



Petros



**Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta
Katedra mineralógie a petrológie
a
Slovenská mineralogická spoločnosť**

Mineralogicko-petrologická konferencia *Petros 2015*

Zborník recenzovaných abstraktov a príspevkov

Bratislava
11. jún 2015

**Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta
Katedra mineralógie a petrológie
Slovenská mineralogická spoločnosť**

Mineralogicko-petrologická konferencia Petros 2015

Zborník recenzovaných abstraktov a príspevkov

Odborní garanti konferencie:

Prof. RNDr. Marián Putiš, DrSc., Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK Bratislava
Prof. RNDr. Pavel Uher, CSc., Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK Bratislava
Prof. RNDr. Anna Vozárová, DrSc., Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK Bratislava
Prof. RNDr. Martin Chovan, CSc., Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK Bratislava
RNDr. Igor Broska, DrSc., Geologický ústav SAV, Bratislava
RNDr. Marian Janák, DrSc., Geologický ústav SAV, Bratislava
RNDr. Igor Petrík, DrSc., Geologický ústav SAV, Bratislava
Prof. RNDr. Ján Spišiak, DrSc., Fakulta prírodných vied UMB, B. Bystrica
RNDr. Milan Kohút, CSc., Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

Organizačný výbor konferencie (PriF UK):

Mgr. Daniel Ozdín, PhD. (daniel.ozdin@gmail.com) za SMS
Prof. RNDr. Marián Putiš, DrSc. (putis@fns.uniba.sk) za KMP PriFUK
Doc. Martin Ondrejka, PhD. (mondrejka@fns.uniba.sk)
RNDr. Peter Ružička, PhD. (ruzicka@fns.uniba.sk)
Mgr. Katarína Šarinová, PhD. (sarinova@fns.uniba.sk)
Mgr. Martin Števko, PhD. (stevko@fns.uniba.sk)

Mineralogicko-petrologická konferencia *Petros 2015*

Zostavil:

Martin Ondrejka

Recenzenti príspevkov:

Peter Bačík, Igor Broska, Peter Koděra, Milan Kohút, Martin Ondrejka, Igor Petrík, Marián Putiš, Peter Ružička, Pavel Uher

Vydala:

Univerzita Komenského v Bratislave vo Vydavateľstve UK

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač:

Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave

OBSAH

Abart R., Heuser D., Habler G.: Myrmekites as petrogenetic indicators: example from the Weinsberg granite, South Bohemian Batholith, Upper Austria	6
Bačík P., Ertl A., Števko M., Giester G., Sečkár P.: Vzťah medzi ihličkovitým habitom a kryštalochémiou magnezio-foititu až foititu z Tisovca, Slovenské rudohorie, Slovensko	7
Breiter K., Hrstka T., Dosbaba M.: Přechod magmatického a hydrotermálneho procesu v granitech z pohledu moderních zobrazovacích metod	11
Fridrichová J., Bačík P., Bizovská V., Libowitzky E., Števko M., Uher P.: Spektroskopické štúdium intersticiálnych volatílií berylu zo Západných Karpát.....	11
Hrouda F., Moravčík J., Putiš M., Németh Z.: Magnetická vnitřní stavba ultramafitů Centrálních Západních Karpat a její původ.....	11
Hrvanović, S., Putiš M.: Petrographical characteristics of meta-orthopyroxenite dike at Steinbach, Austria	20
Koděra P., Lexa J., Jánošík M., Brčeková J., Biroň A.: Modelovanie hydrotermálnych premien na ložisku Biely vrch a ďalších lokalitách s Au-porfýrovou mineralizáciou v stratovulkáne Javorie	11
Kohút M.: Datovanie granitoidných hornín z pohoria Žiar	12
Kováčik M.: Allochemical patterns of Alpine metamorphism in Southern Veporicum Crystalline	23
Méres Š., Gargulák M., Konečný P.: Dva genetické typy monazitov zo skarnu (Čierna Lehota, južné veporikum) - predbežné výsledky	24
Petrík I., Janák M.: Charakteristika monazitu v UHP metamorfovaných horninách	25
Plášil J.: A “bond-valence approach” to the crystal structures of uranyl oxysalts – working example	26
Polák L., Ferenc Š., Olšavský M.: Výskyt uránovej mineralizácie v Selciach pri Banskej Bystrici	28
Polc R., Lalinská-Voleková B., Peťková K., Jurkovič L.: Fázové zloženie popolčeka zo spaľovne kalov	32
Putiš M., Koller F., Balen D., Bačík P., Moravčík J., Nemec O., Hrvanović, S.: Garnet-bearing exolution, symplectite and corona textures in clinopyroxenite dikes from a harzburgite associated with eclogites (Austroalpine Sieggraben complex); P-T estimates ..	36
Putiš M., Yang Y-H., Koppa M., Li X-H., Snárska B.: Perovskite, reaction product of a harzburgite with crustal fluids in the Meliatic accretionary wedge (Western Carpathians, Slovakia): new LA-ICP-MS data.....	40

Rusinová P., Bačík P.: Vplyv tepelnej úpravy na stabilitu a rozpad "magnetického" epidotu z Pakistanu.....	44
Ružička P., Bágel L., Durmeková T., Kučerová G., Gajan M.: Vplyv polymetalickej mineralizácie na pôrovitosť, nasiakovosť a obrusnosť kameniva z banských hál pri Jasení a Ochtinej	48
Šarinová K., Rybár S.: Mineralogické a geochemické zloženie vulkanického materiálu v neogénnej výplni Dunajskej panvy (hlboké vrty)	52
Šimurková M., Meli S.: Porovnanie prejavov alkalickej metasomatózy v ordovických acídnych metavulkanitoch gelnickej skupiny gemenika a ich analógov z východnej časti juhoalpského fundamentu	53
Smolárik M., Németh Z.: Talc genesis related on tectonometamorphic evolution: Preliminary results from the Gemerská Poloma deposit (Gemicum, Western Carpathians)	54
Spišiak J., Vetráková L., Ferenc Š.: Kersantity z Malej Fatry; mineralogia, geochémia a geochronológia	58
Štubňa J., Łapot W.: Identifikácia tepelnej úpravy prírodných korundov pomocou böhmitových a diasporových inkluzií	12
Tomek Č., Ulrych J.: Upper Serravallian – Lower Tortonian (13 – 10 Ma) strong volcanic event in West Bohemia and 300 m uplift of the Teplá Highland due to magmatic underplating: Chemical geodynamics	63
Uher P., Ondrejka M., Broska I., Bačík P., Ružička P., Bilohuščin V.: Allanite-(Ce) in contrasting Ca-poor granite and Ca-rich skarn lithologies: reactant and product of retrograde metasomatic overprint (examples from Western Carpathians)	64
Vozárová A., Rodionov N., Šarinová K., Presnyakov S.: New U-Pb zircon ages from the Gelnica Group metavolcanites (Southern Gemicum Unit)	65

Myrmekites as petrogenetic indicators: example from the Weinsberg granite, South Bohemian Batholith, Upper Austria

Rainer Abart, David Heuser and Gerlinde Habler

Department of Lithospheric Research, University of Vienna, Althanstrasse 14, 1090 Vienna, Austria;
rainer.abart@univie.ac.at

Abstract

In this communication we use the term “myrmekite” to refer to characteristic intergrowth of vermicular quartz and plagioclase replacing pre-existing alkali feldspar typically at its contacts to pre-existing plagioclase. Myrmekites may be regarded as a special kind of symplectite. They have been subject to petrographic investigation over more than a century, and several genetic models have been proposed including magmatic, exsolution, and metasomatic origin. In this study we present myrmekites from the Weinsberg granite of the Moldanubian zone of Upper Austria. Element mapping at high spatial resolution using Field-Emission Gun Electron Probe MicroAnalyzer (FEG-EMPA) and crystal orientation imaging using Electron Back Scatter Diffraction (EBSD) are combined. The myrmekites typically occur at former contacts between primary magmatic plagioclase and alkali feldspar, where the latter is present as up to several centimeter sized megacrystals of perthite. The myrmekites present an intimate intergrowth of vermicular quartz rods or lamellae and a plagioclase host. The myrmekite plagioclase is generally more albitic than the primary magmatic plagioclase. Three generations of myrmekite with successively decreasing grain size and anorthite content of the matrix plagioclase (from $X_{An} = 0.32$ down to $X_{An} = 0.26$) can be discerned.

Based on the combined mineralogical and petrographic evidence, fluid mediated replacement of the precursor alkali feldspar by myrmekite during the sub-solidus evolution of the granite is inferred. Open system (metasomatic) replacement could be demonstrated on the scale of the myrmekite domains including addition of sodium and calcium and removal of potassium from the reaction site. At the same time, silica and aluminum were conserved across the reaction front. Myrmekitization was probably related to the hydration of orthopyroxene and concomitant replacement of primary magmatic plagioclase by biotite + quartz at around 500°C. The myrmekite microstructure and an internal composition zoning of the myrmekite plagioclase can be explained by a model for discontinuous precipitation. The model accounts for chemical segregation by diffusion within the reaction front and dissolution of the precursor alkali feldspar at the reaction front as the rate limiting processes. The interplay and relative rates of these processes are derived from the preserved microstructure and chemical pattern. It appears that myrmekite formation was an ephemeral episode during the long-lasting sub-solidus cooling history of the batholith, probably reflecting a short pulse of fluid ingress.

Crystal orientation imaging revealed grain-internal deformation, which is primarily concentrated in the quartz and less pronounced in the plagioclase matrix of the myrmekite. This is interpreted as a growth feature related to different transformation strain at the segments of the myrmekite reaction front, where quartz and plagioclase are formed.

Vzťah medzi ihličkovitým habitom a kryštalochémiou magnezio-foititu až foititu z Tisovca, Slovenské rудohorie, Slovensko

Peter Bačík¹, Andreas Ertl^{2,3}, Martin Števko¹, Gerald Giester² a Peter Sečkár¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, bacikp@fns.uniba.sk

²Mineralogisch-Petrographische Abt., Naturhistorisches Museum, Burgring 7, 1010 Wien, Austria

³Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstrasse 14, 1090 Wien, Austria

Abstrakt

Turmalín tvoriaci radiálne agregáty svetlo šedých až zelených tenkých prizmatických až ihlicovitých kryštálov rastúce do trhlín v hostiteľskej hornine bol nájdený v kremennej žile pri Tisovci v Slovenskom rudoohorí. Turmalín má chemickú zonalitu od dravitu až oxy-dravitu v koreňovej zóne kryštálov cez magnezio-foitit v strednej časti kryštálov až do foititu vo vonkajšej časti agregátov. Štruktúrne údaje rovnako ako detailné štúdium väzbových dĺžok poukazujú na dominanciu Al^{3+} v štruktúrnej pozícii Z, ktoré je čiastočne substituované Fe^{3+} , zatiaľ čo Fe^{2+} a Mg^{2+} spolu s významným množstvom Al^{3+} obsadzujú pozíciu Y. Chemické zloženie je ovládané substitúciami FeMg_{-1} , $\text{Al}_{\square}(\text{Fe,Mg})_{-1}\text{Na}_{-1}$ and $\text{AlO}(\text{Fe,Mg})_{-1}(\text{OH})_{-1}$. Dôsledkom substitúcií je obohatenie o Al, ktoré môže byť spojené s kryštalizáciou turmalínu s ihličkovitým habitom. V dôsledku toho pri nadbytku Al prevláda polymerizácia oktaédrov ZO_6 paralelne s osou Z v smere predĺženia kryštálov nad rastom v smere osi X. Do úvahy je však potrebné zobrať aj rýchlosť a dobu kryštalizácie závislé na teplote a rýchlosťi ochladzovania.

Úvod

Magnezio-foitit a foitit patria k pomerne zriedkavejším minerálom turmalílovej skupiny, avšak patria medzi tie, ktoré najčastejšie tvoria ihličkovité až vláknité kryštály. Vláknitý magnezio-foitit bol opísaný v Kyonosawe, Japonsko (Hawthorne *et al.* 1999), v oblasti Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada (Rosenberg a Foit 2006), na magnezitovom ložisku Brumado v Brazílii (Modreski *et al.* 1997), ale aj na Slovensku na lokalitách Detva – Biely vrch a Kapka (Bačík *et al.* 2013). Vláknitý foitit bol opísaný najmä v pegmatitoch, kde tvorí záverečnú fázu kryštalizácie turmalínu na lokalitách Jack Creek, Montana, USA (Foit *et al.* 1989), Elba, Taliansko (Pezzotta *et al.* 1996; Aurisicchio *et al.* 1999), Alabaška, Rusko (Lyckberg & Hawthorne 1997).

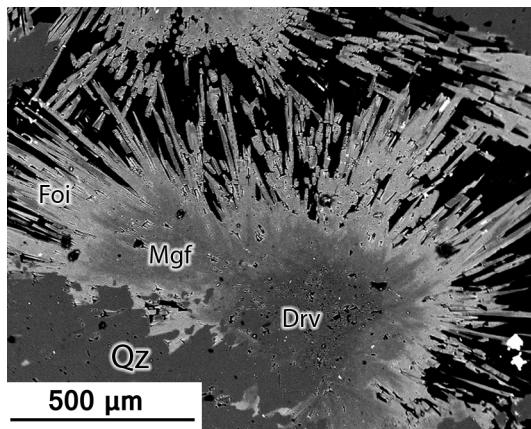
V tomto príspevku na základe detailného analytického štúdia poukazujeme na vzťah kryštalochémických vlastností magnezio-foititu až foititu a ich ihličkovitého habitu

Metodika

Chemické zloženie turmalínu bolo analyzované na prístroji CAMECA SX100 na Štátom geologickom ústave Dionýza Štúra, Bratislava. Štruktúra magnezio-foititu bola spresnená pomocou monokryštálového rtg. difraktometra Bruker AXS Kappa APEX II CCD (Universität Wien).

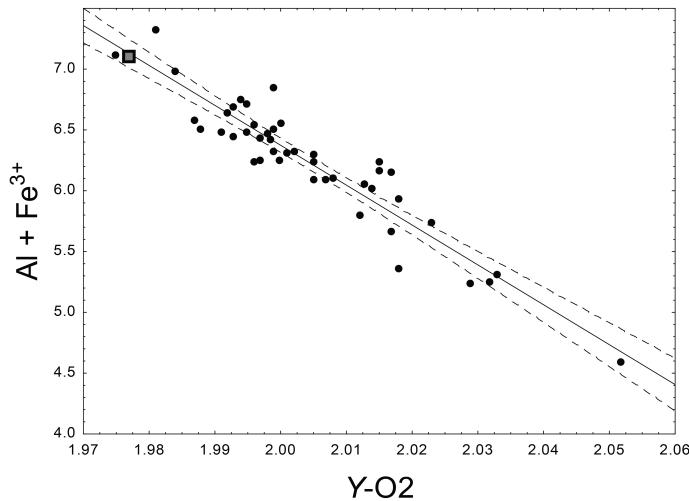
Výsledky

Turmalín nájdený pri Tisovci tvorí radiálne agregáty svetlo šedých až zelených tenkých prizmatických až ihlicovitých kryštálov rastúce do trhlín v hostiteľskej hornine. Kryštály turmalínu v agregátoch vykazujú relatívne výraznú chemickú zonalitu, od dravitu až oxy-dravitu v koreňovej zóne kryštálov prechádza cez magnezio-foitit v strednej časti kryštálov až do foititu vo vonkajšej časti agregátov (obr. 1).



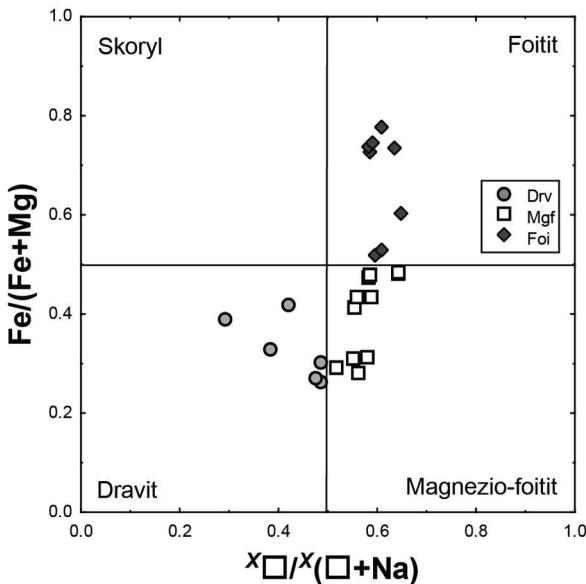
Obr. 1: Radiálny agregát turmalínu (BSE). Vysvetlivky: Drv – dravit, Foi – foitit, Mgf – magnezio-foitit, Qz – kremeň.

Optimalizovaný kryštalochemický vzorec magnezio-foititu je $\sim^X(\square_{0.5}Na_{0.4}Ca_{0.1})^Y(Mg_{1.1}Al_{1.0}Fe^{2+}_{0.8}Fe^{3+}_{0.1})^Z(Al_{5.7}Fe^{3+}_{0.3})(Si_{5.9}Al_{0.1}O_{18})(BO_3)_3(OH)_3[O_{0.6}(OH)_{0.3}F_{0.1}]$ s mriežkovými parametrami $a = 15,929(2)$ Å, $c = 7,163(1)$ Å and $V = 1574,0(7)$ Å³. Štruktúrne údaje rovnako ako detailné štúdium väzbových dĺžok poukazujú na dominanciu Al³⁺ v štruktúrnej pozícii Z, ktoré je čiastočne substituované Fe³⁺. Dokazuje to jednak relatívne nízka hodnota $\langle Z-O \rangle = 1,923$ Å, typická pre turmalíny s menšou neusporiadanosťou v oktaédrických pozíciah (Bloodaxe et al. 1999; Bosi a Lucchesi 2004). Ďalším dôkazom relatívne nízkej neusporiadanosťi a teda dominancie Al v pozícii Z je nízka hodnota dĺžky Y-O2 väzby (1,977 Å), ktorá sa dá negatívne korelovať s obsahom ^ZAl (obr. 2). Na druhej strane Fe²⁺ a Mg²⁺ spolu s významným množstvom prebytkového Al³⁺ obsadzujú pozíciu Y.



Obr. 2: Diagram závislosti dĺžky Y-O2 väzby a celkového obsahu Al + Fe³⁺. Použité údaje z práce Bačík (2015)

Okrem dravitu v koreňovej zóne agregátov sú všetky ostatné zóny vrátane oxy-dravitu na prechode k magnezio-foititu obohatené o Al. Obsah Fe stúpa od koreňovej zóny agregátov k ich okraju podobne ako vakancie v pozícii X, naopak obsah Mg klesá (obr. 3). To naznačuje, že Fe a Mg sa vzájomne nahradzujú prostredníctvom substitúcie FeMg₋₁. Vo vnútorných zónach agregátov prevláda substitúcia AlO(Fe,Mg)₋₁(OH)₋₁, ktorej dôsledkom je zmena zloženia z dravitu na oxy-dravit. V okrajových zónach substitúcia Al□(Fe,Mg)₋₁Na₋₁ zvyšuje pomer vakancií v pozícii X so zmenou zloženia cez magnezio-foitit k foititu.



Obr. 3: Klasifikačný $x\Box/(x\Box+Na)$ and $Fe/(Fe+Mg)$ diagram.

Diskusia

Z doteraz známych opisov vakantných turmalínov s ihličkovitým až vláknitým vyplýva ich pomerne veľká chemická variabilita. Vláknitý magnezio-foitit z lokality Kyonosawa, Japonsko je obohatený o Al (7,42 apfu) a Mg (1,44 apfu), ale Fe dosahuje len 0,13 apfu (Hawthorne et al. 1999). Magnezio-foitit z Athabasca Basin, Saskatchewan, Kanada je tiež chudobný na Fe (do 0,05 apfu), ale má nižší obsah Al (do 6,80 apfu) a viac Mg (do 2,28 apfu) v porovnaní s tým z Kyonosawy (Rosenberg a Foit 2006). Ihličkovitý magnezio-foitit z Kapky v pohorí Vihorlat na východnom Slovensku je podobný tomu z Kyonosawy s priemerným obsahom 7,33 apfu Al^{3+} , 1,54 apfu Mg^{2+} a iba 0,13 apfu Fe^{2+} . Naopak, ďalší slovenský magnezio-foitit z lokality Detva-Biely vrch je výrazne bohatší na Fe^{2+} (v priemere 0,73 apfu) a chudobnejší na Mg (1,12 apfu), ale je rovnako obohatený Al (7,48 apfu), ktoré je čiastočne umiestnené aj v pozícii T (0,40 apfu).

Foitit tiež často tvorí ihličkovité až vláknité kryštály. Foitit z Jack Creek, Montana, USA je bohatý na Al (6,97 apfu) a Fe (0,84 apfu Fe^{2+} , 0,30 apfu Fe^{3+}) a a naopak chudobný na Mg (0,14 apfu) (Foit et al. 1989). Vláknitý foitit z Elby, Taliansko je nezonálny a rovnako bohatý na Fe (1,52 apfu) a Al (6,86 apfu) a obsahuje len do 0,08 apfu Mg (Pezzotta et al. 1996).

Magnezio-foity a foity z týchto lokalít poukazujú na spojitosť ich ihličkovitého až vláknitého habitu a kryštalochémie, v prípade oboch minerálov je pozorované výrazné obohatenie o Al. Naopak pomer $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ je v týchto turmalínoch veľmi variabilný. Obohatenie o Al teda môže byť hlavným faktorom kryštalizácie vláknitých turmalínov. Detailné štúdium štruktúry magnezio-foititu z Tisovca poukazuje na silnú preferenciu vstupu Al do pozície Z. Táto oktaédrická pozícia vytvára v rámci štruktúry turmalínu reťazce paralelné s osou Z, teda osou predĺženia kryštálov. Na druhej strane nižší obsah katiónov preferujúcich pozíciu Y vedie k pomalšej tvorbe siete oktaédrov YO_6 , ktoré sú kolmé na reťazce oktaédrov ZO_6 . Z toho vyplýva, že v prostredí bohatom na Al a chudobnejšom na Mg a Fe bude polymerizácia reťazcov oktaédrov ZO_6 prevládať nad rastom v smere na ne kolmom a teda rast kryštálov do dĺžky bude prevládať nad rastom do šírky. Svoju úlohu v tom môže zohrávať aj doba a rýchlosť kryštalizácie. Pri nedostatku času na rast kryštálov do šírky v dôsledku rýchleho ochladzovania prostredia bohatého na Al môžu kryštalizovať agregáty ihličkovitých turmalínov. Obohatenie o Al môže byť nábojovo kompenzované vakanciami v pozícii X alebo deprotonizáciou pozícií V alebo W. Oba tieto mechanizmy v rôznej miere

pozorujeme aj pri turmalíne z Tisovca. Výskyt vakancií v turmalíne teda nemusí byť iba závislý od teploty, ale aj od iných, komplikovanejších faktorov.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov APVV-0375-12 (to PB, MŠ and PS) a FWF project no. P26903-N19 (to AE).

Literatúra

- Aurisicchio, C., Ottolini, L., Pezzotta, F., 1999: European Journal of Mineralogy 11, 217-226.
Bačík, P., 2015: Canadian Mineralogist, *in press*.
Bačík, P., Uher, P., Ertl, A., Méres, Š., Ozdín, D., Števko, M., Kodéra, P., Sečkár, P., 2013: Geological evolution of the Western Carpathians: new ideas in the field of inter-regional correlations, Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, 13-14.
Bloodaxe, E.S., Hughes, J.M., Dyar, M.D., Grew, E.S., Guidotti, C.V., 1999: American Mineralogist 84, 922-928.
Bosi, F. a Lucchesi, S., 2004: European Journal of Mineralogy 16, 335-344.
Dutrow, B. a Henry, D.J., 2000: Canadian Mineralogist 38, 131-143.
Foit, F.F. Jr., Fuchs, Y., Myers, P.E., 1989: American Mineralogist 74, 1317-1324.
Hawthorne, F.C., Selway, J.B., Kato, A., Matsubara, S., Shimizu, M., Grice, J.D., Vajdak, J., 1999: Canadian Mineralogist 37, 1439-1443.
Lyckberg, P., Hawthorne, F.C., 1997: Tourmaline 1997 International Symposium on Tourmaline, Abstract Volume, 68-69.
Modreski, P.J., Foord, E.E., Barbosa, C.P., 1997: Tourmaline 1997 International Symposium on Tourmaline, Abstract Volume, 59-60.
Pezzotta, F., Hawthorne, F.C., Cooper, M.A., Teerstra, D.K., 1996: Canadian Mineralogist 34, 741-744.
Rosenberg, P.E., Foit, F.F. Jr., 2006: Canadian Mineralogist 44, 959-965.

Přechod magmatického a hydrotermálního procesu v granitech z pohledu moderních zobrazovacích metod

Karel Breiter¹, Tomáš Hrstka¹ a Marek Dosbaba²

¹Geologický ústav AV ČR, v.v.i., Rozvojová 269, CZ-16500 Praha 6, breiter@gli.cas.cz

² TESCAN Brno s.r.o., Libušina tř. 1, CZ-62300 Brno

Abstrakt

Pomocí automatizované mineralogické analýzy (TIMA) a katodoluminescence (CL) byl studován rozsah postmagmatických (hydrotermálních) přeměn v rudonosném granitu na Cínovci.

Úvod

Prostorový vztah ložisek cínu a výchozů jednotlivých typů žul v Krušných horách je znám minimálně od vrcholného středověku. Přímá genetická vazba Sn-mineralizace na určité facie žul a rozlišení rudonosných a hluchých granitů je starší než 150 let (Hochstetter, 1856). Nicméně, od 30. let 20. století probíhá intenzivní debata o poměru primárně magmatických a postmagmatických (hydrotermálních) procesů při vzniku rudonosných granitů. První teorie o původu topaz-Li-slídových granitů prostřednictvím reakce biotitických žul Nejdeckého plutonu s jejich kogenetickými fluidy (teorie "autometasomatosy", Teuscher, 1936) nedošla všeobecné pozornosti. Naproti tomu teorie albitizace (Beus et al., 1962), která se zrodila v Zabajkalí (Rusko) hrála po desetiletí významnou úlohu v diskusích o genezi granitů a související mineralizaci po celém světě. Tato teorie byla přijata i řadou geologů pracujících v Krušných horách (Štemprok, 1965; Tischendorf, 1969). V genetických diskusích hrála vždy podstatnou roli interpretace horninových a minerálních textur, ve své podstatě velmi subjektivní pozorování.

Cílem naší studie bylo na příkladu ložiska Cínovec objektivně vizualizovat textury jednotlivých facií granitu s využitím technologie TIMA, zviditelnit vnitřní stavbu křemene pomocí katodoluminiscence a sestavit genetický model granitu a greisenové mineralizace.

Metodika

Metoda automatické mineralogické analýzy byla vyvinuta pro detailní studium distribuce minerálů v horninových a rudních vzorcích a pro studium horninových textur (Gottlieb et al., 2000; US patent No. 2013054153). Pro naši pilotní studii rudonosných granitů byl použit automatizovaný mineralogický analyzátor TIMA na platformě skenovacího elektronového mikroskopu VEGA3 značky TESCAN v konfiguraci se čtyřmi EDS-detektory, provozovaný v Geologickém ústavu AV ČR. Modální analýza metodou 'high resolution mapping' zahrnuje sběr BSE a EDS dat ve vybraném pravidelném souřadném systému, v tomto případě s krokem 10 µm. V každém bodě je nejprve změřena intensita signálu BSE a pokud je zjištěná intensita v zadaném rozmezí, pokračuje měření EDS až do dosažení počtu pulzů nutného pro určení minerálu (obvykle 1000, v našem případě 2500 pulzů pro spolehlivější určení minerálů s proměnlivým chemismem). Doba měření na jednom pixelu se liší v závislosti na složení jednotlivých fází. U minerálů obsahujících těžké prvky je sběr dat rychlejší a naopak. Při námi zvolené metodice trvalo měření plochy jednoho výbrusu cca 9 hodin. Data získaná v každém měřeném bodě jsou porovnána s klasifikačním schematem (sbírkou pravidel založených na koncentracích jednotlivých chemických prvků a/nebo jejich poměrech, odstínu v BSE a dalších parametrech) a každý bod je přiřazen jednomu z předvolených minerálů. Výsledkem je tabulka kvantitativního zastoupení jednotlivých minerálů a mapa jejich distribuce.

Křemen byl v katodové luminiscenci (CL) zobrazován prostřednictvím autoemisního skenovacího elektronového mikroskopu TESCAN MIRA3 v laboratoři společnosti TESCAN v Brně. Systém byl vybavem detektorem "Rainbow color CL" s polymethylmethakrylátovým světlovodem propustným v rozsahu 350–650 nm. Pracovní vzdálenost činila 20 mm, urychlovací napětí 25 kV a proud 6 nA. Použitá rychlosť skenování se lišila v rozmezí 32 až 1000 ms/pixel v závislosti na CL-emisivitě zobrazované oblasti.

Výsledky

Metodou TIMA byly získány mapy distribuce a údaje o kvantitativním zastoupení horninotvorných minerálů v 15 vzorcích, které reprezentují všechny hlavní variety jak magmatických, tak reakcemi s fluidy modifikovaných hornin (Obr. 1, Tab. 1). Pomocí CL byly odloženy krystaly křemene vzniklé krystalizací magmatu s výraznou pravidelnou zonálností (Obr. 2a, b) od křemene v greisenozovaném granitu až greisenu (Obr. 2c, d). Ve druhém případě se jádra křemenných zrn (původně magmatická) vyznačují intenzivnější CL, kdežto hydrotermální křemen zatlačující původní živce má velmi slabou až žádnou CL.

Diskuse a závěr

Ložisko Cínovec bylo vybráno jako téma studie z několika důvodů. Díky vrtu CS-1 je zde k dispozici profil rudonošným granitem do hloubky 1600 m. Cínovecká kopule se vyvíjela jako geochemicky silně diferencovaný otevřený systém, pravděpodobně opakovaně nasycený vodou a explozivně odplyněný. První modely sestavené v 60. letech vycházely z metasomatického přístupu (Štemprok, 1965; Štemprok a Šulc, 1969); recentní modely jsou spíše magmatické (Rub et al., 1998, Johan et al., 2012), ale jsou orientovány výrazně mineralogicky a neodrážejí geologickou stavbu kopule jako celku, ani povahu horninových textur.

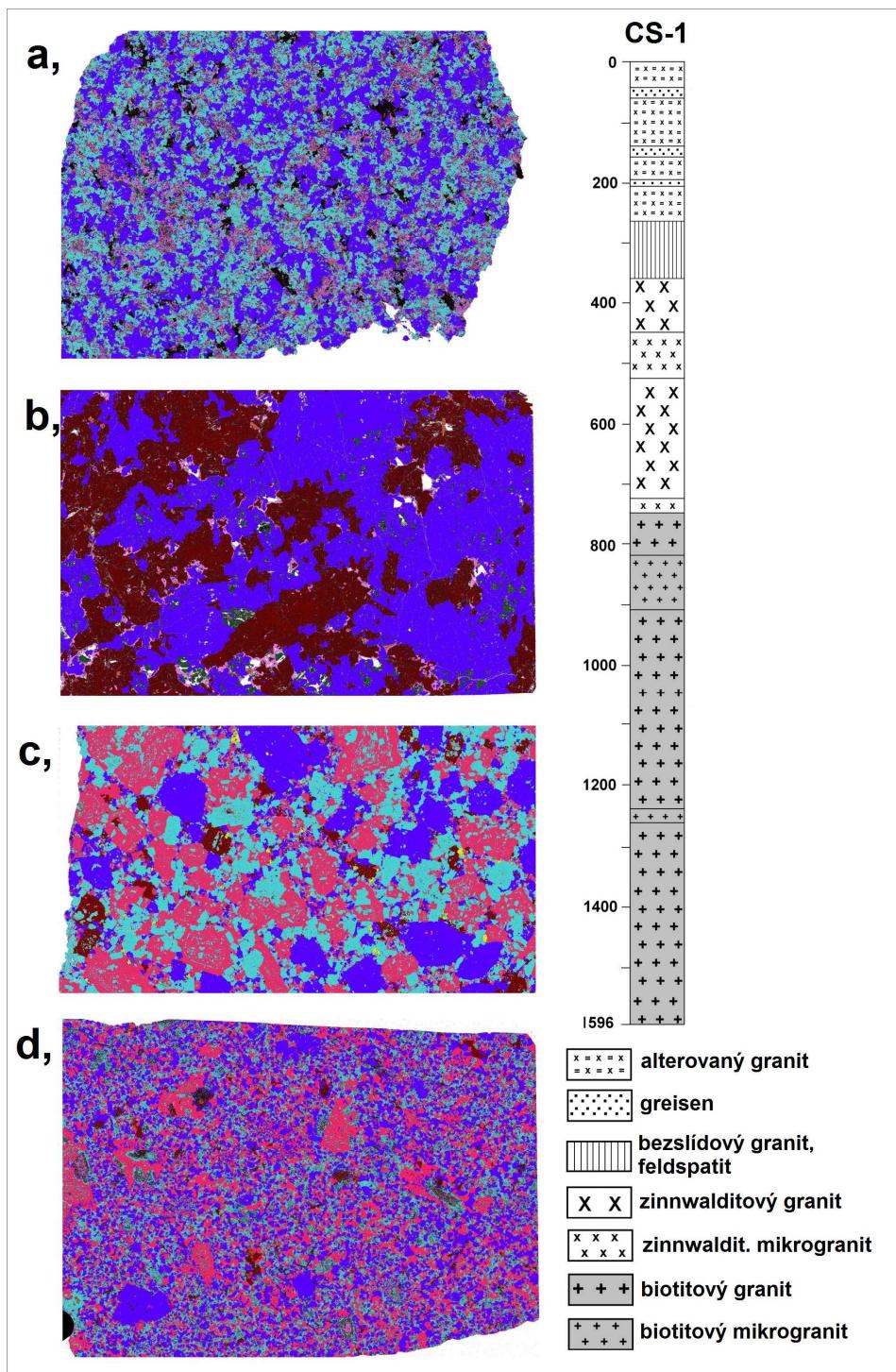
Na základě našich výsledků byl sestaven upravený profil vrtem CS-1 (Obr.1 vpravo). Zejména byla vyčleněna jednotka bezslídných granitů až feldspatitů v hloubce 259–368 m. Tuto oblast považujeme za restit po oddělení F-Li-bohatých fluid, která způsobila greisenizaci a prokřemenění výše ležících částí kupole. Později až post-magmatické procesy řízené odmíšenými fluidy tak podle našeho názoru ovlivnily cínoveckou kupoli pouze do hloubky cca 370 pod současným povrchem. Ve větší hloubce jsou granite zachovány v magmatickém stavu.

Poděkování

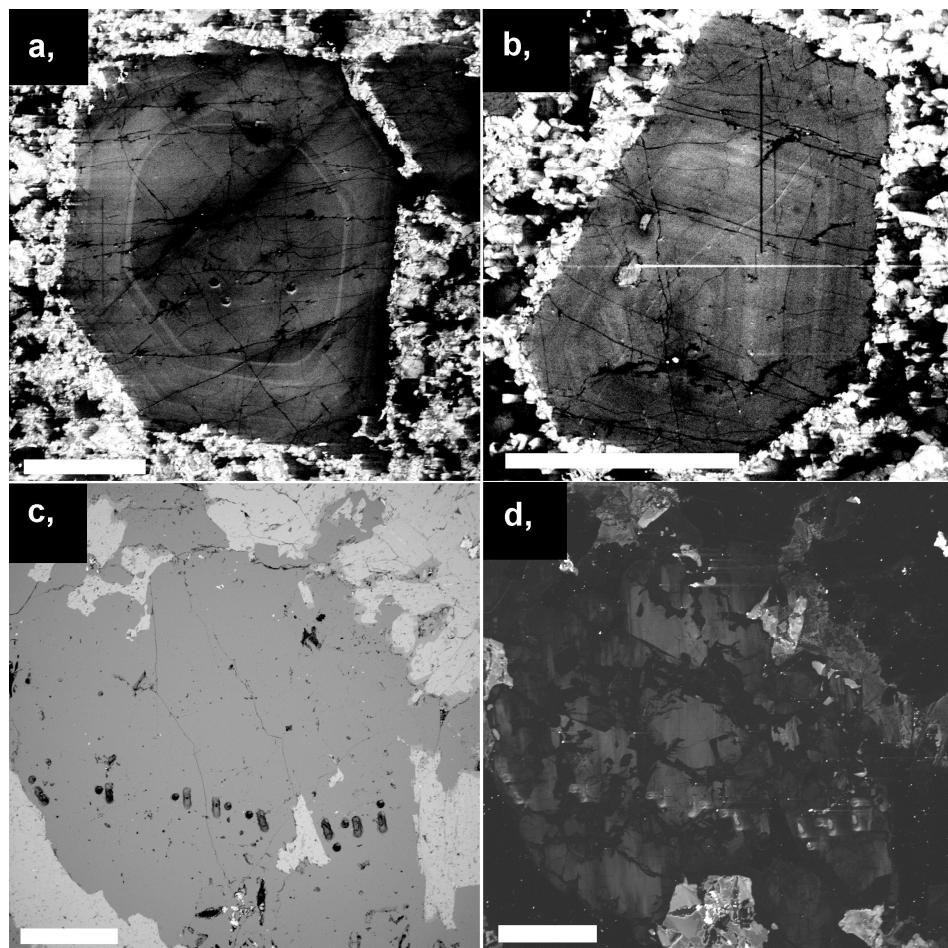
Tento výzkum byl podpořen grantem GAČR P210/14-13600S a RVO 67985831.

Literatura

- Beus, A.A., Severov, E.A., Sitnin, A.A., Subbotin, R.D., 1962: Albitizované a greisenizované granite (apogranity). Nauka, Moskva. (v ruštině)
- Gottlieb, P., Wilkie, G., Sutherland, D., Ho-Tun, E., Suthers, S., Perera, K., Jenkins, B., Spencer, S., Butcher, A., Rayner, J., 2000: JOM 52, 24-25.
- Hochstetter, F., 1856: Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt 7, 316-332.
- Johan, Z., Strnad, L., Johan, V., 2012: The Canadian Mineralogist 50, 1131-1148.
- Rub, A.K., Štemprok, M., Rub, M.G., 1998: Mineralogy and Petrology 63, 199-222.
- Štemprok, M., 1965: Sborník geol. Věd, řada LG 5, 7-106.
- Štemprok, M., Šulc, Z., 1969: Economic Geology 64, 392-404.
- Teuscher, E.O., 1936: Mineralogische und Petrographische Mitteilungen 47: 211-262.
- Tischendorf, G., 1969: Zeitschrift für angewandte Geologie 15, 333-342.



Obr. 1 Zjednodušený profil vrtem CS-1 (vpravo) a mapy distribuce minerálů metodou TIMA v typických vzorcích (vlevo): (a) droboznrnný albit-lepidolitový granit, který prodělal intensivní reekvibraci s pozne magmatickými fluidy, hloubka 60 m; (b) greisen tvořený převážně křemenem a zinnwalditem během hydrotermálního procesu (hloubka 155 m); (c) typický středně zrnitý albit-zinnwalditový granit s topazem a fluoritem bez zřetelného vlivu fluidních procesů, hloubka 478 m; (d) biotitický mikrogranit jako výsledek rychlé krytalizace magmatu, hloubka 1245 m. Barvy minerálů: křemen–tmavě modrý, albit–světle modrý, K–živec–červený, Fe-dominantní slídy–hnědé, Al-dominantní slídy–růžové, topaz–žlutý, fluorit–zelený. Plocha všech map odpovídá standardnímu výbrusu, cca 30x20 mm.



Obr.2 Struktury křemene zobrazené pomocí katodoluminiscence: (a, b) CL-snímky vyrostlic křemene s výrazně zonální stavbou typickou pro magmatickou krystalizaci, cinwalditový mikrogranit, hloubka 413 m; (c) zobrazení v BSE a (d) zobrazení v CL téhož zrnu křemene z greisenu v hloubce 155 m. Délka měřítka vždy 1 mm.

Tab. 1 Kvantitativní zastoupení minerálů ve vzorcích z obr. 1.

Vzorek z hloubky	60 m	155 m	478 m	1245 m
měřené hodnoty (obj. %)				
Albit	29,6	0,0	32,7	23,1
K-živec	2,9	0,0	27,0	29,0
Křemen	35,9	52,7	26,5	34,6
Slídy (suma)	8,7	32,3	4,8	2,0
Fluorit	0,2	0,2	0,1	0,2
Topaz	0,1	0,9	0,4	0,0
Suma	77,4	86,1	91,5	88,9
přepočet křemene a živců na 100%				
Albit	43,3		37,9	26,7
K-živec	4,2		31,3	33,4
Křemen	52,5		30,7	39,9

Spektroskopické štúdium intersticiálnych volatílií berylu zo Západných Karpát

Jana Fridrichová¹, Peter Bačík¹, Valéria Bizovská², Eugen Libowitzky³, Martin Števko¹
a Pavel Uher¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, fridrichova@fns.uniba.sk

²Slovenská akadémia vied, Ústav anorganickej chémie, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava 45

³Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althanstrasse 14, 1090 Wien, Austria

Abstrakt

Kryštalochemické vlastnosti intersticiálnych volatílií berylov Západných Karpát boli študované prostredníctvom IČ spektroskopie s fokusom na H₂O a jej vzťah k obsahu alkálií, prevažne Na. Valenčné vibrácie vody boli zistené v oblasti medzi 3500 a 3700 cm⁻¹ a deformačné vibrácie okolo 1500 cm⁻¹. Valenčné vibrácie CO₂ v oblasti okolo 2500 cm⁻¹ boli detekované iba v monokryštálových vzorkách z bratislavského masívu. Pri porovnaní obsahu Na s transmitanciou jednotlivých vibrácií vody bola zistená negatívna korelácia obsahu Na s H₂O typu I ako dôsledok absencie alkalického kovu v interstícii. Naopak, pozitívna korelácia Na s H₂O typu II indikuje priamy vzťah alkalinity prostredia a vody typu II.

Úvod

Beryl Be₃Al₂Si₆O₁₈ je cyklosilikát. Jeho hexagonálna štruktúra bola vyriešená Braggom a Westom (1926) a neskôr viackrát spresnená (Below a Matveeva 1950; Gibbs et al. 1968; a Morosin 1972). Pozostáva z katiónov Al³⁺, ktoré sú oktaédricky koordinované šiestimi atómami kyslíka a z katiónov Si⁴⁺ a Be²⁺, ktoré sú koordinované tetraédricky štyrmi atómami kyslíka. Šestčlenné prstence tetraédrov (SiO₄)⁴⁻ tvoria interstície paralelné s kryštalografickou osou Z. Prstence tetraédrov (SiO₄)⁴⁻ sú spojené s Al oktaédrickými a Be tetraédrickými pozíciami a spolu tvoria hexagonálnu štruktúru berylu. Interstície v prírodných beryloch sú charakteristické prítomnosťou alkalických katiónov ako napr. Na⁺, Cs⁺, Rb⁺, prechodných prvkov ako napr. Fe²⁺, Fe³⁺, molekúl ako H₂O a CO₂. Alkalické katióny vyrovňávajú nábojový deficit, ktorý vzniká heterovalentnými substitúciami v Al oktaétri a Be tetraétri (napr. Wood a Nassau 1968; Aurisicchio et al. 1988). Interstícia pozostáva z dvoch pozícii – 2a a 2b. Sodík sa inkorporuje do pozície 2b, ktorá je situovaná v strede každého prstenca, zatiaľ čo Cs, Rb a K vstupujú do pozície 2a, ktorá sa nachádza medzi dvoma šestčlennými prstencami (Aurisicchio et al. 1994). Voda môže byť prítomná v dvoch orientáciách, ale iba v pozícii 2a. Voda typu I sa vyskytuje v beryloch s absenciou alkálií, jej dvojnásobná os symetrie je orientovaná kolmo na šesťnásobnú os berylu. Voda typu II sa nachádza v alkalických beryloch, jej dvojnásobná os je orientovaná paralelne so šesťnásobnou osou berylu (napr. Wood a Nassau 1968; Aurisicchio et al. 1994; Charoy et al. 1996; Kolesov a Geiger 2000; Łodziński et al. 2005; Kolesov 2008). Veľmi hydratované prostredie je charakteristické prítomnosťou dvojnásobne koordinujúcej vody typu II, táto voda obklopuje alkalický katión z vrchu aj z spodu (Fukuda a Shinoda 2008; Kolesov 2008). Vektor H-H vody typu I je orientovaný paralelne s osou Z. Ak vstupuje alkalický katión do priestoru interstície, dochádza k medzimolekulovej interakcii medzi alkalickým katiónom a molekulou vody, molekula vody rotuje o 90° z pôvodnej polohy I do polohy II, vektor H-H vody typu II je orientovaný kolmo k šesťnásobnej vertikálnej Z berylu (Hawthorne a Černý 1977; Aurisicchio et al. 1988). Obidva typy vody I aj II sa môžu vyskytovať v troch vibračných stavoch - v₁ symetrická valenčná vibrácia (dochádza k rovnakej zmene dĺžky oboch väzieb), v₂ deformačná vibrácia (mení sa uhol väzby, ale dĺžka ostáva rovnaká), v₃ asymetrická

valenčná vibrácia (dlžka jednej väzby je skrátená a dlžka druhej väzby je natiahnutá) (Charoy et al. 1996). Všetky vibrácie H₂O sú IC aktívne (Nakamoto 1978).

Cieľom tohto štúdia je spektroskopická charakteristika kryštalochemických vlastností interstícii v beryloch Západných Karpát. Hlavným zámerom je stanovenie dvoch typov H₂O a ich vzťahu k alkalickým kovom.

Metodika

Beryly boli identifikované práškovou rtg. difraktometriou na prístroji BRUKER D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského). Chemické zloženie berylov bolo analyzované na prístroji CAMECA SX100 na Štátom geologickom ústave Dionýza Štúra, Bratislava. Infračervené spektrá práškových vzoriek boli analyzované na prístroji Nicolet 6700 (Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave) a monokryštálových vzoriek na prístroji Bruker TENSOR27 (Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Austria)

Výsledky

Väčšina študovaných vzoriek berylu pochádza z bratislavského masívu Malých Karpát. Jedna vzorka je z Moravian nad Váhom z Považského Inovca. Vo všetkých beryloch boli identifikované všetky vibrácie vody typu I a II (tab. 1, 2). Molekuly H₂O a CO₂ možno detektovať v strednej infračervenej oblasti medzi 1500 a 3700 cm⁻¹; valenčné vibrácie vody sú prítomné v rozpätí medzi 3500 a 3700 cm⁻¹ a deformačné vibrácie H₂O a valenčné vibrácie CO₂ sa nachádzajú v oblasti od 1500 do 2500 cm⁻¹.

Tab. 1 Infračervené absorpcné pásy pre práškové vzorky a priemerný obsah Na z analýz publikovaných v Uher et al. (2010)

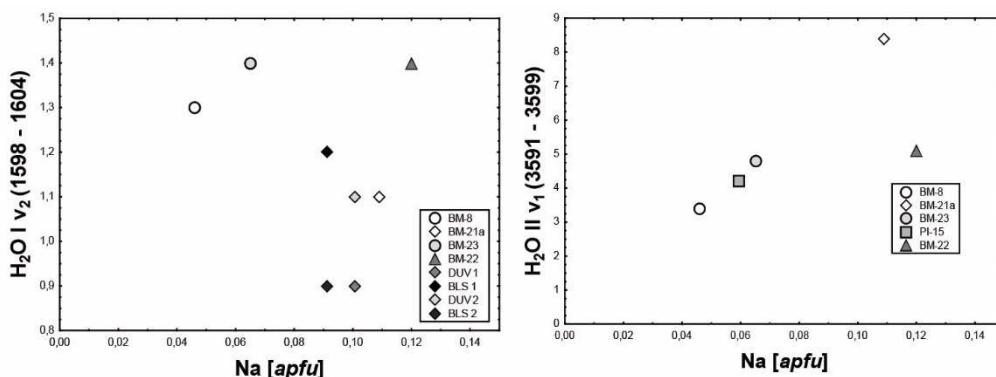
BM-8		BM-21a		BM-21b		BM-21c		
Kamzík I v [cm ⁻¹]	Trans.	Švábsky vrch v [cm ⁻¹]	Trans.	Švábsky vrch v [cm ⁻¹]	Trans.	Švábsky vrch v [cm ⁻¹]	Trans.	
H ₂ O I-v ₂	1602	1,3	1601	1,1	1602	1	1607	0,4
H ₂ O II-v ₂	1635	3,2	1634	3,7	1633	3,4	1633	2,6
H ₂ O II-v ₁	3596	3,4	3596	8,4	3596	4,7	3596	4,2
H ₂ O I-v ₁	3649	1,1	3650	4,2	3633	1,7	3635	1,5
H ₂ O II-v ₃	3667	1,2	3673	2,6	3661	2,4	3662	2,9
H ₂ O I -v ₃	3699	4,1	3698	6,6	3699	3,7	3698	5,6
Na [apfu]	0,050		0,109		0,109		0,109	

BM-22		BM-23		PI-15		
Jezuitské lesy v [cm ⁻¹]	Trans.	Kamzík II v [cm ⁻¹]	Trans.	Moravany nad Váhom v [cm ⁻¹]	Trans.	
H ₂ O I-v ₂	1604	1,4	1602	1,4		
H ₂ O II-v ₂	1632	4,2	1634	3,2	1634	0,8
H ₂ O II-v ₁	3596	5,1	3596	4,8	3595	4,2
H ₂ O I-v ₁	3650	2,5	3634	2,2	3635	1,9
H ₂ O II-v ₃	3675	1,7	3657	2,8	3660	3
H ₂ O I -v ₃	3698	4,9	3699	5,7	3698	6,8
Na [apfu]	0,120		0,065		0,059	

Tab. 2 Infracervené absorpcné pásy pre monokryštálové vzorky a priemerný obsah Na

	BLS-1 Líščia stráň		BLS-2 Líščia stráň		DUV-1 Dúbravka		DUV-2 Dúbravka	
	v [cm ⁻¹]	Trans.						
H ₂ O I-v ₂	1550	0,8			1541	0,4		
H ₂ O I-v ₂	1600	1,2	1602	0,9	1599	0,9	1598	1,1
H ₂ O II-v ₂			1627	5,2			1629	2,9
CO ₂	2358	0,2			2360	0,4		
H ₂ O II-v ₁	3599	1,3	3596	5,0	3591	1,0	3596	1,4
H ₂ O I-v ₁								
H ₂ O II-v ₃	3664	3,0			3662	1,4		
H ₂ O I-v ₃			3699	5,0			3695	1,4
Na [apfu]	0,091				0,101			

Spektrá monokryštálových vzoriek sa líšili absenciou niektorých vibrácií v závislosti od orientácie vzorky k polarizovanému lúču. Pri porovnaní obsahu Na s transmitanciou jednotlivých vibrácií vody bola zistená negatívna korelácia obsahu Na (tab. 1, 2) s H₂O typu I. To môže byť dôsledkom absencie alkalického kovu v interstícii za prítomnosti vody typu I (obr. 1a). Naopak, pozitívna korelácia Na s H₂O typu II indikuje priamy vzťah alkalinity prostredia a vody typu II (obr. 1b). Oxid uhličitý bol detekovaný iba v monokryštálových vzorkách z bratislavského masívu.



Obr. 1 Diagramy závislosti obsahu Na a transmitancie: a) vibrácie v₂ vody typu I a b) vibrácie v₁ vody typu II

Diskusia a záver

Pegmatity Západných Karpát sú prevažne derivované z peraluminóznych granitov S-typu (Uher a Broska 1995). Všetky študované vzorky pochádzajú iba z tohto typu pegmatitov. V zmysle Černého (1991a) možno pegmatity Západných Karpát priradiť k berylovému typu, beryl-columbitovému subtypu a LCT famílie. To znamená, že tieto pegmatity sú chudobné na alkálie ako Li a Cs a z alkalických kovov obsahujú hlavné Na, čo sa premetia do chemického zloženia berylu.

Pri porovnaní obsahu Na a vody možno pozorovať iný charakter korelácie v prípade valenčných vibrácií v₁ a v₃ ako v prípade deformačnej vibrácie v₂. Energetické požiadavky na symetrickú valenčnú vibráciu v₁ sú vyššie ako na deformáciu, čoho dôsledkom je aj hodnota vlnočtu – vyššia pre symetrickú valenčnú vibráciu v₁ a nižšia pre deformačnú vibráciu v₂. Medzi silou vodíkovej väzby a vlnočtom vibrácie je nepriamoúmerný vzťah, čím vyšší je vlnočet, tým slabšia je vodíková väzba (Nibbering et al. 2007). Sila vodíkovej väzby je ovplyvňovaná susediacimi atómami a ich elektrostatickými interakciami. V priestore berylovej

interstície dochádza k viacerým interakciám, ako sú kovalentná väzba vodíka v molekule vody, elektrostatická interakcia medzi O v H_2O a Na a taktiež vodíková väzba medzi H v H_2O a O z tetraéдра SiO_4 v prstenci. Ak je kovalentná väzba v molekule vody oslabovaná elektrostatickou interakciou s Na, zosilňuje to vodíkovú väzbu, čo sa prejavuje energetickým posunom valenčných vibrácií v_1 a v_3 k nižšiemu vlnočtu vo vode typu II. Naopak v prípade deformačnej vibrácie v_2 oslabenie vodíkovej väzby znižuje energiu potrebnú na jej vyvolanie, preto je vlnočet v_2 vody typu I nižší ako v type II.

Korelácie zistené z údajov z EMPA a IČ spektroskopie sú v súlade s predpokladmi na základe štúdia topológie väzieb v rámci interstície v beryle. Ďalej je však nutná kvantifikácia pomerov jednotlivých typov vody, čo umožňuje termogravimetrická analýza, ktorej cieľom bude zistit celkovú dehydratačnú teplotu berylu, ako aj dehydratačnú teplotu jej jednotlivých typov. Vo všeobecnosti je na dehydratáciu berylu potrebná teplota vyššia ako 750 °C. Podľa Vianu et al. (2002) je 800 °C dostatočná teplota, ktorou je možné kompletne dehydratovať práškový beryl s veľkosťou zrna 125 µm. Tieto rozdiely v teplote môžu vyplývať z veľkosti zrn, nakoľko vo väčších zrnach berylu môže voda migrovať pozdĺž interstície predtým ako ju vplyvom teploty opustí (Fukuda a Shinoda 2008). V beryloch Západných Karpát sú relatívne zvýšené obsahy Na, čo indikuje prítomnosť H_2O typu II. Podrobnej termogravimetrickou analýzou bude možné reálne dokázať vzťah hydratácie a alkalinity prostredia interstície berylu, nakoľko je predpoklad, že jedna dvojnásobne koordinujúca voda typu II opúšťa interstíciu ako prvá, nasleduje ju voda typu I a nakoniec druhá molekula vody typu II (Fukuda a Shinoda 2008).

Literatúra

- Aurisicchio, C., Fioravanti, G., Grubessi, O., Zanazzi, P.F., 1988: American Mineralogist 73, 826-837.
- Aurisicchio, C., Grubessi, O., Zecchini, P., 1994: Canadian Mineralogist 32, 55-68.
- Bragg, W.L., West, J., 1926: Proceedings of the Royal Society London 3A, 691-714.
- Belov, N.V., Matveeva, R.G., 1950: Doklady Akademii Nauk SSSR 73, 299-302.
- Charoy, B., De Donato, P., Barres, O., Pinto-Coelho, C., 1996: American Mineralogist 81, 395-403.
- Černý, P., 1991: Geoscience Canada 18, 2, 49-67.
- Fukuda, J., Shinoda, K., 2008: Physics and Chemistry of Minerals 35, 347-357.
- Gibbs, G.V., Breck, D.W., Meagher, E.P., 1968: Lithos 1, 275-285.
- Hawthorne, F.C., Černý, P., 1977: Canadian Mineralogist 15, 414-421.
- Kolesov, B., 2008: Physics and Chemistry of Minerals 35, 271-278.
- Kolesov, B.A., Geiger, C.A., 2000: Physics and Chemistry of Minerals 27, 557-564.
- Łodziński, M., Sitarz, M., Stec, K., Kozanecki, M., Fojud, Z., Jurga, S., 2005: Journal Of Molecular Structure 1005-1015.
- Morosin, B., 1972: Acta Crystallographica B28, 1899-1903.
- Nakamoto, N., 1978: New York (N.Y.), Wiley.
- Nibbering, E.T.J., Dreyer, J., Kühn, O., Bredenbeck, J., Hamm, P., Elsaesser, T., 2007: Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions Chemical Physics 87, 619-687.
- Uher, P., Broska, I., 1995: Mineralogy and Petrology 55, 27–36.
- Uher, P., Chudík, P., Bačík, P., Vaculovič, T., Galiová, M., 2010: Journal of Geosciences 55, 69-80.
- Wood, D.L., Nassau, K., 1968: American Mineralogist 53, 777-800.

Magnetická vnitřní stavba ultramafitů Centrálních Západních Karpat a její původ

František Hrouda^{1,2}, Juraj Moravčík³, Marián Putiš³ a Zoltán Németh⁴

¹Agico s.r.o., Brno, Česká republika, hrouda@agico.cz

²Ústav petrologie a strukturní geologie, PřF UK, Praha, Česká republika

³Katedra mineralogie a petrológie, PriF UK, Bratislava, Slovenská republika, putis@fns.uniba.sk

⁴Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, Slovenská republika, zoltan.nemeth@geology.sk

Abstrakt

Anizotropie magnetické susceptibility (AMS) je petrofyzikální metoda studia přednostní orientace magnetických minerálů, jako jsou titanomagnetit, magnetit, maghemit a obecné Fe-Ti oxidy, případně pyrhotin, které mohou přispívat k celkové susceptibilitě horniny podstatně více než horninotvorné tmavé silikáty. V prakticky neserpentinizovaných pevných ultra-mafitových tělesech (např. masív Troodos na Kypru, dunit Twin Sisters ve státě Washington, USA, či pásmo Sulu ultravysokotlakých metamorfitů východní Číny) magnetická vnitřní stavba indikuje plášťové toky a s nimi spjaté duktilní deformace; tato stavba se může zachovat i během exhumace. V případě serpentinizovaných ultramafitů AMS odráží přednostní orientaci novotvořeného magnetitu v napěťových polích působících při serpentinizaci, případně později. V Centrálních Západních Karpatech jsme pomocí AMS studovali vnitřní stavbu několika serpentinizovaných ultramafických těles veporika, gemerika a meliatika.

V tělesech uložených v metamorfitech fundamentu (Filipovo, Heřpa-Koleso, Kalinovo-Breznička, Muránska Dlhá Lúka a Pohronská Polhora) jsou magnetické foliace často poměrně strmé a rovnoběžné s magnetickými foliacemi metamorfitů, zatímco v orientaci magnetických lineací mohou existovat významné rozdíly. Je pravděpodobné, že alespoň část stavby je plášťového původu (u jen velmi málo serpentinizovaných těles) a část stavby je deformační. V tělesech uložených v metasedimentech a melanži (Danková, Dobšiná) magnetické foliace nevykazují příliš těsný vztah k orientaci planárních staveb hostitelských hornin. Magnetické lineace jsou směrově dosti rozptýlené jako výsledek polydeformačních procesů. V tělesech uložených v terciérních sedimentech (Sedlice, Hodkovce) je magnetická foliace velmi strmá, což je v kontrastu s generální plochou vrstevnatostí sedimentů. Je zřejmé, že magnetická vnitřní stavba těchto ultramafitů byla vytvořena daleko dříve než se tělesa dostala do sedimentů.

V literatuře se tradičně uvádí, že magnetická susceptibilita ultramafitů vzniká s jejich serpentinizací, při níž se nově vytváří poměrně čistý magnetit. Naopak hustota horniny s rostoucí serpentinizací klesá, což má za následek negativní lineární korelací mezi hustotou a logaritmem susceptibility. Takovýto vztah se až doposud předpokládal i pro západokarpatské ultramafity. Jenomže naše výzkumy ukázaly, že na studovaných lokalitách tento vztah neplatí, korelace mezi hustotou a susceptibilitou není žádná. Výzkumy serpentinizovaných ultramafitů ukazují, že je-li serpentinizace tak silná, že přechází v karbonitzaci, může docházet k destrukci novotvořeného magnetitu a susceptibilita zase klesá. Jelikož karbonitzaci jsme detekovali i na některých našich lokalitách, soudíme, že tento mechanismus může být odpovědný za prakticky nulovou korelací mezi hustotou a susceptibilitou.

Pro rozlišení magnetické vnitřní stavby plášťového či korového původu studujeme vztah magnetické vnitřní stavby k vnitřní stavbě hostitelských hornin, k tvarům ultramafitových těles a ke geologické stavbě zkoumaného území.

Poděkování

za podporu z grantových agentur APVV-0081-10 a VEGA-0255/11.

Petrographical characteristics of meta-orthopyroxenite dike at Steinbach, Austria

Samila Hrvanović a Marián Putiš

Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava,
Slovak Republic, e-mail: hrvanovic@fns.uniba.sk; putis@fns.uniba.sk

Abstract

The subject of our study is a meta-orthopyroxenite dike in a meta-harzburgite block belonging to the Sieggraben structural complex (Putiš et al., 2002, and citations therein). This complex occupies a middle position in the Austroalpine basement nappe system of the Eastern Alps. The investigated area is located at the southeastern part of Austria near the Steinbach village (approximately 150 km south of Vienna). The Sieggraben structural complex is composed of metapelites (gneisses, micaschists), metabasites (eclogites, amphibolites, metagabbros), metaultramafics (serpentinites), metagranitoids (leucocrate metagranites, metapegmatites), impure metacarbonates and calc-silicate rocks (marbles). Meta-harzburgite, meta-websterite and rare meta-orthopyroxenite are the main types of metaultramafic rocks exposed in the Steinbach area. They are associated with eclogites like in the area of Sieggraben (Hrvanović et al., 2014).

Mineral composition and microstructures were investigated in selected polished sections by polarized-light microscope Leica DM2500P at the Department of Mineralogy and Petrology, Comenius University in Bratislava. The mineral chemical composition was determined by a Cameca SX-100 electron microprobe at the State Geological Institute of Dionýz Štúr in Bratislava. Identified mineral assemblage from meta-orthopyroxenite is composed of Grt (Prp), Fa-enriched Ol, Opx (En), Amp (Mg-Hbl to Prg), spinel group minerals, Ilm, Mg-Chl, Cl-Ap, Ce-Aln and rare Dol and Mgs. Characteristic metamorphic textures are Spl, Cpx, Grt, Ilm, Mgs and Dol exsolutions in Opx(1), Grt coronas around Opx and Spl, and Spl-Opx symplectites. The studied dike shows these three metamorphic stages. The D1 stage is determined by the inferred reaction of Opx1 and Spl1 forming Grt and Ol in eclogite facies conditions. This stage was accompanied by the mentioned mineral exsolutions in Opx(1). The D2 is recognized by the breakdown of Grt into Opx2-Spl2 symplectite in granulite facies conditions. The D3 is characterized by mineral associations of Amp (Mg-Hbl to Prg), Phl, Cl-Ap, Ce-Aln, Mg-Chl, Atg/Ctl in amphibolite facies conditions.

Acknowledgements

This work was supported by the APVV-0081-10 and VEGA-1/0255/11 scientific grants.

References

- Hrvanović, S., Putiš, M., Bačík, P., 2014: Bulletin mineralogicko-petrologického odděleního muzea v Praze, 22, 1, 105-114.
Putiš, M., Korikovsky, S.P., Wallbrecher, E., Unzog, W., Olesen, N.O., Fritz H., 2002: Journal of Structural Geology 24, 339-357.

Modelovanie hydrotermálnych premien na ložisku Biely vrch a ďalších lokalitách s Au-porfýrovou mineralizáciou v stratovulkáne Javorie

Peter Kodéra¹, Jaroslav Lexa², Michal Jánošík¹, Jana Brčeková¹ a Adrián Biroň³

¹Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta UK, 842 15 Bratislava, kodera@fns.uniba.sk

²Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

³Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

Abstrakt

Lokality s Au porfýrovou mineralizáciou v stratovulkáne Javorie sú intenzívne postihnuté hydrotermálnymi premenami, a to materské intrúzie dioritového porfýru, ako aj okolné andezity a xenolity predvulkanického podložia. Návrh modelovania premien vychádza z dôsledného korelovania minerálneho a chemického zloženia hornín, z pochopenia súvisu s alteračnými procesmi a z predpokladaného zloženia čerstvého protolitu. Využitá pri tom bola najmä rozsiahla databáza chemických analýz (18000 analýz, 36 prvkov) 1 m alebo 2 m úsekov vrtného jadra a celohorninových rtg analýz (314). Výsledkom korelácií boli kritériá pre geochemické modelovanie premien na študovaných lokalitách Biely vrch, Kráľová a Slatinské lazy. Najmladšiu premenu pokročilej argilitizácie (kaolinit, dickit, pyrofylit), ktorá je významne vyvinutá len na ložisku Biely vrch, je vhodné modelovať pomerom nemobilného hliníka voči sume alkálií $Al/(K+Na+Ca+Mg)$. Optimálne hraničné hodnoty pomerov sú v smere jej stúpajúcej intenzity $<1,1$, $1,1 - 2,4$, $2,4 - 10$ a >10 . Stredná argilitizácia nízkej intenzity, reprezentovaná chloritom, smektitom \pm corrensitom, je významnejšie prítomná v hlbokých častiach Bieleho vrchu a na Kráľovej. Jej uplatnenie v horninách slabovo postihnutých argilizáciou sa dá modelovať pomerom Mg/Na s hraničnou hodnotou $<1,5$. Premena intenzívnej strednej argilitizácie, reprezentovaná najmä illitom a illitom-smektitom, je pravdepodobne mladšia ako chlorit+smektitový typ premeny. Na Bielom vrchu sa dá optimálne modelovať pomerom $(Ca+Na)/Al$ s hraničnou hodnotou 0,15 pre stredné a veľmi silné uplatnenie premeny. Významnejšie sa tento typ premeny uplatnil aj na Slatinských lazoch, kde je vhodnejší na modelovanie pomer Na/Al s hraničnými hodnotami 0,13 a 0,03 pre stúpajúcu intenzitu premeny. Pri pomere $K/Ca > 9$ sa tu v intenzívnej strednej argilitizácii objavuje muskovit (sericitizácia). Vysokotermálna draselná premena (sek. biotit a K-živec) sa prejavuje nárastom obsahu K a modelovateľná je pomerom K/Al s hraničnými hodnotami upravenými osobitne pre každú lokalitu podľa hodnoty K/Al v čerstvom porfýre (modelovaný je pôvodný rozsah premeny pred argilitizáciou). Vysokotermálna Ca-premena (Ca-plagioklas, sek. amfibol a pyroxén) je inverzná ku K-premenie a vzhľadom na charakteristický nárast Ca sa dá dobre modelovať pomerom Ca/Al . Významne je zastúpená na Bielom vrchu a Kráľovej, pričom hraničné hodnoty intenzít sú prispôsobené čerstvej hornine. Na odlišenie od produktov nízkotermálnej Ca premeny (kalcit \pm zeolit, corrensit, smektit) je potrebné zadat ďalšie kritériá (Ca/Na , Na/Al) nastavené individuálne pre každú lokalitu. Táto premena, prejavujúca sa najmä nárastom pomeru Ca/Na , je väčšinou súčasťou strednej argilitizácie. Len na Bielom vrchu sa rozsiahlejšie uplatnila v pseudobrekciách, kde vystupuje súčasne s variabilným zastúpením domén s K-premenou. Modelovať sa tu dá pomerom $Na/Al < 0,18$ a posunom od priamky oddelujúcej trend zvýšených pomerov Ca/Na . Podobným spôsobom boli modelované premeny v andezitoch a xenolitoch podložia so zohľadnením ich pôvodného chemického zloženia. Kritériá geochemického modelovania premien budú slúžiť na vizualizáciu premien v 3D GIS, výpočet zásob sekundárnych nerastných surovín a na vytvorenie genetického modelu Au-porfýrovej mineralizácie a kritérií pre jej vyhľadávanie.

Poděkovanie

Práca bola podporená grantami APVV-0537-10, VEGA-1/0560/15, Centrom excelentnosti pre integrovaný výskum geofyziky Zeme (ITMS: 26220120064) a firmou EMED Slovakia.

Datovanie granitoidných hornín z pohoria Žiar

Milan Kohút

Štátny geologický ústav Dionýza Štiúra Bratislava, Mlynská dolina 1; milan.kohut@geology.sk

Abstrakt

Žiarsky granitoidný masív tvorí svojím spôsobom normálne zonálne magmatické teleso, ktoré je budované tromi základnými typmi granitických hornín a to: *i) strednozrnnými biotitickými granodioritmi lokálne až granitmi* - formujúcimi vrchnú časť masívu v severnej časti kryštalínika; *ii) stredno- až hrubozrnnými muskoviticko-biotitickými granodioritmi až granitmi (nevýrazne porfyrickými)* - v hypotetickom reze podstielajú biotitické granodiority a do hĺbky pozvoľne prechádzajú do nasledujúceho typu granitoidov, ktorými sú: *iii) hrubozrnné dvojslúdné - porfyrické granity až granodiority tzv. žiarsky typ*. Suitu granitických hornín dopĺňajú pomerne časté pegmatity a aplity, ako aj jedno malé teliesko dioritov v oblasti Talenie. Geochemicky granitoidné horniny masívu Žiar patria k plutonickým, peraluminóznym horninám stredno- až vysoko draselnej, vápenato-alkalickej granodioriticko-monzonitickej sérii (ASI = 1,0 ~ 1,6 s výnimkou dioritu ASI = 0,6); Peacockov index pre celú sériu hornín je 58,5. Obsah SiO₂ z analyzovaných vzoriek granitov - granodioritov varíruje od 62,5 po 78,3 hm.%, kým diorit má obsah SiO₂ = 52,3 hm.%. Pomer Na₂O versus K₂O v granitech - granodioritoch je väčšinou vyrovnaný, aj keď celkove varíruje od 0,8 po 1,9; hodnoty pomeru Rb/Sr = 0,1 ~ 2,1 poukazujú na relatívnu diferencovanosť týchto granitoidov. Petrografické štúdium preukázalo relatívne felzický charakter týchto granitov pri celkovom nedostatku mafických minerálov s výnimkou biotitu, preto nie je prekvapujúca pozícia týchto hornín v rámci pola leukogranitov v diagrame Debona & Le Forta (1983). Normalizované záznamy REE vykazujú vyrovnané trendy distribúcie s nevýraznou negatívnou Eu anomáliou a La_N/Yb_N = 18,6 ~ 39,3.

Hercýnsky vek vychladnutia masívu preukázalo už Ar/Ar datovanie muskovitu - 338,1 ± 1,7 Ma, kým datovanie biotitu - 287 ± 1,3 Ma vykazuje náznak otvorenia systému v alpínskom období (Kráľ & Štarková, 1995). Prvé CHIME datovania monazitov s vekom 348 ± 22 Ma (Finger et al., 2003), ako aj prvé datovanie zirkónov na SHRIMP-e 348 ± 4 Ma (Kohút et al., 2010) potvrdili spodnokarbónsky vek intrúzie. V súčasnosti v rámci zostavovania novej geologickej mapy pohoria Žiar sme sa detailne venovali všetkým typom granitoidov. Celohorninové analýzy jednotlivých typov granitoidov v Rb/Sr izotopickom systéme formujú pseudoizochrónu s vekom 421,3 ± 8,9 Ma, podobne ako vo vedľajšom plutóne Veľkej Fatry (Kohút et al., 1996). Distribúcia bodových vekov monazitov z biotitických granodioritov vykazuje typickú bimodálnu charakteristiku s čiastkovými vekmi 375 ± 5,5 Ma respektívne 343 ± 5,2 Ma a spoločným priemerným vekom 361 ± 5,1 Ma. Monazity z nevýrazne porfyrických granitoidov vykazujú štandardnú distribúciu bodových vekov s priemernými vekmi od 356 ± 8,1 Ma po 338 ± 6,5 Ma, kým porfyrické - žiarske granity majúce unimodálnu aj bimodálnu distribúciu bodových vekov s priemernými vekmi od 351 ± 6,8 Ma po 344 ± 7,2 Ma; v prípade bimodálneho rozdelenia s maximami 372 ± 6,4 Ma a 338 ± 5,4 Ma. SHRIMP datovanie zirkónov z porfyrického žiarskeho granitu preukázalo začiatok hercýnskeho magmatizmu pred cca. 360 ~ 350 Ma (jadrá väčšiny zirkónov), pričom hlavný vek umiestnenia a uzatvorenia mriežky zirkónov pod teplotu cca. 900°C sa udial pred 332 ± 2 Ma. Samozrejme tento vek sme mohli získať len cieleným fokusovaním bodových analýz do okrajových častí zirkónov. Obdobný mladší (335 ~ 332 Ma) vek granitoidného magmatizmu je dnes dokumentovaný vo viacerých granitických horninách ZK napr. z Veľkej Fatry, Nízkych a Vysokých Tatier, ale aj Tribča vid'. Kohút et al. (2013).

Podakovanie: Táto práca bola podporovaná MŽP SR - úloha 19-10 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č.: APVV-0549-07.

Allochemical patterns of Alpine metamorphism in Southern Veporicum Crystalline

Martin Kováčik

State Geological Institute of D. Štúr, Mlynská dol. 1, 817 04 Bratislava; mato.kovacik@geology.sk

Abstract

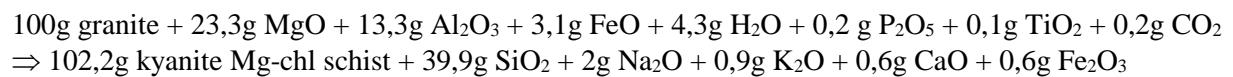
Among the Western Carpathian area the Southern Veporicum Unit – composed of crystalline rocks and remnants of Mesozoic cover – suffered the most intense Alpine reworking. Based on mineral $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating, CHIME data and broader geological features this metamorphism culminated at ca 86-88 Ma and passed under supposed condition of middle, max. upper greenschist facies (e. g. Dallmeyer et al. 1993, 1996, Vrána 1966, Bezák et al. 1999, Kováčik et al. 1996, 2005). The pronounced Alpine deformation and recrystallization processes of crystalline rocks were accompanied with extensive fluid circulation. This resulted in colourful modes of complex open-system reactions, which are hardly to be generalized. Metamorphic rejuvenation of the relatively dry and stable crystalline rocks was connected with large extent of hydration reactions, which required less heat supply than progressive “dehydration” metamorphism of sedimentary rocks (e. g. Mesozoic cover).

Due to shearing and syn- to postkinematic (re)crystallization a considerable amount of crystalline rocks turned into various sorts of chlorite-muscovite quartzose schists, depending on the primary rock type and degree of the Alpine metamorphic overprint. For example a muscovite-biotite granite in localized shear zone was transformed into epidote-chlorite-muscovite schist, whereas in an adjoining domain arose albitic quartzose diaphorites. The first transformation was connected mainly with Na and Si removal, whereas in the second case there were leached out predominantly Ca and Al (\pm Fe, Mg) from the rock.

In the southernmost zone of Southern Veporic bodies of Paleozoic magnesite and dolomite are sporadically incorporated within granite-gneissic crystalline. The crystalline rocks near the contact with these carbonates underwent specific and undisputable Alpine metamorphic alterations, where the Mg-chlorite replacement reactions dominated (Kužvar 1960). Similar “leucophyllites” in association with talc-chlorite deposits were recognized in Eastern Alps in the past (Starkl 1883, Friedrich 1947 etc.).

In extreme cases, granitic rock was practically completely replaced by mineral assemblage consisting of Mg-chlorite – kyanite – dravite (\pm quartz, muscovite and apatite). Unusual kyanite originated together with Mg-chlorite at the expense of muscovite by magnesium input, which might have been stimulated by partial steatitization of adjacent magnesite lenses. Presumably acidic conditions and lower oxygen fugacity of external fluids formed Mg and Al saturated system (Kováčik 1996). Forming temperature of the above assemblage was estimated at 350-420°C.

Whole rock chemistry plotted in isocon (Grant 1986) and Gresen's (1967) diagrams (with assumed 3-5% volume surplus) shows an influx of Mg, Al, H₂O, P and Fe²⁺ constituents and removal of Si, Na, K, Ca and Fe³⁺ from the examined kyanite-Mg-chlorite schist:



Trace elements were mobilized along with this transformation (e. g. + Li, Ga; - Rb, K) and new incremental monazite rims of Alpine age were enriched in LREE in comparison with the older cores. Generally, the local new-formed Alpine accessory minerals in crystalline rocks (monazite, epidote, apatite, xenotime, opaque minerals ...) are in large extent related to availability of their building components in circulating metamorphic fluids and hardly to potential solid-state transformation of the pre-existing phases.

Dva genetické typy monazitov zo skarnu (Čierna Lehota, južné veporikum) - predbežné výsledky

Štefan Méres¹, Milan Gargulák² a Patrik Konečný²

¹Katedra gechémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava, meres@fns.uniba.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, milan.gargulak@geology.sk
patrik.konecny@geology.sk

Abstrakt

Na ľavom brehu Lehotského potoka v nadmorskej výške 610 m cca 1,5 km na SSZ od Čiernej Lehoty sa vo veporskom granitoide (Sihla typ) vyskytuje šošovka skarnu (skarnoidu, granátovca). Šošovka bola v minuosti nafáraná odkopom a kratšou štôlňou. V zložení vzoriek odobratých z haldového materiálu prevláda granát (až 70%), biotit (cca 25%) a rudné minerály (cca 5% = magnetit, ilmenit, pyrit a pyrotit). Akcesoricky sú zastúpené kremeň, draselný živec, muskovit, chlorit, albit, allanit, monazit, zirkón, mangánový grunerit, apatit, rutil, thorit, uranín, Ca-Fe-Mg a Fe-Mn-Mg karbonáty.

V skarnoide (granátovci) prevláda granát (Grt) ktorý má dve generácie. V jadrách Grt1 ktorý tvorí porfyroblasty do 1 mm, prevládajú almandín (~ 64 mol%) a spessartín (~ 23 mol %), menej zastúpený je pyrop (2-11 mol %) a andradit (~ 3 mol %). V Grt2, ktorý tvorí vonkajšiu zónu okolo Grt1 (do 0,3 mm), sú obsahy almandínu (42-48 mol%), spessartínu (43-53 mol %), pyropu (od 1,8 do 4,2 mol %) a andraditu (od 1,8 do 4,5 mol %). Biotit tvorí inkúzie v Grt 1 a vyplňuje medzipriestory granátov. Hodnoty Fe/(Fe+Mg) v biotite sú okolo 0,75 a obsahy TiO₂ okolo 2,5 hm%.

Mangánový grunerit tvorí idiomorfne porfyroblasty (do 200 µm) syngeneticke s Grt1, biotitom1, allanitom, monazitom1 (Mnz1), apatitom, ilmenitom, magnetitom, pyritom a pyrotitom. Mladšia paragenéza je tvorená Fe-chloritom, kremeňom, albitom a monazitom2 (Mnz2). Petrografická charakteristika a minerálna paragenéza dokumentujú polymetamorfnú genézu skarnu (skarnoidu, granátovca).

V tomto štádiu výskumu sme sa zamerali na dve generácie monazitov ktoré sú prítomné v skarnoide. Obe generácie monazitu boli študované a datované pomocou elektrónového mikroanalyzátora CEMACA SX 100 (ŠGÚDŠ, Bratislava). Staršia generácia monazitu Mnz1 má zaoblený habitus, má rozmery od 10 µm do 30 µm a vždy sa vyskytuje vo forme inkúzií v granátoch. Datovanie Mnz1 preukázalo vek na hranici devón-karbón $359 \pm 4,2$ mil. rokov. Mladšia generácia Mnz2 sa zásadne vyskytuje iba v medzipriestoroch granátov, spravidla v biotide a v kremeni. Mnz2 má dentritický, silne nepravidelný habitus a vždy tvorí polohy od 30 µm do 100 µm spolu so starším allanitom. Podľa štruktúrnych vzťahov Mnz2 vzniká na úkor staršieho allanitu. Mnz2 vykazuje vrchno kriedový vek $92 \pm 7,2$ mil. rokov.

Vek staršej generácie monazitov považujeme za vek regionálnej metamorfózy spojenej s intrúziou sihlanského granitoidu do protolitu devónskych peliticých sedimentov s vysokým podielom Mn a Fe oxihydroxydov. Súčasne je to aj vek vzniku metamorfogénneho skarnu (skarnoidu, granátovca). Druhá, mladšia generácia monazitov udáva vek retrográdnej alpínskej metamorfózy predkarbónskych metasedimentov južného veporika.

Podávanie

Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0080-11 a APVV-0212-12.

Charakteristika monazitu v UHP metamorfovaných horninách

Igor Petrík a Marian Janák

Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, P.O. Box 106, 84005, Bratislava, igor.petrik@savba.sk,
marian.janak@savba.sk

Abstrakt

Monazit-(Ce) je v ultravysokometamorfovaných horninách (UHP rulách, Pohorje, Rodope) pomerne bežný minerál (Terry et al. 2000, Finger, Krenn 2007, Krenn et al. 2009). Pre tieto horniny sú typické asociácia horninotvorných minerálov fengit – kremeň (coesit) – granát– kyanit – jadeit – rutil a zloženie pevného roztoru monazitu je výsledkom ekvilibrácie s týmito minerálmi. V horninách s dostatkom Ca a P je tiež typická prítomnosť UHP fluoroapatitu. UHP monazit má čisté zloženie, nízky obah cheralitového, huttonitového a xenotímového komponentu, čo je spôsobené vysokým podielom granátu (20-40 obj. %), ktorý v horninovej bilancii obsahuje väčšinu vápnika a ytريا. Tórium je pravdepodobne viazané v rutile (Janoušek et al. 2014). Koexistujúci apatit obsahuje až 1 hm.% prvkov vzácných zemín (REE), s prevahou stredných, ktoré pochádzajú z rozloženého prográdneho monazitu (Krenn et al. 2009). Monazit má preto typicky strmé krvky distribúcií s vysokým pomerom La/Nd a nízkym ľažkými REE. Väčšina UHP metamorfitov je retrográdne premenená pri stredných tlakoch: často jediným dôkazom predchádzajúceho vývoja je prítomnosť diamantu a zvyšky UHP monazitov a apatitov. Retrogresia môže byť spojená s rýchlym výzdvihom v rámci jedného orogénu, alebo je výsledkom nového orogénu. Prejavuje sa typicky podstatným poklesom obsahu granátu, čím sa uvoľní množstvo ytريا a vápnika. V apatite vznikajú exsolúcie monazitu, prípadne vzniká nový monazit asociovaný s apatitom, s typicky nízkym pomerom La/Nd (konvexným tvarom distribúcie LREE a vysokým obsahom Nd). V prípade nedostatku apatitu a prítomnosti dostatku fluidov sa mení zloženie UHP monazitu inak: vzniká nový monazit s menej strmými distribúciami REE avšak bez nárastu stredných REE. V oboch prípadoch narastá množstvo Th. Dôležitým indikátorom UHP podmienok je absencia Eu anomálie v UHP monazitoch, ktorá nevzniká pretože plagioklas nie je stabilný. Nový monazit vzniká počas retrogresie, reaguje a zatláča pôvodný monazit mechanizmom dissolution-reprecipitation, prípadne narastá úplne nový s vyšším obsahom Th, Y a Ca. V špecifických prípadoch môže byť UHP monazit výrazne obohatený aj o Sr (Sr-cheralitovou molekulou), ktoré pochádza z rozloženého plagioklasu (Finger, Krenn 2007). Monazit z pôvodne UHP hornín môže mať preto zložitú štruktúru so zachovanými UHP jadrami, nárastom niekoľkých zón obohatených o Y a Th, k okrajom môže narastať veľkosť negatívnej Eu anomálie, čo je výsledkom rastu podielu živcov. Aj apatit mení zloženie, stratou REE do retrogresného monazitu a Sr do plagioklasu.

Poděkovanie

Práca vznikla na projektoch APVV 0080-11 a Vega 0159/13.

Literatúra

- Finger, F., Krenn, E., 2007: Lithos 95, 103-115.
Janoušek, V., Navrátil, T., Trubač, J., Strnad, L., Laufek, F., Minařík, L., 2014: Geologica Carpathica 65, 257-271.
Krenn, E., Janák, M., Finger, F., Broska, I., Konečný, P., 2009: American Mineralogist 94, 801-815.
Terry, M.P., Robinson, P., Hamilton, M.A., Jercinovic, M.J., 2000: American Mineralogist 85, 1651-1664.

A “bond-valence approach” to the crystal structures of uranyl oxysalts – working example

Jakub Plášil

Institute of Physics, ASCR. v.v.i., Na Slovance 2, Praha 8, 182 21 Czech Republic, plasil@fzu.cz

Abstract

Our knowledge of uranyl oxysalts and their crystal chemistry made a substantial step forward during last decades. An approach developed on the fundamental of the bond-valence theory, so called “the bond-valence approach” represents a useful tool for evaluation of many aspects of crystal structures and composition of uranyl oxysalts. Here, the working example will be presented in order to show the usability of the bond-valence approach.

Introduction – the bond-valence theory and the bond-valence approach

The bond-valence theory is a well-known approach rise from the Pauling and the ionic model. It represents a useful and unique tool, simple to use, but with a profound basis. The fundamental of the bond-valence theory is the valence-sum rule, the loop rule and the valence matching principle. The great details of the theory can be found elsewhere (e.g., Brown 2009; Hawthorne 2012, 2015; Hawthorne and Schindler 2008; Schindler and Hawthorne 2008) and will not be reviewed here. Here, the two examples are given to judge the usability of such an approach.

Working example – uranyl silicate mineral haiweeite

Haiweeite is a rare Ca-bearing uranyl silicate first reported from Coso Mountains from the site near the Haiwee reservoir in California in USA (McBurney and Murdoch 1959). Burns (2001) gave the first complex structure description of haiweeite providing a description of a novel type of uranyl-silicate structure sheet. Despite the low R -indices given by Burns (2001) as $R_1 = 4.1\%$ for 1181 unique observed reflections, the structure model contains several peculiarities. Among others it is a considerably distorted [6]-coordinated Ca^{2+} cation and a very low H_2O content of about 3 H_2O . It is even larger discrepancy between the original description which provided 5 H_2O and the structure determination. The H_2O and its role in the structures of the oxysalts in general will not be reviewed here; however, it should be noticed that they are particularly germane for the stability of their crystal structures. From the above mentioned reasons a new single-crystal experiment was done on a larger crystal providing us different results (Plášil et al. 2013). The diffraction patterns suggested presence of superstructural reflections, doubling one of the reciprocal parameters, \mathbf{a}^* following settings of the unit-cell of Burns (2001), leading to a larger primitive cell instead of smaller centered one. Refinement provided reasonably low $R_1 = 5.12\%$ for 2498 unique observed reflections (despite of the weak superstructure reflections). Other details of the structure refinement are not substantial except the overall H_2O content obtained from the refined structure model which is 7.5 H_2O and ideally [8]-coordinated Ca^{2+} .

Let's analyze the case from the bond-valence approach point of view. The [6]-fold coordination for the Ca^{2+} presented by Burns (2001) is not unreal, even a large distortion. However, it should be noticed that the bond valence which should be transferred from the cation to anionic part of the structure, i.e. structural (sheet) unit, is considerably high (LA for such ${}^{[6]}\text{Ca}^{2+}$ and 3 $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH} \sim 0.22 \text{ vu}$). According to the bond-valence calculations (see a so-called “bond-valence distribution factor” D ; Schindler and Hawthorne 2008), in such case of coordination, there should be at least five transformer H_2O groups, giving arise of about 9 H_2O in such crystal structure. The [8]-fold coordination for the Ca^{2+} is much more likely in case of unstrained solid-state compound. The Lewis acid strength of such coordination

polyhedra as found in haiweeite is then ~0.15 *vu*, which is much likely value. The calculated number of H₂O is 8, comprising 4 transformer and 4 other H₂O groups which is in line with the structure model.

Conclusions

The so-called “bond-valence approach” represent a useful and unique tool to evaluate crystal-chemical features of the crystal structures and validity of the structure models.

Acknowledgement

Many scientific collaborators are highly acknowledged for their help and insights; among others Jiří Čejka should be mentioned. Frank C. Hawthorne is acknowledged for his brilliant papers and clear ideas! The post-doctoral grant GACR 13-31276P to the author is acknowledged for the financial funding.

References

- Brown, I.D., 2009: Chemical Reviews 109, 6858-6919.
- Burns, P.C., 2001: The Canadian Mineralogist 39, 1153-1160.
- Hawthorne, F.C., 2012: Physics and Chemistry of Minerals 39, 841-874.
- Hawthorne, F.C., 2015: American Mineralogist 100, 696-713.
- Hawthorne, F.C., Schindler, M., 2008: Zeitschrift für Kristallographie 223, 41-68.
- McBurney, T.C., Murdoch J., 1959: American Mineralogist 44, 839-843.
- Plášil, J., Fejfarová, K., Dušek, M., Škoda, R., Sejkora, J., 2013: American Mineralogist 98, 718-723.
- Schindler, M., Hawthorne, F.C., 2008: The Canadian Mineralogist 46, 467-501.

Výskyt uránovej mineralizácie v Selciach pri Banskej Bystrici

Luboš Polák¹, Štefan Ferenc² a Mário Olšavský³

¹Sady Cyrila a Metoda 18/7, 018 51, Nová Dubnica, silur.devon7@gmail.com

²Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Katedra geografie a geológie, Tajovského 40, 974 01, Banská Bystrica, stefan.ferenc@umb.sk

³Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Lazovná 10, 974 01, Banská Bystrica, mario.olsavsky@geology.sk

Abstrakt

An interesting U (+Cu) mineralization is bound to sandstone and arkoses of Špania Dolina strata (Permian age) at the Selce village near Banská Bystrica (Veporicum Unit). In the studied samples two generation of uraninite and pyrite were found. Except of these minerals chalcopyrite, tetrahedrite, marcasite, galena, arsenopyrite, covellite, limonite, zircon, tourmaline, molybdenite, ilmenite and related Fe-Ti-O phase were identified by microscopic examination. X-ray powder diffraction analysis was used to detect α uranophane, jarosite, metasaleéite and boltwoodite (?). Malachite, α uranophane, boltwoodite (?) and jarosite were identified by Raman spectroscopy. The U mineralization belongs to the group of Tabular/Peneconcordant U Deposits, respectively to Deposits of Salt Wash type.

Výsledky

Výskyt U mineralizácie je situovaný cca 2,3 km na V od Španej Doliny, 1,4 km SSZ od kóty Selčiansky diel (kóta 935 m. n. m.) a 140 m JZ od kóty 816 m. n. n. v nadmorskej výške cca 760 m. GPS súradnice lokality sú N 48° 48,519'; E 19° 9,934'.

Geologický prieskum lokality tu prebehol počas rokov 1953-1955, 1961 a 1970 (Tréger 1961; Novotný 1970). Zrudnenie bolo vysledované vrtnými prácmi v dĺžke 300 m, v smere ZSZ-VJV. Šírka zrudneného pásma je približne 100 m. Samotné rudné šošovky majú hrúbku 0,1-0,5 m, ich predpokladaná dĺžka je max. do 10 m. Mineralizácia vystupuje v sivozelených stredno až hrubozrnných arkózach a pieskovcoch permského špaňadolinského súvrstvia veporka (Vozárová a Vozár 1988) a je sprevádzaná menej výraznou Cu mineralizáciou (Rojkovič a Novotný 1993). Horniny sú v slabšom stupni alpínsky dynamometamorfované, čo sa prejavuje tvorbou výraznej metamorfnej kliváže. Súvrstvie tu má priebeh v smere V – Z, so sklonom 30 – 50° na S, pričom metamorfná kliváž sa ukláňa k J (Novotný 1970). Podľa prácu Novotného (1970) a Rojkoviča a Novotného (1993) je primárna U-Cu mineralizácia tvorená uraninitom, pyritom, chalkopyritom a tetraedritom. Oxidačná zóna je reprezentovaná zeuneritom, torbernitom, goethitom, malachitom a azuritom. Z akcesorických minerálov sú na lokalite prítomné turmalín, zirkón, leukoxén a apatit. Okolité horniny sú postihnuté sericitizáciou, karbonatizáciou a pyritizáciou.

Zo zrudnených vzoriek boli najprv vyhotovené autorádiogramy. Z mineralizovaných častí jednotlivých vzoriek boli následne vyhotovené leštené výbrusy, ktoré boli pozorované v prechádzajúcim i odrazenom svetle. Supergénne minerály boli podrobenej RTG difraktometrickej práškovej analýze a Ramanovej spektroskopii. Obsahy U, Th a K boli orientačne zistené gamaspekrometrom.

V náplavoch potoka sú nahromadené mierne až stredne opracované zrudnené aj nezrudnené horniny (miestami balvany do 1 m v priemere), ktoré sa do neho sutia z okolitých svahov doliny. Supergénne premenené mineralizované horniny sú charakteristické hnedým alebo červenkastým sfarbením, spôsobeným drobnými zhľukmi limonitu v dutinách hornín, alebo jeho povlakmi na plochách puklín a metamorfnej foliácie. V rovnakej pozícii boli menej často zistené sekundárne minerály uránu. Gamaspekrometrom zistený priemerný obsah U v strednozrnných až hrubozrnných arkózach je 103 ppm (max. 207), Th 7 ppm a K 0,58 %.

Distribúciu U mineralizácie (primárnych aj sekundárnych U minerálov) možno na základe autorádiogramov rozdeliť do nasledovných typov a podtypov: 1) **mineralizácia s pravidelnou distribúciou U minerálov** (obr. 1) – ich akumulácie sú usmernené podľa alpínskej metamorfnej foliácie; 2) **mineralizácia s nepravidelnou distribúciou U minerálov** (obr. 2) – akumulácie U minerálov tvoria nepravidelné zhluky v tmele hornín, bez ovplyvnenia klivážou a výplne tenkých puklín alebo dutín v hornine po vylúhovaných horninotvorných mineráloch.

Minerálna asociácia primárnych rúd je charakteristická prerastaním uraninitu (2 generácie) a pyritu (2 generácie), ktoré sú najčastejšie sprevádzané tetraedritom a/alebo chalkopyritom. Okrem týchto boli zistené aj iné primárne minerály: galenit, markazit a arzenopyrit. Spomedzi uvedených minerálov mali dominantné zastúpenie pyrit, uraninit a chalkopyrit. Menej sú rozšírené tetraedrit a markazit, ojedinele boli zistené molybdenit, scheelit, arzenopyrit a galenit.

Akcesorické minerály sú reprezentované Fe-Ti oxidmi (väčšinou leukoxenizované), konkrétnie ilmenitom resp. príbuznými Fe-Ti-O fázami. Turmalíny boli zistené len v jemnozrnných pieskovcoch, apatit a zirkón vystupujú ako v hrubozrnných arkózach tak aj v jemnozrnných pieskovcoch.

Zo sekundárnych U minerálov sa najčastejšie vyskytuje α uranofán v tesnej asociácii s boltwooditom (?). Zastúpenie boltwooditu (?) je voči α uranofánu menšie (α uranofán : boltwoodit cca 3:2). Tieto minerály sa často intímne prerastajú a sú sprevádzané hojným malachitom, Mn oxidmi a limonitom. Metasaleeit bol identifikovaný len v jednej vzorke. Vystupuje v asociácii s jarositom, menej s limonitom.



Obr. 1: Textúra a autorádiogram vzorky.

Chudobnejšia U mineralizácia s pravidelnou distribúciou U minerálov – akumulácie sú usmernené podľa metamorfnej foliácie. Hostiteľskou horninou je jemnozrnný až strednozrnný pieskovec. Rádioaktivita vzorky je 240 nGy/hod.

Obr. 2: Textúra a autorádiogram vzorky.

U mineralizácia je nerovnomerne rozptýlená v tmele horniny. V strednej časti vidno bohatú akumuláciu

U reprezentovanú uraninitom, ktorý prerastá s pyritom. U mineralizácia sa nachádza aj v žilkách s Mn oxidmi. Hostiteľskou horninou je strednozrnná arkóza. Rádioaktivita vzorky je 766 nGy/hod.

Pre U mineralizáciu pri Selciach je charakteristická asociácia hlavných primárnych minerálov: uraninit, chalkopyrit, tetraedrit, pyrit a markazit. Lokalizovaná je v permých stredno až hrubozrnných arkózach, menej pieskovcoch, bez prítomnosti organickej hmoty. Molybdenit, ktorý je lokálne dôležitým sprievodcom U rúd, bol zistený iba ojedinele. Samotné zrudnenie tvorí šošovkovité telesá.

Podľa Dahlkampa (2009) je možné zaradiť túto mineralizáciu ku skupine tzv. tabuľovitých penekonkordantných ložísk uránu, konkrétnie do podskupiny fluviálnych kontinentálnych ložísk U a V (typ Salt Wash). Tieto sa vyskytujú vo fluviálnych sedimentoch, ktoré sú súčasťou „red beds“ typu sedimentácie. Zistený obsah V na lokalite Selce sa pohybuje v rozpätí (30 – 190 ppm), zatiaľ čo obsah Mo dosahuje max. 2 ppm (Rojkovič a Novotný 1993).

Z hľadiska rozdelenia U mineralizácie na Slovensku (Rojkovič 1997) predstavuje výskyt pri Selciach U-Cu typ stratiformnej mineralizácie. Uvedený typ mineralizácie (avšak viazaný na organogénny detrit) je rozšírený v permých sedimentoch hronika v Nízkych Tatrách na lokalitách Ipoltica a Chmelienec (Drnzik 1969) a v Malých Karpatoch pri Smoleniciach a Lošonci (Rojkovič l. c.). Obdobný typ mineralizácie (tzv. meďnaté pieskovce) vystupuje v severogemeridnom perme v širšom okolí Novoveskej huty, a pri Stratenej (Grecula et al. 1995). U-Mo typ mineralizácie je charakteristický pre permné vulkanosedimentárne komplexy gemenika (Novoveská Huta, Kurišková...) a tatrika (Kállica, Selec).

Textúry rúd, ako aj prítomnosť dvoch generácií uraninitu naznačujú v súlade so štúdiom Rojkoviča a Novotného (1993), že pôvodná permána mineralizácia bola počas alpínskej orogenézy remobilizovaná, za vzniku bohatších akumulácií U. Pokial' ide o zdroj tohto prvku pre mineralizáciu, existujú dva možné zdroje. Väčšina uránu sa pravdepodobne uvoľnila z klastov ortorúl a migmatitov starohorského kryštalinika (prirodzená rádioaktivita migmatitov 270 nGy/h; Polák a Ferenc 2014), v zmysle Novotného a Badára (1971). Ako možný zdroj U prichádzajú do úvahy telesá acídnych vulkanoklastík, ktoré sa nachádzajú v rámci špaňadolinského súvrstvia aj v blízkosti Selčianskej doliny (Polák et al. 2003), pričom urán mohol byť uvoľnený pri devitrifikácii vulkanického skla (sensu Rojkovič 1990).

Primárna mineralizácia na výskyte je do istej miery postihnutá supergénnymi procesmi. Zistené boli dve paragenézy sekundárnych uránových minerálov. Fosfát uranylu metasaleeit vystupuje spoločne s jarositom (+limonit) a silikáty uranylu - α uranofán a boltwoodit (?) sa vyskytujú spoločne s Mn oxidmi, malachitom a limonitom. Výskyt metasaleeitu (+jarositu) poukazuje na prítomnosť lokálne kyslého zvetrívacieho prostredia, zabezpečené hojným zastúpením pyritu, prípadne iných sulfidov v zvetravajúcich U rudách. Faktor dôležitosti zastúpenia sulfidov na ložisku obsahujúcom U minerály pri geochemických pochodoch v supergénnych podmienkach vyzdvihuje aj Vinogradov (1963). Silikáty uranylu sa tvoria predovšetkým preto, že koncentrácie V na lokalite sú zastúpené nízkymi hodnotami (Chernikov 1981) a cirkulujúce roztoky boli obohatené o Si.

Záver

Výskyt U-Cu mineralizácie pri Selciach vystupuje v pieskovoch a arkózach pestrého špaňadolinského súvrstvia vaporika (perm). Mineralizáciu reprezentujú z primárnych minerálov uraninit (2. generácie), pyrit (2. generácie), chalkopyrit, tetraedrit, markazit, galenit a arzenopyrit. Sekundárnu mineralizáciu zastupujú malachit, Mn oxydy, azurit, α uranofán, limonit, boltwoodit (?), jarosit, metasaleeit, torbernit a zeunerit. Z akcesórií sú prítomné: turmalín, zirkón, apatit, leukoxén, molybdenit, scheelit, ilmenit a bližšie neidentifikované Fe-Ti-O fázy. Mineralizácia patrí do skupiny tzv. tabuľovitých penekonkordantných ložísk U (podskupina ložísk typu Salt Wash). Pôvodná (perm) U mineralizácia bola počas alpínskych orogénnych procesov remobilizovaná, čo malo za následok vznik bohatších akumulácií U.

Zdrojom U bolo s najväčšou pravdepodobnosťou bud' starohorské kryštalínikum alebo teleso acídnych permských vulkanoklastík, ktoré sa nachádza v blízkosti lokality.

Podakovanie

Podakovanie autorov patrí RNDr. Ladislavovi Novotnému z firmy Ludovika Energy s. r. o., za poskytnutie nepublikovaných materiálov o lokalite a cenné rady. Príspevok vznikol za podpory grantových projektov APVV-0081-10 a VEGA 1/0650/15.

Literatúra

- Dahlkamp, F.J., 2009: Uranium deposits of the world – Asia. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 492.
- Drnzik, E., 1969: O zrudnení typu mednatých pieskovcov v perme melafýrovej sérii na severovýchodných svahoch Nízkych Tatier. Mineralia Slovaca, 1, 7-37.
- Grecula, P., Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Dianiška, I., Drnzik, E., Ďuďa, R., Gargulák, M., Gazdačko, Ľ., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörincz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Varček, C., Zlocha, J., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského Rudohoria, zväzok 1. Mineralia Slovaca, Košice, 829.
- Chernikov, A.A., 1981: Behaviour of uranium in supergene zone. Nedra, Moscow, 1-208.
- Novotný, L., 1970: Zápis o výskute uránovej mineralizácie v Selčianskej doline. Terénný denník. Nestr.
- Novotný, L., Badár, J., 1971: Stratigrafia, sedimentológia a zrudnenie mladšieho paleozoika chočskej jednotky severovýchodnej časti Nízkych Tatier. Mineralia Slovaca, 9, 3, 23-40.
- Polák, Ľ., Ferenc, Š., 2014: Prirodzená rádioaktivita hornín v okolí Banskej Bystrice. Príroovedec 2014 - zborník príspevkov z ŠVK 2014, UMB, Banská Bystrica, 103-110.
- Polák, M., Filo, I., Havrla, M., Bezák, V., Kohút, M., Kováč, J., Vozár, J., Mello, J., Maglay, J., Elečko, M., Olšavský, M., Pristaš, J., Siman, P., Buček, S., Hók, J., Rakús, M., Lexa, J., Šimon, L., 2003: Geologická mapa Starohorských vrchov, Čierťaže a severnej časti Zvolenskej kotliny, M 1 : 50 000. Vydavateľstvo D. Štúra, Bratislava.
- Rojkovič, I., 1990: Ore-bearing Permian Volcanism in the Western Carpathians. Acta Geologica et Geographica Universitatis Comenianae, 45, 71-88.
- Rojkovič, I., Novotný, L., 1993: Uránová mineralizácia v tatriku a vepríku. Mineralia Slovaca, 25, 5, 341-348.
- Rojkovič, I., 1997: Uranium mineralization in Slovakia. UK, Bratislava, 117.
- Tréger, M. 1961: Rukopisné poznámky o prieskume U anomálií v oblasti Španej doliny. Manuskript, archív Uranpres s. r. o., Spišská Nová Ves, nestr.
- Vinogradov, A.P., 1963: Osnovnie čerty geochimii urana. In Akademija nauk SSSR, Moskva, 351.
- Vozárová, A., Vozár, J., 1988: Late Paleozoic in Western Carpathians. GÚDŠ, Bratislava, 314.

Fázové zloženie popolčeka zo spaľovne kalov

Róbert Polc¹, Bronislava Lalinská-Voleková², Katarína Peťková³
a Ľubomír Jurkovič²

¹SLOVNAFT, a.s. SD & HSE, Vlčie hrdlo 1, Bratislava, robert.polc@slovnaft.sk

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava
bronislavalalinska@gmail.com, jurkovic@fns.uniba.sk

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Šafárikovo nám., 6, P.O. BOX 440, 81499,
Bratislava 1, katkapetkova@gmail.com

Abstrakt

Príspevok sa zaobrá charakteristikou fázového zloženie nebezpečného odpadu, ktorý vzniká pri spaľovaní mechanického a biologického kalu v Spaľovni kalov. Mechanický a biologický kal vzniká v procese čistenia chemicky znečistených odpadových vôd a jeho následná likvidácia je zabezpečná na podnikovej Spaľovni kalov. Dodržanie prísnych emisných limitov je zabezpečené prostredníctvom štvor-stupňovej technológie na čistenie spalín. Produktom čistenia spalín je tuhý odpad – popolček. Vzorky vybrané pre štúdium fázového zloženia boli skúmané na základe rtg. difrakčnej spektroskopie za použitia vnútorného štandardu. Rtg. difrakčný záznam reprezentatívnej vzorky popolčeka má pomerne vysoké pozadie zodpovedajúce vysokému podielu amorfnej fázy (amorfne sklo + nespálená organická hmota). Najčastejšou fázou vo vzorke je gehlenit, nasleduje maghemit, hematit a thenardit.

Úvod

Počas spracovania ropy a jednotlivých technologických procesov vznikajú ako nepriame dôsledky činnosti emisie znečisťujúcich látok unikajúce do vôd, ovzdušia, ale aj zvýšená tvorba nebezpečného odpadu (Polc a Milička, 2011). Čistenie chemicky znečistených odpadových vôd z petrochemického komplexu SLOVNAFT, a.s. Bratislava je zabezpečené prostredníctvom mechanicko-chemicko-biologickej čistiarne odpadových vôd, pričom likvidácia vzniknutého kalu je zabezpečená prostredníctvom podnikovej Spaľovne kalov. Príspevok sa zaobrá mineralogickou charakteristikou odpadu, ktorý predstavuje tuhý odpad z čistenia dymových plynov tzv. „popolček“, vznikajúci ako produkt čistenia odplynov pri spaľovaní nebezpečných odpadov. V zmysle vyhlášky MŽP SR č.284/2001 Z.z. v znení neskorších zmien a doplnkov, ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov, je popolček kategorizovaný ako odpad pod katalógovým číslom 19 01 07 – tuhý odpad z čistenia dymových plynov, kategórie N. Ročná produkcia popolčeka sa pohybuje na úrovni cca 650 t/rok (Polc et al. 2013).

Technológia spaľovania upraveného kalu a čistenia spalín

Technológia spaľovania upraveného kalu (cca 20 % zmesný kal) je rozdelená do dvoch samostatných technologických celkov. Prvý technologický celok predstavuje etážová pec F5101 s ôsmimi podlažiami. Zmesný kal je kontinuálne dávkovaný na vrchné podlažie, kde je kal postupne zohrievaný a následne pomocou zhŕiacich lopatiek posúvaný po jednotlivých podlažiach. Výsledným produkтом termickej oxidácie je popol a škvara. Spaliny vznikajúce predovšetkým spaľovaním kalov na dolných etážach (štvrťa, piata a šiesta) prúdia cez etáže smerom hore, proti prúdu pohybu kalu a slúžia ako sušiace médium pre sušenie kalu.

Spaliny vystupujú z etážovej pece spalinovodom na hornej etáži a vstupujú do druhého technologického stupňa – dohorievacia komora F5202. Pôsobením vysokej teploty v peci (min. 800°C), optimalizovanými podmienkami prúdenia v dohorievacej komore, dostatočnou

zdržnou dobou (min. 2s) a dostatočnou koncentrácou kyslíka v spaľovacej komore je zaistené, že všetky spáliteľné látky budú termicky rozložené a spálené pred dosiahnutím výstupu z komory. Technológia čistenia spalín sa skladá zo štyroch základných stupňov (Géci, M., 2013):

1. Selektívna nekatalytická redukcia NOx (SNCR)

Na zníženie koncentrácie NOx v spalinách sa používa SNCR technológia, založená na vstrekovanie redukčného činidla do spalín v priestore dohorievacej komory, kde je optimálna teplota potrebná pre priebeh denitrificačných reakcií. Účinkom redukčného činidla sú oxidy dusíka, ktoré vznikajú pri spaľovacom procese, rozložené na elementárny dusík a kyslík.

2. Suché čistenie spalín (suchá sorpcia)

Na odstránenie kyslých zložiek (HCl, HF, SO_x) zo spalín sa používa hydrogénuhličitan sodný. Dávkovanie je riadené v závislosti na koncentráciu kyslých zložiek na vstupe do komína. Vlastné chemické reakcie (neutralizácia a adsorpcia) prebiehajú v spalinovodoch a v kontaktore, ktorý zaistuje, aby doba styku sorbentov so spalinami zodpovedala technologickým požiadavkám.

3. Membránová filtračia

Podstatou membránovej filtračie je odstránenie prachových častíc. Spaliny z kontaktoru obsahujú značný podiel prachových častíc, najmä popolček zo spaľovacieho procesu, ale tiež produkty predchádzajúceho stupňa čistenia suchej sorpcie. Ide o soli vzniknuté pri neutralizácii kyslých zložiek spalín, čiastočne zreagovaný sorbent - bikarbonát sodný a tiež druhý zmesový sorbent.

4. Katalytický rozklad dioxínov

Riešenie spočíva v použití špeciálneho filtračného materiálu (tkaniny), ktorú tvorí mikroporézna membrána na povrchu s nosnou plst'ou. Membrána i vlákna plsti sú zhotovené z expandovaného polytetrafluoroetylénu (ePTFE), ktoré sú chemicky stabilné a odolné. Samotná membrána obsahuje čiastočky katalyzátora na báze V₂O₅/TiO₂. Tento katalyzátor zabezpečuje, že v spalinách prechádzajúcich cez nosnú plst' filtračného materiálu a zároveň cez katalyzátor, budú rozložené látky typu dioxínov a furánov (skrátene PCDD/PCDF) na elementárne zlúčeniny.

Metodika

Vzorky v množstve 1 g boli zmiešané s 0,25 g Al₂O₃ (vnútorný štandard), pre účely kvantitatívneho vyhodnotenia rtg. difrakčných záznamov. Zmes bola následne vložená do kontajnera s korundovými valčekmi, spolu so 4 ml denaturovaného liehu. Po dôkladnom pretrepaní sa kontajner vložil do špeciálneho mlyna (McCrone Micronizing Mill) a vzorky boli mleté 5 minút na výslednú frakciu 20 µm. Zo vzoriek boli následne vyhotovené rtg. difrakčné záznamy na difraktometri typu Philips PW 1710 (Geologický ústav, SAV). Záznamy boli vyhodnotené a spresňované Rietveldovou metódou v programe X'Pert HighScore (Plus). Snímky zo skenovacieho elektrónového mikroskopu boli vyhotovené v laboratóriu CLEOM PriF UK v Bratislave na prístroji JEOL JXA-840A.

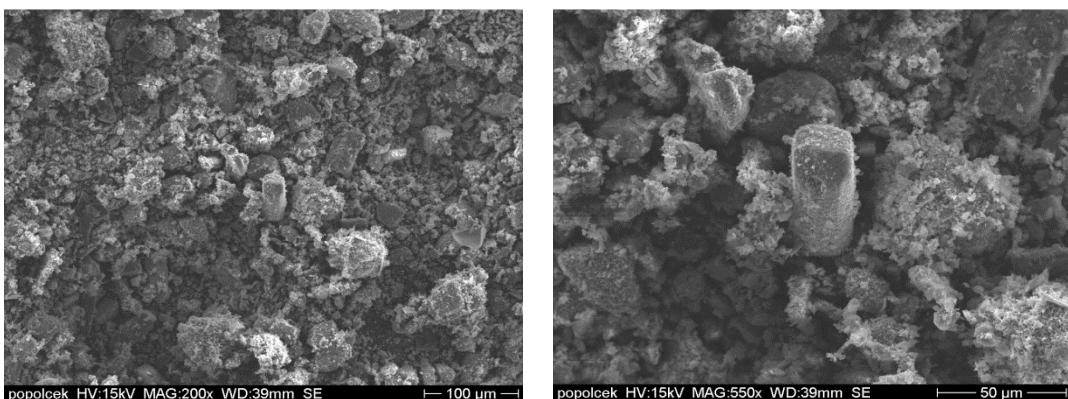
Výsledky a diskusia

Rtg. difrakčný záznam študovanej vzorky má pomerne vysoké pozadie, čo poukazuje na prítomnosť amorfnych fáz (23,1 hm. %), ktoré môžu byť tvorené sklom (Obr. 1) (Bayuseno et al., 2010), príp. nespálenou organickou hmotou (Chimenos et al., 1999). Najvyšší podiel vo vzorkách (Tab. 1) predstavujú fázy gehlenit (46,9 hm. %) a maghemit

(12,7 hm. %), významný je tiež podiel hematitu (6 hm. %) a thenarditu (6 hm. %). Hematit bol opísaný ako súčasť podobných vzoriek viacerými autormi (Bayuseno et al., 2010; Bodénan et al., 2010; Chimenos et al., 1999; Vassilev et al., 1999). Kremeň má nižšie zastúpenie (3 hm. %), nasleduje brukeit (1,7 hm. %), anhydrit (0,5 hm. %) a melilit (0,1 hm. %). Výskyt melilitu vo vzorkách popola bol opísaný autormi Bayuseno et al. (2010). Prítomnosť identifikovaných minerálov odráža celkové chemické zloženie danej vzorky, v ktorej dominantné zastúpenie má Na (31,97 %), sírany (30,39 %), SiO_2 (4,67 %), Fe (3,49 %), Ca (2,94 %), chloridy (0,7 %). Zo stopových prvkov sa vo zvýšenom obsahu detekovali Zn (0,97 %), Cu 328 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a Pb (0,25 %).

Tab. 1. Percentuálne zastúpenie hlavných fáz vo vzorke popolčeka (vzorka 07).

Identifikované fázy	(hm. %)
gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$	46,9
hematit Fe_2O_3	6,0
maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	12,7
kremeň SiO_2	3,0
thenardit Na_2SO_4	6,0
melilit $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al,Mg,Fe})(\text{Si,Al})_2\text{O}_7$	0,1
anhydrit CaSO_4	0,5
burkeit $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$	1,7
amorfný zvyšok	23,1
total	100,0



Obr. 1. SEM snímky popolčeka zo spaľovania nebezpečného odpadu znázorňujúce dve najvýznamnejšie zastúpené zložky: amorfá fáza + kryštály gehlenitu.

Záver

Fázové zloženie popolčeka odráža celkové chemické zloženie vstupujúcich materiálov do procesu spaľovania, pričom hlavné fázy predstavujú asociácie, ktoré boli už opísané v literatúre pri podobných vzorkách. Vysoké pozadie na rtg. difrakčnom zázname je spôsobené prítomnosťou amorfínnych fáz, ktoré sú podľa nášho názoru tvorené sklom.

Podakovanie

Práca vznikla vďaka podpore grantových úloh VEGA 1/0321/14 a v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo - orientovaný projekt: Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského

v Bratislave, ITMS 26240220086 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a s podporou projektu APVV-0344-11.

Literatúra

- Bayuseno, A.P., Schmahl, W.W., 2010: Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash. *Waste Management* 30, 1509–1520.
- Bodénan, F., Guyonnet, D., Piantone, P., Blanc, P., 2010: Mineralogy and pote water chemistry of a boiler ash from a MSW fluidized incinerator. *Waste Management* 30, 1280–1289.
- Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, M.A., Espiell, F, 1999: Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, A:64, 211–222.
- Géci, M., 2013: Prevádzkový poriadok zariadenia “Spaľovňa kalov MCHB ČOV” zo 23.7.20163, P7 Vodné hospodársrtvo, SLOVNAFT, a.s. Vlčie hrdlo 1, Bratislava, 72 s.
- Polc, R., Milička J., 2011: Ochrana zložiek životného prostredia pri priemyselných činnostiach spracovania ropy a ropných produktov v Slovnaft, a.s. Bratislava. Zborník vedeckých príspevkov GEOCHÉMIA 2011, Eds. Jurkovič, L., Slaninka I. a Ďurža O., ŠGÚDŠ, Bratislava, December 2012, s. 91 – 95.
- Polc, R., Jurkovič, L., Milička, J. a Pörsök, M., 2013: Základné parametre produktov čistenia spalín vznikajúcich zneškodňovaním tuhých odpadov spaľovaní, Zborník vedeckých príspevkov GEOCHÉMIA 2013, Eds. Jurkovič, L., Slaninka I. a Ďurža O., ŠGÚDŠ, Bratislava, December 2013, s. 143 – 145.
- Vassilev, S.V., Braekman-Danheux, C., Laurent, P., 1999: Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste 1. Phase-mineral and chemical composition. *Fuel Processing Technology*, 59, 95–134.
- Vyhľáška MŽP SR č. 284/2001 Z.z. v znení neskorších zmien a doplnkov, ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov.

Garnet-bearing exsolution, symplectite and corona textures in clinopyroxenite dikes from a harzburgite associated with eclogites (Austroalpine Sieggraben complex); P-T estimates

Marián Putiš¹, Friedrich Koller², Dražen Balen³, Peter Bačík¹, Juraj Moravčík¹, Ondrej Nemeč¹ and Samila Hrvanović¹

¹Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava 842 15, Slovakia, putis@fns.uniba.sk

²Department of Lithospheric Research, University of Vienna, Althanstrasse 14, 1090 Vienna, Austria; friedrich.koller@univie.ac.at

³Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, Croatia; drbalen@geol.pmf.hr

Abstract

Garnet-bearing exsolution lamellae, symplectites and coronas were found in clinopyroxenite dikes crosscutting a harzburgite. These various break-down textures formed in original magmatic high-tschermakite clinopyroxenes due to eclogite-facies metamorphism.

Introduction, geological setting and methodology

The Austroalpine Sieggraben eclogite-bearing structural complex at the south-eastern margin of the Eastern Alps contains fragments of meta-ultramafics. It is typically exposed near Sieggraben village and was accordingly called the Sieggraben structural complex (SSC, Putiš et al. 2000, 2002). Tollmann (1980) considers the SSC as a representative for the middle part of the Austroalpine tectonic unit in the Eastern Alps. Analogous parts of the Austroalpine Unit show similar Alpine tectono-metamorphic overprint (Thöni and Jagoutz, 1993; Dallmeyer et al., 1996; Kurz and Froitzheim, 2002). Petrological and geothermobarometric data, including the evolutionary P-T pathway of the SSC was suggested by Putiš et al. (2002) and Kromel et al. (2011); petrography and mineral chemistry of the meta-harzburgites was reported by Hrvanović et al. (2014) from the area of Sieggraben and Schwarzenbach.

The formation of garnet in pyroxene is enabled by the presence of the tschermakite component in the initial pyroxene (Herzberg, 1978). Jerde et al. (1993) explain the garnet exsolution through the removal of the Tschermak component of pyroxene, as the solubility of the Tschermak component in pyroxene decreases with increasing pressure and decreasing temperature (e.g., Gasparik, 1990). Garnet-bearing exsolution textures have been found in pyroxenitic and websteritic xenoliths in kimberlites (Alifirova et al., 2012), but also in eclogitic complexes (e.g., Lappin, 1973; Sobolev and Shatsky, 1990; Zhang and Liou, 2003; Janák et al., 2006; Faryad et al., 2009).

This work provides information on the texturally diverse exsolution, symplectite and corona textures in mantle rocks pyroxenes and spinels, and newly-formed amphiboles as well, in studied meta-clinopyroxenite dikes from a host meta-harzburgite associated with eclogites in the area between Steinbach and Gschorrholtz villages in SE Austria (continuation of the SSC).

PL microscopy and EMPA (Cameca SX-100) were the main research methods of the host and break-down phases. The WhR chemical composition was found by XRF and by calculating from modal mineral analyses. P-T conditions were estimated by the chosen conventional geothermobarometers in combination with the Perple_X and Thermocalc software packages.

Description of exsolution, symplectite and corona textures, and estimated P-T conditions

We suppose that studied partly rodingitized dikes were clino-pyroxenites originally, representing a higher degree (ca. 25-30%) melting of a lherzolite in the upper mantle in the spinel stability field. The thickness of dikes, crosscutting the host harzburgite, varies from a

few to 30 cm. The inferred pyroxenite dike was composed of magmatic high-Ts Cpx0 and Al-rich Cr-poor Spl0. Magmatic Cpx0 contained around 15 wt.% Al₂O₃ and 1 to 2 wt.% TiO₂ according to reconstructed bulk composition from EMPA (20-30 µm beam) using Cpx-Grt symplectites in metamorphic Cpx1 rims (50% of Cpx and 50% of Grt). High-Al Cpx1 porphyroblasts (mostly 6-12 wt.% Al₂O₃ and usually more than 1 wt.% TiO₂) are considered to have been formed from the pre-cursor Cpx0. Reconstructed bulk composition of Spl0 from EMPA (10-30 µm beam) using Spl1 lamellar parts (50% of pale, Ti-rich, and 50% of dark Spl parts) shows that Spl0 contained approximately 2 wt.% TiO₂.

The main pressure interval of the Cpx0 magmatic (D0 stage) crystallization was calculated from 17.6 to 17.2 ± 2 kbar using Cpx barometer (Nimis, 1995). The Cpx0 crystallization temperatures were estimated from 1240 to 1150 ± 30°C for the calculated pressures according to single Cpx thermometer (Nimis and Taylor, 2000). The basic Cpx0-Spl0 structure was transposed to metamorphic Cpx1-Spl1 structure, the remnants of which are still observable.

Central parts of some Cpx1 porphyroblasts exhibit up to three systems of Ti-Spl exsolution lamellae, containing 6.02-8.76 wt.% TiO₂. Coarse-grained Spl1 shows Ti-Spl exsolution lamellae containing around 5 wt.% TiO₂. Ti-Spl exsolution lamellae (5.0-9.07 wt.% TiO₂) in Amp1(Mg-Hbl) porphyroblasts are “crosscut”/enclosed by low-Al Cpx exsolution lamellae, or the latter often grew within the same systems as the older Ti-Spl lamellae.

A Ti-Spl corona (5.0-9.35 wt.% TiO₂) is often developed around Spl1. This corona indicates continuing metamorphic recrystallization of Spl1. Ti-Spl lath aggregates grew from the Spl1 core outward due to metamorphic recrystallization of the exsolved Spl1. Therefore the Ti-Spl and/or Spl1 inclusions are common in Grt coronas around Spl1. Garnet from corona often ingrows Spl1 according to Ti-Spl exsolution lamellae systems in the Spl1 core.

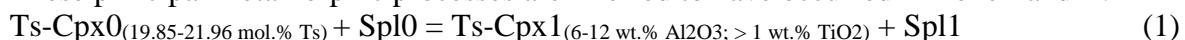
The pre-peak metamorphic stage included the formation of marginal reactional (black-wall) Amp-rich zones more or less symmetrically enclosing the inner Cpx-rich zone. Thus we can distinguish two compositionally different pre-peak metamorphic assemblages in a Cpx dike: the inner Zone (I), composed of high-Al Cpx(1) and Spl(1), ± Amp1(Mg-Hbl), ± Zo; the marginal Zone (II), composed of Mg-Hbl and Zo, ±Cpx(1) and Spl(1).

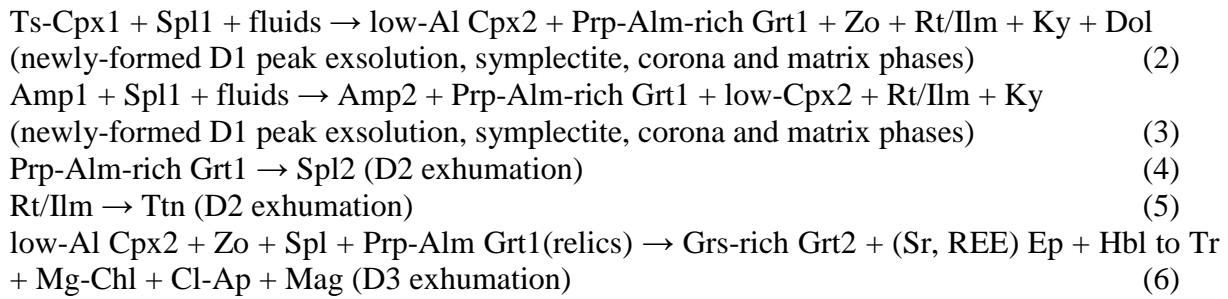
Characteristic peak metamorphic textures are observable in Zone I, representing the D1 eclogite facies metamorphic stage. The following signatures of still high-Ts Cpx1 are most likely related to compressional D1 burial peak conditions: low-Al Cpx1 rims; low-Al Cpx2 matrix blasts; Amp(Prg to Sdg), Dol and Rt/IIm exsolution lamellae in Cpx1; Grt exsolution lamellae in Cpx1; Grt-lower-Al Cpx symplectites in Cpx1 rims; Grt coronas around Cpx1, Spl1 and Zo; Grt blasts with Ky (±Cpx, Zo) inclusions.

Characteristic peak metamorphic textures are also observable in Zone II, again representing the D1 eclogite facies metamorphic stage. The following signatures are related to compressional breakdown of Amp1 (mostly 8-18 wt.% Al₂O₃ and usually more than 0.5 wt.% TiO₂): Amp1 (Mg-Hbl to Prg) zonal porphyroblasts; low-Al Cpx exsolution lamellae in Amp1 (Mg-Hbl) cores; low-Al Cpx(2) matrix blasts; Rt/IIm exsolution lamellae in Amp1; Grt exsolution lamellae in Amp1; Grt-Amp symplectites in Amp1 rims; Grt coronas around Amp1, Spl1 and Zo; Grt blasts with Ky inclusions.

D2 granulite facies metamorphic stage is suggested by symplectitic Spl(2) after Grt in both zones, indicating an exhumation metamorphic re-equilibration in a subduction channel. D3 amphibolite- to greenschist facies metamorphic assemblage reflects already an orogenic wedge conditions: Ep-Amp3(Tr)-Ttn-Grt (Grs-rich) coronas around Cpx1; Mg-Chl, Ep/Czo, Ttn, Ap, Cl-Ap, Mag, ±Tur, Sr-rich Ep and high-Ce Aln; Ep exsolution lamellae in Cpx1; Carb (Cal).

These principal metamorphic processes are inferred to have occurred in Zone I and II:





The peak D1 burial conditions at $\sim 830^\circ\text{C}$ and 22 kbar, and the D2 exhumation conditions at $\sim 750^\circ\text{C}$ and 14 kbar were found by *Perple_X* modeling. *Thermocalc* yielded 825°C and 27.5 kbar for the D1, 790°C and 14.5 kbar for the D2, and 710°C and 11 kbar, or 615°C and 8.5 kbar for the D3 stages.

Discussion and conclusions

The meta-clinopyroxenite dikes contain various exsolutions, symplectites and coronas, including the Grt-bearing. There, the coarse-grained spinel (Spl0) could have crystallized simultaneously with clinopyroxene (Cpx0) from a parental pyroxenitic melt. The co-existence of Grt and Spl (Spl replacement by Grt, and back) suggests pressure (~ 10 -20 kbar) changing across the Spl–Grt transition zone (e.g., Klemme, 2004) in a wider T interval (~ 1250 -700°C). Reconstructed Cpx0 compositions from Cpx1 show Wo20–36En47–55Fs17–27 variations and relatively high TiO₂ concentrations (up to 2 wt.%). Compared to measured Cpx1 composition (8.31–18.97 mol.%), the reconstructed Cpx0 shows higher tschermakite (19.85–21.96 mol.%) content. The “daughter” phases as pyroxene(1), zoisite, garnet, oxide and kyanite are considered to represent the breakdown products of an initial Cpx0 that contained significant portions of Ts.

Dry ultramafics underwent hydration most likely in an interface between a mantle wedge and a subduction channel due to metamorphic fluids released from the being metamorphosed subducted continental rock fragments. It is important to notice that hydration of subducted mantle fragments occurred in HP amphibolite- to eclogite facies (pre-peak D1-1 stage) and was accompanied by the formation of irregularly dispersed Mg-Hbl and Zo in the inner Cpx-rich dike zone, and by the formation of black-wall Mg-Hbl to Prg rich marginal zone in these dikes.

Ti-Spl exsolution lamellae are observable not only in Cpx1 and Spl1, but also in Amp1(Mg-Hbl to Prg) porphyroblasts. They suggest a solid-solution breakdown of Cpx, Spl and Amp most likely during an advanced pre-peak D1-2 stage subductional burial. Spinell1 contains Ti-spinel exsolution lamellae usually accompanied by IIm and Ti-Mag exsolutions. Ilmenite, titano-magnetite and Cr-Al-Fe³⁺ spinel association can be a result of exsolution of Ti-bearing spinel during cooling by oxidation process (Buddington and Lindsley, 1964; Irvine, 1974).

The D1-2 stage of subductional burial of the studied mantle fragments can also be documented by Spl1 recrystallization into Ti-Spl coronas and/or lath-shape aggregate coronas around Spl1.

This process was changed for the Grt exsolution in Cpx1, formation of Grt-Cpx symplectites in Cpx1 rim, Grt coronas around Spl1 and along Cpx1-Spl1 or Cpx1-Zo interfaces during the peak D1-3 subductional burial stage (ca. 800-830°C and 22-28 kbar). The measured Cpx(1) porphyroblasts are still tschermakite-rich (8.31-18.97 mol.%), and this evidence supports the explanation that garnets may exsolve from a relatively tschermakite (Ts)-rich initial pyroxene (e.g., Ts-Cpx0 = Cpx1+Grt+Ky) during temperature decrease and pressure increase (e.g., Jerde et al., 1993) that could be a scenario in an inferred subduction zone. The reported D1-1 to D1-3 textural changes are good indicator that ultramafic complex

of Spl harzburgites, crosscut by pyroxenite dikes, was most likely detached from a mantle wedge by a subducting slab and subjected to eclogite-facies metamorphism in a subduction channel. Garnet replacement by symplectitic Spl(2) seems to be a reliable indicator of the D2 exhumation decompression at high temperatures (ca. 800-750°C and 16-14 kbar). The D3 stage occurred in an accretionary wedge.

Acknowledgements: To APVV-0081-10 and VEGA-1/0255/11 scientific grants.

References

- Alifirova, T.A., Pokhilenko, L.N., Ovchinnikov, Y.I., Donnelly, C.L., Riches, A.J.V., Taylor, L.A., Sobolev, V.S., 2012: International Geology Review 54, 1071-1092.
- Buddington A.F., Lindsley, D.H., 1964: Journal of Petrology 5, 310-357.
- Dallmeyer, R.D., Neubauer, F., Handler, R., Fritz, H., Müller, W., Pana, D., Putiš, M., 1996: Eclogae Geologicae Helvetiae 89, 203-227.
- Faryad, S.W., Dolejš, D., Machek, M., 2009: Journal of Metamorphic Geology 27, 655-671.
- Gasparik, T., 1990: Journal of Geophysical Research 95, 15751-15769.
- Herzberg, C.T., 1978: Contributions to Mineralogy and Petrology 66, 375-382.
- Hrvanović, S., Putiš, M., Bačík, P., 2014: Bull. miner.-petrol. odd. muzea v Praze 22, 105-114.
- Irvine, T.N., 1974: Geological Society of America Memoirs 138, 1-240.
- Janák, M., Froitzheim, N., Vrabec, M., Krogh Ravna, E.J., De Hoog, J.C.M., 2006: Journal of Metamorphic Geology 24, 19-31.
- Jerde, E.A., Taylor, L.A., Crozaz, G., Sobolev, N.V., 1993: Contributions to Mineralogy and Petrology 114, 148-159.
- Klemme, S., 2004: Lithos 77, 639-646.
- Kromel, J., Putiš, M., Bačík, P., 2011: Acta Geologica Slovaca 3, 1-12.
- Kurz and Froitzheim, 2002: International Geology Review 44, 702-743.
- Lappin, M.A., 1973: Mineralogical Magazine 39, 313-320.
- Nimis, P., 1995: Contributions to Mineralogy and Petrology 121, 115-125.
- Nimis, P., Taylor, W.R., 2000: Contributions to Mineralogy and Petrology 139, 541-554.
- Putiš, M., Korikovsky, S.P., Pushkarev, Y.D. 2000: Jb. Geol. Bundesanstalt 142, 73-93.
- Putiš, M., Korikovsky, S. P., Wallbrecher, E., Unzog, W., Olesen, N. O., Fritz H., 2002: Journal of Structural Geology 24, 339-357.
- Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., 1990: Nature, 343, 742-746.
- Thöni, M., Jagoutz, E., 1993: Schweizerische Mineralogische Petrographische Mitt. 73, 177-189.
- Tollmann, A., 1980: Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt 34, 197-255.
- Zhang, R.Y., Liou, J.G., 2003: American Mineralogist 88, 1591-1600.

Perovskite, reaction product of a harzburgite with crustal fluids in the Meliatic accretionary wedge (Western Carpathians, Slovakia): new LA–ICP–MS data

Marián Putiš¹, Yue-Heng Yang², Matúš Koppa¹, Xian-Hua Li² and Brigitta Snárska¹

¹Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava 84215, Slovakia, putis@fns.uniba.sk

²State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China, lihx@gig.ac.cn

Abstract

New LA–ICP–MS multielement mineral patterns (Ol, Opx, Cpx, Ctl, Chl, Ep, Adr, Grt) from serpentinized and rodingitized harzburgite domains in Dobšiná quarry (Meliata Unit, Western Carpathians, Slovakia) are compared to LA–ICP–MS perovskite patterns. They show a distinct enrichment in LREE, Cs, Be, U, Nb or Ta, As, Sb, ±Pb, supporting a model of perovskite genesis related to hydration processes in an accretionary wedge.

Introduction, geological setting and methodology

Perovskite has been rarely reported in medium to lower-temperature reaction or rodingitization domains in greenschist or blueschist to eclogite facies metamorphic rocks (Müntener and Hermann, 1994; Radvanec, 2009; Malvoisin et al., 2012; Putiš et al., 2012). Herein, we review our recently published whole rock XRF/ICP–MS data on harzburgite host, mineralogical–petrological data on metamorphic–metasomatic perovskite from the Western Carpathians Meliata Unit (Slovakia), including the U/Pb SIMS and LA–ICP–MS ages and Nd isotopes (Putiš et al., 2012, 2014, 2015; Li et al., 2014).

New data concern origin of harzburgite host using the mineral (Ol, Opx, Cpx, Spl) chemical composition diagrams. New LA–ICP–MS elemental (REE, LILE, HFSE) mineral patterns from serpentinized and rodingitized harzburgite are compared to LA–ICP–MS elemental perovskite patterns. Similar perovskite types seem to be suitable constraints of hydration processes in accretionary wedges (Brandon, 2004).

The Western Carpathians form a collisional orogenic belt subdivided into Outer, Central and Inner Western Carpathians (Plašienka et al., 1997); the IWC include Meliata tectonic unit thrust over the Central Western Carpathians Gemic Unit, in turn overlain by the Turňa and Silica nappes. The perovskite-bearing serpentinized harzburgite blocks described herein belong to a mélange complex of the Meliata tectonic unit (Putiš et al., 2012, 2014).

Review of previous results

Perovskite (Prv) was discovered in abyssal harzburgites from a "mélange" type blueschist-bearing accretionary wedge of the Western Carpathians (the Meliata Unit, Slovakia). Specific position of Prv in serpentinized and rodingitized parts of harzburgite fragments infers a fluid-rock interaction responsible for two Prv generations. Perovskite (1) formed in serpentinized orthopyroxene (Opx₁) porphyroclasts, often accompanied by andradite clusters. A grain scale metasomatic mechanism might have partitioned Ca and Ti from the host Opx, spinel (Ti) and grain-boundary pervasive LREE(Ce,La), Ca²⁺, Ti/Fe³⁺ - enriched aqueous fluids to Prv. Perovskite (2) occurs in a few cm wide chlorite-rich blackwall zone separating serpentinite and rodingite veins. It also occurs in rodingite veins, ingrown by chlorite and apatite, and surrounded by a typical rodingite mineral assemblage of diopside, andradite, vesuvianite, epidote/zoisite, apatite and chlorite. Perovskite (1 and 2) is replaced by pyrophanite along the grain rims and interiors most likely by fluid-aided coupled dissolution–reprecipitation at increased Si–Fe–Mn–Al element solubility in rodingitization fluids

pervading serpentinized harzburgite. Both Prv generations (mainly Prv 2) are partly to almost totally replaced by Adr.

The bulk-rock trace-element patterns suggest enrichment in LREE, Ba, Cs, U, Pb, Sb and Li in comparison with HREE, HFSE, Rb and Sr. Part of the LILE shows an increase (Th, U, Cs and Ba), but the rest suffered a decrease (Rb and Sr) after serpentinization and/or rodingitization. Such patterns were interpreted as a consequence of slab-derived metamorphic fluids (Putiš et al., 2012; Li et al., 2014).

We separated metamorphic–metasomatic Prv (1) and (2) from serpentized Opx porphyroclasts of a harzburgite in order to date serpentinization and/or rodingitization. The U/Pb SIMS concordia ages of Prv (1) from 3 samples range from 137 ± 1 Ma to 135 ± 1 Ma, with mean of 135.6 ± 0.58 Ma, while Prv (2) was dated at 133.7 ± 5.4 Ma (Li et al., 2014). Perovskite (1) age at $\sim 135 \pm 2.0$ Ma was determined by LA–ICP–MS (Putiš et al., 2015). The Prv age (~ 135 Ma) is interpreted to record the interaction of metamorphic fluids with harzburgite blocks in the Neotethyan Meliatic accretionary wedge. Since Prv (1 and 2) is younger than the high-pressure metamorphism of this wedge, dated at 160–150 Ma (Dallmeyer et al., 1996), it constrains the exhumation period of harzburgite fragments. Such negligible age differences imply a relatively short-lived rodingitization responsible for crystallization of both Prv generations.

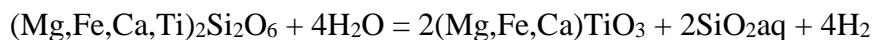
The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mean value of Prv (1) is 0.512153 ± 0.000017 by LA–MC–ICP–MS, thus corresponding to the initial $\varepsilon_{\text{Nd}}(t = 135) = -8.2 \pm 0.4$ (Li et al., 2014). This suggests that the subducted and dehydrated continental crust was the main source of the interactive fluids which initiated serpentinization and rodingitization in the Neotethyan Meliatic accretionary wedge following closure of the Meliata–Hallstatt Triassic to Jurassic oceanic back-arc basin and the high-pressure/low-temperature metamorphism (12–14 kbar at 450–500°C; Faryad, 1995) dated at ca. 160–150 Ma by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Dallmeyer et al., 1996).

Origin of harzburgite host

We evaluated modal compositions from a few relatively well preserved samples of harzburgite cores. The mineral chemical composition discrimination diagrams suggest abyssal peridotites (harzburgites) as a precursor of Prv-bearing serpentinites.

Occurrence of perovskite in serpentinized orthopyroxene

Specific position of Prv in serpentinized and rodingitized parts of harzburgite fragments infers a fluid–rock interaction responsible for two Prv generations. Perovskite formation from Opx may be simplified by this inferred mass balance reaction (for LT-MT/LP-HP conditions):



Perovskite (1) rarely shows twin crystals in Opx porphyroclasts. The twin planes are parallel to still recognizable Cpx exsolution lamellae-, most likely (110) plane system of Opx. Perovskite (2) occurs in a few cm wide chlorite-rich blackwall zone separating serpentinite and rodingite veins. It is also characteristic for a typical rodingite mineral assemblage of diopside, andradite, vesuvianite, epidote/zoisite, apatite and chlorite. Both Prv generations (mainly Prv 2) are partly replaced by pyrophanite and (Ti-)Adr.

LA–ICP–MS and mineral trace element compositions

Our LA–ICP–MS mineral study yields a complex view of trace element behaviour during the two stages of rodingitization connected with Prv genesis. Hydration of harzburgite was accompanied by trace element, including REE mobility. The PM normalized patterns of

Ol, Opx, Cpx from the relic harzburgite "cores" and those of Srp (Ctl), Chl, Ep, (Ti)Adr and Prv from the rodingitization domains in serpentinite document strong mobility of LREE, most LILE and some other elements. The positive anomalies of Cs, U, Ta, Be and Pb in Opx₁ and Cpx₁ porphyroclasts and Cpx₂ aggregates (surrounding Opx₁ and rare Cpx₁) are combined with the negative anomalies of Rb, Ba, Th, Nb and Sr in these minerals. Positive anomalies of the same elements, including Cs, U, Ta, Be, As, Sb and Li in typical serpentinization and rodingitization minerals (Srp, Chl, Prv 1 and 2, Grt and Ep), with variable abundances of La, Ce and Nd, and negative anomalies of Rb, Ba, Th, Nb and Sr, suggest crustal fluid involvement during accretionary wedge metamorphism. This highlights the decisive contribution of serpentinization and rodingitization to huge element mobility in the accretionary wedges. LA–ICP–MS study revealed strong depletion in LREE from Prv (1) to Prv (2), and a more typically positive Eu anomaly for Prv (2). Our spider diagram depicts relative enrichment in U, Nb, La, Ce, Pr, Nd, As, Pr, Nd and decreased Rb, Ba, Th, Ta, Pb, Sr, Zr in both Prv generations.

Discussion and conclusions

Radvanec (2009) discovered perovskite in a pale fragment enclosed in serpentinites at the Danková locality, close to Dobšiná and considered that Prv is most likely a product of ultra-high-pressure metamorphism. Putiš et al. (2012), based on geological, mineralogical–petrological and whole-rock chemical data proposed a late-metamorphic origin for Prv related to serpentinization (Prv 1) and rodingitization (Prv 2) in a subduction–accretionary wedge. Concerning the genetic aspects, Prv (1) does not occur in relic magmatic mineral assemblages of harzburgite blocks composed of Ol, Opx, Spl and rare Cpx. Despite Prv (1) can have lamellar-cube shape (Putiš et al. 2011) it was not found as a late magmatic exsolution phase besides Cpx exsolution lamellae in porphyroclastic Opx₁. In case of considered potential magmatic origin, Prv would have most likely subjected to dissolution, similar to magmatic Opx₁ by the effect of Ca-(Ti) poor aqueous serpentinization fluids, as a potential source of Ca (and Ti) for evolving rodingitization. Perovskite does not belong to HP metamorphic assemblage registered exclusively from the relatively well preserved (only weakly serpentinized) harzburgite "cores". However, these "cores" are good indicators of Prv (1) in a narrow zone between Prv-free "cores" and widely serpentinized (also Prv-free) harzburgite rims (Putiš et al. 2012; Li et al. 2014).

New LA–ICP–MS multielement mineral patterns of Ol, Opx, Cpx, Srp-Ctl, Chl, Ep, Adr-Grt from serpentinized and rodingitized harzburgite were compared to the LA–ICP–MS multielement perovskite patterns, and both support a model of perovskite genesis related to hydration processes in accretionary wedges (e.g., Scambelluri et al., 2014 and citations therein) mainly due to a distinct enrichment in LREE, Cs, Be, U, Nb or Ta, As, Sb, ±Pb. These results are consistent with the U/Pb dating of perovskite at ca. 135 Ma (Li et al., 2014; Putiš et al., 2015) and Nd isotopes (Li et al., 2014) as well, supporting perovskite genesis related to the Meliatic accretionary wedge serpentinization and rodingitization. This event occurred between 150 and 130 Ma according to Ar–Ar dating of the HP metamorphism (160–150 Ma; Dallmeyer et al., 1996) and dating the collapse and cooling of the accretionary wedge through the 180°C isotherm (at ca. 130 Ma; Putiš et al., 2014). Perovskite might have formed during exhumation of harzburgite fragments at temperatures between 400 and 300°C and medium to low pressures. Estimated temperature interval is consistent with the used chlorite (ingrowing Prv 2) thermometer (Cathelineau, 1988).

Acknowledgement

Support from APVV-0081-10 and VEGA-1/0255/11 scientific grants is greatly acknowledged.

References

- Brandon, M.T., 2004: In: van der Pluijm BA, Marshak S (eds.), WCB/McGraw Hill Press, 566–574.
- Cathelineau, M., 1988: Clay Minerals 23, 471-485.
- Dallmeyer, R.D., Neubauer, F., Handler, R., Fritz, H., Müller, W., Pana, D., Putiš, M., 1996: Eclogae Geologicae Helvetiae 89, 203-227.
- Faryad, S.W., 1995: Journal of Metamorphic Geology 13, 701-714.
- Li, X.H., Putiš, M., Yang, Y.H., Koppa, M., Dyda, M., 2014: Lithos 205, 1-14.
- Malvoisin, B., Chopin, Ch., Brunet, F., Galvez, M.E., 2012: Journal of Petrology 53, 159-176.
- Müntener, O., Hermann, J., 1994: Contributions to Mineralogy and Petrology 156, 156-168.
- Plašienka, D., Grecula, P., Putiš, M., Kováč, M., Hovorka, D., 1997: In: Grecula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (eds.), Mineralia Slovaca – Geocomplex, Bratislava, 1-24i.
- Putiš, M., Radvanec, M., Hain, M., Koller, F., Koppa, M., Snárska, B., 2011: In: Ondrejka, M., Šarinová, K. (eds.), Proceedings, Petros Symposium, Bratislava, Comenius University Press, 33-37.
- Putiš, M., Koppa, M., Snárska, B., Koller, F., Uher, P., 2012: Journal of Geosciences 58, 221-240.
- Putiš, M., Danišík, M., Ružička, P., Schmiedt, I., 2014: Journal of Geodynamics 81, 80-90.
- Putiš, M., Yang, Y.H., Koppa, M., Dyda, M., Šmál, P., 2015: Acta Geologica Slovaca 7, in press.
- Radvanec, M., 2009: 8th International Eclogite Conference, Xining, China, Abstracts, 121-122.
- Scambelluri, M., Pettke, T., Rampone, E., Godard, M., Reusser, E., 2014: Journal of Petrology 55, 459-498.

Vplyv tepelnej úpravy na stabilitu a rozpad "magnetického" epidotu z Pakistanu

Petra Rusinová a Peter Bačík

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, rusinova@fns.uniba.sk

Abstrakt

Epidot z Pakistanu s pseudohexagonálnymi a pseudooktaédrickými prizmatickými tvarmi kryštálov má vysoký obsahom inklúzie titanitu a magnetitu, vďaka ktorým vykazuje magnetické vlastnosti. „Magnetické“ epidoty majú nevýraznú zonalitu. Tepelnou úpravou pod 1000 °C nedochádza k výrazným zmenám chemického zloženia ani mriežkových parametrov. Pri tepelne upravovaných vzorkách nad 1000 °C vznikajú pravdepodobne ako produkty rozpadu po epidote plagioklasy a pyroxény (pravdepodobne augit), pričom tvoria aj mikroskopicky homogénnu zmes. Titanit zostáva stabilný aj pri 1200 °C, magnetit postupne rekryštalizuje na hematit, vplyvom čoho dochádza k strate magnetických vlastností.

Úvod

Surovinové zdroje Pakistanu sa vyskytujú v pohoriach Himaláje, Hindúkuš a Karakoram, ktoré sú výsledkom kolízie medzi indickou a ázijskou litosférickou doskou. Vplyvom tejto kolízie došlo k zhrubnutiu kontinentálnej kôry, regionálnej metamorfóze a umiestneniu leukogranitov a pegmatitov do týchto horninových masívov. Geodynamický vývoj bol sprevádzaný výrazným magmatizmom a metamorfózou, a má priamy vzťah ku genéze minerálov (Gill a Rajaran, 2009).

„Magnetický“ epidot z oblasti Quetta v Pakistane obsahuje magnetické inklúzie vo svojich jadrach. Materské horniny majú skarnový pôvod a v nich sa vo vyvetranych puklinách nachádzajú spomínané typy epidotov. Pakistanský epidot má neobyčajne ploché tabuľkovité a pseudohexagonálne tvary kryštálov, ktoré nie sú veľmi typické pre monoklinické minerály (Brownfield et al. 2013). Vďaka prímesiam iných minerálov, najmä magnetitu a titanitu, epidot vykazuje magnetické vlastnosti.

Epidot je pomerne rozšírený silikát vápnika, hliníka a železa. Vyskytuje sa v nízkostupňovo regionálne metamorfovaných horninách či magmatických horninách, alebo aj ako výsledok hydrotermálnych procesov, často zatláča plagioklasy, pyroxény a amfiboly. Typický je svojou zelenou farbou, stípcovitými prizmatickými alebo tabuľkovitými kryštálmi s jemne ryhovanými plochami (Armbruster et al. 2006). Vzorky epidotov s kryštálmi vo veľkosti niekoľko cm až desiatok cm pochádzajú z Rakúska, USA, Mjanmarska, Francúzska, Talianska, Českej republiky, Kanady a Pakistanu. Práve takéto makroskopické, chemicky homogénne vzorky sú vhodné na experimentálnu úpravu a štúdium zmien nou indukovaných. Cieľom tohto príspevku je charakterizovať kryštalochémické zmeny epidotu a produkty dekompozície po tepelnej úprave a vplyv minerálnej asociácie na jeho stabilitu.

Metodika

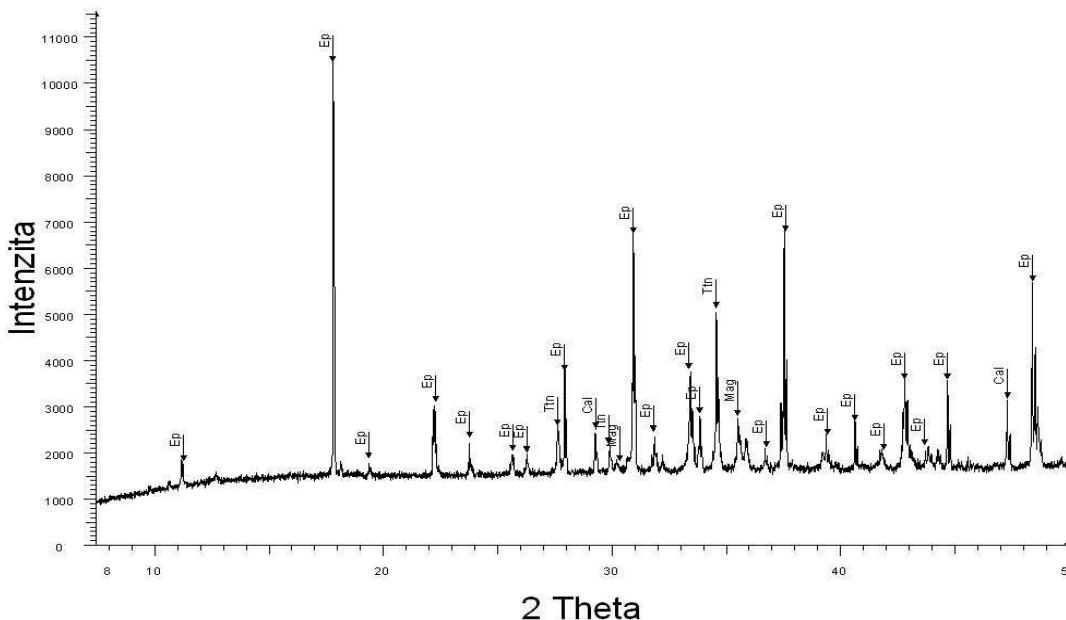
Experimentálna časť pozostávala z tepelnej úpravy piatich vzoriek epidotu (Ep-Pak). Samostatné štyri kryštály boli postupne tepelne upravované pri teplotách 900, 1000, 1100 a 1200 °C (označenie vzoriek zodpovedá teplote). Jedna vzorka nebola tepelne upravovaná a bola použitá ako štandard (označenie 0). Chemické zloženie epidotu bolo analyzované na prístroji CAMECA SX-100 na Masarykovej univerzite v Brne, Česká republika. Práškové rtg. difrakčné záznamy boli zhotovené pomocou rtg. difraktometra Bruker D8 Advance (Kat. mineralogie a petrológia, PRIF UK). Mriežkové parametre epidotu boli spresnené v programe

DIFFRAC^{plus} TOPAS (Bruker 2010) podľa štruktúrneho modelu epidotu z práce Comodi a Zanazzi (1997).

Výsledky

Pôvodne tmavozelený až zeleno-čierny epidot s perletovým leskom kryštálov začal postupným zvyšovaním teploty strácať zelenú farbu a lesk. Pri teplotách 1000, 1100 a 1200 °C sa farba vzoriek zmenila na mliečnu až oranžovú.

V rtg. difrakčných záznamoch (obr. 1) aj v BSE obrázkoch (obr. 2a) sa dá pozorovať, že epidot má majoritné zastúpenie a magnetit, titanit, kalcit a kremeň sú v minorite. Magnetit má zloženie $(\text{Fe}^{2+}_{0.988}\text{Mn}^{2+}_{0.005}\text{Co}^{2+}_{0.005}\text{Ti}^{4+}_{0.002})(\text{Fe}^{3+}_{1.980}\text{Mn}^{2+}_{0.013}\text{Co}^{2+}_{0.002}\text{Ti}^{4+}_{0.005})\text{O}_4$. Zloženie titanitu zodpovedá $\text{Ca}^{2+}_{1.024}(\text{Ti}^{4+}_{0.927}\text{Fe}^{3+}_{0.049})\text{Si}_2\text{O}_5$.



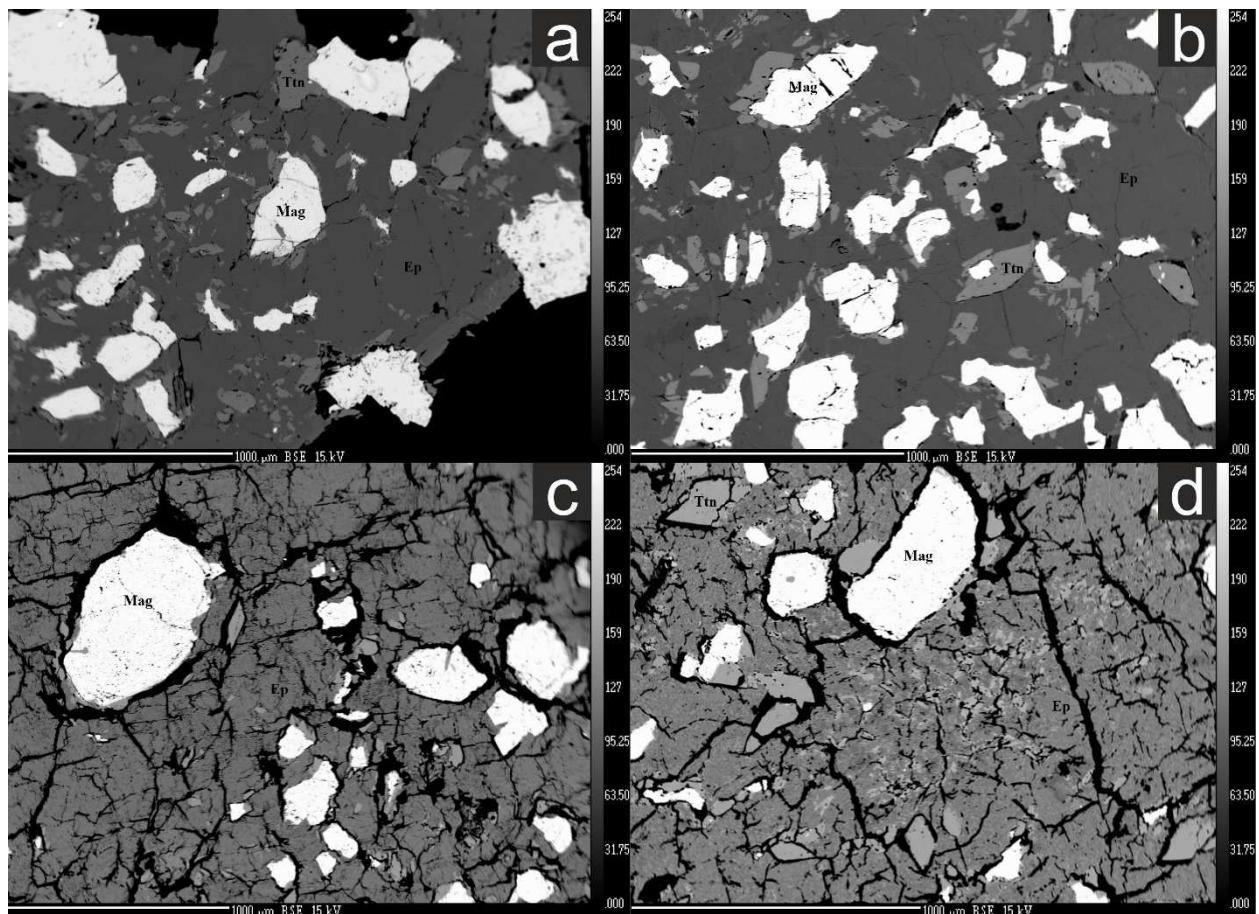
Obr. 1: Rtg. difrakčný záznam tepelne neupravovaného Ep-Pak s majoritnou fázou epidotu a minoritným zastúpením magnetitu, titanitu a kalcitu.

Do teploty 900 °C je epidot stabilný, čo potvrdzujú invariabilné mriežkové parametre. Predpokladá sa jeho chemická homogenizácia, ktorá sa ale vzhľadom na nevýraznú zonalitu nedá jednoznačne potvrdiť, pričom sa už pri teplote 1000 °C v rtg. difrakčných záznamoch neobjavuje. Kalcit sa rozpadáva už pri teplote pod 900 °C. Od teploty 1000 °C pribúdajú v tepelne upravovaných vzorkách plagioklasy, pyroxény (pravdepodobne augit), ktoré vznikajú pravdepodobne rozpadom epidotu, ale produkty rozpadu tvoria aj v BSE homogénnu polohu, takže sa dá predpoklať, že k rozpadu dochádza na submikroskopickej úrovni. To potvrdzuje aj narušenie stechiometrie analýz (tab. 1), hoci základná hmota, ktorá vznikla rozpadom epidotu je pomerne homogénna (obr. 2c), a až pri zohrievaní na 1200 °C vznikajú domény obohatené a ochudobnené o Fe^{3+} (obr. 2d). Rozpadom epidotu dochádza pri teplote nad 1000 °C aj k objemovým zmenám, pri ktorých vznikajú trhliny (obr. 2c, d). Postupnou rekryštalizáciou magnetitu na hematit strácajú epidoty svoje magnetické vlastnosti. Titanit zostáva stabilný aj pri zohrievaní na 1200 °C. Na detailnú identifikáciu rozpadových produktov je potrebné využiť ďalšie metódy ako napr. Ramanovu spektroskopiu.

Tab.1: Reprezentatívne elektrónové analýzy magnetického epidotu z Pakistanu

	0	0	900	900	1000	1000	1100	1100	1200	1200
P₂O₅	0,01	0,04	0,02	0,02	0,24	0,28	0,00	0,03	0,11	0,03
SiO₂	36,94	37,50	37,03	36,47	36,60	36,36	36,55	35,29	36,17	36,48
TiO₂	0,04	0,05	0,32	0,33	0,03	0,05	0,07	0,09	1,51	0,35
Al₂O₃	20,66	23,45	23,43	23,02	23,11	22,63	25,10	25,40	19,02	24,87
V₂O₃	0,23	0,19	0,19	0,09	0,03	0,08	0,08	0,12	0,36	0,12
Cr₂O₃	0,05	0,01	0,02	0,02	0,03	0,00	0,04	0,01	0,02	0,03
Fe₂O₃	16,65	12,72	12,04	12,24	12,92	13,03	11,74	13,66	13,99	13,51
MnO	0,03	0,11	0,10	0,06	0,17	0,13	0,15	0,15	0,13	0,11
MgO	0,00	0,04	0,05	0,07	0,05	0,04	0,05	0,04	0,06	0,10
CaO	22,86	23,41	23,64	23,68	24,08	23,67	23,42	22,10	26,30	21,82
H₂O*	1,86	1,88	1,87	1,85	1,87	1,85	1,88	1,87	1,86	1,88
Suma	100,14	99,84	98,70	97,90	99,15	98,18	99,13	98,75	99,57	99,91
Si⁴⁺	2,984	2,988	2,974	2,953	2,932	2,945	2,912	2,839	2,920	2,905
Al³⁺	0,015	0,009	0,025	0,046	0,052	0,036	0,088	0,160	0,073	0,092
ΣT	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Al³⁺	0,951	0,980	0,946	0,918	0,930	0,939	0,998	1,097	0,627	1,121
Ti⁴⁺	0,003	0,003	0,019	0,020	0,002	0,003	0,004	0,005	0,092	0,021
ΣM1	0,985	0,983	0,965	0,938	0,932	0,942	1,002	1,103	0,719	1,142
Al³⁺	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
ΣM2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn²⁺	0,002	0,007	0,007	0,004	0,011	0,009	0,010	0,010	0,009	0,007
Fe²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037
Mg²⁺	0,000	0,005	0,006	0,009	0,006	0,005	0,006	0,005	0,007	0,012
Fe³⁺	0,998	0,763	0,727	0,746	0,779	0,794	0,704	0,827	0,850	0,810
V³⁺	0,000	0,012	0,012	0,006	0,002	0,005	0,005	0,008	0,023	0,008
Cr³⁺	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,000	0,002	0,001	0,002	0,002
Al³⁺	0,000	0,213	0,246	0,233	0,200	0,185	0,271	0,150	0,110	0,121
ΣM3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca²⁺	1,000	1,000	1,000	1,000	0,994	0,999	0,999	0,995	0,997	0,998
Na⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,001	0,001	0,005	0,003	0,002
ΣA1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca²⁺	0,979	0,999	1,034	1,055	1,073	1,054	1,000	0,910	1,277	0,864
Sr²⁺	0,034	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
K⁺	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002
ΣA2	1,015	1,017	1,034	1,055	1,073	1,054	1,001	0,911	1,279	0,866
OH⁻	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

*Fe₂O₃ a FeO vypočítané z nábojovej bilancie; *H₂O vypočítané pre OH = 1 pfu. Analýzy 900-1200 predstavujú jednotlivé teploty



Obr. 2: BSE snímky pakistanského epidotu bez úpravy (a) a tepelne upravovaného pri teplote 900 °C (b), 1100 °C (c) a 1200 °C (d). Vysvetlivky: Ep – epidot, Mag – magnetit, Ttn – titanit

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-0375-12.

Literatúra

- Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, Ch., Gieré, R., Heussassbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y., Pasero, M., 2006: Eur. J. Mineral. 18, 551-567.
 Brownfield, M.E., Lowers, H.A., Betterton, W.K., 2013: Epidote from the Zard Mountains, Kharan, Balochistan, Pakistan, U.S. Geological Survey, Denver; www.mindat.org/article.php/1770/Epidote+from+the+Zard+Mountains%2C+Kharan%2C+Balochistan%2C+Pakistan
 Bruker, 2010: <http://www.bruker-axs.de/topas.html>
 Comodi, P., Zanazzi, P. F., 1997: Am. Mineral 82, 61-68.
 Gill, M.V.A., Rajaran, K., 2009: Tectonic activities in Pakistan, Pakistan Meteorological Department, Regional Meteorological Center, Lahore-Pakistan.

Vplyv polymetalickej mineralizácie na pórovitosť, nasiakavosť a obrusnosť kameniva z banských háld pri Jasení a Ochtinej

**Peter Ružička¹, Ľubomír Bágel², Tatiana Durmeková³, Gabriela Kučerová¹
a Michal Gajan¹**

¹Katedra mineralógie a petrologie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ruzicka@fns.uniba.sk

²Ústav stavebníctva a architektúry, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava, usarbage@savba.sk

³Katedra inžinierskej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, durmekova@fns.uniba.sk

Abstrakt

Prezentované sú prvé výsledky výskumu vplyvu parageneticky podobnej polymetalickej mineralizácie z lokalít Jasenie – Soviansko a Mária – Margita pri Ochtinej, ktorá je vytvorená v rozdielnych litotypoch (rula verus kryštalický vápenec) na vybrané fyzikálne a technické vlastnosti kameniva získaného z haldového materiálu. Polymetalická mineralizácia zo skúmaných lokalít jednoznačne zvyšuje objemovú hmotnosť a znížuje prieplustnosť. Pri ostatných vlastnostiach, ako je celková pórovitosť, nasiakavosť a odolnosť proti obrusovaniu, rozhoduje horninové prostredie mineralizácie. V rulách z Jasenia sa vplyvom polymetalickej mineralizácie znížuje celková pórovitosť, nasiakavosť a súčiniteľ obrusnosti. V kryštalických vápencoch z okolia Ochtinej je opačný trend, čiže polymetalická mineralizácia zvyšuje celkovú pórovitosť, nasiakavosť aj hodnotu súčiniteľa obrusnosti, čím sa zhoršuje odolnosť kameniva proti obrusovaniu.

Úvod

Banské haldy začínajú byť v súčasnosti vnímané z rôznych uhlov pohľadu. Najčastejšie sa banské haldy považujú za environmentálne záťaže a potreba ich sanácie vychádza zo všeobecne akceptovaných predstáv o ich negatívnom vplyve na flóru, faunu a človeka. Druhý pohľad vníma haldy ako stopy po starej banskej činnosti, ktoré sú základom montánneho výskumu často s cieľom geoturistického zatraktívnenia baníckeho regiónu prezentačnou formou prostredníctvom náučných ciest a chodníkov. Tretí uhol pohľadu vníma banské haldy ako chránený priestor z hľadiska výskytu endemitných druhov flóry a fauny, ktoré cieľene vyhľadávajú špecifické životné podmienky, resp. majú schopnosť adaptovať sa podmienkam kontaminovaného územia po banskej činnosti. Štvrtý uhol pohľadu je mineralogický, zameraný na štúdium zastúpenia primárnych a sekundárnych minerálov. Piaty uhol pohľadu vidí možnosť praktického využitia háld ako potenciálneho zdroja kameniva po splnení stanovených podmienok, minimálne na stabilizáciu lesných ciest, čo je aj cieľom nášho príspevku.

Prezentujeme prvé výsledky výskumu zameraného na porovnanie vplyvu parageneticky príbuznej polymetalickej mineralizácie, ktorá je v odlišných litotypoch, prostredníctvom odrazu v pórovitosti, nasiakavosti a obrusnosti kameniva získaného z haldového materiálu. V príspevku sú porovnávané vlastnosti vzoriek zo zrudnených častí a sprievodných hornín z lokalít Jasenie – Soviansko a Mária – Margita pri Ochtinej. Základné informácie o geológii, petrografii a mineralógii skúmaných lokalít sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1. Charakteristika skúmaných lokalít s dôrazom na litologické rozdiely a mineralogické príbuznosti, ktoré sú zvýraznené boldom. Údaje v tabuľke sú zostavené z prác: ¹Biely et al. (1997); ²Mello a Ivanička et al. (2008); ³Luptáková a Pršek (2004); ⁴Števko et al. (2009); ⁵Luptáková a Chovan (2003); ⁶Števko a Ozdín (2012); ⁷Števko a Bálintová (2008).

Lokalita	Soviansko (Jasenie)	Mária - Margita (Ochťiná)
Geomorfologické celky	Nízke Tatry	Revúcka vrchovina
Geologická stavba ^{1,2}	kryštalíkum tatrika	meliatíkum (príkrov Bôrky)
Petrografická charakteristika ^{1,2}	ruly	kryštalické vápence
Mineralógia primárnych minerálov ^{3,4}	galenit, pyrit, sfalerit, bournonit, tetraedrit, boulangerit, meneghinit freibergit, kremeň , barit, ankerit, dolomit, kalcit	kalcit, kremeň, galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit, arzenopyrit, bournonit, tetraedrit, meneghinit
Mineralógia sekundárnych minerálov ^{5,6,7}	ragonit, azurit, ceruzit, covellit, hemimorfit , chryzokol, jarosit, malachit , pyromorfit, goethit , striebro, akantit	ceruzit, goethit, smithsonit, anglesit, aurichalcit, beaverit, bindheimit, cinabarit, covellit, hemimorfit , hydrozinkit, chalkozín, linalit, malachit, azurit , sadrovec

Metodika

Vzorky kameniva na posudzovanie vybraných fyzikálnych a technických vlastností sme odoberali priamo z hál skúmaných lokalít podľa postupu uvedeného v STN EN 932-1. Banský odpad deponovaný na haldách reprezentujú nerovnomerne zastúpené úlomky a bloky zrudneného (označenie JS-1 a Och-1) a sprievodného horninového materiálu (JS-2, Och-2). Odobraté reprezentatívne vzorky sme veľkostne zhomogenizovali na čeľusťovom drviči na približne rovnomenrnú frakciu kameniva v rozsahu 8 – 12 mm.

Z fyzikálno-technických vlastností sme porovnávali rozdiely v pórovitosti, nasiakavosti a odolnosti proti obrusovaniu zrudnejšej vzorky verus vzorky sprievodnej horniny. Parametre pórovej štruktúry boli analyzované na úlomkoch vysušených vzoriek s veľkosťou do cca 10 mm a s celkovou hmotnosťou cca 3,5 g metódou ortuťovej tlakovej porozimetrie (MIP) pomocou prístroja Poremaster 60GT na Ústave stavebníctva a architektúry SAV. Rozsah merania veľkostí pôrov bol 1,8 nm – 0,3 mm pri aplikovanom tlaku cca 414 MPa. Rozsah pre mikropóry bol od 1,8 nm do cca 5200 nm. Výpočtom z MIP analýzy boli získané hodnoty permeability.

Stanovenie nasiakavosti prebiehalo podľa metodického postupu uvedeného v STN EN 1097-6. Bola použitá metóda drôteného koša pre zrná kameniva prepadačíce sitom 16 mm a zachytené na site 4 mm. Kôš a kamenivo boli úplne ponorené vo vode počas 24 hod. Okrem nasiakavosti skúškou boli zistené objemové hmotnosti vysušeného a nasýteného kameniva.

Skúška odolnosti proti obrusovaniu bola realizovaná v laboratóriu na Katedre inžinierskej geológie PriF UK v štandardizovanom dvojvalcovom prístroji mikro-Deval s použitím obrusovacích prostriedkov podľa STN EN 1097-1. Skúšobná vzorka pozostávala z dvoch navážok kameniva frakcie 8 až 11,2 mm, každá s hmotnosťou 500 g. Do valca sa vložilo vysušené kamenivo spolu s obrusovacími oceľovými gulôčkami priemeru 10 mm celkovej hmotnosti 4,4 kg s pridaním 2,5 l vody. Prístroj bol nastavený na 12 000 otáčok s predpísanou rýchlosťou. Otáčanie kameniva vo valcoch prebiehalo cca 2 hod. Po skúške sa kamenivo premýlo vodou na sitách s veľkosťou otvorov 8 a 1,6 mm, aby sa ľahšie oddelovali gulôčky. Zostatok kameniva sa odvážil pre vypočet súčiniteľa obrusnosti mikro-Deval (M_{DE}), ktorý predstavuje percentuálny podiel úbytku hmotnosti pôvodnej navážky kameniva.

Identifikačná časť výskumu pozostávala z rtg. difrakčnej práškovej analýzy na stanovenie minerálneho zloženia skúmaných vzoriek. Neorientované práškové preparáty boli

analyzované na difraktometri BRUKER D8 ADVANCE v laboratóriu na Katedre mineralógie a petrologie PriF UK.

Výsledky a diskusia

Na základe rtg. analýzy bolo zistené, že minerálne zloženie zrudnej vzorky JS-1 pozostáva z dominantne zastúpeného galenitu s nízkym podielom sfaleritu a okoložilného kremeňa. Minerálnu asociáciu horninovej vzorky JS-2 tvorí kremeň, ortoklas, albit, biotit a muskovit. V minerálnom zložení zrudnej vzorky Och-1 dominuje galenit. V horninovej vzorke Och-2 prevláda kalcit.

Z tab. 2 vyplýva, že pri porovnávaní zrudnených vzoriek (JS-1, Och-1) so sprievodnými horninami (JS-2, Och-2), polymetalická mineralizácia výrazne zvyšuje objemovú hmotnosť. Pri vzorkách z Jasenia (JS-1, JS-2) je viditeľný vplyv polymetalickej mineralizácie na znižovanie celkovej pôrovitosti, prieplustnosti, nasiakavosti a súčiniteľa obrusnosti mikro-Deval. Klesajúca hodnota súčiniteľa M_{DE} znamená vyššiu odolnosť kameniva proti obrusovaniu, čo má praktický význam pri jeho možnom použití v cestnom stavitelstve. Zrudnená vzorka Och-1 má oproti horninovej vzorke Och-2 vyššiu objemovú hmotnosť, celkovú pôrovitosť, nasiakavosť a súčiniteľ obrusnosti, ale na druhej strane má nižší koeficient filtrácie (tab. 2). Čím je hodnota koeficientu filtrácie vyššia, tým prieplustnejší je materiál pre vodu. Polymetalická mineralizácia v obidvoch vzorkách (JS-1, Och-1) znížila permeabilitu, čo indikuje jej podstatný vplyv na vyplnenie pôrovej štruktúry.

Tab. 2. Porovnanie posudzovaných fyzikálno-mechanických vlastností kameniva z Jasenia a Ochtinej.

Vzorka	Objemová hmotnosť (g.cm ⁻³)	Celková pôrovitosť (obj. %)	Koeficient filtrácie (m.s ⁻¹)	Nasiakavosť (hm. %)	Súčiniteľ M_{DE}
JS-1	3,49	1,91	3,22.10 ⁻⁹	1,19	7
JS-2	2,62	2,72	9,93.10 ⁻⁹	1,28	8
Och-1	3,31	3,80	8,96.10 ⁻¹⁰	1,07	17
Och-2	2,74	3,46	5,84.10 ⁻⁸	0,85	12

Záver

Zo získaných výsledkov bol jednoznačne preukázaný vplyv polymetalickej mineralizácie na posudzované fyzikálno-technické vlastnosti. Prítomnosť rudných minerálov zastúpených hlavne galenitom, menej sfaleritom spolu s kremeňom a kalcitom, ktoré boli potvrdené rtg. difrakčnou analýzou vzoriek JS-1 a Och-1, na rozdiel od horninotvorných minerálnych asociácií vzoriek JS-2 a Och-2, má preukázateľne odlišný účinok na objemovú hmotnosť, celkovú pôrovitosť, prieplustnosť, nasiakavosť a obrusovanie, čo vyplýva z numerických údajov testovaného kameniva (tab. 2).

Prezentované čiastkové výsledky budú využité pri komplexnom posudzovaní vhodnosti banského haldového materiálu ako prírodného kameniva do nestmelených vrstiev vozoviek pozemných komunikácií, vrátane miestnych a účelových komunikácií (napr. lesné cesty). Návrh perspektívneho použitia kameniva pri výstavbe ciest bude vychádzať z technických požiadaviek normy STN EN 13242 + A1 a z technologických možností úpravy materiálu, čo je v kompetencii odberateľa výsledkov aplikovaného výskumu projektu APVV-0375-12.

Podakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0375-12 a vznikla vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo-orientovaný projekt: Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave, ITMS 26240220086 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- Biely, A. (ed.), Beňuška, P., Bezák, V., Bujnovský, A., Halouzka, R., Ivanička, J., Kohút, M., Klinec, A., Lukáčik, E., Maglay, J., Miko, O., Pulec, M., Putiš, M., Vozár, J., 1992: Geologická mapa Nízkych Tatier 1: 50 000. ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Luptáková, J., Chovan, M., 2003: Sekundárne minerály Pb-Zn ložiska Jasenie-Sloviansko v Nízkych Tatrách. Miner. Slov., 35, 2, 141-146.
- Luptáková, J., Pršek, J., 2004: Sulfosoli z Pb-Zn mineralizácie na ložisku Jasenie-Soviansko (Nízke Tatry). Miner. Slov., 36, 3-4, 286-290.
- Mello, J., Ivanička, J. (eds.), Grecula, P., Janočko, J., Jacko, S., Elečko, M., Pristaš, J., Vass, D., Polák, M., Vozár, J., Vozárová, A., Hraško, Ľ., Kováčik, M., Bezák, V., Biely, A., Németh, Z., Kobulský, J., Gazdačko, Ľ., Madarás, J., Olšavský, M., 2008: Prehľadná geologická mapa Slovenskej republiky 1 : 200 000. Mapový list Košice. ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Števko, M., Bálintová, T., 2008: Nové nálezy sekundárnych minerálov na polymetalickom ložisku Mária – Margita pri Ochtinej. Minerál XVI, 3, 244-248.
- Števko, M., Ozdín, D., 2012: Supergénne striebro a akantit z polymetalického ložiska Jasenie-Soviansko v Nízkych Tatrách (Slovenská republika). Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 1, 47-51.
- Števko, M., Pršek, J., Smirnov, A., Ozdín, D., 2009: Chemické zloženie sulfidov a sulfosolí z ložiska Mária-Margita pri Ochtinej. Miner. Slov., 41, 2, 151-158.
- STN EN 932-1 (1999): Skúšky na stanovenie všeobecných vlastností kameniva. Časť 1: Spôsoby vzorkovania. Slovenský ústav technickej normalizácie, Bratislava, 28 s.
- STN EN 1097-1 (2011): Skúšky na stanovenie mechanických a fyzikálnych vlastností kameniva. Časť 1: Stanovenie odolnosti proti obrusovaniu (mikro-Deval). Slovenský ústav technickej normalizácie, Bratislava, 16 s.
- STN EN 1097-6 (2014): Skúšky na stanovenie mechanických a fyzikálnych vlastností kameniva. Časť 6: Stanovenie objemovej hmotnosti zín a nasiakavosti. Slovenský ústav technickej normalizácie, Bratislava, 44 s.
- STN EN 13242 + A1 (2008): Kamenivo do nestmelených a hydraulicky stmelených materiálov používaných v inžinierskom staviteľstve a pri výstavbe ciest (konsolidovaný text). Slovenský ústav technickej normalizácie, Bratislava, 40 s.

Mineralogické a geochemické zloženie vulkanického materiálu v neogénnej výplni Dunajskej panvy (hlboké vrty)

Katarína Šarinová¹ a Samuel Rybár²

¹*Katedra mineralógie a petrologie, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 84215 Bratislava
sarínova@fns.uniba.sk*

²*Katedra geológie a paleontológie, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 84215 Bratislava*

Abstrakt

Vyklenutie astenosféry počas bádenu (Konečný et al. 2002) viedlo k vulkanickej aktivite a otváraniu sedimentačného priestoru Dunajskej panvy. Vznikajúce stratovulkány dodávali vulkanický materiál, ktorý bol deponovaný v morskom prostredí šelfu. V zložení dominuje prepracovaný vulkanický materiál, zatiaľ čo tufitové vrstvy a sedimenty pyroklastických prúdov sú zastúpené v menšej miere. Klasty sú generálne zaoblené, ale ich povrch je v dôsledku rozkladu výrastlíc plagioklasov angulárny. Sklovitá hmota je rekryštalizovaná do zmesi kremeňa, plagioklasu a draselného živca. Zachovanie tmavých minerálov je rôzne. V Blatnianskej depresii (vrt Trakovice 1 a 4, Ratkovce 1) sú tmavé minerály zachované len v podobe pseudomorfóz amfibolového a pyroxénového tvaru. Biotity sú čiastočne alterované. Rovnaké zachovanie je pozorované vo vrte Sered' 16 a Kráľová 1. V Želiezovskej depresii pozorujeme lepšie zachovanie ľažkých minerálov (vrt Nová Vieska 1, Pozba 3, Dubník 1, Modrany 1). Z pyroxénov boli zistené augity, ktoré mali v niektorých prípadoch zachované diopsidové jadro a enstatity. Amfiboly vulkanického pôvodu svojim zložením zodpovedajú magnesio-hastingsitu. Na základe zastúpenia nemobilných prvkov (Pearce, 1996) má vulkanický materiál trachyandezitové až andezitové zloženie. Geochemická analýza vulkanických klastov a zloženie plagioklasov, pyroxénov a amfibolov poukazuje na rozdiely v charaktere vuklanizmu v priestore a čase. V Blatnianskej depresii pochádza materiál z vulkanitov trachyandezitového zloženia, zatiaľ čo v Želiezovskej depresii pozorujeme postupný prechod od trachyandezitov do andezitov až bazaltických andezitov smerom hore (vrt Nová Vieska 1). Menej výrazný nárast bazicity pozorujeme aj na zložení plagioklasov vo vulkanických úlomkoch vrtu Dubník 1. Laterálnou zmenou je nárast obsahu Ti v amfiboloch z vrtu Modrany – 1. V komjatickej depresii (Vráble – 1) majú redepozity vulkanického materiálu kyslé zloženie, ktoré je indikované prítomnosťou fenokrýst kremeňa a nízkou bazicitou plagioklasov (20 – 30 % anortitovej molekuly). Okrem prepracovaných vulkanických klastov sú vo vrtoch pozorované aj vrstvy tufitov a sedimenty laharov a pyroklastických prúdov. Ich zastúpenie je väčšie v južnej časti Dunajskej panvy.

Podávanie

Táto práca bola podporená slovenskou agentúrou pre výskum a vývoj v rámci projektu APVV-0099-11.

Literatúra

- Konečný, V., Kováč, M., Lexa, J., Šefara, J., 2002: EGS Stephan Mueller Spec. Publ., Ser. 1, 105—123.
Pearce, J.A., 1996: IN: Wyman, D.A. (ed.), Geological Association of Canada, Short Course Notes, 12, 79-113.

**Porovnanie prejavov alkalickej metasomatózy v orodovických acídnych
metavulkanitoch gelnickej skupiny gemerika a ich analógov z východnej časti
juhoalpského fundumentu**

Mária Šimurková¹ a Sandro Meli²

¹Katedra geochémie PRIF UK , Mlynská dolina 84215 Bratislava 4, simurkova@fns.uniba.sk

²Department of Earth Sciences, Universita di Parma, Viale delle Scienze 78, I-43100 Parma, Italy

Abstrakt

Vulkano-sedimentárna formácia južného gemerika označovaná ako gelnická skupina bola postihnutá viacnásobnými alteráciami, či už slabou regionálnou metamorfózou, ako aj lokálnymi hydrotermálnymi alteráciami (e.g. Ivan & Méres 2005). O staropaleozoickom veku formácie svedčia datovania zirkónu a monazitu (cf. Vozárová et al. 2010, Vozárová et al. 2014), ktoré tu potvrdili existenciu dvoch etáp vulkanickej aktivity vo vrchnom kambriu až ordoviku, pričom druhá fáza vulkanickej aktivity je vysvetľovaná reaktiváciou magmatického oblúka s možnou extenziou a tavením kôry. Geochemické údaje sú v súlade s orogénnym geodynamickým prostredím, dominantné ryolitovo-dacitové vulkanity patria k peraluminózny, alkalicko-vápenatým, vysokodraselným magmatickým sériám (Ivan & Méres 2005, Vozárová et al. 2010). Acíne metavulkanity (tradične označované ako porfýroidy) juhoalpského fundumentu Východných Álp zo šiestich reprezentatívnych oblastí vystupujú ako hrubé telesá v paleozoických fylitoch. Ich vek bol určený na základe zirkónovej geochronológie ako taktiež ordovický (479 ± 8 a 485 ± 8 Ma; cf. Meli & Klötzli 2001). Všetky telesá sú vysokokremité (dacity alebo ryolity), peraluminózne a ich protolity vznikli zrejme kôrovou anatexiou metasedimentov v orogénnom prostredí (cf. Meli 1998). Naša práca sústredíuje pozornosť na prejavy metasomatózy alkalií (Na, K, Mg) v skúmaných horninových členoch z daných porovnávaných výskytov, použité boli primerané metódy pre vyhodnotenie týchto procesov (e.g. Piercy 2009). Výsledky založené na 270 celohorninových analýzach z gelnickej skupiny získané z dostupných zdrojov indikujú relatívne extenzívnu, hydrotermálne-metasomatickú (dominantne draselnú) alteráciu (cf. Ivan & Šimurková 2014). Identické metódy boli následne aplikované na 202 analýzach analogických horninových členov z juhoalpského metamorfovaného fundumentu Východných Álp (prevážne zatial nepublikované analýzy). Výsledky poukazujú na variabilný rozsah alterácií v jednotlivých šiestich reprezentatívnych oblastiach z Východných Álp (cf. Šimurková & Meli, 2015). Podobne ako v prípade gelnickej skupiny i tu dominuje K-metasomatóza, prejavujúca sa hlavne ako sericitizácia alebo tvorba K-živca. Prítomnosť Na- a Mg-alterácie je tu menej očividná.

Podakovanie: Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0555/13

Literatúra

- Ivan, P., Méres, Š., 2005: Geochémia 2005. Konf. Symp. Sem. Bratislava, 106-108.
Ivan, P., Šimurková, M. 2014. Geochémia 2014. Konf. Symp. Sem. Bratislava, 73-76.
Meli, S., Klötzli, U. 2001: Schweiz Miner Petrog. 81, 147-157.
Meli, S., 1998: Schweiz Miner Petrog. 78, 415-432.
Piercy, S.J., 2009: Geological Association of Canada, Short Course 29-30 May 2008, 15-40.
Šimurková, M., Meli, S. 2015. Študentská vedecká konferencia PRIF UK 2015. Zborník recenzovaných príspevkov, Bratislava (*in press*).
Vozárová, A., Konečný, P., Šarinová, K., Vozár J., 2014: Int J Earth Sci 103, 1005-1022.
Vozárová, A., Šarinová, K., Larionov, A., et al. 2010: Int. J. Earth Sci., 99, 17-37.

Talc genesis related on tectonometamorphic evolution: Preliminary results from the Gemerská Poloma deposit (Gemicum, Western Carpathians)

Martin Smolárik¹ and Zoltán Németh²

¹*EUROTALC, s.r.o., Štôlňa Elisabeth 1, SK-049 22 Gemerská Poloma, Slovak Republic;*
martin.smolarik@eurotalc.sk

²*State Geological Institute of Dionýz Štúr, Mlynská dol. 1, SK-817 04 Bratislava, Slovak Republic;*
zoltan.nemeth@geology.sk

Abstract

Summing up the results of ongoing tectonic research of the Gemerská Poloma talc deposit in the Lower Paleozoic sequences of Gemicum, the paper emphasizes the role of Alpine post-collision unroofing (AD₂ phase) for the talc genesis. The AD₂ mesoscopic evidences were revealed in the central part of Gemicum for the first time. In presented interpretation, the extensional AD₂ normal faults of listric geometry, penetrating magnesite body, provided a pathways for ingress of SiO₂ fluids. The heat, necessary for steatitization, was most likely derived from the underlying Veporic metamorphic core complex. The Upper Cretaceous age of AD₂ discontinuities and the talc origin is based on numerous geochronological data widely available from the western contact zone of Veporicum with Gemicum, where the kinematics and age constraints of AD₂ unroofing process were provided by numerous authors.

Results

The wider surroundings of the talc deposit Gemerská Poloma underwent a complicated polyphase evolution during two orogenic cycles - Variscan (deformation phases VD₁₋₂) and Alpine (AD₁₋₃; classification and age constraints according to Németh et al., 2012). The kinematics of these deformation phases, revealed in the Gemerská Poloma area on the surface, as well as in underground works is as follows:

VD₁ - south-vergent Variscan overthrusting, related to exhumation and collision kinematics in the northward located Paleotethyan domain (Rakovec geosuture) and VD₂ - Variscan post-collision south-vergent unroofing - The role of the Variscan post-collisional metamorphic core complex origin for the initiation of the VD₂ unroofing is predicted and is a topic for our further research.

AD₁ - Paleo-Alpine north-vergent overthrusting; AD₂ - Paleo-Alpine south-vergent unroofing; in this study it is revealed and defined for the first time in the central part of the Gemic unit; AD₃ - subhorizontal shearing, in this area the sinistral strike-slips of ENE-WSW trend are predominating, modifying also earlier structures, which explains the corresponding ENE-WSW trend also of AD₂ discontinuities of medium dips and listric geometry.

The subhorizontal overthrusts in the exploration area, as well as in the Gemerská Poloma deposit alone (carbonate body thrust over granites, flysch sequence thrust over porphyroids), shearing of ENE-WSW trend and 30-60° dip to SSE, as well as vertical and subvertical faults of N-S, E-W, NW-SE, NE-SW trends were revealed also during works of previous researchers (Kilík et al., 1995). Despite, the listric faults (AD₂) were not revealed and described in this area previously.

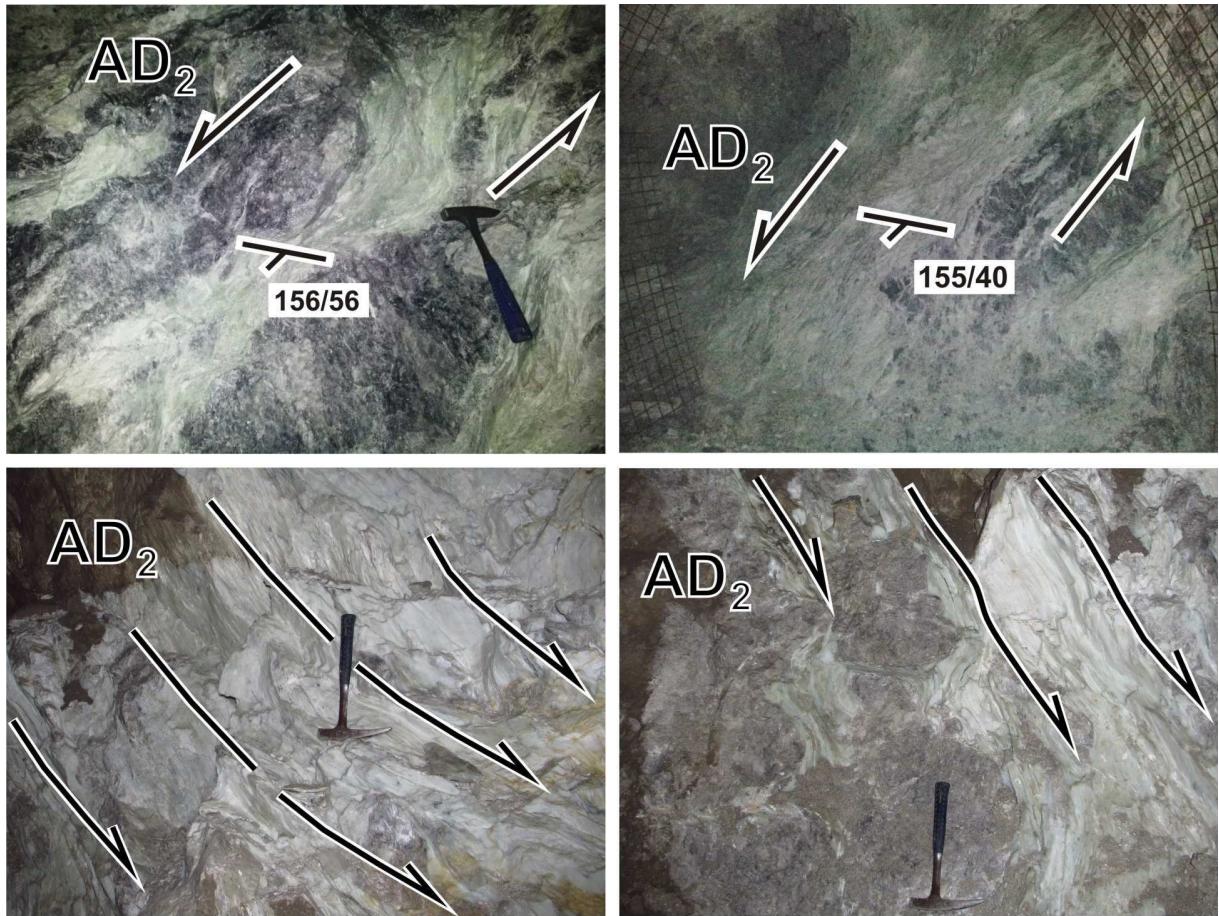


Fig. 1: Normal faults with geometry of listric faults of the AD₂ deformation phase in the Gemerská Poloma talc deposit are interpreted as the manifestations of Alpine unroofing kinematics at the base of Gemicic basement nappe. Location: Elisabeth gallery - loading station (upper two pictures) and the face of gallery trending ENE (lower two pictures); mining level 480 m a.s.l. Scale: The hammer of the length of 32.5 cm.

Discussion

Earlier mineralogical, petrological and fluid inclusion studies of representative samples from the Gemerská Poloma deposit (from boreholes VDD-39 and VDD-45; Radvanec et al., 2004) have revealed successive mineral assemblages within two major metamorphic events: Variscan M1 and Alpine M2, during which magnesite and talc have originated. Concordantly with the findings in other magnesite and magnesite-talc deposits within the Western Carpathians (Radvanec, Németh & Bajtoš, eds., 2010), the successive replacement of the protolith limestone in the sequence dolomite 1 - magnesite - Fe-magnesite in the M1 process was followed by the talc formation during the separate younger (Alpine) mineralization event M2. The timing and character of fluids responsible for the formation of talc during this time-separated (Alpine) tectonometamorphic event was in previous study not fully clear (Radvanec et al., 2004).

Based on the fluid inclusion study and stable C-O isotope constraints, the late-Alpine (Middle Cretaceous) origin of metasomatic magnesite deposits (coeval with the siderite deposits forming) is argued by Hurai et al. (2011). Talc clearly postdates the metasomatic Mg-carbonates and is accompanied with sulphidic mineralization (Trdlička, 1959, 1960 in l.c.).

Our investigation in 2014 has revealed a significant role of AD₂ south-vergent unroofing disjunctive structures within the magnesite body during the steatitization of magnesite and talc origin (Fig. 1). The subsequent sinistral shearing in AD₃ phase was preferably accommodated by the weakened discontinuities with talc and hence the talc bodies were further modified. So, the scenario of the talc origin and its recent emplacement resembles the model being revealed in the case of the Hnúšťa-Mútňik deposit (Veporic unit; Németh et al., 2004), though applied in the case of Gemerská Poloma to Gemic Lower Paleozoic sequences located at the base of Alpine basement nappe. In our preliminary interpretation, the heat necessary for the steatitization and talc origin in the future Gemerská Poloma deposit was conducted from the Upper Cretaceous Veporic metamorphic core complex underlying the Gemic basement nappe. The ingress of SiO₂ fluids was allowed by the extensional (unroofing) tectonics and numerous AD₂ disjunctive structures segmenting the magnesite body and frequently using the earlier AD₁ discontinuities.

Conclusion

Our research has brought a new important geological information about the Alpine AD₂ unroofing kinematics, being found in the central part of the Gemic unit for the first time. Previously it was recognized only in the immediate contact zone of Gemicum with Veporicum, where its Upper Cretaceous ages were proved radiometrically (cf. Maluski et al., 1993; Dallmeyer et al., 1996, 2005; Hók et al., 1993; Kováč et al., 1994; Maluski et al., 1993; Dallmeyer et al., 1996, Németh et al., 2012, a.o.). The revealed AD₂ normal faults inside the Gemerská Poloma talc deposit, present within the Lower Paleozoic sequences of Gemicum, frequently reactivate the AD₁ overthrusts, but form also anastomosing spaced discontinuities.

Besides the results of structural investigation, the reason, why we in this investigation stage do not relate the steatitization of magnesite bodies with the AD₁ phase, but the subsequent AD₂ phase, is the “cold” AD₁ overthrusting tectonics, but increased temperatures after forming the post-AD₁ metamorphic core complex, which are clearly demonstrated along the contact zone of Veporicum with Gemicum. The temperature values during the steatitization in the Gemerská Poloma deposit (AD₂; M2 process) will be a topic of our further investigation.

Acknowledgement

The research results represent a contribution to the project of the Ministry of Environment of the Slovak Republic “Investigation of geological setting and compiling of geological maps in problematic areas of the Slovak Republic”. The positive approach of the company EUROTALC, s.r.o., and the permission to do investigation inside the underground spaces are greatly appreciated.

References

- Dallmeyer, R.D., Neubauer, F., Handler, R., Fritz, H., Müller, W., Pana, D., Putiš, M., 1996: Tectonothermal evolution of the internal Alps and Carpathians: Evidence from ⁴⁰Ar/³⁹Ar mineral and whole-rock data. *Eclogae geol. Helv.*, 89/1, 203-227.
- Dallmeyer, R.D., Németh, Z., Putiš, M., 2005: Regional tectonothermal events in Gemicum and adjacent units (Western Carpathians, Slovakia): Contribution by the ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating. *Slovak Geol. Mag.*, 11, 2-3, 155-163.
- Hók, J., Kováč, P., Madarás, J., 1993: Extensional tectonics of the western part of the contact area between Veporicum and Gemicum. *Miner. Slov.*, 23, 172-176.
- Hurai, V., Hurairová, M., Koděra, P., Prochaska, W., Vozárová, A., Dianiška, I., 2011: Fluid inclusion and stable C-O isotope constraints on the origin of metasomatic magnesite deposits of the Western Carpathians, Slovakia. *Russian Geology and Geophysics*, 52, 1474-1490.

- Kilík, J., Bachňák, M., Stupák, J., Palcso, A., Procházková, M., 1995: Gemerská Poloma - talc, exploration. Final report and reserves calculation. Manuscript - Geofond archive, Bratislava.
- Kováč, M., Kráľ, J., Márton, E., Plašienka, D. & Uher, P., 1994: Alpine uplift history of the central Western Carpathians: Geochronological, paleomagnetic, sedimentary and structural data. *Geol. Carpathica*, 45, 83-96.
- Maluski, H., Rajlich, P., Matte, P., 1993: ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of the Inner Carpathians Variscan basement and Alpine mylonite overprinting. *Tectonophysics*, 223, 313-337.
- Németh, Z., Prochaska, W., Radvanec, M., Kováčik, M., Madarás, J., Koděra, P., Hraško, L., 2004: Magnesite and talc origin in the sequence of geodynamic events in Veporicum, Inner Western Carpathians, Slovakia. *Acta Petrologica Sinica*, 20 (4), 837-854.
- Németh, Z., Radvanec, M., Gazdačko, L., Kobulský, J., 2012: Variscan tectonic setting vs. Alpine overprint in Gmericum (Inner Western Carpathians): Their role in the recent distribution of tectonic units in the eastern part of the territory as expressed in significant localities. *Miner. Slov.*, 44, 1, GEO 8-15.
- Radvanec, M., Koděra, P., Prochaska, W., 2004: Mg replacement at the Gemerská Poloma talc-magnesite deposit, Western Carpathians, Slovakia. *Acta Petrologica Sinica*, 20 (4), 773-790.
- Radvanec, M., Németh, Z., Bajtoš, P., 2010: Magnesite and talc in Slovakia - Genetic and geoenvironmental models. State Geol. Inst. of Dionýz Štúr, Bratislava, 1-189.

Kersantity z Malej Fatry; mineralógia, geochémia a geochronológia

Ján Spišiak¹, Lucia Vetráková¹ a Štefan Ferenc¹

¹Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, jan.spisiak@umb.sk

Abstrakt

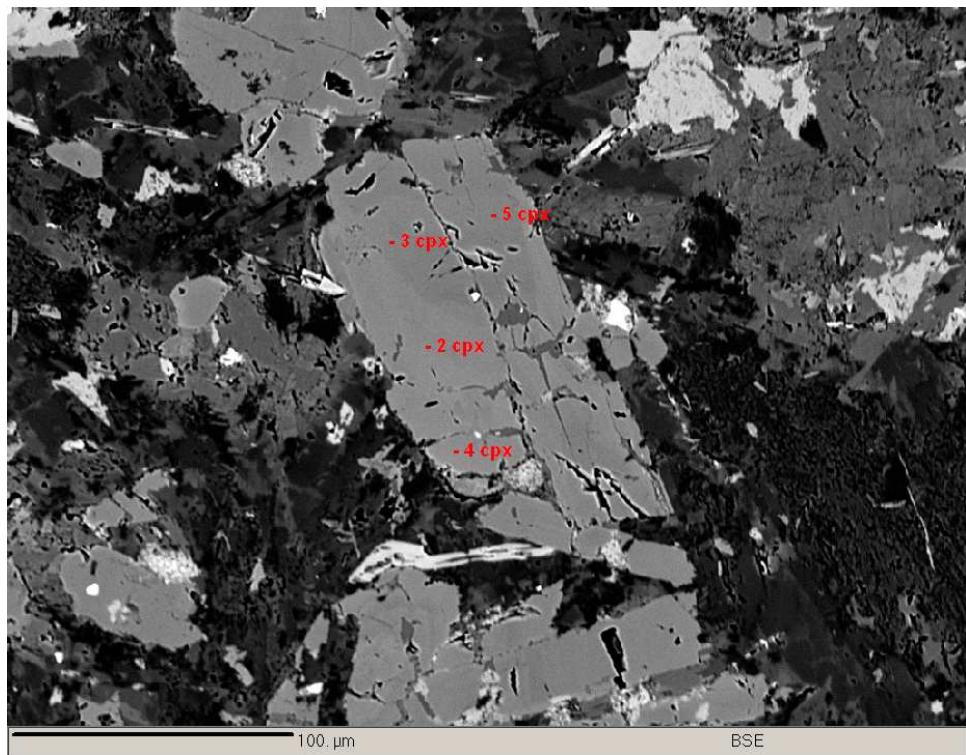
Mladopaleozoické žilné horniny v kryštaliku Malej Fatry sa vyskytujú ako žily prípadne dajky v granitoidných horninách. Minerálne zloženie hornín je pomerne jednoduché. Hlavné mafické minerály sú klinopyroxény, amfiboly a biotity. Zo svetlých minerálov je prítomný hlavne plagioklas, kremeň a zriedkavejšie draselný živec. Stupeň alterácie hornín je pomerne vysoký. Vek hornín sme zistili LA ICP MS analýzou zo separovaných zín apatitov a je $263,4 \pm 2.6$ Ma.

Geologická pozícia

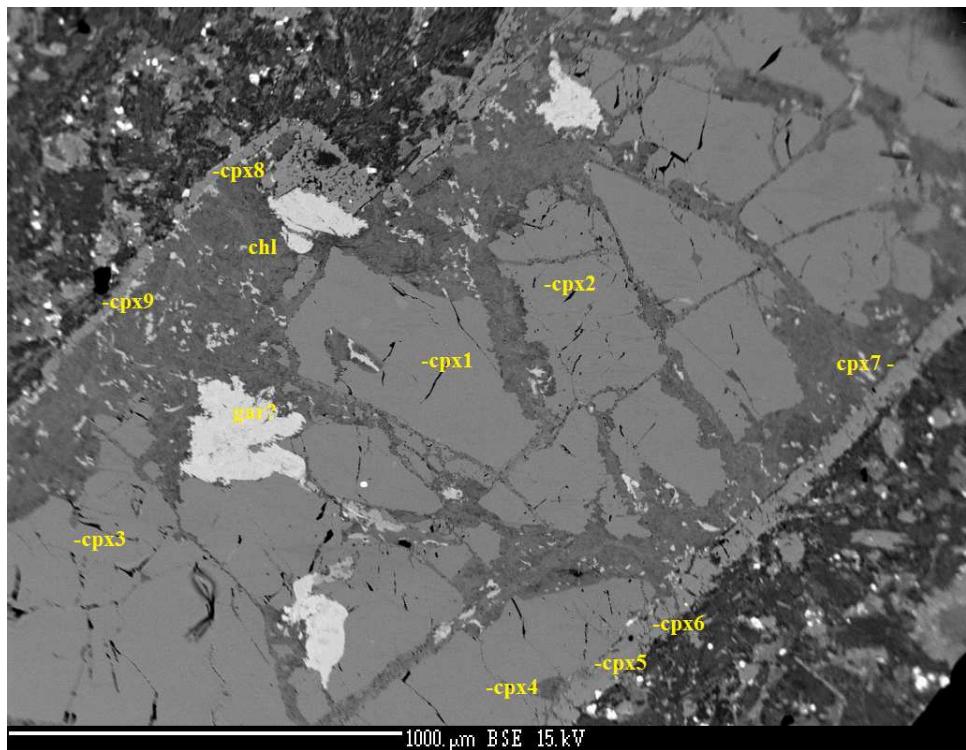
V kryštaliku Malej Fatry horniny bázickej povahy sú pomerne hojné. Prvý krát ich popísali (Ivanov - Kamenický, 1957, Hovorka 1967), ktorí ich označili ako cuzelity s niektorými znakmi kersantitov a odinitov. Študovali sme žilné bázické horniny na lokalite Kalužná, ktorá sa nachádza v Lučanskej Malej Fatre (Martinské hole) a na lokalite Dubná Skala (granitový lom). Žily bázických lamprofýrov boli opísané aj z novej prieskumnej štôlne pre dialničný tunel Višňové. V obidvoch prípadoch žilné telesá hornín vystupujú v kryštaliku – v granodioritoch až tonalitoch so xenolitmi pararúl. Vek okolných granitov bol stanovený Shcherbakom et al. 1990 na 353 Ma.

Mineralógia

Lamprofýrové horniny Malej Fatry majú podobné minerálne zloženie, sú svetlozelenej, šedozielenej až tmavošedej farby, majú prevažne porfyrickú štruktúru (rovnomerne zrnité typy sú zriedkavejšie). U porfyrických typov výrastlice tvoria svetlé (plagioklas, kremeň), menej tmavé (klinopyroxén, biotit, ojedinele aj amfibol). Najmä pyroxény a plagioklasy tvoria až niekoľko cm idiomorfne obmedzené výrastlice. Miestami pozorovať aj nepravidelné, do 6 cm veľké xenolity okolných granitoidných hornín. Pre horniny je charakteristická silná alterácia primárnych minerálov. Na lokalite Kalužná sú klinopyroxény, ale často aj amfiboly a biotity, takmer úplne alterované. Na lokalite Dubná skala sa klinopyroxény zachovali ako porfyrické výrastlice v základnej hmote (Obr. 1), resp. zriedkavejšie ako xenokrysty pôvodných klinopyroxénov, ktoré boli chloritizované a čiastočne premenené na hydratované grossulárovo-andraditové granáty a následne lemované novotvoreným klinopyroxénom (Obr. 2). Klinopyroxény z xenokrystov oproti klinopyroxénom z porfyrických výrastlíc, majú zvýšené obsahy Al_2O_3 a Na_2O , resp. znížené Obsahy MgO a CaO (Tab. 1). Novotvorený lem okolo xenokrystov má zloženie podobné porfyrickým výrastliciam. Na základe klasifikácie pyroxénov Morimoto et al 1988) odpovedajú študované Cpx augitom. Primárne amfiboly – kaersutit, sú často alterované aktinolitom, biotitom, resp. sú úplne chloritizované. Biotit je podobne ako amfibol silne alterovaný (chloritizácia). Je preň charakteristický vysoký obsah TiO_2 čo dokumentuje jeho magmatický pôvod.



Obr. 1 Výrastlice klinopyroxénov, odrazené elektróny, Lokalita: Dubná skala

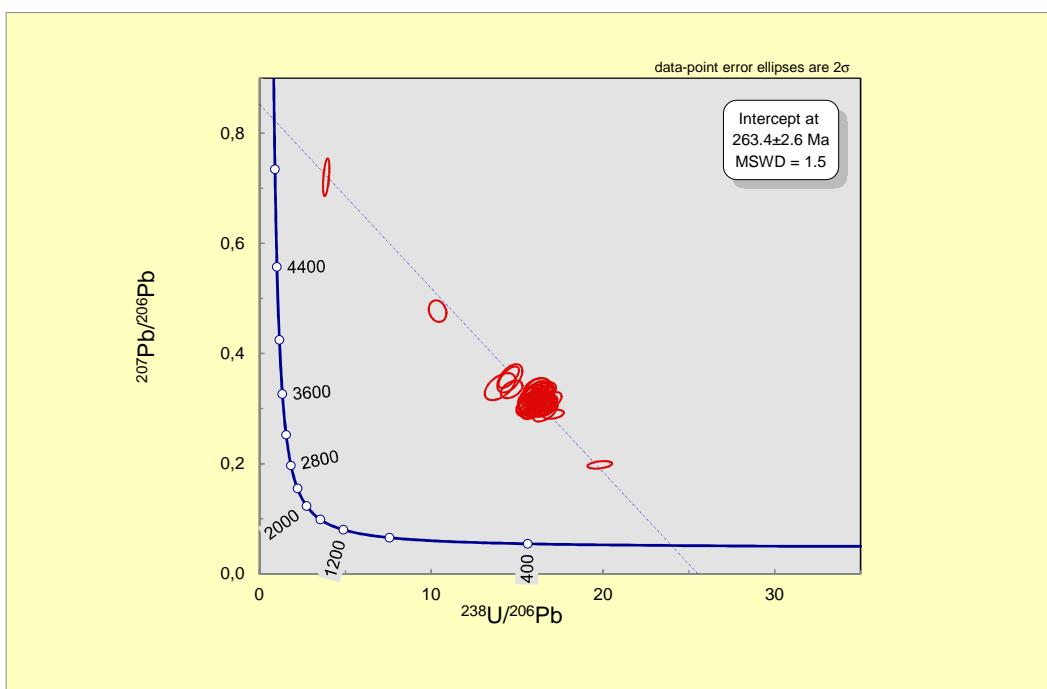


Obr. 2 Xenokryšt klinopyroxénu, odrazené elektróny, Lokalita: Dubná Skala

Tab. 1 Vybrané analýzy klinopyroxénov, Lokalita: Dubná skala

lokalita	DS - 1	DS- 1	DS- 1	DS- 1	DS- 1	DS - 1	DS - 1	DS - 1	DS - 1
číslo analýzy	cpx1	cpx2	cpx3	cpx4	cpx5	cpx6	cpx 7	cpx 8	cpx 9
SiO ₂	47,03	47,29	47,04	47,06	49,18	47,96	48,70	49,29	50,77
TiO ₂	1,82	1,83	1,83	1,86	1,89	2,26	1,99	1,95	1,52
Al ₂ O ₃	8,34	8,40	8,53	8,62	4,02	4,73	3,73	4,19	2,98
Cr ₂ O ₃	0,02	0,01	0,04	0,03	0,04	0,14	0,04	0,07	0,08
FeO*	8,51	8,65	8,59	8,66	8,41	8,66	8,94	8,73	8,49
MnO	0,20	0,22	0,23	0,18	0,21	0,22	0,19	0,28	0,23
MgO	12,92	12,90	12,71	12,87	13,27	13,33	13,28	13,42	14,22
CaO	19,26	19,28	19,17	19,06	21,89	21,77	21,64	21,36	21,61
Na ₂ O	0,91	0,93	0,85	0,90	0,51	0,56	0,47	0,54	0,40
K ₂ O	0,04	0,01	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03
Sum	99,05	99,51	99,02	99,26	99,45	99,67	99,00	99,85	100,33
Prepočet na 6 kyslíkov									
Si	1,75	1,76	1,76	1,75	1,84	1,79	1,84	1,84	1,88
Ti	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,04
Al	0,37	0,37	0,38	0,38	0,18	0,21	0,17	0,18	0,13
Al ^{VI}	0,12	0,12	0,13	0,13	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,12	0,09	0,00	0,05
Fe ²⁺	0,27	0,27	0,27	0,27	0,19	0,15	0,20	0,27	0,21
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mg	0,72	0,71	0,71	0,71	0,74	0,74	0,75	0,75	0,79
Ca	0,77	0,77	0,77	0,76	0,88	0,87	0,87	0,85	0,86
Na	0,07	0,07	0,06	0,06	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Wol	43,90	43,83	44,02	43,60	46,66	46,24	45,94	45,60	45,00
En	40,96	40,81	40,59	40,94	39,35	39,40	39,24	39,85	41,20
Fs	15,14	15,35	15,39	15,46	13,99	14,36	14,82	14,55	13,80
FeO* ako celkové železo									

Vek študovaných hornín neboli doteraz presne stanovený a predpokladané vekové zaradenie hornín vychádzalo z ich vystupovania (v granitech, neprenikajú cez okolné mezozoické komplexy) a stupňa premeny. Všeobecne sa vek považoval za mladopaleozoický. Vek hornín sme zistili LA ICP MS analýzou zo separovaných zín apatitov a je $263,4 \pm 2,6$ Ma.



Záver

Žilné horniny v oblasti Malej Fatry, ktoré vystupujú v okolných granitoch sú silne alterované. Z primárnych minerálov sa zachovali zriedkavo klinopyroxény, amfiboly, biotity, plagioklasy a draselné živce. Klinopyroxény vystupujú v dvoch generáciách ako xenokrysty a ako porfýrické výrastlice. Tieto generácie sa líšia chemickým zložením. Pre amfiboly (kersutit) a biotity je charakteristický vysoký obsah TiO_2 . V žilných horninách sú často pozorované xenolity okolných granitových hornín, ktoré sú resorbované do rôzneho štadia. Vek hornín bol stanovený zo separovaných zrát apatitov na $263,4 \pm 2.6$ Ma.

Podakovanie

Táto práca bola vypracovaná za finančnej podpory grantových úloh APVV-0081-10, VEGA 1/0744/11 a VEGA 1/0650/15.

Literatúra

- Hovorka, D., 1967: Porfyry a lamprofýry tatroveporidného kryštalinika, Sborník geologických vied, Západné Karpaty, rad ZK – Zväzok 8, Bratislava, 51-78.
- Ivanov, M., Kamenický, I., 1957: Poznámky ku geológii a petrografii kryštalinika Malej Fatry. Geol. práce. Zošit 45.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K., Gottardi, G., 1988: Nomenclature of pyroxenes. American Mineralogist. 73, 1123-1133.
- Ondrejka, M., Huraiová, M., Petrík, I., Kohút, M., Spišiak, J., Šarinová, K., Konečný, V.
- Vančová, I. in press: Klasifikácia a nomenklatura magmatických hornín - slovenské vydanie. Mineralia Slovaca,
- Scherbak, N.P., Cambel, B., Bartnický, E.N., Stenyuk, L.M. 1990: U-Pb age of granitoid rock from Dubná skala- Malá Fatra Mts. Geologica Carpathica, 41, 407-414.
- Spišiak, J., Hovorka, D., 1998: Mafic dykes in Variscan tonalities of the Malá Fatra Mts. Western Carpathians. Slovak Geol. Mag., 4, 3, 157-164.

Identifikácia tepelnej úpravy prírodných korundov pomocou böhmitových a diasporových inkluzií

Ján Štubňa¹ a Włodzimierz Łapot²

¹Gemologický ústav, Fakulta prírodných vied, Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Nábr. Mládeže 91,
949 74 Nitra, Slovensko, janstubna@gmail.com

²Katedra Geochemii, Mineralogii i Petrografia, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60,
41-200 Sosnowiec, Polsko

Abstrakt

Korund a jeho odrody patria medzi najznámejšie drahé kamene. Prírodné korundy veľmi dobrej kvality sú zriedkavé. Napriek tomu existujú metódy, pomocou ktorých je možné zlepšiť farbu a čistotu, ako napr. tepelná úprava, ktorá je najbežnejšie používanou metódou. Pozorovanie inkluzií v korunde je považované za najlepší spôsob identifikácie úprav akéhokoľvek tepelne upraveného korundu. Prítomnosť inkluzií závisí od jeho pôvodu. Existuje mnoho inkluzií, ktoré je možné nájsť v korunde ako je zirkón, rutil, kalcit, diaspor a iné (Hughes, 1997). Celý rad minerálov hydroxidu hlinitého je spojený s korundom (Al_2O_3) ako je diaspor ($\alpha\text{-AlO(OH)}$), böhmit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$), gibbsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), a bayerit ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) v závislosti od tlaku a teploty kryštalizácie. Böhmit je polymorfna modifikácia diasporu. Rozdiel týchto minerálov je v štruktúre viazania kyslíka. Všetky hydroxidové minerály môžu byť transformované na bezvodnú zlúčeninu oxidu hlinitého so štruktúrou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pomocou tepelnej úpravy (Temuujin et al., 2000). Na základe termogravimetrie je možné vytvoriť graf závislosti teploty a hmotnosti za zmeny jednotlivých minerálov zo skupiny hydroxidu hlinitého. Pri prieľahných vzorkách rubínov je možné aplikovať tieto výsledky, keďže termogravimetria rubínu ukázala, že zmena straty hmotnosti nastala pri teplotách 480°C a skončila na úrovni 600°C, čo poukazuje na podobné hodnoty ako u diasporu a böhmitu. Toto zistenie môžeme potvrdiť pomocou infračervenej spektroskopie (FT-IR). Bežné maximum OH je umiestnené v oblasti 3309 cm⁻¹ a je často spojené s ďalšími vrcholy pri 3295, 3265, 3232 a 3186 cm⁻¹. Ďalšie skupiny ako série 3309, 3161, 4230, 3394 a 3060 cm⁻¹. Spojenie týchto radov s určitými farebnými odrodami korundu a rôznych geologických prostredí, je možné použiť na identifikáciu tepelne upravovaných alebo neupravených vzoriek. Ked' spektrá inkluzií (minerálov) prekrývajú infračervené spektrum korundu, v takom prípade môžu byť jednoznačne identifikované. Identifikované môžu byť apatit, böhmit, kalcit, diaspor, gibbsit, goethit, kaolinit, slúda, monazit a titanit (Smith, 2006; Wathanakul, 2011). Použili sme vzorky brúsených prírodných rubínov často už neidentifikovateľného pôvodu výskytu. Na identifikáciu sme použili gemologickú stereolupu a infračervenú spektroskopiu FT-IR. U všetkých štyroch vzorkách sme na základe infračervenej spektroskopie FT-IR na základe oblastí 2849, 2916, 3079 cm⁻¹ identifikovali inkluzie böhmitu. V jednom prípade sme našli aj oblasť 3309 cm⁻¹. Na základe týchto oblastí môžeme potvrdiť, že jedna vzorka prešla tepelnou úpravou vysokých teplôt, keďže oblasť 3309 cm⁻¹ nie je úplne dostatočne výrazná, čo zodpovedá teplotám nad 1650°C. Tieto zmeny môžeme sledovať na morfológii inkluzií. Pri tepelnej úprave sme našli len fragmenty böhmitu na rozdiel od ostatných vzoriek, kde boli neporušené.

Literatúra

- Hughes, R.W. 1997: Ruby & Sapphire. Boulder, CO, RWH Publishing, 512 pp.
Smith, C.P., Van der Bogert, C., 2006: Gems & Gemology, 42 (3), 92–93
Temuujin, J., Jadambaa, Ts., Mackenzie, K.J.D., Angerer, P., Porte, F., Riley, F. 2000:
Bulletin of Materials Science, 23 (4), pp. 301-304
Wathanakul, P., Monarumit, N., Leelawatanasuk, T., Ingavanija, S., Sriprasert, B., Atichat,
W. 2011: Abstracts, 7th ECMS 2011, Potsdam 2011, p. 1.

Upper Serravallian – Lower Tortonian (13 – 10 Ma) strong volcanic event in West Bohemia and 300 m uplift of the Teplá Highland due to magmatic underplating: Chemical geodynamics

Čestmír Tomek¹ and Jaromír Ulrych²

¹ Geophysical Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 28 Bratislava, Slovakia
geoftome@savba.sk

² Institute of Geology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojová 269, 165 00 Praha 6, Czech Republic, Ulrych@gli.cas.cz

Abstract

Alkaline volcanism along the 350 km long Bohemian-Silesian volcanic line has originated about 35 Ma ago and lasted until Recent. Plume type of convection has prevailed as otherwise common convecting mantle is firmly connected to the Eurasian plate. Volcanism was episodic and duration of individual phases was some 3 to 6 Ma. Three main phases took place in the volcanic line. The first phase occurred during the Early Oligocene, the second in the Early Miocene and the third at the boundary between the Middle and Late Miocene (13 – 10 Ma). Sporadic volcanism took place also in between. The third phase was obviously the most voluminous one in West Bohemia as very unusual volcanic differentiates (trachytes and rhyolites) came to the surface called (J. U.) as Weakly Alkaline Series WAS. We present here some unpublished chemical analyses and new isotope data including the lead isotopes. In our interpretation, the original asthenospheric basanitic magma was injected subhorizontally in large thickness of some 2 – 3 km to the Moho boundary beneath the Teplá – Manětín area during the time interval 13 – 10 Ma. We base this hypothesis on the occurrence of unusually strong reflection events at 9 to 10 s of two-way time on deep reflection profile 9HR exactly just beneath the trachytic and rhyolithic volcanic rocks. We interpret these reflections as due to large reflection coefficient between lower crustal metamorphics and underplated and injected gabbro or even more acid plutonics. Huge injection of large amount of basanitic magma had serious consequences. First, it caused relatively significant plateau uplift of large parts of the West Bohemia of some 300 m and reactivation of the Mariánské Lázně Variscan fault and the origin of the Cheb – Domažlice graben. Active magmatic event caused the rifting and normal faulting and not vice versa. Second, the injection caused partial anatexis of the lower crust of West Bohemia. Magma differentiates from basanites (tephrites), trachybasalts, basaltic trachyandesites, trachytes to rhyolites came to the surface increasingly contaminated by lower continental crust. Geochemical evidence is clear both on isotope and trace elements data. Strontium isotopes ratio series ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) from tephrites to rhyolites is 0,70365 (TE), 0,70396 (BTRA), 0,70404 (TRA), 0,70471 (TR), 0,70941 (RY). Even though lead isotopes ratios are not the best tools for recognizing crustal contamination, the series for $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ looks clear as well: 1,997 (TE), 2,021 (TRB), 2,047 (BTRA), 2,037 (TRA), 2,065 (TR). The best trace element tracer for recognizing crustal contamination is Pb/Nd ratio where values between 0,04 to 0,055 are for MORB and OIB basalts and 0,61 for average continental crust. Differentiate series of volcanics from our Teplá – Manětín area gives following Pb/Nd results: 0,067 (TE), 0,132 (BTRA), 0,147 (TRA), 0,448 (TR), 2,277 (RY). More differentiating rocks are therefore increasingly more contaminated by continental crust. The rhyolite from Stěnský vrch, however, seems to be rather lower crustal anatexite than a differentiate.

Allanite-(Ce) in contrasting Ca-poor granite and Ca-rich skarn lithologies: reactant and product of retrograde metasomatic overprint (examples from Western Carpathians)

Pavel Uher¹, Martin Ondrejka¹, Igor Broska², Peter Bačík¹, Peter Ružička¹ a Vladimír Bilohuščin¹

¹Department of Mineralogy and Petrology, Comenius University, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovakia, puher@fns.uniba.sk

²Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovakia,

Abstract

Accessory allanite-(Ce) represents a relatively widespread primary magmatic mineral of metaluminous to slightly peraluminous, calc-alkaline and alkaline granitic rocks, mainly of I- and A-type suites, respectively. Allanite is commonly altered by subsolidus to hydrothermal fluids to secondary REE minerals, mainly monazite and REE-carbonate phases (synchysite, bastnäsite etc.; e.g., Gieré 1996). However, it precipitates also as a product of secondary post-magmatic and metamorphic/hydrothermal metasomatic transformation of primary magmatic and metamorphic REE-bearing phase, especially monazite (e.g., Finger et al. 1998; Janots et al. 2008). Here we characterize two examples, where allanite represents either a reactant or a product of retrograde metasomatic processes in contrasting types of rocks.

The first example represents a clast of Permian biotite granite in the Upohlav flysch conglomerate beds from Stupné, Pieniny Klippen Belt, NW Slovakia. The granite shows slightly peraluminous, A-type tendency. Euhedral crystals of magmatic allanite-(Ce) to ferriallanite-(Ce) is commonly replaced by synchysite-(Ce) to its hydroxyl-dominant analogue “hydroxylsynchysite-(Ce)”, bastnäsite-(Ce) and calcite, rarely monazite-(Ce), epidote, clinochlore, titanite, TiO₂ phase, and pseudorutile. In some cases, secondary carbonate minerals (mainly synchysite and calcite) replaced a substantial part of former allanite crystals. The secondary mineral assemblage replacing primary allanite indicates a relatively low-temperature (≤ 300 °C), post-magmatic overprint of the rock by hydrothermal-metamorphic, metasomatic aqueous fluids rich in fluorine and carbon in the Stupné granite.

The second example exhibits Ca-skarn situated on the contact of Variscan (~345 Ma) tonalites to granites of the Modra Massif and Devonian limestones of the Dubová Formation (Malé Karpaty Mts., Tatic Superunit, SW Slovakia). The prograde contact-metamorphic assemblage includes grossular, diopside-hedenbergite, vesuvianite, wollastonite, titanite and other accessory minerals. Vesuvianite forms euhedral to subhedral crystals with fine oscillatory zoning. Some vesuvianite zones (<10 µm thick) are distinctly enriched in REE (≤ 5.3 wt.% REE₂O₃, 0.96 apfu) and Th (≤ 1.7 wt.% ThO₂, 0.21 apfu). Thorium positively correlates with REE, especially Nd to Gd, due to the highest similarity of its ionic radii. Secondary allanite-(Ce) to REE-rich clinozoisite replaced vesuvianite along rims and irregular domains. Allanite to clinozoisite, together with associated pumpellyite, prehnite, and datolite were formed during younger (Alpine?), fluid-driven retrograde stage of the skarn formation, at relatively low P-T conditions.

Acknowledgements

This work was supported by the VEGA Agency 1/0255/11 and 1/0257/13.

References

- Finger, F., Broska, I., Roberts, M., Schermeier, A., 1998: American Mineralogist 83, 248-258.
Gieré, R., 1996: Rare earth minerals. The Mineralogical Society Series 7, 105-150.
Janots, E., Engi, M., Berger, A., Allaz, J., Schwarz, J.-O., Spandler, C., 2008: Journal of Metamorphic Geology 26, 509-526.

New U-Pb zircon ages from the Gelnica Group metavolcanites (Southern Gemicicum Unit)

Anna Vozárová¹, Nickolay Rodionov², Katarína Šarinová¹ and Sergey Presnyakov²

¹Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Mineralogy and Petrology,
Mlynská dolina, Pav. G, 842 15, Bratislava, Slovak Republic; vozarova@fns.uniba.sk

²A. P. Karpinsky Russian Geological Institute (VSEGEI), Sredny prospect 74, 199 106 St.-Petersburg, Russia

Abstract

Acid volcanites, rhyolite and dacite, and their volcaniclastic rocks are the significant part of the Gelnica Group (GG) Lower Paleozoic sequence in the Southern Gemicicum Unit (SGU). shaly siliciclastic sediments. Allodapic limestones and lydites form only a low portion in the distal facies. Characteristic feature of the whole GG sequence is the very low-grade pre-Alpine regional metamorphism that was followed by the strong Alpine rejuvenation in greenschist facies P-T conditions (Vozárová et al. 2014). The age of the GG volcanites was the first time proved at 420 ± 20 Ma by the multi-grain zircon method (Ščerbák et al. 1988; Cambel et al. 1990) from the locality Helcmanovce. The new “in situ SIMS” dating on SHRIMP II equipment (St.-Petersburg, VSEGEI) contributed to more precise age at 482 ± 6 Ma for the volcanites of the same locality (Putiš et al. 2008). Additional zircon SIMS ages from the further nine localities resulted in the determination of two magmatic events within the GG sequence, the first in the Upper Cambrian-Lower Ordovician and the second in the Middle Ordovician (492 and 464 Ma; Vozárová et al 2010). Because the number of zircon age analysis have been not equable distributed within the three main GG lithostratigraphic formations (51 data from the Vlachovo Formation; 36 data from the Bystrý potok Formation; 19 data from the Drnava Formation), it was inevitably to date further zircon samples especially from the Bystrý potok and Drnava Formations. The new U-Pb (SHRIMP) zircon ages completed the following data: 1. 482 ± 5 Ma, W from the Thurzovské kúpele spa, NW from the Gelnica city; 2.) 464 ± 7 Ma, SW from the Gelnica city; 3) 461 ± 6 Ma, N from the Lucia Baňa settlement, E from the Medzev city; 4) 461 ± 5 Ma, southeastern slope of the Tatárska hora height, N from the Rudná village; 5) 461 ± 5 Ma, Turčocká dolina valley, NW from the Rákoš village. The overwhelming majority of the newly ascertained zircon ages correspond well with the previous data that were published by Vozárová et al. (2010) from the Bystrý potok and Drnava Formations volcanic rocks. The only exception is zircon sample No. 1, situated northwest from the Gelnica city, showing the zircon age at 482 Ma that is equal with the volcanites from the locality Helcmanovce, dated by Putiš et al. (2008). The volcanites from that locality were formerly correlated with the Drnava Formation (Bajaník et al. 1984). However, based on zircon SHRIMP ages they correspond well with the Vlachovo Formation volcanic horizon ranging from 494 to 481 Ma (Vozárová et al. 2010). The newly assessed zircon ages enable to compare the volcanites from the area Helcmanovce-Gelnica-Ostrý vrch height with the Vlachovo Formation volcanic horizon and correlate them with the first, the Upper Cambrian-Lower Ordovician magmatic phase. The remaining sample zircon ages confirmed the Middle Ordovician age of the Bystrý potok and Drnava Formation volcanites that correspond well to the second magmatic phase. The receiving data make possible to reconstruct the continuation of the Drnava Formation field occurrences in the northwestern part of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

Acknowledgement

The financial support of the Slovak Research and Development Support Agency (project ID: APVV-0438-06) is gratefully acknowledged.

Program konferencie (Conference Programme) Petros 2015

11.6. 2015 (štvrtok, Thursday)

8.00-8.45 Registrácia účastníkov konferencie (registration of participants)

Predsedajúci: (pro)dekan; M. Putiš

8.45: otvorenie konferencie (conference opening)

Pozvaní prednášatelia (invited speakers):

- 9.00-9.30 **Rainer Abart, David Heuser, Gerlinde Habler:** Myrmekites as petrogenetic indicators: example from the Weinsberg granite, South Bohemian Batholith, Upper Austria
9.30-10.00 **Jakub Plášil:** A “bond-valence approach” to the crystal structures of uranyl oxysalts – working example

10.00-10.20 Prestávka (break)

Predsedajúci (convenor): M. Kohút

- 10.20-10.40 **Igor Petrík, Marian Janák:** Characterization of monazite from ultrahigh-pressure rocks
10.40-11.00 **Marián Putiš, Friedrich Koller, Dražen Balen, Peter Bačík, Juraj Moravčík, Ondrej Nemeč, Samila Hrvanovič:** Garnet-bearing exsolution, symplectite and corona textures in clinopyroxenite dikes from a harzburgite associated with eclogites (Austroalpine Sieggraben complex); P-T estimates
11.00-11.20 **Pavel Uher, Martin Ondrejka, Igor Broska, Peter Bačík, Peter Ružička, Vladimír Bilohuščin:** Allanite-(Ce) in contrasting Ca-poor granite and Ca-rich skarn lithologies: reactant and product of retrograde metasomatic overprint (examples from Western Carpathians)
11.20-11.40 **Peter Kodéra, Jaroslav Lexa, Michal Jánošík, Jana Brčeková, Adrián Biroň:** Modeling of hydrothermal alteration at the Biely Vrch deposit and other localities with porphyry gold mineralization in the Javorie stratovolcano
11.40-12.00 **Peter Bačík, Andreas Ertl, Martin Števko, Gerald Giester, Peter Sečkár:** Relationship between acicular habitus and crystal chemistry of magnesio-foitite to foitite from Tisovec, Slovak Ore Mts., Slovakia

12.00-13.40 Prestávka (break)

Zasadnutie Valného zhromaždenia SMS (P. Uher, D. Ozdín)

Predsedajúci (convenor): J. Spišiak

- 13.40-14.00 **Čestmír Tomek, Jaromír Ulrych:** Upper Serravallian – Lower Tortonian (13 – 10 Ma) strong volcanic event in West Bohemia and 300 m uplift of the Teplá Highland due to magmatic underplating: Chemical geodynamics
14.00-14.20 **František Hrouda, Juraj Moravčík, Marián Putiš, Zoltán Németh:** Magnetická vnitřní stavba ultramafitů Centrálních Západních Karpat a její původ
14.20-14.40 **Karel Breiter, Tomáš Hrstka, Marek Dosbaba:** Přechod magmatického a hydrotermálního procesu v granitech z pohledu moderních zobrazovacích metod

14.40-15.00 **Martin Kováčik:** Alochemický charakter alpínskej metamorfózy v kryštaliku južného vepríka

15.00-15.15 Prestávka (break)

Predsedajúci (convenors): P. Uher, I. Petrík

15.15-15.30 **Ján Spišiak, Lucia Vetráková, Štefan Ferenc:** Kersantity z Malej Fatry; mineralogia, geochémia a geochronológia

15.30-15.45 **Milan Kohút:** Datovanie granitoidných hornín z pohoria Žiar

15.45-16.00 **Anna Vozárová, Nickolay Rodionov, Katarína Šarinová, Sergey Presnyakov:** Nové U-Pb veky zirkónu z metavulkanitov gelnickej skupiny južného gemerika

16.00-16.15 **Ľuboš Polák, Štefan Ferenc, Mário Olšavský:** Výskyt uránovej mineralizácie v Selciach pri Banskej Bystrici

16.15-16.30 **Štefan Méres, Milan Gargulák, Patrik Konečný:** Dva genetické typy monazitov zo skarnu (Čierna Lehota, južné vepríkum) - predbežné výsledky

16.30-16.45 **Jana Fridrichová, Peter Bačík, Valéria Bizovská, Eugen Libowitzky, Martin Števko, Pavel Uher:** Spektroskopické štúdium intersticiálnych volatílií berylu zo Západných Karpát

16.45-17.00 **Róbert Polc, Bronislava Lalinská-Voleková, Katarína Peťková, Ľubomír Jurkovič:** Fázové zloženie popolčeka zo spaľovne kalov

17.00-17.15 **Peter Ružička, Ľubomír Bágel', Tatiana Durmeková, Gabriela Kučerová, Michal Gajan:** Vplyv polymetalickej mineralizácie na pórovitosť, nasiakavosť a obrusnosť kameniva z banských hál pri Jasení a Ochtinej

17.15-17.30 **Katarína Šarinová, Samuel Rybár:** Mineralogické a geochemické zloženie vulkanického materiálu v neogénnej výplni Dunajskej panvy (hlboké vrty)

17.30-17.45 Prezentácia posterov (Poster presentation)

Samila Hrvanović, Marián Putiš: Petrographical characteristics of meta-orthopyroxenite dike at Steinbach, Austria

Marián Putiš, Yue-Heng Yang, Matúš Koppa, Xian-Hua Li, Brigitta Snárska: Perovskite, reaction product of a harzburgite with crustal fluids in the Meliatic accretionary wedge (Western Carpathians, Slovakia): new LA-ICP-MS data

Petra Rusinová, Peter Bačík: Vplyv tepelnej úpravy na stabilitu a rozpad "magnetického" epidotu z Pakistanu

Mária Šimurková, Sandro Meli: Porovnanie prejavov alkalickej metasomatízy v orodovických acídnych metavulkanitoch gelnickej skupiny gemerika a ich analógoch z východnej časti juhoalpského fundumentu

Martin Smolárik, Zoltán Németh: Talc genesis related on tectonometamorphic evolution: Preliminary results from the Gemerská Poloma deposit (Gemicum, Western Carpathians)

Ján Štubňa, Włodzimierz Łapot: Identifikácia tepelnej úpravy prírodných korundov pomocou böhmítových a diasporových inklúzií

17.45 Spoločná diskusia a spoločenský večer SMS (Discussion and social event)

Poznámkový blok (Notes & Remarks)

