

<https://doi.org/10.46861/bmp.28.001>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Hydrotermálny bastnäsit-(Ce) zo štôlne Elisabeth pri Gemerskej Polome (Slovenská republika)

Hydrothermal bastnäsite-(Ce) from the Elisabeth adit near Gemerská Poloma (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO^{1,2)*}, JIŘÍ SEJKORA²⁾ A ZDENĚK DOLNÍČEK²⁾

¹⁾Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovenská republika;
*e-mail: msminerals@gmail.com

²⁾Mineralogicko-petrologické oddelení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika

ŠTEVKO M, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2020) Hydrotermálny bastnäsit-(Ce) zo štôlne Elisabeth pri Gemerskej Polome (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 28(1): 1-8 ISSN 2570-7337

Abstract

Bastnäsit-(Ce), ideally CeCO_3F , was recently found at the dumps of the Elisabeth adit near Gemerská Poloma, Rožňava Co., Košice Region, eastern Slovakia. It forms orange-brown aggregates up to 2×1 cm with vitreous to greasy lustre, which occur in the hydrothermal quartz veins crosscutting the coarse-grained, porphyritic rare metal S-type granite. Bastnäsit-(Ce) is closely associated with white, pale-green to purple fluorite, siderite and minor pyrite. It is hexagonal, space group $P-62c$ with refined unit-cell parameters: a 7.1354(1) Å, c 9.7954(2) Å and V 431.90(1) Å³. The empirical formula of bastnäsit-(Ce) from the Gemerská Poloma based on sum of all cations = 1 apfu is $(\text{Ce}_{0.49}\text{La}_{0.22}\text{Nd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{Sm}_{0.03}\text{Th}_{0.02}\text{Ca}_{0.02}\text{Gd}_{0.01}\text{Y}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{CO}_3)_{1.00}\text{F}_{0.83}(\text{OH})_{0.17}$. The Raman and infrared spectra of bastnäsit-(Ce) as well as tentative assignment of observed bands are given in this paper. Bastnäsit-(Ce) and associated minerals were formed from the early-hydrothermal post-magmatic fluids related to the adjacent granite.

Key words: bastnäsit-(Ce), X-ray powder data, chemical composition, Raman and IR spectroscopy, Elisabeth adit, Gemerská Poloma, Slovak Republic

Obdrženo 18. 1. 2020; přijato 26. 3. 2020

Úvod

Minerály bastnäsitovej skupiny sú najrozšírenejšími fluórkarbonátmi REE v prírode a sú významným zdrojom prvkov vzácnych zemín (REE). Na území Slovenskej republiky je známych niekoľko výskytov minerálov bastnäsitovej skupiny. Bastnäsit-(Ce) v podobe mikroskopických agregátov v asociácii spolu s fluoritom, monazitom-(Ce) a pyritom je známy z S-typových granitov na lokalite Gemerská Poloma - Dlhá dolina (Malachovský et al. 1992). Bastnäsit-(Ce) bol identifikovaný aj v obliakoch granitov A-typu z kriedových úpohlavských zlepcov v Pieninskom bradlovom pásme (Uher 1994; Uher et al. 2015). Pestrá asociácia minerálov bastnäsitovej skupiny (bastnäsit-(Ce), bastnäsit-(La), hydroxylbastnäsit-(Ce), hydroxylbastnäsit-(La) a hydroxylbastnäsit-(Nd)) mikroskopických rozmerov je známa zo spodnotriasových ryolitov A-typu na lokalite Tisovec - Rejkovo (Ondrejka et al. 2007). Bastnäsit-(Ce) v asociácii spolu so synchyzitom-(Ce) je známy tiež z výskytu Zr-REE-Nb mineralizácie v metatrachydacitoch pri Hnilčíku (Uher et al. 2010). Hydroxylbastnäsit-(Ce) a bastnäsit-(Ce) boli zistené ako produkty rozpadu monazitu-(Ce) a allanitu-(Ce) v ortorulách severného veporika na lokalite Veľký Zelený potok pri Beňuši a Lopej (Ondrejka et al. 2012, 2016).

Tento príspevok prináša informácie o novom výskyte bastnäsitu-(Ce) z kremeňových žíl v granitoch zo štôlne Elisabeth v Gemerskej Polome a jeho detailnú mineralogickú charakteristiku.

Geologicko-ložisková charakteristika lokality

Mastencové ložisko sprístupnené štôľňou Elisabeth sa nachádza približne 7 km na SSV od obce Gemerská Poloma v Spišsko-gemerskom rudohorí. Skryté teleso magnezitu s polohami mastenca bolo objavené v roku 1985 vrtom V-DD-10 pri vyhľadávacom prieskume na Sn v Dlhej doline (Malachovský et al. 1992). Následným ložiskovým vrtným prieskumom (vrty V-DD-26 až V-DD-40) bolo overené rozsiahle teleso steatitizovaného magnezitu s dĺžkou 2.7 km a šírkou 1.2 km a boli vypočítané bilančné zásoby 85 384 kt mastenca v kategórii Z-3, vďaka čomu sa toto ložisko radí k najväčším v Európe (Kilík et al. 1995; Kilík 1997). Od roku 1997 do roku 2004 vlastnila dobývací priestor na ložisku Gemerská Poloma spoločnosť Rozmin, s.r.o./Eurogas. V tejto etape bolo vyvrátených ďalších 6 prieskumných vrtov a začalo sa s razbou úpadnice z Dlhej doliny. Po zmene práv na dobývací priestor začala spoločnosť VSK Mining/euroTalc s.r.o. vo februári 2007 s razením novej otvárovej štôlne Elisabeth s dĺžkou 4200 m a od roku 2009 sa postupne začalo s detailným bankým prieskumom ložiska a následne aj s ťažbou mastenca.

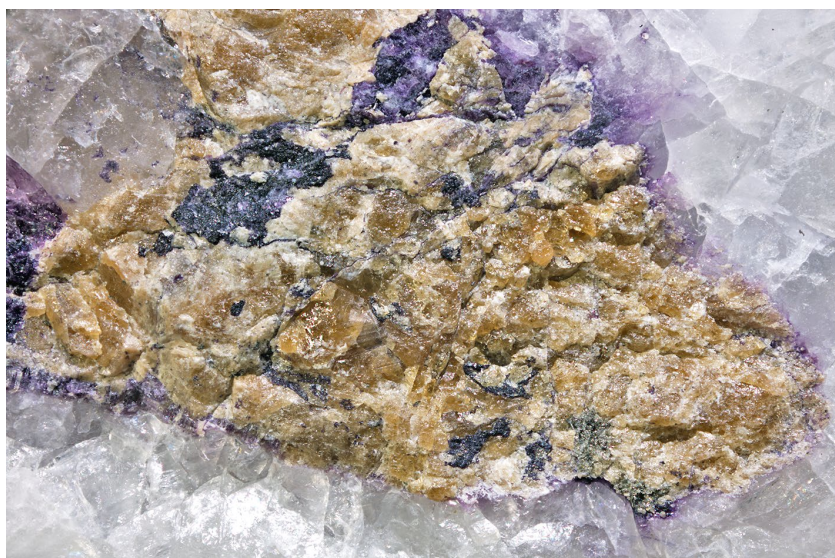
Na geologickej stavbe širšieho okolia ložiska sa podieľajú horniny staršieho paleozoika gelnickej skupiny gemerika, najmä metasedimenty (prevažne fylity) a metavulkanity (porfyroidy) vlahovského súvrstvia a súvrstvia Bystrého potoka (sensu Bajaník et al. 1984), respektíve betliarskeho a smolníckeho súvrstvia (sensu Grecula et

al. 2009). Teleso magnezitu s mastencom leží v tektonickej pozícii na telese permských peraluminóznych granitov S-typu (Kilík et al. 1995; Kilík 1997), ktoré sú charakteristické zvýšenými obsahmi K, Rb, Cs, Li, B, Sn, Nb, Ta, W a F (Uher, Broska 1996; Broska, Uher 2001; Poller et al. 2002; Dianiška et al. 2002; Kubiš, Broska 2010; Breiter et al. 2015; Broska, Kubiš 2018) a v 80-tych rokoch 20. storočia boli v oblasti Dilhej doliny predmetom vyhľadávacieho prieskumu na cín (Malachovský et al. 1983, 1992). Okrem dominantného magnezitu a mastenca je v ložiskovom telese prítomný aj dolomit, kremeň, chlority, grafit, pyrit, pyrotit, chalkopyrit, fluóropatit a dravit (Kilík et al. 1995; Kilík 1997; Petrasová et al. 2007; Bačík et al. 2011). V oblasti Gemerskej Polomy - Dilhej doliny boli vrtnými prácami overené štyri typy granitoidných hornín: a) hrubozrnné porfyrické granity až granitové porfýry, b) strednozrnné granity s obsahom Li-annitu, topásu a turmalínu, c) P-obohatené topás-cinvalditové leukogranity a d) albitity (Malachovský et al. 1992; Dianiška et al. 2002; Breiter et al. 2015). Úvodným prekopom ako aj naväzujúcimi prieskumnými a prevádzkovými banskými dielami v štolni Elisabeth boli na viacerých miestach zasiahnuté okrem albititov všetky vyššie uvedené typy granitoidných hornín, ktoré sú často prerážané početnými kremeňovými žilami (Števkó et al. 2015). V týchto hydrotermálnych kremeňových žilách je relatívne

častý fluorit, albit, chlority, rutil, minerály turmalínovej skupiny, karbonáty (siderit, dolomit, kalcit, rodochrozit), sulfidy (najmä sfalerit, arzenopyrit a pyrit), pestrá asociácia Bi a Pb-Sb sulfosolí, minerály tetraedritovej skupiny, fluóropatit, polykras-(Y) až uranopolykras a vzácne aj beryl (Uher et al. 2009; Števkó et al. 2015, 2018; Števkó, *nepublikované údaje*). V kremeňových žilách, ktoré prerážajú P-obohatené topás-cinvalditové leukogranity, bola zistená aj zaujímavá asociácia fosfátov reprezentovaná fluóropatitom, triplitom, viitaniemiitom a novým minerálom, fluórarrojaditom-(BaNa) (Števkó et al. 2015, 2018).

Metodika

Röntgenové práškové difrakčné údaje bastnäsitu-(Ce) boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Národné múzeum, Praha, ČR) s polovodičovým pozíčne citlivým detektorom LynxEye s využitím CuK α žiarenia za nasledovných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.01° 2 θ , čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hodín. Pripravený práškový preparát bol pre zníženie pozadia záznamu nanosený bez média na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Pozície jednotlivých difrakčných maxím boli vyhodnotené pomocou programu ZDS pre DOS (Ondruš 1993) za použitia profilovej funkcie Pearson VI.



Obr. 1 Hnedooranžový agregát bastnäsitu-(Ce) zarastený spolu s bielym až fialovým hrubozrnným fluoritom v kremeni; Gemerská Poloma, foto P. Škacha, šírka záberu je 12 mm.

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje bastnäsitu-(Ce) z Gemerskej Polomy

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
0	0	2	4.898	25.7	4.898	3	0	0	2.0597	44.7	2.0598	0	0	6	1.6326	1.0	1.6326
1	1	0	3.568	100.0	3.568	1	1	4	2.0191	21.7	2.0190	3	0	4	1.5763	6.3	1.5763
1	1	2	2.884	73.7	2.884	3	0	2	1.8987	29.3	1.8987	1	1	6	1.4845	2.9	1.4845
0	0	4	2.4487	5.3	2.4489	2	2	0	1.7838	8.0	1.7839	2	2	4	1.4419	4.3	1.4419
2	1	1	2.2718	2.0	2.2719	2	2	2	1.6762	12.7	1.6761	4	1	0	1.3485	3.3	1.3485

Tabuľka 2 Mriežkové parametre bastnäsitu-(Ce) z Gemerskej Polomy (indexované v hexagonálnej priestorovej grupe P-62c) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

		<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
bastnäsit-(Ce)	táto práca	7.1354(1)	9.7954(2)	431.90(1)
bastnäsit-(Ce)	Ni et al. (1993)	7.1175	9.7619	428.272
bastnäsit-(Ce)	Donnay, Donnay (1953)	7.16	9.78	434.7
bastnäsit-(Ce)	Oftedal (1931)	7.094(7)	9.718(8)	423.54

Chemické zloženie bastnäsitu-(Ce) bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalýzátora Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, ČR; analytik Z. Dolníček) za týchto podmienok: WD analýza, napätie 15 kV, prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 2 μm , štandardy a použité spektrálne čiary: albit (NaK α), barit (BaL α), bizmut (BiM α), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), CePO $_4$ (CeL α), DyPO $_4$ (DyL β), EuPO $_4$ (EuL α), ErPO $_4$ (ErL α), fluóropatit (PK α), GdPO $_4$ (GdL α), halit (ClK α), hematit (FeK α), Hf (HfL β), HoPO $_4$ (HoL β), chalkopyrit (CuK α), klinoklas (AsL α), LaPO $_4$ (LaL α), LiF (FK α), LuPO $_4$ (LuL α), NdPO $_4$ (NdL β), PrPO $_4$ (PrL β), rodonit (MnK α), sanidín (AlK α , KK α), SmPO $_4$ (SmL α), ScVO $_4$ (ScK α), Th (ThM α), TbPO $_4$ (TbL α), TiO $_2$ (TiK α), TmPO $_4$ (TmL α), UO $_2$ (UM α), V

(VK α), vanadinit (PbM α), wollastonit (SiK α , CaK α), YVO $_4$ (YL α), YbPO $_4$ (YbL α) a zirkón (ZrL α). Obsahy vyššie uvedených prvkov, ktoré nie sú zahrnuté v tabuľkách, boli kvantitatívne analyzované, ale zistené koncentrácie boli pod detekčným limitom elektrónovej mikroanalýzy (cca 0.03 - 0.30 hm. % pre jednotlivé prvky). Získané údaje boli korigované pomocou softvéru PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Ramanove spektrum bastnäsitu-(Ce) bolo získané pomocou disperzného spektrometra DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálnym mikroskopom Olympus (Národní muzeum, Praha, ČR) za nasledovných podmienok: zväčšenie objektívu 100 \times , použitý laser 633 nm, rozsah merania 50 - 4000 cm^{-1} , doba expozície 10 s, cel-

Tabuľka 3 Chemické zloženie bastnäsitu-(Ce) z Gemerskej Polomy

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	0.32	0.13	0.12	0.30	0.54	0.24	0.52	0.20	0.40	0.40
SrO	0.17	0.00	0.14	0.12	0.24	0.23	0.15	0.18	0.22	0.27
Y $_2$ O $_3$	0.45	0.19	0.25	0.38	0.77	0.39	0.65	0.12	0.40	0.37
La $_2$ O $_3$	15.86	18.61	19.45	15.47	12.96	17.12	13.97	17.65	16.18	15.65
Ce $_2$ O $_3$	35.55	33.94	35.33	34.83	34.24	34.92	35.72	36.59	35.52	35.37
Pr $_2$ O $_3$	3.89	3.40	3.57	3.59	4.04	3.60	3.83	3.66	3.46	3.67
Nd $_2$ O $_3$	11.15	10.97	10.28	10.79	12.85	11.63	11.62	11.01	11.09	11.30
Sm $_2$ O $_3$	2.17	1.69	1.57	2.06	2.65	1.95	2.51	1.71	2.07	2.12
Eu $_2$ O $_3$	0.00	0.11	0.07	0.10	0.16	0.14	0.10	0.18	0.26	0.17
Gd $_2$ O $_3$	0.85	0.68	0.70	0.64	1.16	0.80	0.88	0.73	0.97	0.92
Bi $_2$ O $_3$	0.54	0.42	0.37	0.41	0.48	0.58	0.30	0.41	0.46	0.43
ThO $_2$	2.36	0.76	0.62	2.37	3.22	1.20	3.52	1.24	3.01	2.67
CO $_2$ *	19.44	18.91	19.38	18.80	19.57	19.47	19.52	19.66	19.70	19.55
SiO $_2$	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00
P $_2$ O $_5$	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	5.89	6.71	6.37	6.19	6.09	6.26	6.26	6.29	6.57	6.21
Cl	0.07	0.04	0.05	0.05	0.04	0.06	0.03	0.09	0.03	0.06
H $_2$ O*	1.19	0.68	0.93	0.92	1.11	1.00	1.05	1.02	0.91	1.04
O=F+Cl	-2.50	-2.83	-2.69	-2.62	-2.57	-2.65	-2.64	-2.67	-2.77	-2.63
Total	97.51	94.41	96.51	94.58	97.55	96.94	98.18	98.07	98.48	97.57
Ca $^{2+}$	0.013	0.005	0.005	0.012	0.022	0.010	0.021	0.008	0.016	0.016
Sr $^{2+}$	0.004	0.000	0.003	0.003	0.005	0.005	0.003	0.004	0.005	0.006
Y $^{3+}$	0.009	0.004	0.005	0.008	0.015	0.008	0.013	0.002	0.008	0.007
La $^{3+}$	0.220	0.266	0.271	0.221	0.179	0.238	0.192	0.243	0.222	0.216
Ce $^{3+}$	0.488	0.481	0.489	0.494	0.469	0.481	0.487	0.499	0.484	0.485
Pr $^{3+}$	0.053	0.048	0.049	0.051	0.055	0.049	0.052	0.050	0.047	0.050
Nd $^{3+}$	0.149	0.152	0.139	0.149	0.172	0.156	0.155	0.147	0.147	0.151
Sm $^{3+}$	0.028	0.023	0.020	0.027	0.034	0.025	0.032	0.022	0.027	0.027
Eu $^{3+}$	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002
Gd $^{3+}$	0.011	0.009	0.009	0.008	0.014	0.010	0.011	0.009	0.012	0.011
Bi $^{3+}$	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.006	0.003	0.004	0.004	0.004
Th $^{4+}$	0.020	0.007	0.005	0.021	0.027	0.010	0.030	0.011	0.025	0.023
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
C $^{4+}$	0.996	1.000	1.000	0.994	1.000	1.000	0.993	1.000	1.000	1.000
Si $^{4+}$	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000
P $^{5+}$	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
F $^-$	0.699	0.822	0.761	0.758	0.721	0.745	0.738	0.741	0.773	0.736
Cl $^-$	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.006	0.002	0.004
OH $^-$	0.298	0.176	0.234	0.238	0.277	0.251	0.261	0.254	0.226	0.260
Σ	1.001	1.000	0.999	0.999	1.001	1.000	1.001	1.000	1.000	1.000
Eu/Eu*	<0.08	0.31	0.20	0.26	0.28	0.34	0.20	0.49	0.56	0.37
La $_N$ /Sm $_N$	4.52	6.81	7.66	4.64	3.02	5.43	3.44	6.38	4.83	4.57

empirický vzorec bol počítaný na sumu katiónov = 1 *apfu*; * obsahy CO $_2$ a H $_2$ O boli doložené na základe ideálneho vzorca bastnäsitu-(Ce): CeCO $_3$ F.

kový počet expozícií 300, výkon laseru 8 mW, apertúra 25 μm pinhole, veľkosť meranej stopy 0.7 μm . Reprezentatívne spektrum bolo vybrané zo setu meraných spektier získaných na rôznych rezoch zrn bastnäsite-(Ce) z dôvodu dosiahnutia najlepšieho odstupu signálu od pozadia a minimálneho rozsahu fluorescencie. Možné termické poškodenie meraných miest bolo sledované pomocou vizuálnej kontroly povrchu vzorky po meraní ako aj prípadných zmien spektra v priebehu merania. Spektrometer bol kalibrovaný pomocou softvérového riadenej procedúry s využitím emisných línií neónu (kalibrácia vlnočtu), Ramanových pásov polystyrénu (kalibrácia frekvencie laseru) a štandardizovaného zdroja bieleho svetla (kalibrácia intenzity). Získané spektrá boli spracované pomocou programu Omnic 9 (Thermo Scientific).

Infračervené vibračné spektrum bastnäsite-(Ce) z Gemerskej Polomy bolo získané metódou attenuated total reflection (ATR) na spektrometri Nicolet iS5 (Národné múzeum, Praha, ČR) za týchto podmienok: rozsah 4000 - 400 cm^{-1} , počet skenov 64, rozlíšenie 4 cm^{-1} , rýchlosť zrkadla 0.4747 cm/s .

Výsledky

Študované vzorky s bastnäsite-(Ce) boli nájdené v čerstvej rúbanine na halde štôlne Elisabeth vo februári 2016. Bastnäsite-(Ce) sa vyskytol v 4 cm hrubej kremenej žile, ktorá preráža blok hrubozrnného porfyrického granitu s obsahom turmalínu. Bastnäsite-(Ce) je na lokalite zriedkavý, doteraz boli nájdené len dve vzorky.

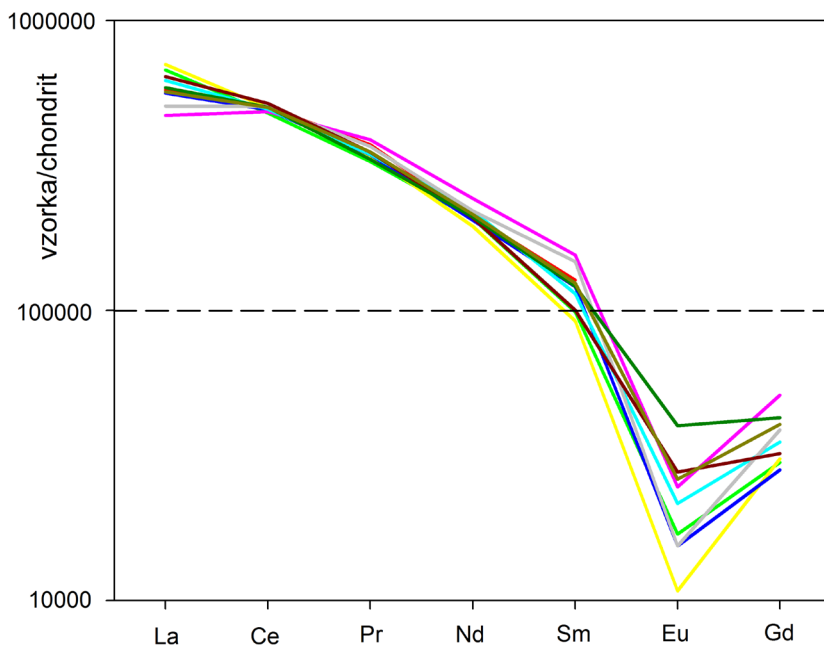
Bastnäsite-(Ce) vytvára hnedooranžové agregáty a zhluky do 2×1 cm zarastené v kremeň (obr. 1), ktoré pozostávajú z jednotlivých zrn do 4 mm so skleným až masným leskom. V asociácii spolu s bastnäsite-(Ce) sa vyskytujú až 5 cm veľké, hrubozrnné agregáty bieleho, bieloželeného až fialového fluoritu a lokálne aj zrná a agregáty sideritu a pyritu. V BSE je študovaný bastnäsite-(Ce) chemicky homogénny.

Röntgenové práškové difrakčné údaje bastnäsite-(Ce) z Gemerskej Polomy (tab. 1) dobre zodpovedajú publikovaným údajom pre túto minerálnu fázu ako aj teoretickému práškovému záznamu, ktorý bol vypočítaný programom Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z údajov o kryštálovej

štruktúre bastnäsite-(Ce) (Ni et al. 2000). Mriežkové parametre študovaného bastnäsite-(Ce) z Gemerskej Polomy spresnené pomocou programu Burnhama (1962) sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi pre túto minerálnu fázu.

V kationovej pozícii bastnäsite-(Ce) z Gemerskej Polomy (tab. 3) dominuje Ce (0.47 - 0.50 *apfu*) nad ostatnými REE a Y. Okrem Ce boli zistené aj výraznejšie obsahy La (0.18 - 0.27 *apfu*) a Nd (0.14 - 0.17 *apfu*). Z ďalších prvkov sú minoritne prítomné aj Ca, Sr, Bi (do 0.01 - 0.02 *apfu*) a najmä Th do 0.03 *apfu*. Chondritom normalizovaná distribúcia REE (obr. 2) vykazuje obvyklý plynulý pokles od La k ťažším REE, prerušený výraznou negatívnou Eu anomáliou. Stupeň frakcionácie REE je v študovanom bastnäsite-(Ce) značne variabilný ($\text{La}_N/\text{Sm}_N = 3.0 - 7.7$), pravdepodobne v dôsledku vysokej koncentrácie F a ďalších silných REE-komplexujúcich ligandov v zdrojových fluidách. Veľkosť Eu anomálie (McLennan 1989) sa pohybuje medzi <0.08 a 0.56 (tab. 3). Výrazná negatívna Eu anomália môže byť zdedená zo zdrojových granitov, ktoré sa tiež vyznačujú výraznou negatívnou Eu anomáliou (Uher, Broska 1996; Broska, Uher 2001), alebo svedčí o teplote materských fluid nad cca 200 °C, respektíve o nízkom Eh fluid (Bau, Möller 1992; Lee et al. 2003; Dolníček, Ulmanová 2019). V aniónovej časti vzorca je dominantne zastúpený karbonátový anión len lokálne doprevádzaný minoritnými obsahmi Si a P, ktoré neprevyšujú 0.01 *apfu*. Zistené obsahy F v rozmedzí 0.70 - 0.82 *apfu* doprevádzané stopovým zastúpením Cl (do 0.01 *apfu*) indikujú zvýšený obsah hydroxylových skupín (0.18 - 0.30 *pfu*) v kryštálovej štruktúre študovaného bastnäsite-(Ce).

Ramanove spektrum študovaného bastnäsite-(Ce) (obr. 3, tab. 4) v základných rysoch zodpovedá publikovaným spektrám pre túto minerálnu fázu (Frost, Dickfos 2007; Yang et al. 2008). Bastnäsite-(Ce) s ideálnym vzorcom $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$ obsahuje vo svojej kryštálovej štruktúre okrem kationu Ce^{3+} jeden karbonátový anión a dva neekvivalentné atómy F (Ni et al. 1993). Voľným karbonátovým iónom $(\text{CO}_3)^{2-}$ (symetria D_{3h}) prislúchajú nasledovné fundamentálne vibrácie: ν_1 symetrická valenčná vibrácia A_1' (Raman aktívna), ν_2 (δ) out-of-plane deformačná vibrácia A_2'' (IR aktívna), ν_3 dvojnásobne degenerovaná an-



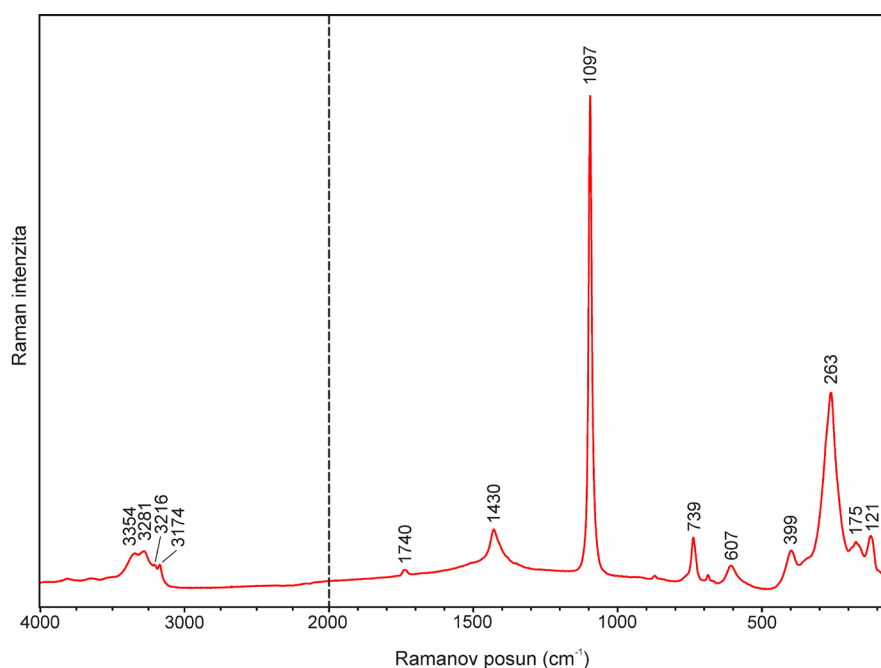
Obr. 2 Chondritom normalizovaná distribúcia REE v bastnäsite-(Ce) z Gemerskej Polomy. Normalizačné hodnoty podľa práce Anders, Grevesse (1989).

tisymetrická valenčná vibrácia E' (Raman a IR aktívna), a ν_4 (δ) dvojnásobne degenerovaná in-plane deformačná vibrácia E'' (Raman a IR aktívna). Jednotlivým vibráciám zodpovedajú pásy pri 1063, 879, 1415 a 680 cm^{-1} . Karbonátové ióny môžu tvoriť mono- a bidentátne viazané komplexy s kationmi, kde sa symetria znižuje z D_{3h} napríklad až na C_{2v} , čo spôsobuje rozštiepenie degenerovaných vibrácií a ich aktiváciu v infračervenom aj Ramanovom spektre (Nakamoto 2009; Čejka et al. 2013).

V oblasti valenčných vibrácií OH (4000 - 3000 cm^{-1}) boli v študovanom bastnäsitu-(Ce) pozorované zreteľné pásy s maximami pri 3354, 3281, 3216 a 3174 cm^{-1} , vlnočty týchto pásov sú nižšie než pásy zistené v prípa-

de hydroxylbastnäsitu-(Ce) (3400 - 3800 cm^{-1} , Yang et al. 2008; Michiba et al. 2013); v prípade bastnäsitu-(Ce) bez významnejšieho zastúpenia (OH) skupín pásy v tejto oblasti neboli pozorované (Yang et al. 2008). Čiastočne odlišný charakter spektra v tejto oblasti uvádzajú Frost, Dickfos (2007) pre bastnäsit-(Ce) z Pakistanu, pre študovaný materiál ale neuvádzajú žiadne informácie o jeho chemickom zložení. Z pozícií maxim valenčných vibrácií je na základe práce Libowitzkého (1999) možné odvodiť približné dĺžky vodíkových väzieb O-H $\times\times\times$ O v štruktúre bastnäsitu-(Ce) z Gemerskej Polomy v rozmedzí 2.70 - 2.77 Å, čo je v súlade s hodnotami 2.695 a 2.756 Å, ktoré boli zistené pri štúdiu kryštálovej štruktúry bastnäsitu-(Ce)

Obr. 3 Ramanovo spektrum bastnäsitu-(Ce) z Gemerskej Polomy (rozdelené pri 2000 cm^{-1}).



Tabuľka 4 Vlnočty v Ramanovom spektre bastnäsitu-(Ce) z Gemerskej Polomy a ich porovnanie s publikovanými údajmi pre tento minerál

Gemerská Poloma	1*	2*	3*	
			3651	
			3620	
3354			3355	ν OH valenčná vibrácia (OH) skupín
3281			3276	
3216			3203	
3174			3169	
1740	1738	1728	1737	
1430	1445	1433	1504 1432	ν ₃ antisymetrická valenčná vibrácia (CO ₃) ²⁻
1097	1097	1085	1096	ν ₁ symetrická valenčná vibrácia (CO ₃) ²⁻
739	736	719	735	ν ₄ deformačná vibrácia (CO ₃) ²⁻
607	606 566		601	
399	352		402	Ce-(F/OH) valenčné vibrácie a vibrácie mriežky
263	260	288	286	
			261	
			234	
175	161	181	175	
121				

1* - Nórsko (Frost, Dickfos 2007); 2* - Kanada (Frost, Dickfos 2007); 3* - Pakistan (Frost, Dickfos 2007)

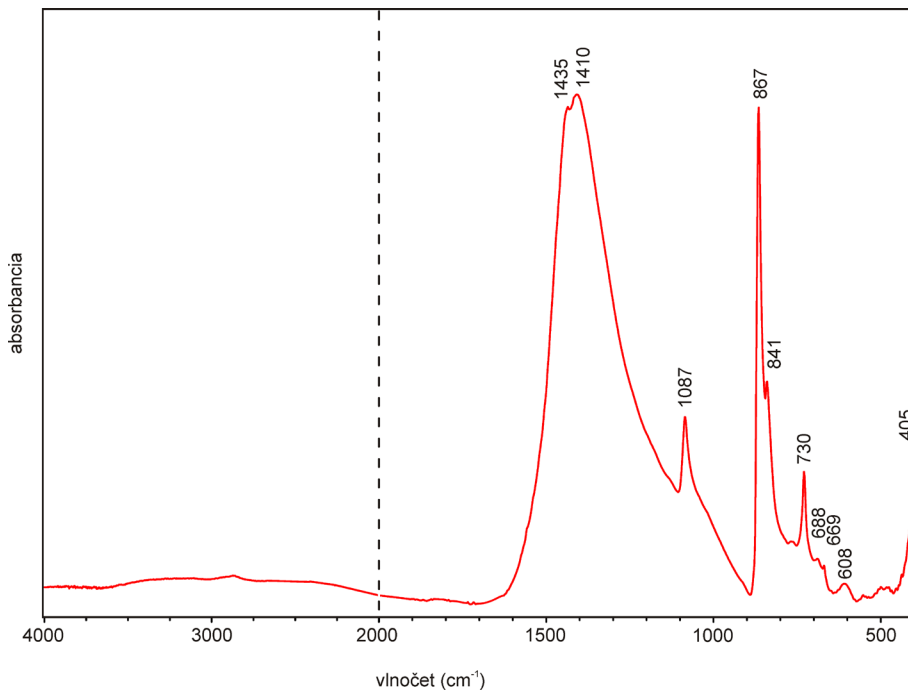
(Ni et al. 1993). Nevýrazný pás pri 1430 cm^{-1} prislúcha dvojnásobne degenerovanej ν_3 antisymetrickej valenčnej vibrácii $(\text{CO}_3)^{2-}$. Neintenzívnejší ostrý pás s maximom pri 1097 cm^{-1} je spojený so symetrickou valenčnou vibráciou ν_1 $(\text{CO}_3)^{2-}$. Jednoduchý a úzky profil tohto pásu potvrdzuje prítomnosť jednej karbonátovej skupiny v kryštálovej štruktúre študovaného bastnäsitu-(Ce). Naopak viac neekvivalentných karbonátových skupín v kryštálovej štruktúre hydroxylbastnäsitu-(Ce) sa prejavuje prítomnosťou minimálne troch blízkých a ostrých pásov v tejto oblasti (1098, 1087 a 1080 cm^{-1} ; Yang et al. 2008). Menej intenzívne pásy v oblasti 750 - 500 cm^{-1} pravdepodobne zodpovedajú dvojnásobne degenerovanej ν_4 in-plane deformačnej vibrácii. Pásy pozorované v oblasti pod 500 cm^{-1} sú najskôr prejavom valenčných vibrácií Ce-(F/OH) a mriežkových módov.

Infračervené spektrum bastnäsitu-(Ce) z Gemerskej Polomy (obr. 4) dobre zodpovedá publikovaným údajom (Adler, Kerr 1963; Frost, Dickfos 2007; Chukanov 2014) pre bastnäsit-(Ce) (tab. 5). Dominantným rysom infračerveného spektra je široký pás s maximami pri 1435 a 1410 cm^{-1} , ktoré zodpovedajú dvojnásobne degenerovanej ν_3

antisymetrickej valenčnej vibrácii $(\text{CO}_3)^{2-}$, ν_1 symetrická valenčná vibrácia $(\text{CO}_3)^{2-}$ sa prejavuje menej intenzívnym a ostrým pásom pri 1087 cm^{-1} . Veľmi intenzívny pás pri 867 cm^{-1} s ramienkom pri 841 cm^{-1} je prejavom ν_2 out-of-plane deformačnej vibrácie a menej intenzívne pásy v oblasti 750 - 600 cm^{-1} zasa dvojnásobne degenerovanej in-plane deformačnej vibrácie ν_4 . Na rozdiel od Ramanovho spektra sa v infračervenom spektre študovanej vzorky v oblasti 4000 - 3000 cm^{-1} zreteľne neprejavujú vibrácie (OH) skupín, ktoré čiastočne substituujú F.

Záver

Na halde štólne Elisabeth pri Gemerskej Polome bol v kremeňových žilách, ktoré prerážajú špecializované S-tykové granity zistený výskyt bastnäsitu-(Ce). Tento nález dopĺňa už tak veľmi pestrú minerálnu asociáciu (najmä sulfidy, sulfosoli, fluorit, karbonáty, fosfáty a silikáty), ktorá bola zistená v týchto hydrotermálnych kremeňových žilách. Vznik bastnäsitu-(Ce) súvisí s tvorbou hydrotermálnych post-magmatických fluid, ktoré sú priestorovo aj geneticky priamo viazané na gemerické granity.



Obr. 4 Infračervené spektrum bastnäsitu-(Ce) z Gemerskej Polomy (rozdelené pri 2000 cm^{-1}).

Tabuľka 5 Vlnočty v infračervenom spektre bastnäsitu-(Ce) z Gemerskej Polomy a ich porovnanie s publikovanými údajmi pre tento minerál

Gemerská Poloma	1*	2*	3*	4*	
1435	1449	1486		1443	
1410	1417	1402	1419		ν_3 antisymetrická valenčná vibrácia $(\text{CO}_3)^{2-}$
		1310	1327		
1087	1085		1088	1086	ν_1 symetrická valenčná vibrácia $(\text{CO}_3)^{2-}$
867	867	863	865	868	ν_2 deformačná vibrácia $(\text{CO}_3)^{2-}$
841	841	847	845		
730	729	722	729	728	ν_4 deformačná vibrácia $(\text{CO}_3)^{2-}$
688	694				
669					
608	612				
405					

1* - Ploskaja Gora, Kola, Rusko (Chukanov 2014); 2* - Kanada (Frost, Dickfos 2007); 3* - Pakistan (Frost, Dickfos 2007); 4* - Kongo (Adler, Kerr 1963)

Pod'akovanie

Milou povinnosťou autorov je pod'akovať Mgr. Radkovi Škodovi PhD. z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (Brno) za spoluprácu pri laboratornom výskume a Mgr. Pavlovi Škáchovi PhD. za mikrofotografiu bastnäsitu-(Ce). Predložená práca vznikla vďaka finančnej podpore Ministerstva kultury ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1. II.b, 00023272).

Literatúra

- ADLER HH, KERR P F (1963) Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals. *Am Mineral* 48(7-8): 839-853
- ANDERS E, GREVESSE N (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 197-214
- BAČIK P, DIANIŠKA I, ŠTEVKO M, SEČKÁR P (2011) Hnedý ihličkovitý dravit z mastencovo-magnezitového ložiska Gemerská Poloma (gemerikum, Slovensko). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 19(2): 164-170
- BAJANIČ Š, IVANIČKA J, MELLO J, PRISTAŠ J, REICHWALDER P, SNOPOK L, VOZÁR J, VOZÁROVÁ A (1984) Geologická mapa Slovenského rudohoria, východná časť 1:50 000. ŠGÚDŠ, Bratislava
- BAU M, MÖLLER P (1992) Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Miner Petrol* 45: 231-246
- BREITER K, BROSKA I, UHER P (2015) Intensive low-temperature tectono-hydrothermal overprint of peraluminous rare-metal granite: a case study from the Dlhá dolina valley (Gemerikum, Slovakia). *Geol Carpath* 66(1): 19-36
- BROSKA I, KUBIŠ M (2018) Accessory minerals and evolution of tin-bearing S-type granites in the western segment of the Gemic Unit (Western Carpathians). *Geol Carpath* 59(5): 483-497
- BROSKA I, UHER P (2001) Whole-rock chemistry and genetic typology of the West-Carpathian Variscan granites. *Geol Carpath* 52(2): 79-90
- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst Washington Year Book* 61: 132-135
- ČEJKA J, SEJKORA J, JEBAVÁ I, XI Y, COUPERTHWAITE SJ, FROST RL (2013) A Raman spectroscopic study of the basic carbonate mineral callaghanite $Cu_2Mg_2(CO_3)(OH)_6 \cdot 2H_2O$. *Spectrochim Acta A, Mol Biomol Spectrosc* 108: 171-176
- DIANIŠKA I, BREITER K, BROSKA I, KUBIŠ M, MALACHOVSKÝ P (2002) First phosphorous-rich Nb-Ta-Sn-specialised granite from the Carpathians-Dlhá dolina valley granite pluton, Gemic super-unit. *Geol Carpath* 53 Special Issue (CD ROM)
- DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2019): Mineralogická charakteristika dvou typů hydrotermálních žil s obsahem REE minerálů z lomu u Vrbčan (kutnohorské krystalinikum). *Bull Mineral Petrolog* 27(2): 331-345
- DONNAY G, DONNAY JDH (1953) The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite, and synchisite. *Am Mineral* 38(11-12): 932-963
- FROST RL, DICKFOS MJ (2007) Raman spectroscopy of halogen-containing carbonates. *J Raman Spectrosc* 38: 1516-1522
- GRECULA P, KOBULSKÝ J, GAZDAČKO Ľ, NÉMETH Z, HRAŠKO Ľ, NOVOTNÝ L, MAGLAY J (2009) Geologická mapa Spišsko-gemerského rudohoria 1:50 000. ŠGÚDŠ, Bratislava
- CHUKANOV NV (2014) Infrared spectra of mineral species: extended library. Vol. 1. Springer Dordrecht
- KILIK J (1997) Geologická charakteristika mastencového ložiska Gemerská Poloma-Dlhá dolina. *Acta Montan Slovaca* 2(1): 71-80
- KILIK J, BACHŇÁK M, MIHALIK F, STUPÁK J, PALCSO A (1995) Záverečná správa a výpočet zásob úlohy Gemerská Poloma, mastenec, VP. Stav k 31.3.1995. MS, archív ŠGÚDŠ-Geofond, Bratislava, 214, 79885
- KUBIŠ M, BROSKA I (2010) The granite system near Betliar village (Gemic Superunit, Western Carpathians): evolution of a composite silicic reservoir. *J Geosci* 55(2): 131-148
- LEE SG, LEE DH, KIM Y, CHAE BG, KIM WY, WOO NCH (2003) Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: evidence from fracture – filling calcite. *Appl Geoch* 18: 135-143
- LIBOWITZKY E (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monat Chem* 130(8): 1047-1059
- MALACHOVSKÝ P, DIANIŠKA I, MATULA I (1983) Záverečná správa, SGR-vysokotermálna mineralizácia - VP, Sn, W, Mo rudy. Stav k 18.8.1983. MS, archív ŠGÚDŠ-Geofond, Bratislava, 248, 56500
- MALACHOVSKÝ P, DIANIŠKA I, VARGA I (1992) Gemerská Poloma, Sn - záverečná správa, stav k 30.11.1990. MS, archív ŠGÚDŠ-Geofond, Bratislava, 187, 78404
- MCLENNAN SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Rev Mineral* 21: 169-200
- MICHIBA K, MIYAWAKI R, MINAKAWA T, TERADA Y, NAKAI I, MATSUBARA S (2013) Crystal structure of hydroxylbastnäsité-(Ce) from Kamihourai, Miyazaki Prefecture, Japan. *J Mineral Petrolog Sci* 108(6): 326-334.
- NAKAMOTO K (2009) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey
- NI Y, HUGHES JM, MARIANO AN (1993) The atomic arrangement of bastnäsité-(Ce), $Ce(CO_3)F$, and structural elements of synchysité-(Ce), röntgenité-(Ce), and parisité-(Ce). *Am Mineral* 78(3-4): 415-418
- OFTEDAL I (1931) Zur Kristallstruktur von Bastnäsité (Ce,La--) FCO_3 . *Z Kristallogr* 78: 462-469
- ONDREJKA M, UHER P, PRŠEK J, OZDÍN D (2007) Arsenian monazité-(Ce) and xenotime-(Y), REE arsenates and carbonates from the Tisovec-Rejkovo rhyolite, Western Carpathians, Slovakia: Composition and substitutions in the (REE,Y) XO_4 system (X = P, As, Si, Nb, S). *Lithos* 95: 116-129
- ONDREJKA M, UHER P, PUTIŠ M, BROSKA I, BAČIK P, KONEČNÝ P, SCHMIEDT I (2012) Two-stage breakdown of monazité by post-magmatic and metamorphic fluids: An example from the Veporic orthogneiss, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 142-143: 345-255
- ONDREJKA M, PUTIŠ M, UHER P, SCHMIEDT I, PUKANČÍK L, KONEČNÝ P (2016) Fluid-driven destabilization of REE-bearing accessory minerals in the granitic orthogneisses of North Veporic basement (Western Carpathians, Slovakia). *Miner Petrol* 110(5): 561-580

- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede
- PETRASOVÁ K, FARYAD SW, JEŘÁBEK P, ŽÁČKOVÁ E (2007) Origin and metamorphic evolution of magnesite-talc and adjacent rocks near Gemerská Poloma, Slovak Republic. *J Geosci* 52(1-2): 125-132
- POLLER U, UHER P, BROSKA I, PLAŠIENKA D, JANÁK M (2002) First Permian-Early Triassic zircon ages for tin-bearing granites from the Gemeric Unit (Western Carpathians, Slovakia): connection to the post-collisional extension of the Variscan orogen and S-type granite magmatism. *Terra Nova* 14: 41-48.
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, UHER P, CÁMARA F, ŠKODA R, VACULOVÍČ T (2018) Fluorarrojadite-(BaNa), $\text{BaNa}_4\text{CaFe}_{13}\text{Al}(\text{PO}_4)_{11}(\text{PO}_3\text{OH})\text{F}_2$, a new member of the arrojadite group from Gemerská Poloma, Slovakia. *Mineral Mag* 82(4): 863-876
- ŠTEVKO M, UHER P, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, ŠKODA R, VACULOVÍČ T (2015) Phosphate minerals from the hydrothermal quartz veins in specialized S-type granites, Gemerská Poloma (Western Carpathians, Slovakia). *J Geosci* 60(4): 237-249
- UHER P (1994) REE minerály v granitoch upohlavského typu (pieninské bradlové pásmo). *Miner Slov Geovestník* 26(5): 10
- UHER P, BROSKA I (1996) Post-orogenic Permian granitic rocks in the Western Carpathian-Pannonian area: geochemistry, mineralogy and evolution. *Geol Carpath* 47(5): 311-321
- UHER P, MALACHOVSKÝ P, BAČÍK P, CHUDÍK P, ŠTEVKO M (2009) Polykras-(Y), uranopolykras a Ti-Nb-Ta-Fe minerál v kremenných žilách a exokontaktných zónach granitov gemerika, Slovenské rudohorie. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 17(1): 14-24
- UHER P, MALACHOVSKÝ P, ONDREJKA M, PRŠEK J (2010) Zr-REE-Nb mineralization in metatrachydacites of the Rakovec group (Gemic Superunit, Western Carpathians, Slovakia): A product of interaction between host-rock and F-, CO_2 -rich fluids. *Z geol Wiss* 38(2-3): 167-179
- UHER P, ONDREJKA M, BAČÍK P, BROSKA I, KONEČNÝ P (2015) Britholite, monazite, REE carbonates, and calcite: Products of hydrothermal alteration of allanite and apatite in A-type granite from Stupné, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 236-237: 221-225
- YANG H, DEMBOWSKI RF, CONRAD PG, DOWNS RT (2008) Crystal structure and Raman spectrum of hydroxyl-bastnasite-(Ce), $\text{CeCO}_3(\text{OH})$. *Am Mineral* 93(4): 698-701
- YVON K, JEITSCHKO W, PARTHÉ E (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J Appl Cryst* 10: 73-74