

<https://doi.org/10.46861/bmp.30.045>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

## Dachiardit-Ca, ferrierit-Mg a sprievodná zeolitová mineralizácia v dutinách chalcedónov na lokalitách Byšta, Brezina a Kuzmice (Slanské vrchy, Slovenská republika)

### Dachiardite-Ca, ferrierite-Mg and associated zeolite mineralization in chalcedony cavities from localities Byšta, Brezina and Kuzmice (Slanské vrchy Mts., Slovak Republic)

PAVOL MYŠLAN<sup>1,2)\*</sup>, MARTIN ŠTEVKO<sup>1,3)</sup>, JIŘÍ SEJKORA<sup>3)</sup> A ZDENĚK DOLNÍČEK<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, v.v.i., Dúbravská cesta 9, P. O. BOX 106, 840 05 Bratislava, Slovenská republika; \*myslan.pavol@gmail.com

<sup>2)</sup>Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

<sup>3)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika

MYŠLAN P, ŠTEVKO M, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2022) Dachiardit-Ca, ferrierit-Mg a sprievodná zeolitová mineralizácia v dutinách chalcedónov na lokalitách Byšta, Brezina a Kuzmice (Slanské vrchy, Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 30(1): 45-60 ISSN 2570-7337

#### Abstract

An interesting zeolite association has been identified at the localities Byšta, Brezina and Kuzmice, consisting of mordenite, clinoptilolite-Ca, dachiardite-Ca and ferrierite-Mg. Dachiardite-Ca (from Byšta and Brezina) and ferrierite-Mg (from Brezina) represent first recorded occurrences in the Slovak Republic. Zeolite mineralization occurs as white to gray crystalline fillings in small chalcedony cavities and crusts, developed in strongly altered Miocene rhyolites (Byšta and Brezina) or silicified andesites (Kuzmice). Crystals of dachiardite-Ca have acicular shapes, and are grouped into the radial, spherical and sheaf-like aggregates. Their average size ranges about 1 - 3 mm. Dachiardite-Ca from Byšta and Brezina is monoclinic, space group *C2/m* with following unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data: *a* 18.618(8), *b* 7.498(3), *c* 10.284(4) Å,  $\beta$  108.36(3)°, *V* 1362.4(1.3) Å<sup>3</sup> and *a* 18.616(12), *b* 7.492(5), *c* 10.271(6) Å,  $\beta$  108.27(5)°, *V* 1360.2(2.0) Å<sup>3</sup>, respectively. Chemical analysis is corresponding to the average empirical formula  $(Ca_{1.12}K_{0.78}Na_{0.16})_{\Sigma 3.52}(Al_{3.52}Si_{20.56}O_{48}) \cdot 13H_2O$  for dachiardite-Ca from Byšta and  $(Ca_{1.37}Na_{0.48}K_{0.25}Ba_{0.02}Mg_{0.02})_{\Sigma 3.65}(Al_{3.65}Si_{20.37}O_{48}) \cdot 13H_2O$  for dachiardite-Ca from Brezina. Ferrierite-Mg from Brezina forms acicular crystals and spherical aggregates of average size up to 1 mm. It is orthorhombic, space group *Immm* with following unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data: *a* 19.084(4), *b* 14.151(2), *c* 7.4932(16) Å, *V* 2023.7(1) Å<sup>3</sup>. Chemical analysis of ferrierite-Mg is corresponding to the following average empirical formula:  $(Mg_{1.14}Ca_{0.48}Ba_{0.40}K_{0.28}Na_{0.16}Fe_{0.01})_{\Sigma 2.47}(Al_{5.09}Si_{31.06}O_{72}) \cdot 20H_2O$ . PXRD as well as quantitative chemical data for clinoptilolite-Ca and mordenite are also provided in this paper. The formation of studied zeolites is associated with post-magmatic fluids significantly enriched in Si, which likely circulated during the younger stages of Miocene volcanic activity in the Slanské vrchy Mts. Hydrothermal fluids were probably generated from Si-rich rocks, represented predominantly by rhyolites under low temperature conditions (120 - 250 °C).

**Key words:** zeolite, dachiardite-Ca, clinoptilolite-Ca, ferrierite-Mg, mordenite, Byšta, Brezina, Kuzmice, Slanské vrchy Mts., Slovak Republic

Obdrženo 25. 4. 2022; prijato 3. 6. 2022

#### Úvod

Neogénne vulkanické pohorie Slanské vrchy je bohaté na výskyty zeolitovej mineralizácie. V severnej časti sú známe nálezy puklinových a dutinových zeolitov vzniknutých v dôsledku pôsobenia postmagmatických hydrotermálnych roztokov najmä na lokalitách Fintice, Maglovec a Vehec. Medzi najviac rozšírené minerály zo skupiny zeolitov patrí analcím, epistilbit, heulandit-Ca, chabazit-Ca, natrolit, mezolit, thomsonit, phillipsit-Ca, phillipsit-K, stilbit-Ca a iné (Ďuďa et al. 1981; Peterec, Košuth 2018; Števkó et al. 2019). Na východnom okraji Slanských vrchov v pásme Majerovce - Kučín - Nižný Hrabovec - Pusté

Čemerné sa vyskytujú ložiská autigénnych klinoptilolitových tufov viazané na ryodacitové tufy nižnohraboveckého súvrstvia. Ložiská vznikli zeolitizáciou vulkanických produktov v subakvatickom prostredí vplyvom zvýšenia tlaku, teploty a aktivity SiO<sub>2</sub> (Šamajová 1979; Tschegg et al. 2019).

V rámci niekoľkých vyhľadávacích geologických prieskumov boli v južnej časti Slanských vrchov objavené ložiská bentonitov, perlitov a zeolitov mordenitového typu (Bačo et al. 2011). V okolí obce Byšta je na teleso redeponovaných ryolitových tufov viazané menšie ložisko bentonitu s vysokým obsahom mordenitu a cristobalitu.

V tesnej blízkosti ložiska, na lokalite Byšta - Pod záhradami, boli v perlitizovanom a zeolitizovanom ryolitovom skle popísané ihličkovité agregáty mordenitu, ktorých objemy sa odhadujú na viac ako 1.5 milióna ton mordenitovej suroviny s priemerným obsahom 40 - 45 % mordenitu (Bačo et al. 1998). Vznik mordenitovej mineralizácie na lokalite Byšta - Pod Záhradami je viazaný na hydrotermálne procesy prebiehajúce na intruzívnych sklovitých ryolitových telesách. Mordenity vznikali za pôsobenia nízkeho tlaku v alkalicom (pH ~ 9.5) až mierne acídnom prostredí v intervale teplôt 150 - 250 °C za predpokladu vysokej aktivity SiO<sub>2</sub> v roztoku (Bačo, Derco 2004). Súhrnný kryštalochemický vzorec mordenitu bol stanovený ako (Ca<sub>1,7</sub>Mg<sub>0,2</sub>Na<sub>1,8</sub>K<sub>2,3</sub>)(Al<sub>3,2</sub>Si<sub>39,9</sub>O<sub>96</sub>)·27.9H<sub>2</sub>O (Bačo et al. 1998; Kozáč, Bačo 1997).

Ložiská bentonitov boli zistené aj v katastroch obcí Brezina a Kuzmice v blízkosti kóty Chotárka (202 m n. m.), kde však zeolitová mineralizácia nie je prítomná (Horský 1994). Ojedinelé výskyty zeolitov, ktoré boli identifikované ako klinoptilolit a epistilbit v asociácii s chalcedónom, boli opísané iba na lokalite Byšta - Hrubý les (Košuth 1996), ktorá je situovaná východne od lokality Byšta - Pod záhradami, zatiaľ čo na lokalitách Brezina a Kuzmice zeolity neboli doposiaľ podrobnejšie študované.

Predkladaná štúdia prináša nové informácie o prvom výskyte dachiarditu-Ca a ferrieritu-Mg v rámci územia Slovenskej republiky a poskytuje údaje o sprievodnej zeolitovej mineralizácii na lokalitách Byšta, Brezina a Kuzmice. Práca tiež poskytuje detailné údaje o chemickom zložení jednotlivých minerálov zo skupiny zeolitov a načrt ich genézy.

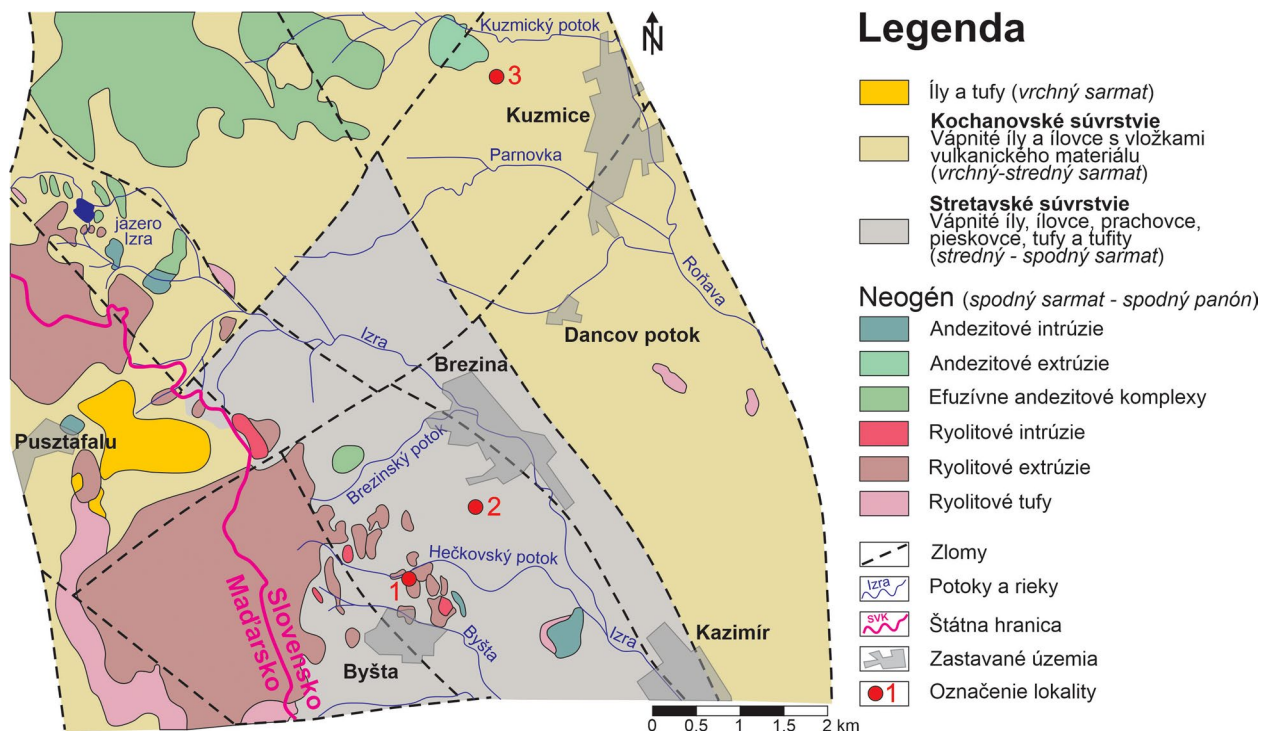
### Lokalizácia a geologická charakteristika územia

Skúmané územie je situované v katastrálnom území obcí Byšta, Brezina a Kuzmice v juhovýchodnej časti Slanských vrchov, ktoré patrí do Karpatsko-panónskej oblasti. Karpatsko-panónska oblasť bola v priebehu ne-

ogénu ostrovným oblúkom s lokálnym výskytom kontinentálnej kôry, ktorá sa nachádzala v blízkosti akrečnej prizmy zloženej zo sedimentov flyšoidných paniev. V dôsledku migrácie ostrovného oblúka na sever k okraju európskej platformy, ktorá bola spôsobená subdukciou oceánskej kôry, bol priestor na juhu vplyvom absencie kontinentálnej kolízie kompenzovaný vznikom vnútrooblúkových a zaoblúkových extenzných bazénov. Počas tohto obdobia došlo k diapirickému výstupu astenosféry do plytších úrovní. Územie bolo týmito geodynamickými procesmi rozfragmentované, čo malo za následok vznik rozsiahlej vulkanickej činnosti s rozdielnym charakterom vývoja (Csontos et al. 1992; Lexa et al. 2010; Pécskay et al. 2006).

Horninové prostredie v širšom okolí skúmaného územia je tvorené hrastovou štruktúrou. Štruktúra je sprevádzaná bimodálnym typom andezitovo-ryolitového vulkanizmu, ktorý je tvorený efuzívnymi pyroxenickými andezitmi, ryolitmi, ryodacitmi a ich extruzívnymi ekvivalentmi. V menšom množstve sú prítomné redeponované vulkanické produkty a tufy (Lexa, Kaličiak 2000).

V oblasti Byšty, Breziny a Kuzmíc sa vyskytuje niekoľko komplexov tvorených extruzívnymi a intruzívnymi telesami (dajky a neky) andezitov, ryolitov a ryodacitov, ktoré prerážajú vrchnobádenské až spodnosarmatské redeponované vulkanosedimentárne horniny (obr. 1). Tieto telesá sú často postihnuté alteráciami (najmä silicifikáciou a zeolitizáciou). Telesá majú na kontakte so sedimentami sklovitý lem, väčšinou sú fluidálnej textúry alebo sú lokálne brekčovité (Kaličiak et al. 1996). Najvýznamnejším extruzívnym telesom je Harsas, ktoré je situované západne od obce Byšta. Teleso je v centrálnej časti tvorené lávovým prúdom, ktorý je zložený z biotitického ryolitu, v jeho okrajových častiach je výrazne perlitizované. Severne od Byšty vystupuje niekoľko menších telies intruzívnych ryolitov (dajok) v S - J až SZ - JV smere. Intrúzie majú vo vnútorných častiach fluidálne



Obr. 1 Zjednodušená štruktúrno-vulkanická geologická mapa s rozšírením sedimentov neogénu v juhovýchodnej časti Slanských vrchov (Bačo et al. 1998, upravené). Vyznačené lokality: 1 - Byšta - Hrubý les, 2 - Brezina, 3 - Kuzmice.

textúry, lokálne sú brekciované, s výraznými prejavmi silicifikácie. Na okrajoch v kontaktných zónach so sedimentami majú sklovitý lem, pričom sedimenty prejavujú znaky výraznej silicifikácie alebo zeolitizácie (Bačo et al. 1998; Lexa, Kaličiak 2000). Bezmenné dajkové teleso ryolitú zistené západne od Breziny má rovnaký charakter ako telesá v okolí Byšty a teda v centrálnej časti sa vyznačuje fluidálnou textúrou a odlučnosťou, pričom je lokálne brekciované, v okrajovej časti je teleso sklovité a perlitizované (Bačo et al. 1998).

Severozápadne od obce Kuzmice vystupuje v sedimentoch stretavského súvrstvia extruzívne andezitové teleso kóty Hôrka (267 m n. m.). Andezity sú dominantne tvorené porfyrickými výrastlicami plagioklasov a pyroxénmi, základná hmota je lokálne chloritizovaná alebo sericitizovaná. Horniny sú na povrchu postihnuté intenzívnymi premenami (silicifikácia, karbonatizácia, limonitizácia, hematitizácia, argilitizácia). Pukliny v andezitoch sú vyplnené povlakmi alebo kôrami chalcedónov, sporadicky bývajú prítomné aj karbonáty. Na kontaktnej ploche s horninou boli pozorované lístočkovité perimorfózy pravdepodobne po kalcite alebo dolomite (Bačo et al. 1998).

Vulkanické horniny sú na skúmanom území prekryté vrchnobádenskými až spodnosarmatskými vápnitými ílmi, ílovcami, prachovcami až pieskovicami s vložkami vulkanoklastického materiálu kochanovského, stretavského a lastomírskeho súvrstvia a deluviálnymi až eluviálno-deluviálnymi kvartérnymi sedimentami (Kaličiak et al. 1996).

Výskyt chalcedónových geód so zeolitovou mineralizáciou sa nachádzajú približne 500 m severovýchodne od obce Byšta v údolí bezmenného potoka na lokalite označovanej ako Byšta - Hrubý les. GPS lokalizácia umelého odkryvu pri potoku je 48°32'12.4" N a 21°32'33.8" E. Vzorky použité na výskum pochádzajú zo zberu M. Košutha, ktorý predmetnú lokalitu navštívil v roku 1984, neskôr boli v roku 2013 nájdené ďalšie vzorky zeolitov. Druhá lokalita s výskytom alterovaných ryolitov s dutinami chalcedónov a perlitizovaného ryolitového skla, ktoré sú vyplnené zeolitmi, sa nachádza približne 300 m juhozápadne od obce Brezina na poliach a v umelých výkopoch v rokline bezmenného potoka v blízkosti rómskej osady. GPS súradnice výskytu sú 48°32'38.1" N a 21°33'04.8" E. Odoberaný výskumný materiál pochádza z vrstiev kvartérnej suty odkrytých po výkopových prácach. Tretia lokalita s výskytom chalcedónov, na ktorých sú kryštalické povlaky zeolitov, sa nachádza približne 2.3 km severozápadne od obce Kuzmice na neobrábanom poli, južne od kóty Hôrka (267 m n. m.). GPS súradnice výskytu sú 48°35'06.6" N a 21°32'22.3" E. Vzorky zeolitov boli získané počas výkopových prác vykonaných v roku 2007.

## Metodika

Vzorky jednotlivých zeolitov boli študované pod binokulárnou lupou. Z chalcedónových alebo sklovitých amygdaloidných dutín alebo zeolitových povlakov na chalcedónoch boli odseparované reprezentatívne kryštalické zeolity rôzneho habitu. Naseparované čisté fázy boli prevedené do práškovej podoby za účelom vykonania rtg. difrakčnej analýzy a izolované kryštály a agregáty zeolitov boli zaliaté do nábrusov za účelom vykonania elektrónovej mikroanalýzy.

Röntgenové práškové difrakčné údaje študovaných vzoriek zeolitov boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha, ČR) s polovodičovým pozične citlivým detektorom

LynxEye s využitím CuK $\alpha$  žiarenia za nasledovných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.01° 2 $\theta$ , čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hodín. Pripravené práškové preparáty boli pre zníženie pozadia záznamu nanosené bez média na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Pozície jednotlivých difrakčných maxim boli vyhodnotené pomocou programu ZDS pre DOS (Ondruš 1993) za použitia profilovej funkcie Pearson VII a indexované na základe teoretického záznamu, ktorý bol vypočítaný programom Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných údajov o kryštálovej štruktúre jednotlivých fáz. Mriežkové parametre boli spresnené pomocou programu Burnhama (1962).

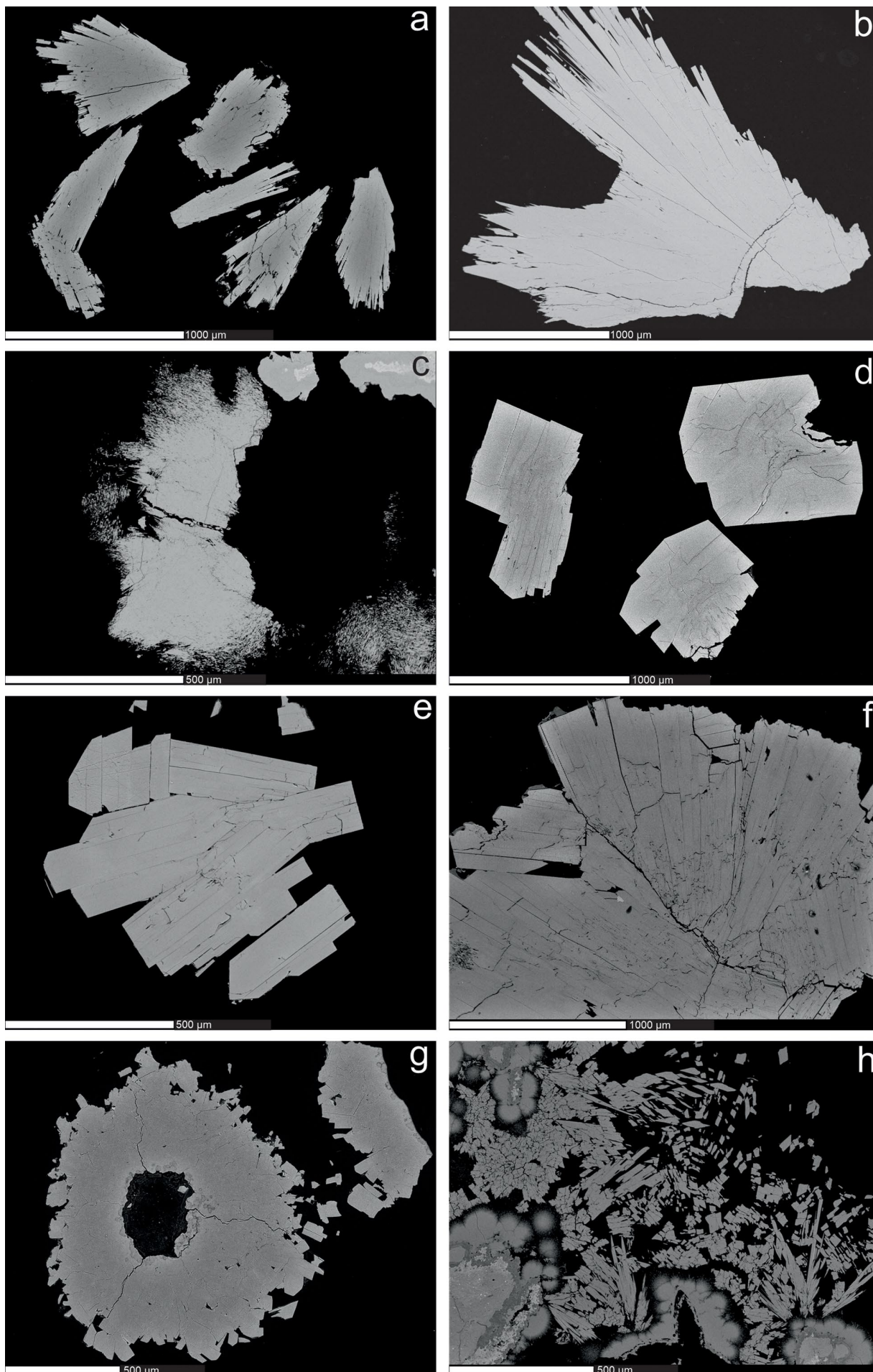
Chemické zloženie zeolitov bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalýzátora Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, ČR) za nasledujúcich podmienok: napätie 15 kV, prúd 5 nA, šírka elektrónového lúča 5  $\mu$ m. Na analýzy boli použité nasledujúce štandardy a spektrálne čiary: albit (NaK $\alpha$ ), apatit (PK $\alpha$ ), barit (BaL $\alpha$ ), BN (NK $\alpha$ ), celestín (SK $\alpha$ , SrL $\beta$ ), chalkopyrit (CuK $\alpha$ ), diopsid (MgK $\alpha$ ), halit (ClK $\alpha$ ), hematit (FeK $\alpha$ ), LiF (FK $\alpha$ ), Rb-Ge-sklo (RbL $\alpha$ ), rodonit (MnK $\alpha$ ), sanidín (SiK $\alpha$ , AlK $\alpha$ , KK $\alpha$ ), wollastonit (CaK $\alpha$ ), ZnO (ZnK $\alpha$ ), vanadinit (PbM $\alpha$ ). Koncentrácie vyššie uvedených prvkov, ktoré nie sú uvedené v tabuľkách a boli analyzované, sú pod detekčným limitom elektrónovej mikroanalýzy, ktorá sa pohybovala medzi 0.02 - 0.3 hm. %. Získané údaje boli korigované pomocou algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Vzorky použité na analytické merania boli označené ako BR-1 až BR-6 (Brezina), BY-1 a BY-2 (Byšta) a KU-1 (Kuzmice).

## Petrografický opis hornín

Na lokalite Byšta (niekedy označovanej aj ako Byšta - Hrubý les) sa vyskytujú úlomky až brekcie ryolitov s výrastlicami plagioklasov a biotitu veľkosti do 2 mm. Hornina býva výrazne silicifikovaná s fluidálnou textúrou a obsahuje početné dutiny vyplnené svetlomodrým, modrým, svetlohnedým až žltým botryoidálnym chalcedónom, výnimočne aj kryštalickým kremeňom. Dutiny sú vyplnené ílovitým materiálom. V dutinách menších rozmerov veľkosti do 5 cm, ktoré sú lemované botryoidálnym chalcedónom, sú relatívne často prítomné kryštály a agregáty zeolitov.

Ryolity na lokalite Brezina sú dvojakej povahy. Ryolity bez zeolitej mineralizácie majú podobný vzhľad a zloženie ako na lokalite Byšta - Hrubý les, obsahujú výplne chalcedónu a kremeňa bez kryštalických zeolitov. Častá je pásikovaná a koncentrická stavba chalcedónov vytvárajúca achátovú textúru. Dutiny sú vyplnené ílovým materiálom. Ryolity, v ktorých sú vykryštalizované minerály zo skupiny zeolitov sú silne alterované a silicifikované, horniny sú bielej, žltej, svetlooranžovej až svetlozelenej farby. Ryolity obsahujú množstvo dutín sférického a elipsoidného tvaru veľkosti 0.1 - 3 cm, ktoré sú po okrajoch vyplnené sklovitým alebo chalcedónovým lemom. Zeolity narastajú z vnútornej časti lemov dutín a vyplňajú voľné priestory.

Chalcedóny z lokality Kuzmice sú vyvetrané a distribuované na poli, exaktný petrografický opis primárnych hornín nie je možné uviesť, nakoľko študované vzorky nie sú v priamom kontakte s materskou horninou. Predpokladáme, že chalcedóny so zeolitovou mineralizáciou pochádzajú zo silne silicifikovaných a alterovaných puklín pyroxenických andezitových extrúzií. Zeolity sú vykryštalizované na povrchu chalcedónov vo forme tenkých kryštalických povlakov a kôr.



### Charakteristika zeolitovej mineralizácie

**Dachiardit-Ca** bol identifikovaný na lokalitách Byšťa a Brezina a ide o prvý výskyt tohto minerálu na území Slovenska. Typovou lokalitou dachiarditu-Ca je pegmatit na lokalite Piero di Campo na Elbe a pomenovaný je podľa profesora mineralógie Antonia D'Achiardiho (Coombs et al. 1997).

Dachiardit-Ca je na lokalite Byšťa pomerne častým minerálom, ktorý je viazaný na dutiny v ryolitoch vyplnené chalcedónom, vyvetrávajúce vo forme geód. Minerál je narastený na svetlomodrých až sivých botryoidálnych chalcedónových kôrach vo vnútornej časti geód s guľovitým až elipsoidným tvarom. Dachiardit-Ca vytvára ihličkovité kryštály, ktoré vytvárajú snopčekovité agregáty s perleťovým leskom. Agregáty sú priesvitné, bielej, svetložltej až svetlosivej farby o veľkosti do 3 mm (obr. 5). Mikroskopicky aj v BSE zobrazení sa kryštály a agregáty dachiarditu-Ca neprerastajú s inými zeolitmi, vystupujú samostatne a sú chemicky homogénne (obr. 2a).

Dachiardit-Ca je na lokalite Brezina viazaný na dutiny v silne alterovanom ryolite, ktoré sú vyplnené chalcedónom. Tieto dutiny dosahujú veľkosť maximálne 3 cm, v priemere 0.5 cm. Dachiardit-Ca vystupuje vo viacerých morfológicky odlišných formách, je priesvitný, bielej až sivej farby so skleným a perleťovým leskom, lokálne býva sfarbený do žltá, čo je spôsobené prítomnosťou tenkých povlakov (hydro) oxidov Fe. Najčastejšie vytvára vzájomne sa prerastajúce alebo izolované ihličkovité kryštály veľkosti 2 - 3 mm, ktoré vyplňajú

**Tabuľka 1** Röntgenové práškové údaje dachiarditu-Ca z lokalít Brezina a Byšťa

Brezina			Byšťa			h	k	l
$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$			
13.2	9.726	9.753	20.0	9.743	9.760	0	0	1
100.0	8.848	8.839	100.0	8.839	8.835	2	0	0
1.4	6.904	6.898	1.6	6.898	6.902	1	1	0
4.5	4.988	4.981	7.6	4.990	4.988	2	0	-2
65.1	4.855	4.877	47.3	4.870	4.880	0	0	2
10.3	4.637	4.632	3.4	4.638	4.632	3	1	0
14.9	4.598	4.604	9.9	4.605	4.606	4	0	-1
5.6	4.418	4.419	2.9	4.417	4.418	4	0	0
25.3	3.941	3.948	15.6	3.948	3.953	4	0	-2
36.9	3.785	3.796	22.5	3.794	3.796	2	0	2
16.5	3.622	3.621	7.0	3.622	3.619	4	0	1
			3.9	3.500	3.500	0	2	1
14.6	3.447	3.449	6.9	3.448	3.451	2	2	0
25.5	3.419	3.418	9.6	3.426	3.423	2	0	-3
15.3	3.396	3.384	7.1	3.398	3.387	2	2	-1
7.8	3.327	3.331	2.7	3.327	3.332	5	1	-1
7.1	3.237	3.251	4.7	3.247	3.253	0	0	3
9.2	3.195	3.197	4.9	3.195	3.197	5	1	0
2.0	3.132	3.128	0.7	3.133	3.133	4	0	-3
1.6	3.112	3.108	0.7	3.107	3.111	5	1	-2
80.1	2.963	2.967	23.3	2.965	2.969	6	0	-2
1.6	2.862	2.859	3.2	2.861	2.858	4	0	2
10.5	2.857	2.857	4.2	2.857	2.858	4	2	0
2.4	2.715	2.717	1.2	2.717	2.720	4	2	-2
3.5	2.662	2.666	0.6	2.665	2.667	2	2	2
7.3	2.569	2.566	2.4	2.572	2.569	2	0	-4
1.7	2.4505	2.4553	3.7	2.4593	2.4571	0	2	3
3.7	2.2984	2.2976	1.6	2.2961	2.2968	4	0	3
1.5	2.0471	2.0445	1.0	2.0486	2.0467	2	0	-5
1.6	1.9726	1.9739	0.8	1.9777	1.9763	8	0	-4
1.1	1.8736	1.8729	0.7	1.8743	1.8744	0	4	0
2.5	1.8446	1.8438	2.4	1.8440	1.8435	10	0	-1
4.7	1.7689	1.7678	3.5	1.7678	1.7670	10	0	0
0.6	1.6273	1.6256	1.1	1.6256	1.6267	0	0	6

**Tabuľka 2** Mriežkové parametre dachiarditu-Ca z lokalít Brezina a Byšťa (pre monoklinickú priestorovú grupu C2/m) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\beta$ [°]	V [Å <sup>3</sup> ]
Brezina	táto práca	18.616(12)	7.492(5)	10.271(6)	108.27(5)	1360.2(2.0)
Byšťa	táto práca	18.618(8)	7.498(3)	10.284(4)	108.36(3)	1362.4(1.3)
Elba	Vezzalini (1984)	18.676	7.518	10.246	107.87	1369.20
Hokiya-dake	Quartieri et al. (1990)	18.625	7.508	10.247	108.056	1362.34
Doubice	Pauliš et al. (2014)	18.617(6)	7.507(2)	10.248(3)	108.07(2)	1361.6(7)

**Obr. 2** BSE zobrazenie študovaných zeolitov: a) snopčekovité agregáty dachiarditu-Ca z Byšty, b) agregáty dachiarditu-Ca z Breziny, c) tenkoihličkovité agregáty ferrieritu-Mg z Breziny, d) tabuľkovité kryštály klinoptilolitu-Ca z Byšty, e-f) agregát klinoptilolitu-Ca z Breziny, g) agregát klinoptilolitu-Ca z Kuzmíc, h) ihličkovité koncentrické agregáty mordenitu narastené na chalcedóne, na ktoré následne narastá dachiardit-Ca z Breziny. BSE foto Z. Dolníček.

**Tabuľka 3** Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy dachiarditu-Ca (hm. %) z lokality Byšta (BY-1). Empirický vzorec bol prepočítaný na báze 48 atómov kyslíka. Symbol \* vyjadruje dopočítanie pre H<sub>2</sub>O, ktoré bolo stanovené na základe teoretického obsahu 13 H<sub>2</sub>O

Vzorka	BY-1							
Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8
K <sub>2</sub> O	1.95	2.21	2.19	1.82	2.17	2.38	1.85	2.42
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.43	0.00	0.00	0.29	0.00	0.36	0.90
BaO	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00
CaO	3.76	3.65	3.89	3.90	3.32	3.17	4.02	3.38
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.19	9.49	11.57	9.96	10.69	9.79	10.70	10.66
SiO <sub>2</sub>	72.06	69.71	71.13	71.02	75.35	70.19	70.40	71.75
H <sub>2</sub> O*	13.62	13.15	13.67	13.40	14.20	13.21	13.44	13.69
Suma	102.02	98.64	102.45	100.10	106.02	98.88	100.77	102.98
K <sup>+</sup>	0.712	0.836	0.797	0.675	0.760	0.896	0.684	0.879
Na <sup>+</sup>	0.144	0.247	0.000	0.000	0.154	0.000	0.202	0.497
Ba <sup>2+</sup>	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000
Ca <sup>2+</sup>	1.153	1.159	1.189	1.216	0.977	1.002	1.249	1.031
Mg <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.038
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.021
Suma	2.029	2.242	1.986	1.891	1.891	1.914	2.135	2.466
Al <sup>3+</sup>	3.437	3.315	3.890	3.415	3.459	3.405	3.656	3.577
Si <sup>4+</sup>	20.622	20.663	20.289	20.662	20.689	20.713	20.412	20.428
Suma	24.059	23.979	24.179	24.077	24.148	24.118	24.068	24.005
H <sub>2</sub> O	13	13	13	13	13	13	13	13
T <sub>si</sub>	0.86	0.86	0.84	0.86	0.86	0.86	0.85	0.85
Si/Al	6.00	6.23	5.22	6.05	5.98	6.08	5.58	5.71

dutiny vo forme bohatých agregátov (obr. 6). Druhý typ dachiarditu-Ca predstavujú ihličkovité kryštály, ktoré podobne ako na lokalite Byšta vytvárajú priesvitné, biele až svetložlté snopčekovité agregáty o veľkosti 2 mm (obr. 7). Tretí typ dachiarditu-Ca je reprezentovaný radiálnymi agregátmi, ktoré sú zložené z tenkých ihličiek a výnimočne vytvárajú vejárovité sférické alebo polguľové agregáty veľkosti do 3 mm (obr. 8). Dachiardit-Ca vystupuje v asociácii s mordenitom, klinoptilolitom-Ca a ferrieritom-Mg. V BSE zobrazení sa dachiardit-Ca prerastá a narastá na mordenit, alebo vystupuje vo forme izolovaných kryštálov (obr. 2b), pričom v dachiardite-Ca nebola pozorovaná chemická zonalnosť.

Röntgenové práškové difrakčné údaje vzoriek dachiarditu-Ca z Breziny a Byšty (tab. 1) zodpovedajú publikovaným údajom pre túto minerálnu fázu ako aj teoretickému práškovému záznamu, ktorý bol vypočítaný z údajov o kryštálovej štruktúre publikovanej v práci Quartieri et al. (1990), pozorované rozdiely v intenzitách jednotlivých difrakčných maxím sú odrazom prednostnej orientácie preparátov. Spresnené mriežkové parametre študované-

**Tabuľka 4** Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy dachiarditu-Ca (hm. %) z lokality Brezina (BR-2, BR-3 a BR-4). Empirický vzorec bol prepočítaný na báze 48 atómov kyslíka. Symbol \* vyjadruje dopočítanie pre H<sub>2</sub>O, ktoré bolo stanovené na základe teoretického obsahu 13 H<sub>2</sub>O

Vzorka	BR-2					BR-3					BR-4				
Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
K <sub>2</sub> O	0.44	0.34	0.39	0.34	0.30	0.58	0.76	0.89	0.85	0.66	0.84	0.83	0.90	0.80	1.13
Na <sub>2</sub> O	0.89	0.79	0.63	0.90	0.38	0.71	0.34	1.12	0.29	0.00	1.95	1.25	0.97	0.48	1.98
BaO	0.24	0.00	0.22	0.31	0.22	0.26	0.29	0.32	0.19	0.12	0.31	0.00	0.34	0.15	0.17
CaO	3.93	4.81	4.38	4.03	4.38	4.61	4.48	4.24	4.21	4.58	4.20	4.49	4.25	6.47	3.65
MgO	0.06	0.00	0.17	0.06	0.00	0.00	0.09	0.00	0.21	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.40	10.84	10.72	9.92	10.32	10.00	10.18	11.32	10.34	10.74	10.81	10.11	10.05	10.18	11.57
SiO <sub>2</sub>	70.02	69.36	69.26	69.70	69.87	69.22	69.06	69.57	68.44	69.70	68.39	69.49	67.55	68.34	67.69
H <sub>2</sub> O*	13.32	13.32	13.27	13.20	13.26	13.17	13.15	13.44	13.06	13.30	13.24	13.27	12.92	13.05	13.19
Suma	99.30	99.46	99.04	98.46	98.73	98.55	98.35	100.90	97.59	99.10	99.82	99.44	96.98	97.67	99.38
K <sup>+</sup>	0.164	0.127	0.146	0.128	0.112	0.219	0.287	0.329	0.324	0.247	0.315	0.311	0.346	0.305	0.426
Na <sup>+</sup>	0.505	0.448	0.359	0.515	0.217	0.407	0.195	0.630	0.168	0.000	1.113	0.712	0.568	0.278	1.134
Ba <sup>2+</sup>	0.028	0.000	0.025	0.036	0.025	0.030	0.034	0.036	0.022	0.014	0.036	0.000	0.040	0.018	0.020
Ca <sup>2+</sup>	1.233	1.508	1.379	1.275	1.379	1.461	1.422	1.318	1.346	1.438	1.325	1.413	1.374	1.494	1.155
Mg <sup>2+</sup>	0.026	0.000	0.074	0.026	0.000	0.000	0.040	0.000	0.093	0.000	0.035	0.000	0.000	0.000	0.000
Suma	1.956	2.083	1.984	1.981	1.734	2.118	1.978	2.313	1.953	1.699	2.8824	2.436	2.328	2.095	2.735
Al <sup>3+</sup>	3.588	3.739	3.712	3.452	3.575	3.487	3.555	3.870	3.636	3.710	3.750	3.500	3.574	3.583	4.029
Si <sup>4+</sup>	20.498	20.298	20.350	20.581	20.535	20.482	20.465	20.181	20.420	20.430	20.132	20.413	20.384	20.411	20.001
Suma	24.087	24.037	24.062	24.034	24.109	23.969	24.020	24.051	24.055	24.140	23.883	23.913	23.958	23.994	24.030
H <sub>2</sub> O	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
T <sub>si</sub>	0.85	0.84	0.85	0.86	0.85	0.85	0.85	0.84	0.85	0.85	0.84	0.85	0.85	0.85	0.83
Si/Al	5.71	5.43	5.48	5.96	5.74	5.87	5.76	5.21	5.62	5.51	5.37	5.83	5.70	5.70	4.96

ho dachiarditu-Ca z lokalít Brezina a Byšta sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi pre túto minerálnu fázu.

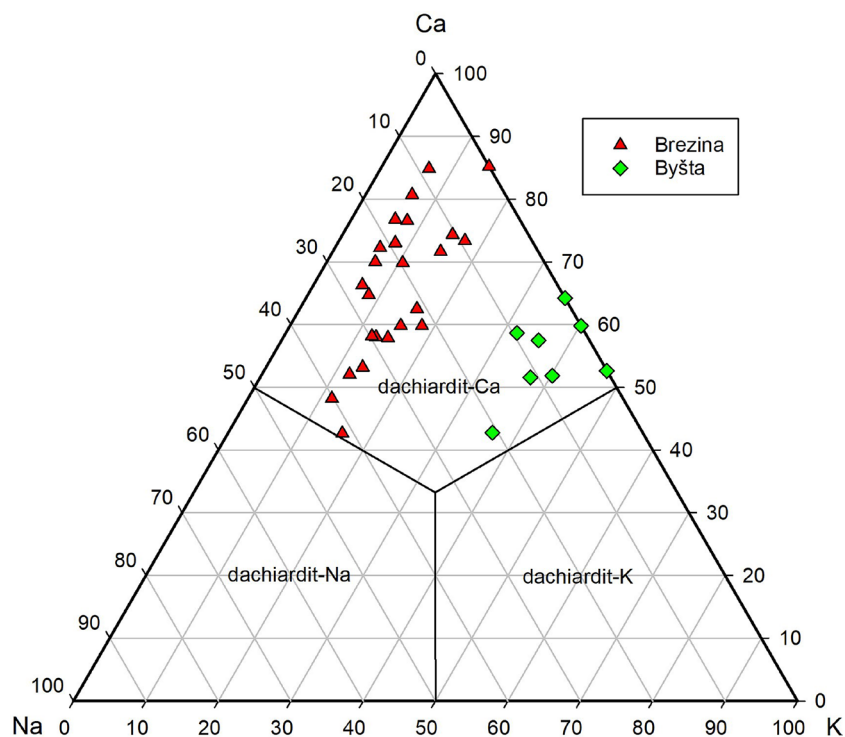
Porovnaním chemického zloženia dachiarditu-Ca (obr. 3) z Byšty (tab. 3) a Breziny (tab. 4) je zjavné, že dachiardit-Ca z Breziny je ochudobnený o K (0.11 - 0.43 *apfu*) voči dachiarditu-Ca z Byšty (0.68 - 0.90 *apfu* K) a má variabilné obsahy Na (0 - 1.13 *apfu* pre Brezinu, do 0.50 *apfu* pre Byštu). Obsahy Ca v dachiarditoch-Ca z Breziny sa pohybujú v intervale 1.16 - 1.51 *apfu*, ostatné prvky sú v pozícii vymeniteľných katiónov zastúpené v minimálnom množstve (do 0.04 *apfu* Ba; do 0.09 *apfu* Mg). Obsahy Ca v dachiarditoch-Ca z Byšty sa pohybujú v intervale 0.98 - 1.25 *apfu* a ostatné prvky v katiónovej pozícii sú prítomné v minimálnych obsahoch (do 0.02 *apfu* Ba; do 0.04 *apfu* Mg a do 0.02 *apfu* Fe). Priemerný empirický vzorec dachiarditu-Ca z Byšty (priemer 8 bodových analýz z tabuľky 3) je na báze 48 atómov kyslíka možné vyjadriť ako  $(Ca_{1.12}K_{0.78}Na_{0.16})_{\Sigma 3.52}(Al_{3.52}Si_{20.37}O_{48}) \cdot 13H_2O$  a priemerný

empirický vzorec dachiarditu-Ca z Breziny (priemer 15 bodových analýz z tabuľky 2) je na báze 48 atómov kyslíka možné vyjadriť ako  $(Ca_{1.37}Na_{0.48}K_{0.25}Ba_{0.02}Mg_{0.02})_{\Sigma 3.65}(Al_{3.65}Si_{20.37}O_{48}) \cdot 13H_2O$ . Hodnota  $T_{Si} = Si/(Si+Al)$  sa na oboch lokalitách pohybuje v intervale 0.83 - 0.86, čo je v zhode s rozsahom súhrnných hodnôt všetkých minerálov dachiarditovej skupiny (0.78 - 0.86) podľa klasifikácie Coombsa et al. (1997), hodnoty  $T_{Si}$  mierne prekračujú interval 0.78 - 0.83 uvádzaný pre dachiardit-Ca (Coombs et al. 1997), čo je pravdepodobne spôsobené deficitom  $Al_2O_3$  a vysokým obsahom Na a K v pozícii vymeniteľných katiónov študovaných vzoriek (Armbruster, Gunter 2001).

**Ferrierit-Mg** bol identifikovaný na lokalite Brezina a ide o prvý výskyt tohto minerálu na území Slovenska. Minerál bol pomenovaný v roku 1918 podľa kanadského mineralóga a bankového inžiniera Waltera F. Ferriera, ktorý ako prvý zhromaždil vzorky spomínaného minerálu z typovej lokality Kamloops Lake v Britskej Kolumbii, Kanada (Coombs et al. 1997).

Ferrierit-Mg sa na lokalite Brezina vyskytuje v obmedzenom množstve v dutinách silne alterovaného ryolitu. Vytvára biele až svetložlté, tenkoihličkovité guľovité agregáty s perleťovým až matným leskom o veľkosti do 2 mm, ktoré narastajú na chalcedónovú výplň dutín (obr. 9) v alterovanom ryolite. V BSE zobrazení je ferrierit-Mg chemicky homogénny (obr. 2c).

Röntgenové práškové difrakčné údaje ferrieritu-Mg z Breziny (tab. 5) zodpovedajú publikovaným údajom pre túto minerálnu fázu ako aj teoretickému práškovému záznamu, ktorý bol vypočítaný z údajov o kryštálovej štruktúre publikovanej v práci Alberti, Sabelli (1987), zistené rozdiely v intenzitách jednotlivých difrakčných maxim sú pravdepodobne odrazom prednostnej orientácie preparátov. Spresnené mriežkové parametre študovaného ferrieritu-Mg z lokality Brezina sú v tabuľke 6 porovna-



Obr. 3 Ternárny diagram vyjadrujúci variácie v chemickom zložení dachiarditu -Ca z lokalít Byšta a Brezina.

né s publikovanými údajmi pre túto minerálnu fázu.

Štúdiom chemického zloženia ferrieritu pomocou elektrónového mikroanalyzátoru (tab. 7) bolo zistené, že v pozícii vymeniteľných katiónov ferrieritu z Breziny je dominantne zastúpený Mg (0.88 - 1.32 *apfu*), v menšom množstve sú prítomné Ca (0.46 - 0.49 *apfu*), Na (0 - 0.54 *apfu*), K (0.27 - 0.30 *apfu*), Ba (0.37 - 0.42 *apfu*), ako aj minoritné obsahy Fe (do 0.03 *apfu*). Priemerný empirický vzorec ferrieritu-Mg z Breziny (priemer 8 bodových analýz z tabuľky 7) je na báze 72 atómov kyslíka možné vyjadriť ako  $(Mg_{1.14}Ca_{0.48}Ba_{0.40}K_{0.28}Na_{0.16}Fe_{0.01})_{\Sigma 2.47}(Al_{5.09}Si_{31.06}O_{72}) \cdot 20H_2O$ . Hodnota  $T_{Si} = Si/(Si+Al)$  sa pohybuje v intervale 0.86 - 0.87, čo je v zhode s hodnotami pre ferrieritovú skupinu (0.80 - 0.88) podľa klasifikácie Coombsa et al. (1997).

**Klinoptilolit-Ca** bol na lokalite Byšta zistený iba v jednej vzorke. Vytvára tabuľkové priesvitné kryštály so skelným leskom o veľkosti 2 mm, ktoré sú narastené v dutine chalcedónu (obr. 10) o rozmere 4 × 3.5 cm. Okraje dutiny sú vyplnené svetložltým botryoidálnym chalcedónom na ktorom sú lokálne povlaky (hydro)oxidov Fe. Klinoptilolit-Ca vystupuje v dutine vo forme izolovaných kryštálov, ktorú sú iba lokálne zoskupené do väčších agregátov vo forme paralelne orientovaných tabuliek. V BSE zobrazení je klinoptilolit-Ca z Byšty chemicky homogénny (obr. 2d).

Na lokalite Brezina sa klinoptilolit-Ca vyskytuje vo väčšom množstve ako v Byšte. Kryštály majú tabuľkový tvar, sú priesvitné až biele, nečistoty vyplňajúce dutiny spôsobujú ich sfarbenie do žltej, oranžovej, hnedej až čiernej farby (obr. 11). Priesvitné až biele kryštály klinoptilolitu-Ca majú sklený až perleťový lesk. Kryštály klinoptilolitu-Ca narastajú na tenké kôry chalcedónu, ktoré vyplňajú okrajové časti dutín v ryolitoch. Jednotlivé kryštály klinoptilolitu-Ca dosahujú rozmery 2 - 3 mm, pričom ich agregáty dosahujú veľkosť maximálne 5 mm a vytvárajú paralelne orientované tabuľkové zrasty. Klinoptilolit-Ca

Tabuľka 5 Röntgenové práškové údaje ferrieritu-Mg z lokality Brezina

$l_{obs}$	$d_{obs}$	$d_{calc}$	$h$	$k$	$l$	$l_{obs}$	$d_{obs}$	$d_{calc}$	$h$	$k$	$l$
3.4	11.369	11.367	1	1	0	1.3	3.147	3.147	3	1	2
100.0	9.540	9.542	2	0	0	3.6	3.062	3.065	5	2	1
15.0	7.077	7.076	0	2	0	8.8	2.968	2.967	5	3	0
1.1	6.971	6.975	1	0	1	1.9	2.901	2.900	1	3	2
1.3	6.623	6.622	0	1	1	1.1	2.721	2.720	4	2	2
13.1	5.801	5.802	3	1	0	1.6	2.647	2.648	0	5	1
0.6	4.576	4.579	1	3	0	2.4	2.586	2.586	3	5	0
3.7	3.990	4.000	3	2	1	0.6	2.4246	2.4248	6	0	2
3.7	3.990	3.992	0	3	1	3.9	2.3606	2.3605	7	3	0
25.2	3.956	3.956	4	2	0	0.6	2.3145	2.3151	4	5	1
2.3	3.867	3.871	4	1	1	1.4	2.1147	2.1143	4	6	0
22.3	3.790	3.789	3	3	0	0.8	2.0042	2.0044	5	2	3
14.8	3.689	3.685	5	1	0	0.5	1.9520	1.9519	0	7	1
4.2	3.561	3.558	1	1	2	1.9	1.9348	1.9341	9	3	0
50.2	3.538	3.538	0	4	0	3.7	1.9266	1.9267	3	7	0
6.2	3.487	3.487	2	0	2	0.7	1.8732	1.8733	0	0	4
2.0	3.398	3.401	5	0	1	1.1	1.7870	1.7865	5	7	0
8.1	3.318	3.317	2	4	0	0.6	1.7833	1.7823	7	2	3

Tabuľka 6 Mriežkové parametre ferrieritu-Mg z lokality Brezina (pre romboickú priestorovú grupu  $Immm$ ) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

		$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
Brezina	táto práca	19.084(4)	14.151(2)	7.4932(16)	2023.7(1)
Monastir	Alberti, Sabelli (1987)	19.231(2)	14.145(2)	7.499(1)	2039.9
Monte Lake	Giacobbe et al. (2019)	19.2362(2)	14.1395(1)	7.5090(1)	2042.37(2)
Kamploops Lake	Vaughan (1966)	19.156(5)	14.127(3)	7.489(3)	2026.6

Tabuľka 7 Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy ferrieritu-Mg (hm. %) z lokality Brezina (BR-5). Empirický vzorec bol prepočítaný na báze 72 atómov kyslíka. Symbol \* vyjadruje dopočítanie pre  $H_2O$ , ktoré bolo stanovené na základe teoretického obsahu 20  $H_2O$ 

Vzorka	BR-5							
Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8
K <sub>2</sub> O	0.48	0.48	0.52	0.48	0.52	0.53	0.54	0.46
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.28	0.22	0.00	0.23	0.00	0.64	0.13
BaO	2.45	2.18	2.51	2.27	2.48	2.28	2.24	2.20
CaO	1.04	1.02	1.03	1.01	1.05	1.06	0.99	0.93
MgO	2.04	1.97	1.95	1.78	1.76	1.58	1.63	1.27
FeO	0.00	0.00	0.09	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.06	10.06	9.99	9.87	10.20	9.98	9.71	8.88
SiO <sub>2</sub>	71.34	71.02	71.41	69.62	71.25	71.80	72.10	67.39
H <sub>2</sub> O*	13.82	13.77	13.83	13.46	13.82	13.82	13.88	12.88
Suma	101.23	100.78	101.55	98.49	101.40	101.05	101.73	94.14
K <sup>+</sup>	0.266	0.267	0.288	0.273	0.288	0.293	0.298	0.273
Na <sup>+</sup>	0.000	0.236	0.185	0.000	0.194	0.000	0.536	0.117
Ba <sup>2+</sup>	0.417	0.372	0.426	0.396	0.422	0.388	0.379	0.401
Ca <sup>2+</sup>	0.484	0.476	0.478	0.482	0.488	0.493	0.458	0.464
Mg <sup>2+</sup>	1.320	1.279	1.260	1.182	1.139	1.022	1.050	0.881
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.033	0.000	0.033	0.000	0.000	0.000
Suma	2.486	2.631	2.670	2.333	2.563	2.195	2.720	2.137
Al <sup>3+</sup>	5.146	5.165	5.104	5.182	5.218	5.103	4.943	4.872
Si <sup>4+</sup>	30.964	30.937	30.955	31.015	30.926	31.149	31.141	31.375
Suma	36.110	36.102	36.059	6.197	36.143	36.251	36.084	36.247
H <sub>2</sub> O	20	20	20	20	20	20	20	20
T <sub>si</sub>	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.87
Si/Al	6.02	5.99	6.06	5.99	5.93	6.10	6.30	6.44

z Breziny lokálne vystupuje v dutinách v asociácii spolu s dachiarditom-Ca, avšak ich priame vzájomné prerastanie pozorované nebolo. V BSE zobrazení (obr. 2e, f) je klinoptilolit-Ca nezonálny.

Na lokalite Kuzmice sa klinoptilolit-Ca vyskytuje zriedkavo vo forme tenkých bielych až tmavožltých kôr hrúbky 1 mm vykryštalizovaných na povrchu svetlomodrých kôr chalcedónu. Kryštalické kôry zeolitov sú tvorené mikroskopickými tabuľkovými kryštálmi klinoptilolitu-Ca so skleným leskom (obr. 12). Kôry chalcedónu lokálne vytvárajú pseudomorfózy po neznámom kubickom minerále (pravdepodobne po fluorite alebo melanoflogite), na ktorých kryštalické kôry klinoptilolitu-Ca naberajú rovnaký pseudokubický tvar. Najväčšia zistená plocha tenkej povrchovej vrstvy klinoptilolitu-Ca dosahuje rozmery 6 x 3 cm, väčšinou sú kôry klinoptilolitu-Ca menších plošných rozmerov. V BSE zobrazení (obr. 2g) sú klinoptilolity-Ca chemicky homogénne.

Röntgenové práškové difrakčné údaje vzoriek klinoptilolitu-Ca z lokalít Brezina, Byšta a Kuzmice (tab. 8) zodpovedajú publikovaným údajom pre túto minerálnu fázu ako aj teoretickému práškovému záznamu, ktorý bol vypočítaný z údajov o kryštálovej štruktúre publikovanej v práci Cappelletti et al. (1999), intenzity jednotlivých difrakčných maxím sú výrazne ovplyvnené prednostnou orientáciou preparátov. Spresnené mriežkové parametre študovaného klinoptilolitu-Ca z lokalít Brezina, Byšta a Kuzmice sú v tabuľke 9 porovnané s publikovanými údajmi pre túto minerálnu fázu.

Chemické zloženie študovaných vzoriek klinoptilolitu (obr. 4) z lokalít Byšta, Brezina a Kuzmice (tab. 10, 11) sa vyznačuje dominantným zastúpením Ca v pozícii vymeniteľných katiónov (1.72 - 2.03 *apfu* pre Byštu, 1.84 - 2.05 *apfu* pre Brezinu



Tabuľka 8 Röntgenové práškové údaje klinoptilolitu-Ca z lokalít Brezina, Byšta a Kuzmice

Brezina			Byšta			Kuzmice			<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>			
0.2	11.810	11.853				0.5	11.832	11.874	1	1	0
100.0	8.943	8.950	100.0	8.968	8.956	100.0	8.982	8.970	0	2	0
1.1	7.895	7.909	1.0	7.919	7.915	1.6	7.910	7.921	2	0	0
0.5	6.770	6.778				0.6	6.783	6.777	2	0	-1
0.2	6.627	6.634				0.6	6.632	6.640	0	0	1
0.3	5.921	5.927				0.5	5.932	5.937	2	2	0
0.2	5.331	5.330				0.3	5.334	5.337	0	2	1
0.9	5.239	5.241	0.6	5.240	5.246	2.8	5.236	5.243	3	1	-1
1.2	5.102	5.109	0.5	5.112	5.110	1.6	5.118	5.116	1	1	1
0.4	5.052	5.058				0.4	5.063	5.066	3	1	0
3.1	4.645	4.646	2.0	4.650	4.648	3.5	4.653	4.652	1	3	-1
0.9	4.473	4.475	0.9	4.484	4.478	0.2	4.484	4.485	0	4	0
0.5	4.349	4.353	0.3	4.354	4.356	0.4	4.355	4.355	4	0	-1
6.5	3.978	3.975	3.6	3.978	3.977	11.8	3.978	3.982	1	3	1
4.7	3.948	3.955	3.4	3.953	3.957	9.7	3.956	3.960	4	0	0
4.7	3.948	3.951	3.4	3.953	3.954	9.7	3.956	3.958	3	3	0
2.2	3.911	3.914	1.7	3.911	3.918	4.1	3.918	3.917	4	2	-1
6.3	3.893	3.895	2.0	3.896	3.897	15.7	3.903	3.903	2	4	0
0.6	3.829	3.831	0.2	3.836	3.832	0.6	3.835	3.837	2	2	1
0.6	3.736	3.735	0.5	3.739	3.737	0.7	3.742	3.740	2	4	-1
0.3	3.702	3.701				0.4	3.709	3.702	2	0	-2
0.6	3.555	3.554	1.1	3.558	3.556	0.7	3.556	3.554	3	1	-2
0.6	3.491	3.492	0.3	3.498	3.494	0.4	3.504	3.499	1	5	0
0.5	3.462	3.463				0.4	3.466	3.465	5	1	-1
1.8	3.420	3.421	1.7	3.425	3.422	2.2	3.422	3.422	2	2	-2
0.9	3.389	3.389	1.9	3.390	3.391	1.0	3.390	3.389	4	0	-2
0.5	3.316	3.317	0.5	3.326	3.318	2.9	3.315	3.320	0	0	2
2.1	3.168	3.169	1.6	3.172	3.171	1.7	3.172	3.170	4	2	-2
1.6	3.119	3.120	1.2	3.120	3.123	3.4	3.122	3.124	4	4	-1
0.7	3.070	3.071	0.8	3.076	3.072	0.9	3.074	3.074	1	3	-2
1.8	2.998	2.997	1.5	2.998	3.000	1.4	3.005	3.002	3	5	-1
4.9	2.982	2.983	2.7	2.984	2.985	3.1	2.993	2.990	0	6	0
2.3	2.972	2.972	3.2	2.972	2.974	6.0	2.975	2.978	1	5	1
5.6	2.962	2.962	1.4	2.964	2.964	2.6	2.965	2.968	3	5	0
2.2	2.793	2.795	1.2	2.795	2.797	2.0	2.798	2.800	5	3	0
3.0	2.787	2.792				1.0	2.794	2.795	6	2	-1
0.5	2.735	2.731	0.6	2.737	2.732	5.4	2.736	2.736	2	6	-1
3.2	2.727	2.721	2.1	2.727	2.722	0.8	2.725	2.726	0	6	1
1.7	2.526	2.532	0.4	2.531	2.533	1.8	2.532	2.535	1	5	-2
0.4	2.4801	2.4836				0.3	2.4858	2.4883	3	5	1
0.4	2.4583	2.4566	0.3	2.4591	2.4586	0.5	2.4590	2.4596	6	4	-1
0.9	2.4388	2.4398	0.4	2.4421	2.4410	0.9	2.4433	2.4445	2	6	1
			0.7	2.4226	2.4231	0.8	2.4252	2.4263	4	4	1
0.4	2.4198	2.4165							7	1	-2
0.8	2.2371	2.2376	0.7	2.2394	2.2390	0.3	2.2424	2.2424	0	8	0
0.3	2.1234	2.1196				0.2	2.1280	2.1228	4	0	2
0.3	2.0897	2.0856	0.9	2.0899	2.0866	0.4	2.0925	2.0891	6	2	1
0.2	2.0718	2.0722	0.1	2.0705	2.0732	0.3	2.0747	2.0761	4	6	1
0.2	2.0534	2.0541	0.2	2.0524	2.0543	0.4	2.0569	2.0562	1	1	3
0.4	2.0167	2.0169	0.2	2.0179	2.0182	0.4	2.0171	2.0176	6	4	-3
0.4	2.0167	2.0156	0.2	2.0179	2.0172	0.4	2.0171	2.0174	7	5	-2
0.4	1.9577	1.9571	0.6	1.9570	1.9576	0.6	1.9592	1.9591	1	5	-3
0.6	1.9208	1.9208				0.2	1.9252	1.9247	1	9	-1
2.3	1.7911	1.7901	0.7	1.7910	1.7912	1.6	1.7955	1.7939	0	10	0
0.4	1.7652	1.7649	0.3	1.7670	1.7662	0.3	1.7672	1.7670	7	7	-2
0.4	1.7425	1.7414	0.3	1.7442	1.7423	0.2	1.7467	1.7446	6	6	1
1.2	1.7280	1.7283	0.7	1.7273	1.7293	1.2	1.7320	1.7318	0	10	1
0.2	1.6941	1.6934	0.3	1.6960	1.6945	0.3	1.6955	1.6963	7	7	0
0.1	1.6901	1.6902				0.1	1.6901	1.6906	10	0	-3
0.1	1.6657	1.6649				0.1	1.6656	1.6649	8	2	-4
0.2	1.6465	1.6482	0.1	1.6473	1.6493	0.2	1.6505	1.6509	8	6	0
0.2	1.6143	1.6145	0.4	1.6141	1.6150	0.2	1.6161	1.6169	2	6	3
0.3	1.5911	1.5917	0.1	1.5917	1.5921	0.2	1.5924	1.5941	3	5	3

a 1.73 - 2.15 *apfu* pre Kuzmice). Klinoptilolity-Ca sú tiež výrazne obohatené o K s najvyššími obsahmi na lokalite Byšta (0.80 - 1.25 *apfu*) a s nižšími obsahmi v Brezine (0.17 - 0.32 *apfu*) a v Kuzmiciach (0.19 - 0.32 *apfu*). Najvyššie obsahy Na boli zistené v klinoptilolite-Ca z Breziny (do 0.98 *apfu*), nižšie v Byšte (do 0.64 *apfu*) a v Kuzmiciach (do 0.26 *apfu*). Obsahy Mg (0.09 - 0.64 *apfu* pre Byštu, 0.09 - 0.50 *apfu* pre Brezinu a 0.41 - 0.74 *apfu* pre Kuzmice) a Ba (0.10 - 0.18 *apfu* pre Byštu, 0.15 - 0.25 *apfu* pre Brezinu a 0.13 - 0.17 *apfu* pre Kuzmice) dosahujú približne rovnaké hodnoty. Najnižšie hodnoty dosahuje Sr, ktoré na všetkých troch skúmaných lokalitách dosahuje maximálne 0.14 *apfu*. Na lokalite Byšta bol v klinoptilolite zaznamenaný aj nízky obsah Fe (do 0.08 *apfu*).

Priemerný empirický vzorec klinoptilolitu-Ca je na báze 72 atómov kyslíka z lokality Byšta (priemer 8 bodových analýz z tabuľky 10) možné vyjadriť ako  $(Ca_{1.85}$

$K_{1.08}Na_{0.35}Mg_{0.31}Ba_{0.14}Fe_{0.05}Sr_{0.01})_{\Sigma 3.79}(Al_{6.52}Si_{29.57}O_{72}) \cdot 20H_2O$ , z lokality Brezina (priemer 10 bodových analýz z tabuľky 11) je priemerný empirický vzorec klinoptilolitu -Ca vyjadrený ako  $(Ca_{1.96}Na_{0.60}K_{0.24}Mg_{0.22}Ba_{0.20})_{\Sigma 3.26}(Al_{6.68}Si_{29.57}O_{72}) \cdot 20H_2O$  a priemerný empirický vzorec klinoptilolitu-Ca z Kuzmíc (priemer 7 bodových analýz z tabuľky 10) je možné vyjadriť ako  $(Ca_{2.02}Mg_{0.56}K_{0.24}Ba_{0.15}Na_{0.08})_{\Sigma 3.06}(Al_{5.53}Si_{30.41}O_{72}) \cdot 20H_2O$ .

Hodnota  $T_{Si} = Si/(Si+Al)$  sa na všetkých troch skúmaných lokalitách pohybuje v intervale 0.80 - 0.86, čo je v zhode s rozsahom hodnôt minerálov klinoptilolitovej skupiny (0.80 - 0.84) podľa klasifikácie Coombsa et al. (1997). Vyššie hodnoty  $T_{Si}$  (nad 0.84) sú spôsobené deficitom  $Al_2O_3$  v tetraédrickej pozícii študovaných vzoriek. Pomer Si/Al (tab. 10, 11) je väčší ako 4.0, čo dobre zodpovedá klinoptilolitu-Ca (hodnota pomeru Si/Al pri heulandite je menšia ako 4.0).

**Mordenit** bol identifikovaný len na lokalite Brezina.

**Tabuľka 9** Mriežkové parametre klinoptilolitu-Ca z lokalít Brezina, Byšta a Kuzmice (pre monoklinickú priestorovú grupu C2/m) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å <sup>3</sup> ]
Brezina	táto práca	17.658(7)	17.901(4)	7.406(2)	116.39(2)	2097.0(1.7)
Byšta	táto práca	17.674(8)	17.912(5)	7.408(3)	116.41(3)	2100.5(2.0)
Kuzmice	táto práca	17.671(6)	17.939(4)	7.406(3)	116.30(2)	2104.8(1.6)
Sardínia	Cappelletti et al. (1999)	17.6750(3)	17.9572(3)	7.4091(1)	116.304(1)	2108.11(6)
Doubice	Pauliš et al. (2014)	17.657(6)	17.918(4)	7.402(3)	116.24(2)	2100.2(1)
Richardson Ranch	Smyth et al. (1990)	17.633(8)	17.941(8)	7.400(4)	116.39(3)	2097.06

**Tabuľka 10** Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy klinoptilolitu-Ca (hm. %) z lokalít Byšta (BY-2) a Kuzmice (KU-1). Empirický vzorec bol prepočítaný na báze 72 atómov kyslíka. Symbol \* vyjadruje dopočítanie pre H<sub>2</sub>O, ktoré bolo stanovené na základe teoretického obsahu 20 H<sub>2</sub>O

Vzorka	BY-2								KU-1						
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
K <sub>2</sub> O	1.68	1.97	2.03	1.77	1.32	2.20	1.85	1.79	0.58	0.40	0.43	0.33	0.40	0.41	0.40
Na <sub>2</sub> O	0.20	0.00	0.66	0.74	0.00	0.50	0.68	0.30	0.00	0.21	0.00	0.31	0.00	0.14	0.00
SrO	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.84	1.01	0.80	0.61	0.52	0.61	0.95	0.64	0.74	0.90	0.83	0.96	0.73	0.94	0.85
CaO	3.77	3.87	3.96	3.67	3.48	3.59	3.94	3.45	3.68	4.25	4.36	4.56	4.09	3.94	4.02
MgO	0.52	0.23	0.37	0.56	0.91	0.36	0.12	0.55	1.14	0.86	0.84	0.63	0.57	0.76	1.00
FeO	0.09	0.14	0.13	0.17	0.20	0.19	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.59	12.59	12.24	12.82	10.63	12.00	10.05	12.35	11.43	10.76	10.94	11.38	8.71	9.21	9.71
SiO <sub>2</sub>	60.99	63.68	62.16	66.23	63.39	66.64	62.81	62.85	68.96	66.56	68.16	68.52	62.74	66.29	65.56
H <sub>2</sub> O*	12.55	13.00	12.75	13.50	12.65	13.42	12.49	12.81	13.70	13.23	13.51	13.65	12.21	12.91	12.88
<b>Suma</b>	<b>93.23</b>	<b>96.81</b>	<b>95.10</b>	<b>100.07</b>	<b>93.10</b>	<b>99.51</b>	<b>92.89</b>	<b>94.86</b>	<b>100.23</b>	<b>97.17</b>	<b>99.07</b>	<b>100.34</b>	<b>89.45</b>	<b>94.60</b>	<b>94.42</b>
K <sup>+</sup>	1.024	1.159	1.218	1.003	0.798	1.254	1.133	1.069	0.324	0.231	0.244	0.185	0.251	0.243	0.238
Na <sup>+</sup>	0.185	0.00	0.602	0.637	0.000	0.433	0.633	0.272	0.000	0.185	0.000	0.264	0.000	0.126	0.000
Sr <sup>2+</sup>	0.000	0.086	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba <sup>2+</sup>	0.157	0.183	0.147	0.106	0.097	0.107	0.179	0.117	0.127	0.160	0.144	0.165	0.140	0.171	0.155
Ca <sup>2+</sup>	1.930	1.913	1.995	1.746	1.768	1.718	2.026	1.730	1.726	2.065	2.074	2.147	2.151	1.961	2.005
Mg <sup>2+</sup>	0.370	0.158	0.259	0.371	0.643	0.240	0.086	0.384	0.744	0.581	0.556	0.413	0.417	0.526	0.694
Fe <sup>2+</sup>	0.036	0.054	0.051	0.063	0.079	0.071	0.000	0.047	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>Suma</b>	<b>3.702</b>	<b>3.553</b>	<b>4.273</b>	<b>3.926</b>	<b>3.385</b>	<b>3.823</b>	<b>4.057</b>	<b>3.619</b>	<b>2.922</b>	<b>3.222</b>	<b>3.018</b>	<b>3.174</b>	<b>2.960</b>	<b>3.028</b>	<b>3.091</b>
Al <sup>3+</sup>	7.088	6.846	6.784	6.710	5.939	6.318	5.685	6.812	5.899	5.750	5.724	5.893	5.040	5.043	5.327
Si <sup>4+</sup>	29.135	29.379	29.231	29.414	30.052	29.772	30.149	29.416	30.196	30.180	30.259	30.106	30.803	30.796	30.518
<b>Suma</b>	<b>26.223</b>	<b>36.225</b>	<b>36.014</b>	<b>36.124</b>	<b>35.990</b>	<b>36.090</b>	<b>35.835</b>	<b>36.229</b>	<b>36.095</b>	<b>35.931</b>	<b>35.983</b>	<b>35.999</b>	<b>35.843</b>	<b>35.839</b>	<b>35.845</b>
H <sub>2</sub> O	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
T <sub>Si</sub>	0.80	0.81	0.81	0.81	0.83	0.82	0.84	0.81	0.84	0.84	0.84	0.84	0.86	0.86	0.85
Si/Al	4.12	4.29	4.31	4.38	5.06	4.71	5.30	4.32	5.12	5.25	5.29	5.11	6.11	6.11	5.73

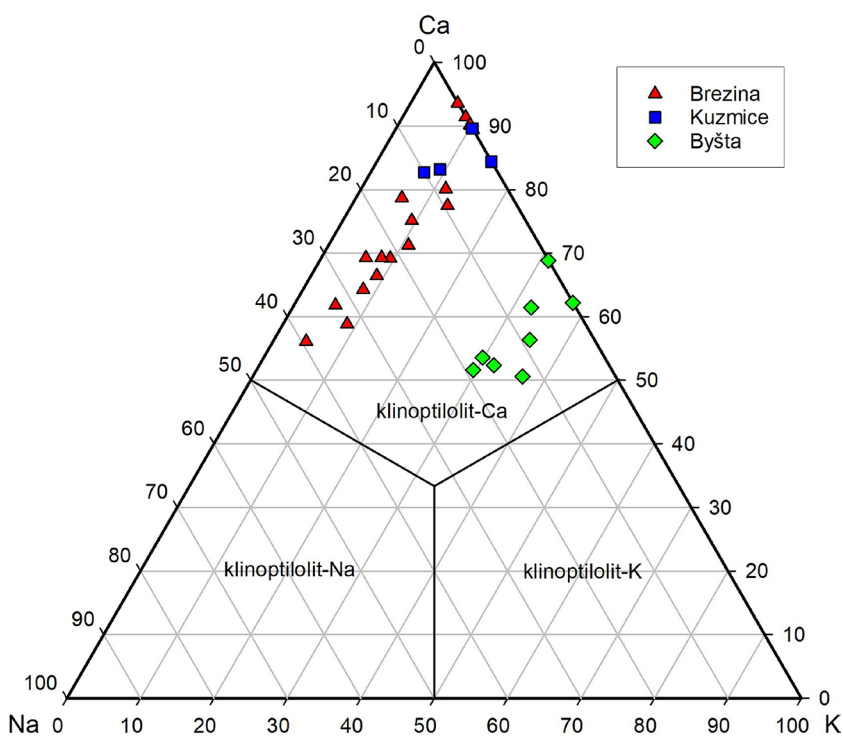
Vytvára mikroskopické radiálne agregáty do 200  $\mu\text{m}$  dlhé, ktoré narastajú na chalcedóne. Na agregáty mordenitu narastá mladší dachiardit-Ca (obr. 2h). V agregátoch mordenitu nebola pozorovaná chemická zonálnosť.

Chemickými mikroanalýzami (tab. 12) boli v pozícii vymeniteľných kationov identifikované dominantné obsahy Ca (1.87 - 2.10 *apfu*), ďalej sú zastúpené Na (1.03 - 2.12 *apfu*), Mg (0 - 0.23 *apfu*), K (0.09 - 0.21 *apfu*), Fe

(0.07 - 0.09 *apfu*) a Ba (0.03 - 0.06 *apfu*). Priemerný empirický vzorec mordenitu z Breziny (priemer 13 bodových analýz z tabuľky 12) je na báze 96 atómov kyslíka možné vyjadriť ako  $(\text{Ca}_{2.03}\text{Na}_{1.41}\text{K}_{0.11}\text{Mg}_{0.09}\text{Ba}_{0.05}\text{Fe}_{0.01}\Sigma_{3.69}\text{Al}_{7.50}\text{Si}_{40.90}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ . Hodnota  $T_{\text{Si}} = \text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  sa pohybuje v intervale 0.84 - 0.86, čo je v zhode s vrchným rozsahom hodnôt pre mordenit (0.80 - 0.86) podľa klasifikácie Coombsa et al. (1997).

**Tabuľka 11** Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy klinoptilolitu-Ca (hm. %) z lokality Brezina (BR-1). Empirický vzorec bol prepočítaný na báze 72 atómov kyslíka. Symbol \* vyjadruje dopočítanie pre  $\text{H}_2\text{O}$ , ktoré bolo stanovené na základe teoretického obsahu 20  $\text{H}_2\text{O}$

Vzorka	BR-1									
Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{K}_2\text{O}$	0.52	0.38	0.32	0.54	0.44	0.50	0.41	0.31	0.29	0.44
$\text{Na}_2\text{O}$	0.57	0.43	0.00	0.26	0.66	1.23	0.75	0.85	1.09	0.96
$\text{SrO}$	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00	0.28	0.52	0.31	0.00	0.25
$\text{BaO}$	1.22	0.83	1.12	1.19	1.37	1.10	0.97	1.21	0.86	1.22
$\text{CaO}$	4.09	3.74	4.09	3.81	3.89	4.04	4.16	4.32	3.75	4.04
$\text{MgO}$	0.24	0.73	0.39	0.27	0.20	0.28	0.24	0.14	0.58	0.12
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12.86	12.71	12.27	12.42	13.01	12.76	11.93	11.97	11.72	12.35
$\text{SiO}_2$	63.33	64.13	64.22	63.90	64.30	64.99	65.16	67.36	64.21	65.32
$\text{H}_2\text{O}^*$	12.95	13.06	12.99	12.94	13.12	13.28	13.15	13.53	12.96	13.23
Suma	95.78	96.01	95.76	95.33	96.99	98.46	97.29	100.00	95.46	97.93
$\text{K}^+$	0.307	0.223	0.188	0.319	0.257	0.288	0.239	0.175	0.171	0.254
$\text{Na}^+$	0.512	0.383	0.000	0.234	0.585	1.077	0.663	0.731	0.978	0.844
$\text{Sr}^{2+}$	0.000	0.000	0.096	0.000	0.000	0.073	0.137	0.080	0.000	0.066
$\text{Ba}^{2+}$	0.221	0.149	0.203	0.216	0.245	0.195	0.173	0.210	0.156	0.217
$\text{Ca}^{2+}$	2.029	1.840	2.023	1.892	1.905	1.955	2.032	2.052	1.859	1.962
$\text{Mg}^{2+}$	0.166	0.500	0.268	0.187	0.136	0.189	0.163	0.093	0.400	0.081
Suma	3.235	3.094	2.779	2.848	3.128	3.777	3.408	3.341	3.364	3.424
$\text{Al}^{3+}$	7.018	6.878	6.677	6.786	7.008	6.793	6.411	6.255	6.392	6.599
$\text{Si}^{4+}$	29.324	29.446	29.650	29.624	29.390	29.358	29.713	29.865	29.712	29.613
Suma	36.342	36.324	36.327	36.411	36.398	36.151	36.124	36.120	36.103	36.212
$\text{H}_2\text{O}$	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$T_{\text{Si}}$	0.81	0.81	0.82	0.81	0.81	0.82	0.82	0.83	0.82	0.82
Si/Al	4.18	4.28	4.44	4.37	4.19	4.32	4.63	4.77	4.65	4.49



**Obr. 4** Ternárny diagram vyjadrujúci variácie v chemickom zložení klinoptilolitu-Ca z lokalít Byšta, Brezina a Kuzmice.



**Obr. 5** Vejárovité zrasty ihličkovitých agregátov dachiarditu-Ca na chalcedóne z lokality Byšta. Šírka záberu je 5.4 mm. Foto L. Hrdlovič.



**Obr. 6** Dutina vyplnená ihličkovitými kryštálmi dachiarditu-Ca z lokality Brezina. Šírka záberu je 5.4 mm. Foto L. Hrdlovič.



**Obr. 7** Snopčekovitý agregát tvorený ihličkovitými kryštálmi dachiarditu-Ca z lokality Brezina. Šírka záberu je 3.2 mm. Foto L. Hrdlovič.

## Diskusia

Severozápadne od Byšty na lokalite Byšta - Pod záhradami bola zistená ložisková akumulácia mordenitu, ktorý v mikrogeódach vytvára ihličkovité až vláknité kryštály zoskupené do agregátov o veľkosti 0.5 - 2 mm (Kozáč, Bačo 1997). Mordenity sú viazané na perlitizovaný sklovitý okraj extruzívno-intruzívneho ryolitového komplexu telesa Harsas (Bačo et al. 1998). Lokálne sú pukliny v blízkom kontakte ílovitých sedimentov a telesa Harsas vyplnené heulanditom (Bačo et al. 1998). Bačo et al. (1989) v dutinách chalcedón-kremeňovej mineralizácie pri Byšte opisujú prítomnosť stilbitu a heulanditu bez bližších štruktúrno-chemických údajov. Nami študovaný mordenit bol identifikovaný iba na lokalite Brezina a má odlišné chemické zloženie, ktoré je charakteristické výrazne nižšími obsahmi K, Na a Mg a vyššími obsahmi Ca (tab. 12).

Severozápadne od Byšty a západne od telesa Harsas na lokalite Byšta - Hrubý les opísal Košuth (1996) v koryte bezmenného potoka výskyt obličkovitých agregátov chalcedónu, s ojedinelými povlakmi až agregátmi minerálov zo skupiny zeolitov. Pomocou rtg. práškovej difrakcie bol identifikovaný epistilbit, ktorý vytvára nesúvislý povlak alebo snopčekovité kryštály bielej až žltosivej farby veľkosti do 3 mm, pričom autor neuvádza rtg. záznam ani mriežkové parametre. Klinoptilolit je druhým identifikovaným zeolitom, ktorý sa vyskytuje vo forme tabuľkovitých kryštálov až paralelných zrastov bielej až svetložltej farby. Minerál bol študovaný pomocou rtg. analýzy a od heulanditu bol odlíšený grafickým porovnaním rtg. záznamov (Košuth 1996). Epistilbit sa nám v skúmaných vzorkách na lokalite Byšta - Hrubý les nepodarilo potvrdiť, pri detailných štruktúrno-chemických analýzach predpokladaného epistilbitu z originálneho materiálu autora sme študovaný minerál identifikovali ako dachiardit-Ca. Chemickými mikroanalýzami a rtg. difrakčnými analýzami bolo spresnené štruktúrno-chemické zloženie klinoptilolitu, ktorý bol klasifikovaný ako klinoptilolit-Ca.

Zeolitová mineralizácia na lokalite Brezina doteraz nebola podrobne študovaná. Prítomnosť heulanditu a stilbitu v dutinkách chalcedónov bez bližších analytických údajov uvádzajú Divinec et al. (1989). Na príľahlom ložisku perlitu Bačo et al.

(2011) opisujú na kontakte sklovitého okraja rylitovej dajky a ílovcov malé trhliny vyplnené vláskovitými žilami heulanditu bez bližších analýz. Štúdiom dutín s chalcedónom v silne alterovaných a silicifikovaných redeponovaných rylitoch sme na tejto lokalite identifikovali mordenit, klinoptilolit-Ca, dachiardit-Ca a ferrierit-Mg. Mordenit bol pozorovaný iba v mikroskopickom množstve, najväčšie rozšírenie na lokalite má klinoptilolit-Ca a dachiardit-Ca. Dachiardit-Ca vystupuje na lokalite v troch formách a je chemicky blízky dachiarditu-Ca z lokality Byšta.

Zeolitová mineralizácia doposiaľ na lokalite Kuzmice študovaná nebola. V tejto práci bol identifikovaný klinoptilolit-Ca, ktorý vystupuje vo forme tenkej bielej kôry, ktorá pokrýva svetlomodrý chalcedón. Štúdiom fluidných inklúzií v kremeni Bačo et al. (1998) zistili, že chalcedónová mineralizácia na lokalite Kuzmice vznikala v príporchových podmienkach, kde došlo k infiltrácii meteorickej vody do hydrotermálnych roztokov. Postvulkanická hydrotermálna mineralizácia je viazaná na pukliny alterovaných pyroxenických andezitov. V puklinách andezitov na lokalite Kuzmice Kotulák (1980) opísal prejavy silicifikácie. Z ďalších minerálov identifikoval kalcit a nepreukázateľne aj fluorit. Nami skúmané chalcedóny so zeolitovou mineralizáciou na lokalite Kuzmice často vytvárajú kubické pseudomorfozy po neznámom minerály, pravdepodobne po melanoflogite alebo fluorite.

Identifikované zeolity (mordenit, klinoptilolit-Ca, dachiardit-Ca, ferrierit-Mg) na všetkých skúmaných lokalitách patria medzi zeolity s vysokým obsahom Si (Deer et al. 2004). Dachiardit-Ca je zeolit s vysokým obsahom  $\text{SiO}_2$ , ktorý je viazaný na prevažne acídne horniny (Tschernich 1992), v prípade nami skúmaných lokalít na rylity. Teplotné podmienky kryštalizácie skúmaných zeolitov v hydrotermálne alterovaných rylitoch sú odhadované v intervale teplôt 120 - 250 °C (150 - 250 °C pre mordenit, 150 - 170 °C pre dachiardit-Ca, 120 - 150 °C pre ferrierit-Mg a klinoptilolit



**Obr. 8** Radiálny až polguľovitý agregát dachiarditu-Ca v dutine rylitu z lokality Brezina. Šírka záberu je 5.4 mm. Foto L. Hrdlovič.



**Obr. 9** Svetložltlé radiálne až sférické agregáty ferrieritu-Mg v dutine chalcedónu z lokality Brezina. Šírka záberu je 5.5 mm. Foto L. Hrdlovič.



**Obr. 10** Agregáty tabuľkovitých kryštálov klinoptilolitu-Ca v dutine vyplnenej chalcedónom z lokality Byšta. Šírka záberu je 5.4 mm. Foto L. Hrdlovič.



**Obr. 11** Dutina vyplnená tabuľkovými agregátmi klinoptilolitu-Ca z lokality Brezina. Šírka záberu je 5.4 mm. Foto L. Hrdlovič.



**Obr. 12** Tabuľkové kryštály klinoptilolitu-Ca vytvárajúce tenkú kôru v dutine chalcedónu z lokality Kuzmice. Šírka záberu je 2.9 mm. Foto L. Hrdlovič.

-Ca) na základe teplôt udávaných z podobných svetových lokalít s rovnakou minerálnou asociáciou a horninovým zložením (Deer et al. 2004). V niektorých zeolitoch, obzvlášť v klinoptilolite-Ca a lokálne aj v dachiardite-Ca bol pozorovaný výraznejší deficit  $Al_2O_3$ , ktorý je spôsobený stupňom usporiadanosť Si a Al v tetraédroch, distribúciou jedno- a dvojmocných katiónov v štruktúre zeolitu ako aj vyšším obsahom Si spolu s nižšími obsahmi vymeniteľných katiónov oproti ideálnemu zloženiu (Armbruster, Gunter 2001; Tschernich 1992).

Vznik dutín ako prekursorov geód v ryolitoch bol spôsobený plynmi, uvoľnenými z magmy. Počas ochladzovania lávy nedošlo k úniku plynnej zložky, v dôsledku čoho vznikli voľné priestory v hornine. Neuniknuté fluidá vplyvom znižujúcej sa teploty vykryštalizovali v podobe tenkej vrstvy na vnútorných okrajoch dutín. Postupným ochladzovaním horniny vznikali v ryolitoch mikrotrhliny, ktoré boli vyplnené mladšími fluidami rozdielneho chemického zloženia. Fluidá, z ktorých vznikali zeolity, boli pravdepodobne dvojakého pôvodu. Prvým typom sú fluidá, ktoré pôsobili počas skoršej fázy ochladzovania horniny a vznikali z nich mordenit, ktorý vykryštalizoval v dutinách tvorených chalcedónovým a sklovitým okrajom. Vplyvom mladších hydrotermálnych procesov došlo k prínosu fluid bohatých na  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$ , z ktorých vykryštalizovali kli-

noptilolit-Ca, dachiardit-Ca a ferrierit-Mg v pôvodne nezeolitizovaných chalcedónových dutinách a trhlinách alebo narastali na mordenit. Týmto druhým typom roztokov boli vyplnené aj pukliny a trhliny v andezitoch na lokalite Kuzmice. Druhý typ roztokov pravdepodobne vznikol až počas mladšej etapy andezitového vulkanizmu (Bačo et al. 1998).

## Záver

Na lokalitách Byšta (resp. Byšta - Hrubý les), Brezina a Kuzmice boli identifikované štyri zeolity, z ktorých dva (dachiardit-Ca a ferrierit-Mg) predstavujú prvý výskyt na území Slovenskej republiky. Na lokalite Byšta bol na základe štruktúrno-chemických analýz preklasifikovaný epistilbit na dachiardit-Ca a boli spresnené doposiaľ publikované údaje o klinoptilolite-Ca. Na lokalite Brezina boli v dutinách silne alterovaných a silicifikovaných ryolitov, ktoré sú vyplnené chalcedónom, identifikované mordenit, klinoptilolit-Ca, dachiardit-Ca a ferrierit-Mg. Na uvedenej lokalite bol dachiardit-Ca identifikovaný v kvantitatívne najväčšom množstve. Na lokalite Kuzmice bol identifikovaný klinoptilolit-Ca, ktorý vystupuje vo forme tenkej bielej kôry, ktorá pokrýva chalcedón vytvárajúci pseudomorfózy pravdepodobne po fluorite alebo melanoflogite.

**Tabuľka 12** Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy mordenitu (hm. %) z lokality Brezina (BR-2 a BR-3). Empirický vzorec bol prepočítaný na báze 96 atómov kyslíka. Symbol \* vyjadruje dopočítanie pre H<sub>2</sub>O, ktoré bolo stanovené na základe teoretického obsahu 28 H<sub>2</sub>O

Vzorka	BR-2											BR-3	
	Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
K <sub>2</sub> O	0.13	0.13	0.12	0.14	0.14	0.14	0.16	0.16	0.15	0.15	0.16	0.28	0.12
Na <sub>2</sub> O	1.66	1.32	0.93	0.48	1.13	1.46	1.23	1.44	1.27	1.73	1.21	1.90	0.54
BaO	0.22	0.25	0.26	0.26	0.27	0.20	0.17	0.20	0.21	0.20	0.26	0.14	0.19
CaO	3.30	3.35	3.29	3.33	3.40	3.19	3.31	3.20	3.13	3.24	3.03	3.30	3.35
MgO	0.27	0.13	0.13	0.11	0.00	0.00	0.00	0.11	0.08	0.12	0.15	0.00	0.18
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.39	11.23	11.12	11.03	11.21	9.80	10.89	10.89	10.74	10.97	11.13	11.29	10.90
SiO <sub>2</sub>	70.48	70.26	71.51	70.11	70.85	71.27	70.25	69.07	69.38	71.50	70.94	70.57	70.01
H <sub>2</sub> O*	14.59	14.48	14.65	14.35	14.56	14.42	14.40	14.22	14.22	14.68	14.55	14.59	14.34
Suma	102.04	101.15	102.01	99.81	101.56	100.48	100.41	99.29	99.18	102.59	101.43	102.21	99.82
K <sup>+</sup>	0.095	0.096	0.088	0.104	0.103	0.104	0.119	0.121	0.113	0.109	0.118	0.206	0.090
Na <sup>+</sup>	1.852	1.483	1.034	0.544	1.264	1.648	1.390	1.649	1.454	1.918	1.353	2.120	0.613
Ba <sup>2+</sup>	0.050	0.057	0.058	0.060	0.061	0.046	0.039	0.046	0.049	0.045	0.059	0.032	0.044
Ca <sup>2+</sup>	2.035	2.080	2.021	2.087	2.101	1.990	2.068	2.025	1.980	1.985	1.873	2.035	2.101
Mg <sup>2+</sup>	0.232	0.112	0.111	0.096	0.000	0.000	0.000	0.097	0.070	0.102	0.129	0.000	0.157
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.067	0.093
Suma	4.264	3.829	3.200	2.891	3.529	3.788	3.616	3.937	3.665	4.159	3.532	4.459	3.098
Al <sup>3+</sup>	7.725	7.672	7.512	7.605	7.620	6.725	7.483	7.579	7.472	7.393	7.568	7.657	7.521
Si <sup>4+</sup>	40.561	40.726	40.990	41.013	40.863	41.500	40.957	40.789	40.955	40.883	40.926	40.609	40.986
Suma	48.286	48.398	48.503	48.618	48.482	48.225	48.440	48.369	48.427	48.275	48.494	48.266	48.507
H <sub>2</sub> O	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
T <sub>si</sub>	0.84	0.84	0.85	0.84	0.84	0.86	0.85	0.84	0.85	0.85	0.84	0.84	0.84
Si/Al	5.25	5.31	5.46	5.39	5.36	6.17	5.47	5.38	5.48	5.53	5.41	5.30	5.45

Vznik zeolitov s vysokým obsahom Si je viazaný na fluidá s výrazným obohatením o Si, ktoré vznikali počas mladšej etapy ryolitového a andezitového vulkanizmu na území Slanských vrchov. Hydrotermálne fluidá boli generované pravdepodobne z hornín bohatých na Si (dominantne z ryolitov) v teplotných podmienkach 120 - 250 °C.

#### PodĎakovanie

Za vyhotovenie mikrofotografií zeolitov ďakujeme Lubošovi Hrdlovičovi. Za podnetné pripomienky, ktoré prispeli k kvalítaniu rukopisu, ďakujeme recenzentom Jiřímu Tomanovi a Petru Paulišovi. Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore Ministerstva kultury ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (DKR-VO 2019-2023/1.1.d, 00023272).

#### Literatúra

- ALBERTI A, SABELLI C (1987). Statistical and true symmetry of ferrierite: possible absence of straight T—O—T bridging bonds. *Z Kristallogr* 178(1-4): 249-256
- ARMBRUSTER T, GUNTER ME (2001) Crystal structures of natural zeolites. *Rev Mineral Geochem* 45(1): 1-67
- BAČO P, DERCO J (2004) Mordenitová mineralizácia v perlitizovanom ryolitovom skle pri Byšte. *Natur Carp* 45: 225-226
- BAČO P, ĎUŽA R, KALIČIAKOVÁ E (1989) Prejavy epigenetickej rudnej mineralizácie v oblasti Byšty (Slanské vrchy). In: *Metalogenéza malých intrúzií neovulkanitov Slovenska*, Ban. Studenec, Zbor Ref, Bratislava: 63-65

- BAČO P, LEXA J, KOZÁČ J, TRÉGER M, BAČOVÁ N, BODNÁR J, ČARŇANSKÝ M, DERCO J, HURAI V, KODÉRA P, MROSKO J, REPČIAK M, ŠOLTÉSOVÁ E, TUČEK Ľ, ZLINSKÁ A, ŽÁKOVÁ E (1998) Byšta - Au, Ag, záverečná správa. ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-219
- BAČO P, REPČIAK M, BAČOVÁ Z, KOVANIČOVÁ Ľ, BALÁŽ P, KONEČNÝ P, MIKUŠOVÁ J, JANEGA A, DERCO J, TUČEK Ľ, ČECHOVSKÁ K (2011) Strategické environmentálne suroviny, záverečná správa geologickej úlohy, stav k 31.3.2011, regionálny geologický výskum, doba riešenia: jún 2007 - marec 2011, záverečná správa, ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-120
- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst Washington Year Book* 61: 132-135
- CAPPELLETTI P, LANGELLA A, CRUCIANI G (1999) Crystal-chemistry and synchrotron Rietveld refinement of two different clinoptilolites from volcanoclastites of North-Western Sardinia. *Eur J Mineral* 11(6): 1051-1060
- COOMBS DS, ALBERTI A, ARMBRUSTER G, COLELLA C, GALLI E, GRICE JD, LIEBAU F, MANDARINO JA, MINATO H, NICKEL EH, PASSAGLIA E, PEACOR D, QUARTIERI S, RINALDI R, ROSS M, SHEPPARD RA, TILLMANN E, VEZZALINI G (1997) Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new minerals and mineral names. *Can Min* 35: 1571-1606
- CSONTOS L, NAGYMAROSY A, HORVÁTH F, KOVÁČ M (1992) Tertiary evolution of the Intra-Carpathian area: a model. *Tectonophysics* 208: 221-241

- DEER A, HOWIE R, WISE WS, ZUSSMAN J (2004) Rock Forming Minerals. vol. 4B. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites. 1-982, The Geological Society, London
- DIVINEC Ľ, SELIGA J, KALIČIAKOVÁ E, ĎUĎA R, VOLKO P, VARGA M, PETERCOVÁ A, ŠTEFANCO M, UJPÁL Z (1989) Kapušany - Slanec, polymetalické rudy a rudy Hg, Geologický prieskum, Spišská Nová Ves, 1-189
- ĎUĎA R, ČERNÝ P, KALIČIAK M, KALIČIAKOVÁ E, TÖZSÉR J, ULRYCH J, VESELOVSKÝ F (1981) Mineralógia severnej časti Slanských vrchov. Miner Slov 2: 1-98
- GIACOBBE C, WRIGHT J, DEJOIE C, TAFFOREAU P, BERRUYER C, VIGLIATURO R, GIERÉ R, GUALTIERI AF (2019) Depicting the crystal structure of fibrous ferrierite from British Columbia using a combined synchrotron techniques approach. J Appl Cryst 52(6): 1397-1408
- HORSKÝ S (1994) Brezina - Kuzmice - výpočet zásob bentonitu na výhradnom ložisku, záverečná správa, ŠGÚDŠ, Spišská Nová Ves, 1-19
- KALIČIAK M, BAŇACKÝ V, BODNÁR J, DUBÉCIOVÁ A, JACKO S, JANOČKO J, JETEL J, KÁROLI S, PETRO Ľ, SPIŠÁK Z, SYČEV V, ZLINSKÁ A, ŽEC B (1996) Vysvetlivky ku geologickej mape Slanských vrchov a Košickej kotliny - južná časť, 1:50 000. GÚDŠ, Bratislava, 1-218
- KOTULÁK P (1980) Prejavý rudnej mineralizácie v Slanskom pohorí. Dipl. práca, VŠT Banícka fakulta Košice, 1-47
- KOŠUTH M (1996) Výskyt zeolitov v chalcedónoch z Byšte. Minerál 4(2): 133-134
- KOZÁČ J, BAČO P (1997) Výskyt mordenitu pri Byšte: základná charakteristika a technologické parametre. In: Zbor. prís. 9. medzinárodnej ban. konf. Fakulta BERG TU Košice: 46-48
- LEXA J, KALIČIAK M (2000) Geotectonic aspects of the Neogene volcanism in Eastern Slovakia. Miner Slov 32(3): 205-210
- LEXA J, SEGHEDI I, NÉMETH K, SZÁKACS A, KONEČNÝ P, PÉCSKAY Z, FÜLÖP A, KOVACS M (2010) Neogene-Quaternary volcanics forms in the Carpathian-Pannonian region: a review. Open Geosci 2(3): 207-270
- ONDROUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Materials Science Forum, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede
- PAULIŠ P, HRŮZEK L, JANEČEK O, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, FEDIUK F (2014) Dachiardit-Ca a doprovodná mineralizace z Doubice - Vápenky u Krásné Lípy (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 22(1): 3-14
- PÉCSKAY Z, LEXA J, SZÁKACS A, SEGHEDI I, BALOGH K, KONEČNÝ V, ZELENKA T, KOVACS M, PÓKA T, FÜLÖP A, MÁRTON E, PANAIOTU C, CVETKOVIC V (2006) Geochronology of Neogene magmatism in the Carpathian arc and intra-Carpathian area. Geol Carpath 57(6): 511-530
- PETEREC D, KOŠUTH M (2018) Minerály zeolitovej skupiny v xenolitoch z lomu Maglovec. Esemestník 7(2): 76-78
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φpZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- QUARTIERI S, VEZZALINI G, ALBERTI A (1990) Dachiardite from Hokiya-dake: evidence of a new topology. Eur J Mineral 2: 187-193
- SMYTH JR, SPAID AT, BISH DL (1990) Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite. Am Mineral 75(5-6): 522-528
- ŠAMAJOVÁ E (1979) Zeolites in Neogene volcanoclastics of Slovakia. Geol Carpath 30(3): 363-377
- ŠTEVKO M, TIMKO M, MYŠLAN P, BACHER M (2019) Nález phillipsitu-Ca a phillipsitu-K v kameňolome Vehec v Slanských vrchoch, Slovenská republika. Minerál 27(6): 526-529
- TSCHEGG C, RICE AHN, GRASEMANN B, MATIASEK E, KOBULEJ P, DZIVÁK M, BERGER T (2019) Petrogenesis of large-scale Miocene zeolite tuff in the eastern Slovak Republic: The Nižný Hrabovec open-pit clinoptilolite mine. Econ Geol 114(6): 1177-1194
- TSCHERNICH RW (1992) Zeolites of the world. 1-562, Geoscience Press, Phoenix
- VAUGHAN PA (1966) The crystal structure of the zeolite ferrierite. Acta Cryst 21(6): 983-990
- VEZZALINI G (1984) A refinement of Elba dachiardite: opposite acentric domains simulating a centric structure. Z Kristallogr 166: 63-71
- 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