERD, R. K., JAMBOR, J. L. (1993):** Harrisonite, A New Calcium Iron Silicate-Phosphate From Arcedeckne Island, District Of Franklin, Arctic Canada. *The Canadian Mineralogist*, 31, 4, 775–780.
- SHARMA, K. N. M., CIMON, J., VERPAELST, P., BOUDRIAS, G. (nepublikováno):** Discovery of Harrisonite and Several Phosphorus-Rich Colloidal and Amorphous Phases Southeast of Ungava Bay, Québec, Canada. MS, Nepublikovaný manuskript.
- ŠKODA, R., BREITER, K., ČOPJAKOVÁ, R., NOVÁK, M. (2015):** Field stop B.2.2: Přibyslavice near Čáslav. — In: Gadas, P., Novák, M., Szuszkiewicz, A., Cempírek, J. (Eds): PEG 2015 Fieldtrip Guidebook, 26–32. Książ, Polsko. DOI: 10.13140/rg.2.1.5010.0326
- ŠKODA, R., STANĚK, J., ČOPJAKOVÁ, R. (2007):** Minerální asociace fosfátových nodulí z granitického pegmatitu od Cyrilova u Velkého Meziříčí, Moldanubikum; část 1 – Primární a exsoluční fáze. *Acta Musei Moraviae, Scientae geologicae*, 92, 1–2, 59–74.
- VÁCHA, J., ŠKODA, R. (2022):** Harrisonite, a rare silicate-phosphate from granitic pegmatites of the Bohemian Massif. *Acta Musei Moraviae, Scientae geologicae*, 107, 1, 21–32.

**VERPAELST, P., BRISEBOIS, D., PERREAULT, S., SHARMA, K. N. M., DAVID, J. (2001):** Geology of the Koroc River Area (24i) and Part of the Hébron Area (14l). Ministère des Richesses Naturelles. Québec.

**WARHULSKI, R., SZOPA, K. (2014):** Phase composition of Katowice - Wełnowiec pyrometallurgical slags: preliminary SEM study. Contemporary Trends in Geoscience, 3, 1, 76–81. DOI: 10.2478/ctg-2014-0025

# OSOBNOSTI V MINERALOGICKÉ SBÍRCE NÁRODNÍHO MUZEA V PRAZE – DŮRAZ NA DOKUMENTACI PŮVODCŮ MINERÁLŮ JAKO DALŠÍ ASPEKT PŘI BUDOVÁNÍ SBÍRKY

**Dalibor Velebil**

Národní muzeum Praha  
mineralogicko-petrologické oddělení  
Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9

## ÚVOD

Kromě dokumentace mineralogického systému, mineralogických nalezišť a shromažďování výstavních ukázek minerálů, je dalším, v minulosti ne tolik akcentovaným trendem při budování muzejní mineralogické sbírky Národního muzea v Praze, také dokumentace osob, od nichž se mineralogické ukázky dostaly do muzejní sbírky. Bývají mezi nimi, kromě sběratelů minerálů a profesionálních mineralogů, také zajímavé osobnosti, které se prosadily či proslavily v jiných oborech lidské činnosti. Tím přesahuje muzejní mineralogická sbírka, jako svého druhu archiv informací, z čistě přírodovědecké i do humanitní oblasti lidského bádání. Minerály se tak stávají hmotným dokladem činnosti těchto lidí, respektive hmotnou památkou, která je připomíná. Významné osoby ve sbírce zastoupené můžeme rozdělit do následujících kategorií a pro zajímavost uvést příklady některých z nich.

## ŠLECHTICI JAKO OTCOVÉ ZAKLADATELÉ MUZEA

Hrabě **Kašpar Maria von Sternberg (1761 – 1838)** – původně kanovník kapituly v Regensburgu, dvorní komorník a rada tamního biskupa, později botanik, paleontolog, spoluzakladatel paleobotaniky a iniciátor vzniku Vlasteneckého muzea v Praze (ve sbírce NM 2575 doložených položek minerálů). Na jeho počest byl Haidingerem (1827) pojmenován minerál sternbergit  $\text{AgFe}_2\text{S}_3$ .

Hrabě **František Antonín Kolowrat-Libštejnský (1778 - 1861)** – mj. nejvyšší purkrabí pražský, tzn. z titulu funkce zástupce rakouského císaře pro české království, státní ministr a člen Císařské rady, prezident Královské české společnosti nauk, spoluzakladatel Vlasteneckého muzea v Praze a předseda jeho prozatímní správy. Muzeu daroval svou sbírku minerálů (dnes v NM 99 doložených položek).

## SLAVNÍ PROFESIONÁLNÍ MINERALOGOVÉ

**Franz Xaver Zippe (1791 – 1863)** – geolog a mineralog, první správce mineralogické sbírky Národního muzea v Praze, ředitel Báňské akademie v Příbrami, profesor pražské techniky a vídeňské univerzity. Svou soukromou sbírku minerálů odprodal Národnímu muzeu (ve sbírce NM dnes 2281 doložitelných položek, tedy prakticky celá původní sbírka). Na jeho počest pojmenován Haidingerem (1845) minerál zippeit  $\text{K}_3(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2\text{O}_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Wilhelm Karl von Haidinger (1795 – 1871)** – rakouský geolog a mineralog, ředitel Geologického ústavu ve Vídni, spolu s bratry vedl rodinnou porcelánku v Lokti v západních Čechách. Ve sbírce NM se nachází sedm ukázek minerálů darovaných Haidingerem. Na jeho počest pojmenován Turnerem (1827) minerál haidingerit  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Victor Moritz Goldschmidt (1888 – 1947)** – norský mineralog a geochemik, profesor univerzit v Oslu a Göttingenu, zakladatel chemické krystalografie. Do sbírky NM daroval šest ukázek norských minerálů. Na jeho počest pojmenován Meyerem et al. (2019) minerál goldschmidtit  $\text{KNbO}_3$ .

## ZAJÍMAVÉ OSOBNOSTI VĚDY, KULTURY, POLITIKY, PRŮMYSLU A OBCHODU

**Jöns Jakob Berzelius (1779 – 1848)** – slavný švédský chemik, objevitel chemických prvků selenu, ceru, křemíku, thoria, titanu a zirkonia a autor značek chemických prvků. Ve sbírce NM je 48 ukázek švédských minerálů získaných výměnou s Berzeliiem. Na jeho počest byl Kuhnem (1840) pojmenován minerál berzeliit  $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$  a Danou (1850) minerál berzelianit  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

**Alois Oliva (1822 – 1899)** – velkoobchodník, pražský komunální politik, zemský a říšský poslanec, mecenáš, zakladatel Olivovy nadace. Ve sbírce NM se nacházejí čtyři velmi hodnotné ukázky minerálů spojené se jménem Aloise Olivy coby sponzorem jejich nákupu, v inventáři je uveden jako dárcem. Nejvýraznější z nich je unikátní, 18 × 11 cm velká ukázka tlustě drátovitého stříbra z norského Kongsbergu.

## VÝZNAMNÍ SBĚRATELÉ MINERÁLŮ

**Hieronymus Joseph Zeidler (1790 – 1870)** – opat Strahovského kláštera, generální opat premonstrátského řádu, poslanec, rektor Karlovy univerzity v Praze a sběratel minerálů a zkamenělin. Vybudoval rozsáhlou sbírku minerálů, kterou po jeho smrti odkoupilo Národní muzeum, a významně rozšířil sbírku minerálů Strahovského kláštera, kterou zakoupila Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Ve sbírce NM je 1091 doložitelných vzorků z Zeidlerovy soukromé sbírky.

**Hans Karabacek (1878 – 1963)** – vysoký manažer ve strojírenství a elitní sběratel minerálů původem z Vídně, profesně působící hlavně ve Vítkovicích a v Plzni. Svou sbírku vysoce hodnotných estetických vzorků, namnoze unikátů, čítající 4892 ukázek okolo roku 1935 rozprodal. Ve sbírce NM je 107 výrazných ukázek minerálů původem z Karabackovy sbírky získaných prostřednictvím vídeňského obchodníka Antona Bergera.

## VÝZNAMNÍ OBCHODNÍCI S MINERÁLY

**August Krantz (1809 – 1872)** a jeho synovec **Friedrich Krantz (1859 – 1926)** – vedli obchod s minerály a dalšími geologickými přírodninami v Bonnu. Ve sbírce NM je 490 ukázek pocházejících od firmy Krantz.

**Václav Frič (1839 – 1916)** - významný obchodník s přírodninami sídlící v Praze. Ve sbírce NM je 2781 položek minerálů od firmy V. Frič, tedy od Václava Friče a jeho syna Jaromíra Friče.

**Julius Böhm (1850? – 1925)** – významný vídeňský obchodník s minerály a meteority působící od roku 1884. Ve sbírce NM je 76 položek zakoupených většinou přímo od Böhma anebo získaných od dalších sběratelů, kteří u tohoto obchodníka vzorek zakoupili.

**Anton Berger (1870 – 1956)** – významný obchodník s minerály působící v Mödlingu u Vídně, který se zaměřoval na sběratelsky vysoce kvalitní ukázky minerálů. Ve sbírce NM je 96 minerálů pocházejících od Bergera.

**Friedrich Wilhelm Cassirer (1888 – 1979)** – německý sběratel minerálů a obchodník s minerály židovského původu působící postupně v Praze (1933 – 1937), Paříži a New Yorku. Ve sbírce NM je 131 ukázek minerálů původem od Cassirera.

## NEOBVYKLÍ PŮVODCI

Hrabě **Edouard Romeo Vargas-Bedemar (1768 – 1847)**, správným jménem Carl Friedrich August Grosse – německý dobrodruh, přírodovědec, spisovatel a podvodník, pohybující se po Evropě pod smyšlenou identitou a se smyšleným životním příběhem. Proslul četnými milostnými aférami a vystřídal mnoho životních rolí a funkcí ve vyšších společenských kruzích. Byl mimo jiné i sběratel minerálů podnikající cesty za minerály po celé Evropě a ředitel Přírodovědeckého muzea v Kodani. Ve sbírce Národního muzea je 94 položek minerálů získaných od Vargase / Grosse výměnou.

**Leopold Sacher-Masoch von Kronenthal (1797 – 1874)** - pražský policejní ředitel, člen správního výboru společnosti Vlasteneckého (Národního) muzea v Praze, otec Leopolda rytíře von Sacher-Masoch (1836 – 1895), po němž byl pojmenován masochismus (podle bonmotu jednoho z pozdějších členů rodu se po rodině jmenuje sacherismus a masochův dort). V době po revolučních událostech roku 1848 dohlížel policejní ředitel Sacher-Masoch na „normalizování“ poměrů v českých institucích. V roce 1849 daroval do sbírky NM pět ukázek minerálů.

**Československá obec legionářská** – spolek založený v roce 1921 sdružující veterány československého zahraničního odboje, z počátku hlavně československé vojáky bojující za první světové války v Rusku, Francii a Itálii proti Rakousko-Uhersku a Německu. Ve sbírce NM je 93 doložitelných ukázek ruských minerálů darovaných Čs. obcí legionářskou v roce 1922. Původ těchto vzorků je asi poněkud problematický, zdá se, že je to „válečná kořist“ Československých legií v Rusku.

# EOZON BOHEMICUM Z RASPENAVY ANEB PŘÍBĚH JEDNÉ PSEUDOFOSILIE

<sup>1</sup> Eva Víšková

<sup>2</sup> Stanislav Houzar

<sup>3</sup> Dalibor Velebil

<sup>1,2</sup> Mineralogicko-petrografické odd., Moravské zemské muzeum  
Zelný trh 6, 659 37 Brno, ČR

<sup>3</sup> Mineralogicko-petrologické odd., Národní muzeum  
Cirkusová 1740, 193 00 Praha, ČR

V šedesátých letech 19. století vzbudil objev tzv. *Eozoonu*, domněle nejstaršího organismu, stojícího podle evoluční teorie Ch. Darwina na rozhraní neživé a živé přírody, velkou pozornost vědeckého světa. Několik let před rokem 1858 Dr. James Wilson, lékař a amatérský geolog v Perthu (Kanada), shromáždil vzorky texturně zvláštního mramoru, které poslal svému příteli geologovi Wiliamu E. Loganovi. Ten se domníval, že vzorky nápadně připomínají fosilie a vystavoval je na vědeckých setkáních v USA a Anglii jako důkaz organických struktur v prekambriických horninách. Vzorky pocházely z prekambria kanadského štítu v Kanadě, a dle výzkumů dr. W. Dawsona, šéfa kanadského geologického institutu, v Montrealu a W. Carpentera v Londýně byl pokládán za fosilii z čeledi Nummulitidů a nazván *Eozoon canadense*. Dawson a Logan tedy ještě požádali o pomoc prof. Carpentera, předního znalce nižších organismů (Foraminifery, Crinoidea). V roce 1865 Logan, Dawson a Carpenter proto s přispěním Sterryho Hunta publikovali články v *Journal of the Geological Society of London*, v nichž se uvádí, že *Eozoon canadense* je obří fosilní foraminifera. Dne 10. 6. 1865 se proti organickému původu vyslovili William King a Thomas Rowney, profesori mineralogie a chemie z Irska, a prohlásili, že *Eozoon* je produktem metamorfní krystalizace a segregace v mramoru.



Obr. 1 *Eozoon bohemicum* z Raspenavy (Frič 1870); vpravo tentýž vzorek ze sbírek Národního muzea v Praze



Brzy potom byl objeven *Eozoon* v podobných geologických poměrech i jinde, např. ve Finsku a Francii. Roku 1866 jeho nále z mramorů českokrumlovské pestré jednotky (jižní Čechy) publikoval F. Hochstetter. Skoro současně jej objevil prof. Dr. A. Frič (1870) nejprve v ofikalcitu u Raspenavy blíž Frýdlantu v severních Čechách a následujícího roku pak v krystalickém vápenci u Nového Rychnova (Krouny) blíž Rychmburku (Věrtelář 2012) v Čechách východních (*Eozoon bohemicum*). Dále jej K. Gümbel ve stejné době našel a v r. 1866 popsal v podobném geologickém prostředí v Bavorsku a nazval jej *Eozoon bavaricum*.

I když se už v roce 1894 ukázalo, podle nálezů ve vyvržených blocích mramoru vulkánu Monte Somma (Vesuv), že nejde o fosilii ale o anorganický produkt reakcí v mramorech, spor se dál táhl desítky let. Na straně obhájců organického původu stáli hlavně zoologové. Ještě v r. 1923 psal prof. Otakar Matoušek v časopisu Vesmír: „Nové názory však se vracejí často k představám o původu ústrojném; rozhodně nejde o foraminiferu, nýbrž o nějakou primitivní řasu pod. Rozhodnutí je ovšem těžké“.

Také Fričův nále *Eozoona* z Raspenavy vzbudil mezi českými přírodovědci široký ohlas, který současně podpořily i jeho nálezy v mramorech v Českém Krumlově (Hochstetter 1866) a v Bavorsku u Oberzellu am Donau-Ufer (Gümbel 1868). V roce 1866 Gümbel objevil menší složitější formu *Eozoona* v Hohenbergu an der Eger v dnes již neexistujících lomech, nazval ho „*Eozoon bavaricum*“.

Už dříve se prokázalo, že jde vlastně pouze o označení několika specifických typů textury serpentínových agregátů v mramoru. Nejtypičtější *Eozoon* je představován páskovanou texturou, kdy se střídají mírně provrásněné tmavozelené proužky tvořené zrny serpentinu a kalcitu s proužky čistě bílého kalcitického nebo dolomitického mramoru. V jiných případech jsou to nepravidelné skvrnitě agregáty stejného složení, kterými navíc pronikají žilky serpentinu a kalcitu (obr 1 a 2).



Obr. 2 *Eozoon bohemicum* – Raspenava u Frýdlantu (foto E. Víšková), vpravo *Eozoon bavaricum* (Weiss 2022)

Detailní popis naleziště *Eozoona* v Resselově lomu u **Raspenavy** uvádí Pleinerová-Hladká (1959). Byly tu odkryty mramory krkonoško-jizerského krystalinika těžené k pálení vápna i pro dekorační účely obsahující menší polohy magnetitu (samostatně dobývány pro místní hutě) doprovázeného vzácně kobaltinem. V dnešní době je lomzaniklý a zatopený, materiál je dostupný pouze na odvalech.

Bílé dolomitické mramory tam obsahují tmavozelené žilky serpentinu a nepravidelně omezené forsterit-serpentinové agregáty, které byly pokládány za onen *Eozoon bohemicum*. Bližší mineralogické studium nebylo dosud provedeno, není proto známo ani množství reliktního forsteritu, ani celková minerální asociace, ani přesnější určení serpentínového minerálu. V podobných případech z dolomitických mramorů západomoravského moldanubika půjde pravděpodobně i v Raspenavě o relativně čistý forsterit s kalcitem, produkt reakce: dolomit +  $\text{SiO}_2 \rightarrow$  forsterit + kalcit +  $\text{CO}_2$ ; se serpentiny odpovídajícími lizarditu a/nebo antigorit. Podobné textury (viz obr. 2) vznikají při importu relativně čistého  $\text{SiO}_2$  z vnějšího zdroje v středně teplotních podmínkách metamorfózy ( $T >$

550°C; po poklesu T vzniká v podmínkách velmi nízkého  $X_{CO_2}$  po forsteritu i samostatně žilkovitý serpentín (Novák 1989).

Pozoruhodné bylo pátrání po této pseudofosilii v mineralogických i paleontologických sbírkách českých muzeí a některých soukromých souborech. Na to, za jaký unikát byla tato *pseudofosilie* kdysi pokládána je překvapivé, že se zachovalo pouze několik vzorků netypického (nepáskovaného) typu z Raspenavy v Národním muzeu. Z oblasti českokrumlovské ani z Krouny (tamní *Eozoon* byl vystaven v r. 1908 v muzeu v Hlinsku) nebyly žádné vzorky nalezeny.

V současnosti je mimo jakoukoliv pochybnost, že domnělý *Eozoon* je anorganického původu; jde tedy o pseudofosilii. Je to serpentinizovaný forsterit promísený kalcitem a serpentínem, jehož vznik velmi často souvisel s infiltrací  $SiO_2$  do dolomitických mramorů a tvorbou tzv. metasomatických reakčních žil. Jeho výzkum i tvrdošijná obhajoba jeho organického původu po desetiletí je však ukázkou, jakými klikatými cestami se ubírá naše poznání přírodních objektů. Na rozdíl od Čech a Německa (Bavorska) nikde jinde ve střední Evropě nevyvolala tato pseudofosilie skoro žádnou pozornost. Lze jen poznamenat, že s neobvyklými texturními znaky hornin, které budou připomínat stopy po činnosti živých organismů, se můžeme časem setkávat např. při výzkumu Marsu a jiných kamenných hmot mimozemského původu.

## LITERATURA

**FRIČ A. (1870):** Eozoon bohemicum Fr., ze zrnitého vápence u Raspenavy blíž Fridlantu v severních Čechách. Archiv pro přírodovědné prozkoumání Čech, 1, 221-226.

**GÜMBEL K. W. VON (1868):** Geognostische Beschreibung des Königreichs Bayern (Zweite Abtheilung). Verlag Justus Perthes, Gotha, 968 p.

**HOCHSTETTER F. (1866):** Über das Vorkommen von Eozoon im krystallinischen Kalke von Krummau im sudlichen Bohmen. – Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Classe 53, 14–25.

**NOVÁK M. (1989):** Metamorfóza dolomitických hornin při severovýchodním okraji moldanubika. Acta Musei Moraviae, Scientiae naturae, 74, 7-51.

**PLEINEROVÁ-HLADKÁ N. (1959):** Mineralogicko-petrografické poměry na Vápenném vrchu u Raspenavy a v jeho širším okolí. Sborník Ústředního ústavu geologického, odd. geologický, 24, 2, 169-207.

**VĚRTELÁŘ J. (2012):** Krouna má tajemství evoluce – počátku vývoje života na Zemi. Hlinecké noviny, 14, 9, 6.

**WEISS S. (2022):** Serpentin als Pseudofossil im Marmor: Das "Eozoon bavaricum". Lapis, 47, 11, 8.

**INTERNETOVÉ ZDROJE:** <http://fossilslanark.blogspot.com/2016/04/> (přístup 16. 4. 2023)

# STUDIUM JULGOLDITU-(Fe<sup>2+</sup>) A Fe-BOHATÉHO PREHNITU Z LOMU KOŠŤÁLOV (ČESKÁ REPUBLIKA) - EPMA A MÖSSBAUEROVA SPEKTROSKOPIE

<sup>1</sup> Luboš Vrtiška

<sup>1</sup> Jiří Sejkora

<sup>2</sup> Jan Filip

<sup>3</sup> Jan Loun

<sup>1</sup> Radana Malíková

<sup>1</sup> Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum  
Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9, ČR; lubos.vrtiska@nm.cz

<sup>2</sup> Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Univerzita Palackého  
Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, ČR

<sup>3</sup> AVX Czech Republic s.r.o.  
Dvořákova 328, 563 01 Lanškroun, ČR

## ÚVOD

V nedávné době byla v pektolitových žilách v bazaltických andezitech odkrytých v činném lomu Košťálov nově objevena zajímavá minerální asociace s julgolditem-(Fe<sup>2+</sup>), Fe-bohatým prehnitem a dalšími Fe minerály pyritem a hematitem. Julgoldit-(Fe<sup>2+</sup>) je vzácný silikát s ideálním vzorcem Ca<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>OH][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>(OH), který spolu s julgolditem-(Fe<sup>3+</sup>) a julgolditem-(Mg) náleží do podskupiny julgolditu, která je součástí skupiny pumpellyitu. Minerály z této podskupiny nebyly dosud v České republice zjištěny. Předmětem této práce je studium zmíněné minerální asociace za pomoci WDS analýzy v kombinaci s Mössbauerovou spektroskopií.

## GEOLOGICKÁ SITUACE LOKALITY

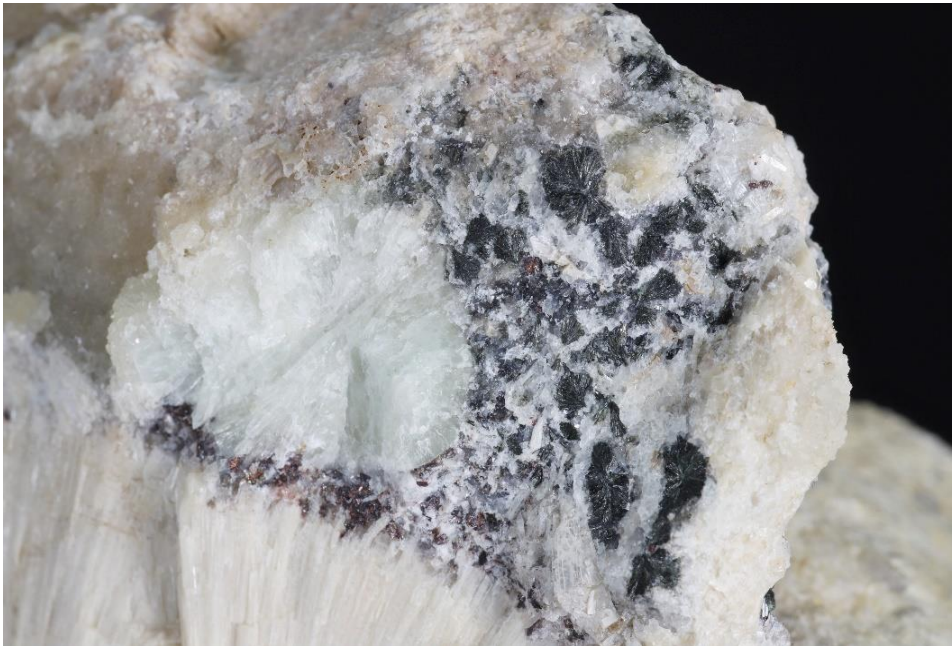
Košťálovský lom se nachází cca 14 km severně od Jičína (severovýchodní Čechy, Česká republika). Z geologického hlediska spadá do oblasti podkrkonošské pánve (Pešek 2004). Výplň pánve tvoří svrchnokarbonská až spodnopermská kontinentální sopečně-sedimentární sukcese, překrytá nejsvrchnějšími permskými a druhohorními mořskými sedimenty (Dostál et al. 2020). Pánev hostí dva cykly vulkanismu (Ulrych et al. 2003). Starší, pozdně karbonský (pozdní namur až stephan, ~307 mil. let) produkoval alkalicko-vápenaté vulkanické horniny převážně intermediálního složení (trachandezity, andezity a dacity; Ulrych et al. 2003, 2006; Opluštil et al. 2016; Dostál et al. 2020).

Druhý, hlavní, spodnopermský cyklus produkoval především mafické/intermediální tholeiitické horniny (čediče, bazaltické andezity a andezity), tradičně označované jako „melafyry“. Tyto horniny jsou místy překryté ignimbrity a vzácnými ryolitovými lávami datovanými na ~297 Ma (Opluštil et al. 2016; Dostál et al. 2020). V činném kamenolomu v Košťálově je těženo těleso čedičových andezitů druhého vulkanického cyklu. Toto těleso je obklopeno permskými (autun) sedimentárními horninami (prachovci, jílovci a pískovci s vrstvami slepenců a vložkami aleuropelitů).

## CHARAKTERISTIKA STUDOVANÝCH VZORKŮ A VÝSLEDKY STUDIA

Julgoldit-(Fe<sup>2+</sup>) a Fe-bohatý prehnit byly nalezeny v žilách bílého, smetanového, světle růžového nebo vzácně světle modrého pektolitu v asociaci s kalcitem, hematitem a vzácným pyritem (obr. 1). Pektolit tvoří souvislé vrstvy složené z radiálně uspořádaných jehlicovitých hedvábně lesklých krystalů o délce až 3 cm. Mladší julgoldit-(Fe<sup>2+</sup>) a Fe-bohatý prehnit spolu s kalcitem, hematitem a zrny pyritu vyplňují prostory mezi agregáty pektolitu. Dutiny vzácně vyvinuté v těchto prostorách jsou pokryty až 3 mm silnou krustou mladšího drobně krystalického běžového kalcitu. Kalcit částečně tvoří idiomorfnní romboedrické krystaly do 2 mm. V některých z těchto dutin byly pozorovány

jehlicovité krystaly čirého pektolitu dlouhé až 5 mm. Tato generace pektolitu je nejmladším pozorovaným minerálem studované asociace.



**Obr. 1** Asociace tmavých radiálních agregátů julgolditu-(Fe<sup>2+</sup>) se světle zeleným Fe-bohatým prehnitem, béžovým kalcitem a smetanovým vláknitým pektolitem (vlevo dole), šířka záběru 35 mm (foto Luboš Vrtiška)

### JULGOLDIT-(Fe<sup>2+</sup>)

Julgoldit-(Fe<sup>2+</sup>) tvoří radiální agregáty o velikosti až 7 mm tmavě zelenočerné až černé barvy v asociaci s hematitem, Fe-bohatým prehnitem, drobnými zrny pyritu o velikosti do 1 mm a kalcitem. V tenkém řezu je olivově zelený. Jednotlivé krystaly vykazují dokonalou štěpnost a skelný lesk.

Obecný vzorec minerálů pumpellyitové skupiny je  $W_2XY_2Z_3O_{14-n}(OH)_n$  s  $4 \geq n \geq 3$  (Passaglia a Gottardi 1973; Nagashima et al. 2018). Pozice *W* je obsazena převážně Ca; v pozici *Z* může být dominantní Si částečně substituován Al (Passaglia a Gottardi 1973). Pozice *Y* je obsazena trojmocnými kationty Al, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> a převažující kationt v tomto místě určuje základní název minerálu (Tab. 1) Pozice *X* je obsazována dvojmocnými i trojmocnými kationty, jako je Mg, Al, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup> a Cr<sup>3+</sup>; dominantní kationt v této pozici je připojen jako přípona k základnímu názvu (Passaglia a Gottardi 1973; Nagashima et al. 2018).

Výsledky chemické analýzy julgolditu-(Fe<sup>2+</sup>) z Košťálova velmi dobře korespondují s obecnou stechiometrií minerálů pumpellyitové skupiny s obsahy Ca v rozsahu 1,97–2,03 *apfu*, kationtů  $X+Y$  2,93–2,98 *apfu* a hodnoty *n* (OH skupiny) v rozsahu 3,90–4,18 *pfu*. Obsahy Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> byly vypočteny na základě Mössbauerovy spektroskopie. Pozice *Y* je dominantně obsazena Fe (s minoritním Al v rozmezí 0,42–0,73 *apfu*), základní název tohoto minerálu je tedy julgoldit. O něco složitější je obsazení pozice pozice *X*, kde byly kromě převažujícího Fe<sup>2+</sup> (0,53–0,59 *apfu*) zjištěny také obsahy Fe s formální valencí <sup>2,5+</sup> (viz níže) v rozmezí 0,23–0,26 *apfu*, Mg (0,13–0,16 *apfu*) a stopy Mn. Chemické složení julgolditu-(Fe<sup>2+</sup>) z Košťálova (průměr 7 bodových analýz) je tak možno vyjádřit empirickým vzorcem  $Ca_{2,01}(Fe^{2+}_{0,56}Fe^{2,5+}_{0,25}Mg_{0,14})_{\Sigma 0,95}(Fe^{3+}_{1,19}Fe^{2,5+}_{0,25}Al_{0,57})_{\Sigma 2,01}Si_3O_{0,94}(OH)_{4,06}$ .

<sup>57</sup>Fe Mössbauerovo spektrum julgolditu z Košťálova bylo fitováno 5 paramagnetickými dubletovými komponentami, jasně odpovídajícími Fe<sup>2+</sup> (25 % z celkového železa) a Fe<sup>3+</sup> (53 % z celkového železa), jakož i železa s delokalizovanými elektrony, (tzv. intervalence electron hopping – Fe<sup>2,5+</sup>, 22 %; typické hyperjemné parametry Fe<sup>2,5+</sup> v silikátových strukturách viz např. Andreozzi et al. 2008). Na základě kombinace hyperjemných parametrů jednotlivých dubletů s chemickými daty z EMPA (a zohlednění hyperjemných parametrů publikovaných pro různé vzorky julgolditu – např. Akasaka et al. 1997; Nagashima et al. 2006; Nagashima et al. 2018) je možné přiřadit veškeré Fe<sup>3+</sup> (a 1/2 Fe<sup>2,5+</sup>) k obsazení pozice *Z* (tj. 64 % atomů Fe) a veškeré Fe<sup>2+</sup> (a 1/2 Fe<sup>2,5+</sup>) k obsazení pozice *X* (tj. 36 % atomů železa).

Tab. 1 Ideální obsazení pozic krystalové struktury minerálů skupiny pumpellyitu

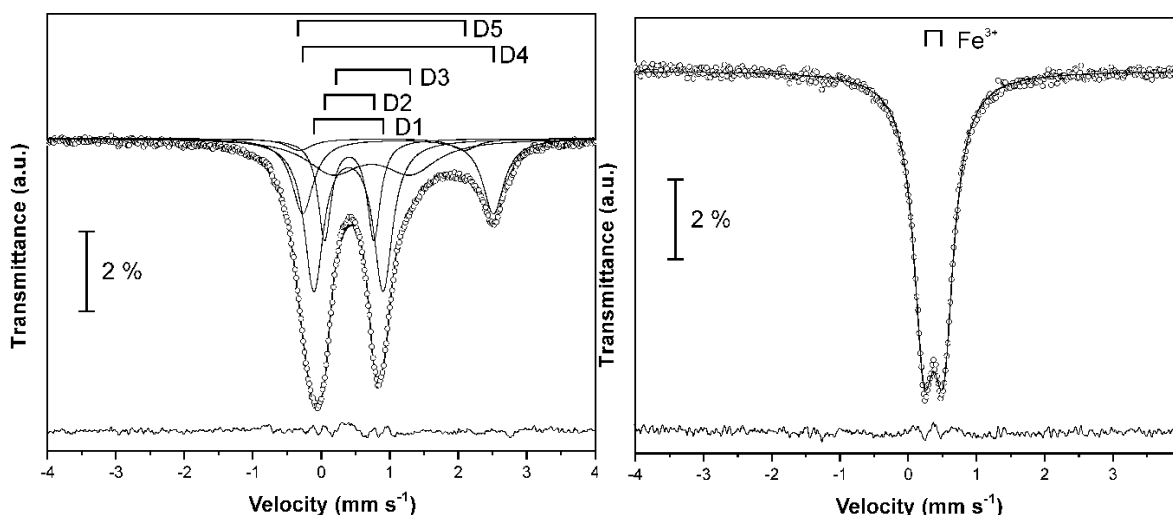
Y (2 apfu)	X (1 apfu)	název
Al	Al	pumpellyit-(Al)
Al	Fe <sup>2+</sup>	pumpellyit-(Fe <sup>2+</sup> )
Al	Fe <sup>3+</sup>	pumpellyit-(Fe <sup>3+</sup> )
Al	Mg	pumpellyit-(Mg)
Al	Mn <sup>2+</sup>	pumpellyit-(Mn <sup>2+</sup> )
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	julgoldit-(Fe <sup>2+</sup> )
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	julgoldit-(Fe <sup>3+</sup> )
Fe <sup>3+</sup>	Mg	julgoldit-(Mg)
Mn <sup>3+</sup>	Mn	okhotskit
V <sup>3+</sup>	V	poppiit
Cr <sup>3+</sup>	Mg	shuiskit-(Mg)
Cr <sup>3+</sup>	Cr	shuiskit-(Cr)

### Fe-BOHATÝ PREHNIT

Fe-bohatý prehnit tvoří v Košťálově skelně lesklé, slabě perleťovité světle zelené průsvitné kulovité agregáty o velikosti až 15 mm.

Jeho chemické složení odpovídá ideální stechiometrii prehnitu. Vedle nízkých obsahů Zn (do 0,01 apfu) a F (do 0,02 apfu) byly zjištěny významné obsahy Fe v rozmezí 0,41–0,49 apfu (průměr 0,45). Zvýšené obsahy Fe v prehnitu jsou známy zejména z japonských lokalit Mitsu (Nagashima et al. 2017) a Kouragahana (Akasaka et al. 2003), z lokality Komiža v Chorvatsku (Balić-Žunić et al. 1990) a z Mali (Detrie et al. 2008); nejvyšší obsahy Fe publikované v těchto pracích nepřesahují 0,43–0,46 apfu. Nedávno publikovali Nagashima et al. (2021) z lokality Kouragahana v Japonsku Fe<sup>3+</sup> dominantní analog prehnitu jako nový minerál ferriprehnit.

Empirický vzorec studovaného prehnitu z Košťálova (průměr 6 bodových analýz) můžeme při přepočtu na bázi Si = 3 apfu vyjádřit jako Ca<sub>2,01</sub>(Al<sub>1,53</sub>Fe<sub>0,45</sub>)<sub>Σ1,98</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>1,93</sub>F<sub>0,02</sub>.



Obr. 2 <sup>57</sup>Fe Mössbauerovo spektrum julgolditu-(Fe<sup>2+</sup>) (vlevo) a Fe-bohatého prehnitu (vpravo) z Košťálova.

<sup>57</sup>Fe Mössbauerovo spektrum prehnitu z Košťálova bylo fitováno jedním úzkým dubletem s hyperjemnými parametry (posun izomeru  $\delta = 0,37$ , kvadrupólové štěpení  $|E_Q| = 0,29$  mm/s, šířka linie  $\Gamma = 0,36$  mm/s) odpovídající výhradnímu zastoupení Fe<sup>3+</sup> v oktaedrické pozici struktury. Toto pozorování je srovnatelné s předchozími

spektroskopickými studii jiných vzorků Fe-bohatých prehnitů (např. Mitsu, Japonsko – Nagashima et al. 2017; nebo Kouragahana, Japonsko – Akasaka et al. 2003).

## ZÁVĚR A PODĚKOVÁNÍ

Zjištění Fe-bohatého prehnitu a julgolditu-(Fe<sup>2+</sup>) v pektolitových žilách v činném kamenolomu v Košťálově v severovýchodní části České republiky poskytlo možnost studia role Fe v těchto minerálech. Julgoldit-(Fe<sup>2+</sup>) ze studované lokality je prvním a dosud jediným známým výskytem minerálu z podskupiny julgolditu v České republice. Tato práce tak přispívá k rozšíření znalostí v oblasti topografické mineralogie České republiky.

Autoři děkují Radku Škodovi (Masarykova univerzita, Brno) za pomoc při této studii. Tato práce byla finančně podpořena MK ČR (dlouhodobý projekt DKRVO 2019-2023/1.II.e; Národní muzeum, 00023272).

## LITERATURA

- AKASAKA M., HASHIMOTO H., MAKINO K., HINO R. (2003):** <sup>57</sup>Fe Mössbauer and X-ray studies of ferrian prehnite from Kouragahana, Shimane Peninsula, Japan. *J Miner Petrol Sci*, 98, 31-40.
- AKASAKA M., KIMURA Y., OMORI Y., SAKABIRA M., SHINNO I., TOGARI K. (1997):** <sup>57</sup>Mössbauer study of pumpellyite-okhotskite-julgoldite series minerals. *Mineral Petrol*, 61, 181-198.
- ANDREOZZI G.B., BOSI F., LONGO M. (2008):** Linking Mössbauer and structural parameters in elbaite-schorl-dravite tourmalines. *Am Mineral*, 93, 658-666.
- BALIČ-ŽUNIČ T., ŠČAVNIČAR S., MOLIN G. (1990):** Crystal structure of prehnite from Komiža. *Eur J Miner*, 2, 731-734.
- DETRIE T.A., ROSS N.L., ANGEL R.J., WELCH M.D. (2008):** Crystal chemistry and location of hydrogen atoms in prehnite. *Mineral Mag*, 72, 1163-1179.
- DOSTÁL J., SHELLNUTT J.G., ULRYCH J. (2020):** Petrogenesis of post-collisional Late Paleozoic volcanic rocks of the Bohemian Massif (Central Europe): Isotopic variations of the lithospheric mantle related to Variscan orogeny. *Lithos*, 354-355, 105331.
- NAGASHIMA M., CAMETTI G., ARMBRUSTER T. (2018):** Crystal chemistry of julgoldite, a mineral series of the pumpellyite group: re-investigation of the Fe distribution and hydrogen-bonding. *Eur J Mineral*, 30, 721-731.
- NAGASHIMA M., ISHIDA T., AKASAKA M. (2006):** Distribution of Fe among octahedral sites and its effect on the crystal structure of pumpellyite. *Phys Chem Minerals*, 33, 178-191.
- NAGASHIMA M., IWASA K., AKASAKA M. (2017):** Crystal chemistry and oxidation state of Fe-rich prehnite from a hydrothermally altered dolerite. *Miner Petrol*, 112, 2, 173-184.
- NAGASHIMA M., NISHIO-HAMANE D., ITO S., TANAKA T. (2021):** Ferriprehnite, Ca<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, an Fe<sup>3+</sup> analogue of prehnite, from Kouragahana, Shimane Peninsula, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 116, 129-139.
- OPLUŠTIL S., SCHMITZ M., KACHLÍK V., ŠTAMBERG S. (2016):** Re-assessment of lithostratigraphy, biostratigraphy and volcanic activity of the Late Paleozoic Intra-Sudetic, Krkonoše-Piedmont and Mnichovo Hradiště basins (Czech Republic) based on new U-Pb CA-ID-TIMS ages. *Bull Geosci*, 91, 2, 399-432.
- PASSAGLIA E., GOTTARDI G. (1973):** Crystal chemistry and nomenclature of pumpellyites and julgoldites. *Can Mineral*, 12, 219-223.
- PEŠEK J. (2004):** Late Paleozoic limnic basis and coal deposits of the Czech Republic. *Folia Mus Rerum Nat Bohemiae Occid, Geol et Paleobiol*, 1, 1-188.
- ULRYCH J., ŠTĚPÁNKOVÁ J., NOVÁK J.K., PIVEC E., PROUZA V. (2003):** Volcanic activity in Late Variscan basins of northern Bohemia: petrological and geochemical constraints. *Slovak Geol Mag*, 33, 219-235.
- ULRYCH J., PEŠEK J., ŠTĚPÁNKOVÁ-SVOBODOVÁ J., BOSÁK P., LOYD F.E., VON SECKENDORF V., LANG M., NOVÁK J.K. (2006):** Permo-Carboniferous volcanism in late Variscan continental basins of the Bohemian Massif (Czech Republic): geochemical characteristic. *Chem Erde-Geochem* 66, 1, 37-56.