

Zeolitová mineralizácia v permských bazaltoch hronika (Kozie chrbyty, východné Slovensko)

Zeolite mineralization in the Permian basalts of the Hronicum Unit (Kozie Chrbyty Mts., Eastern Slovakia)

ŠTEFAN FERENC^{1)*}, ADRIÁN BIRÓN²⁾, JARMILA LUPTÁKOVÁ²⁾ A TOMÁŠ MIKUŠ²⁾

¹⁾Katedra geografie a geológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika; *e-mail: stefan.ferenc@umb.sk

²⁾Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, Slovenská republika

FERENC Š., BIRÓN A., LUPTÁKOVÁ J., MIKUŠ T. (2016) Zeolitová mineralizácia v permských bazaltoch hronika (Kozie chrbyty, východné Slovensko). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 2, 256-268. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Laumontite and heulandite-Ca were found in the cracks and cavities of Permian basalt (Malužiná Formation, Ipolitica Group of the Hronicum Unit), in the eastern part of the Kozie Chrbyty Mts., at Spišská Teplica - Štefánikova and Lučivná - Lopusná Dolina localities. Laumontite has a relatively monotonous chemical composition, only K content reaches up to 0.75 *apfu*. Average crystallochemical formula of laumontite (both occurrences) is $(K_{0.41}Na_{0.06}Ca_{3.61})_{\Sigma 4.08}[Si_{16.03}Al_{7.54}]_{\Sigma 23.56}O_{48} \cdot 18H_2O$, Si/Al ratio 2.13. Main diffraction maxima *d*(l) of laumontite are 9.461(100), 6.844(44), 4.157(48), 3.508(33), 3.272(22), unit cell parameters: *a* = 14.738(1) Å, *b* = 13.087(1) Å, *c* = 7.554(1) Å, β = 111.84°, *V* = 1352.3 Å³. Ca is dominant component in heulandite-Ca from the Štefánikova occurrence (2.18 - 2.69 *apfu*), from other admixtures, significantly increased is K content (1.30 - 2.35 *apfu*). Less important are Ba (0.05 - 0.7 *apfu*) and Sr (0.23 - 0.60 *apfu*), Na content reached up to 0.26 *apfu*. Average chemical composition of studied heulandite-Ca corresponds to formula $(K_{1.79}Na_{0.16}Ca_{2.39}Ba_{0.38}Sr_{0.39}Fe_{0.13})_{\Sigma 5.24}[Si_{26.82}Al_{8.94}]_{\Sigma 35.76}O_{72} \cdot 24H_2O$, Si/Al ratio 3.00. Its main diffraction maxima *d*(l) are 8.954(100), 4.650(17), 3.976(18), 3.897(18), 2.973(37), unit cell parameters: *a* = 17.786(1) Å, *b* = 17.930(1) Å, *c* = 7.4338(1) Å, β = 115.93°, *V* = 2131.9 Å³. Zeolites probably originated during the Alpine orogeny, at the reduced *p*-*T* conditions after a peak of the prehnite-pumpellyite facies of basalt metamorphism. The minimum estimated conditions of their origin are *T* ~ 210 °C and *p* 2.1 - 2.4 kbar, corresponding to the burial depth of Hronicum basalts around 7 km, in the time of zeolites formation.

Key words: zeolite, laumontite, heulandite-Ca, basalts, Permian, zeolite facies metamorphism, Hronicum Unit, Slovak Republic

Obdrženo: 30. 9. 2016; přijato 6. 12. 2016

Úvod

Zeolity sú v slovenskej časti Karpát všeobecne rozšírené, doposiaľ tu bolo zistených asi osemnásť druhov týchto minerálov. Ich výskyty sú lokalizované vo vekovo i geneticky odlišnom geologickom prostredí. Najčastejšie sa nachádzajú v neogénnych až kvartérnych vulkanitoch a ich vulkanoklastikách na veľkom počte lokalít (Banská Štiavnica, Pukanec, Breziny, Hajnáčka, Vyšná Šebastová, Nižný Hrabovec, Byšta ...). Opísané boli aj z Ca-skaranu pri Zlatne v Štiavnických vrchoch. Sú však známe aj z hornín kryštalinika (granity, amfibolity, kryštalické bridlice), napríklad v tatriku (Vrútky, Vysoké Tatry, Pezinok), či vo veporiku (Muráň). Nachádzajú sa tiež v magnezite pri Divíne. Bližšie neurčené zeolity boli zistené aj v puklinách permských pelokarbonátových septárií v malužinskom súvrství hronika pri Vikartovciach a Liptovskej Teplicke. Komplexný prehľad výskytov zeolitov na Slovensku uvádza súborne práca Ďuďa, Ozdín (2012).

O výskytoch zeolitov v permských bázických vulkanitoch malužinského súvrstvia hronika (tzv. melafýroch) sú

doposiaľ známe iba strohé zmienky. Prvý, veľmi stručný opis výskytu heulanditu z permských paleobazaltov z oblasti Kozích chrbytov podáva Tóth (1882): „v Stefanekovej pri Vikartovciach tvorí výplne tenkých prasklín v porfyrickom melafýre, inde sa javí, že vznikol rozkladom andezínu“. Heulandit-Ca a laumontit identifikoval Štefko (nepubl., údaje z www.mindat.org; Ralph, Ralph 2010), opäť v Kozích chrbytoch na notoricky známej mineralogickej lokalite Poprad - Kvetnica. Z paleobazaltov hronika Nízkych Tatier je zmienka o výskytu analcímu z kameňolomu Svidovo pri Malužinej (nepubl., údaje z www.mindat.org; Ralph, Ralph 2010), bližší výskum tejto minerálnej fázy však ukázal, že ide o kalcit (Štefko, osobné oznámenie).

Novšie bol v Kozích chrbytoch zistený výskyt zeolitickej mineralizácie (heulandit-Ca, laumontit) v permských bazaltoch hronika, okrem Kvetnice, tiež na lokalitách Spišská Teplica - Štefánikova a Lučivná - Lopusná dolina (Ferenc 2016). Predložený príspevok je venovaný detailnej mineralogickej charakteristike zeolitov z posledne dvoch menovaných lokalít.

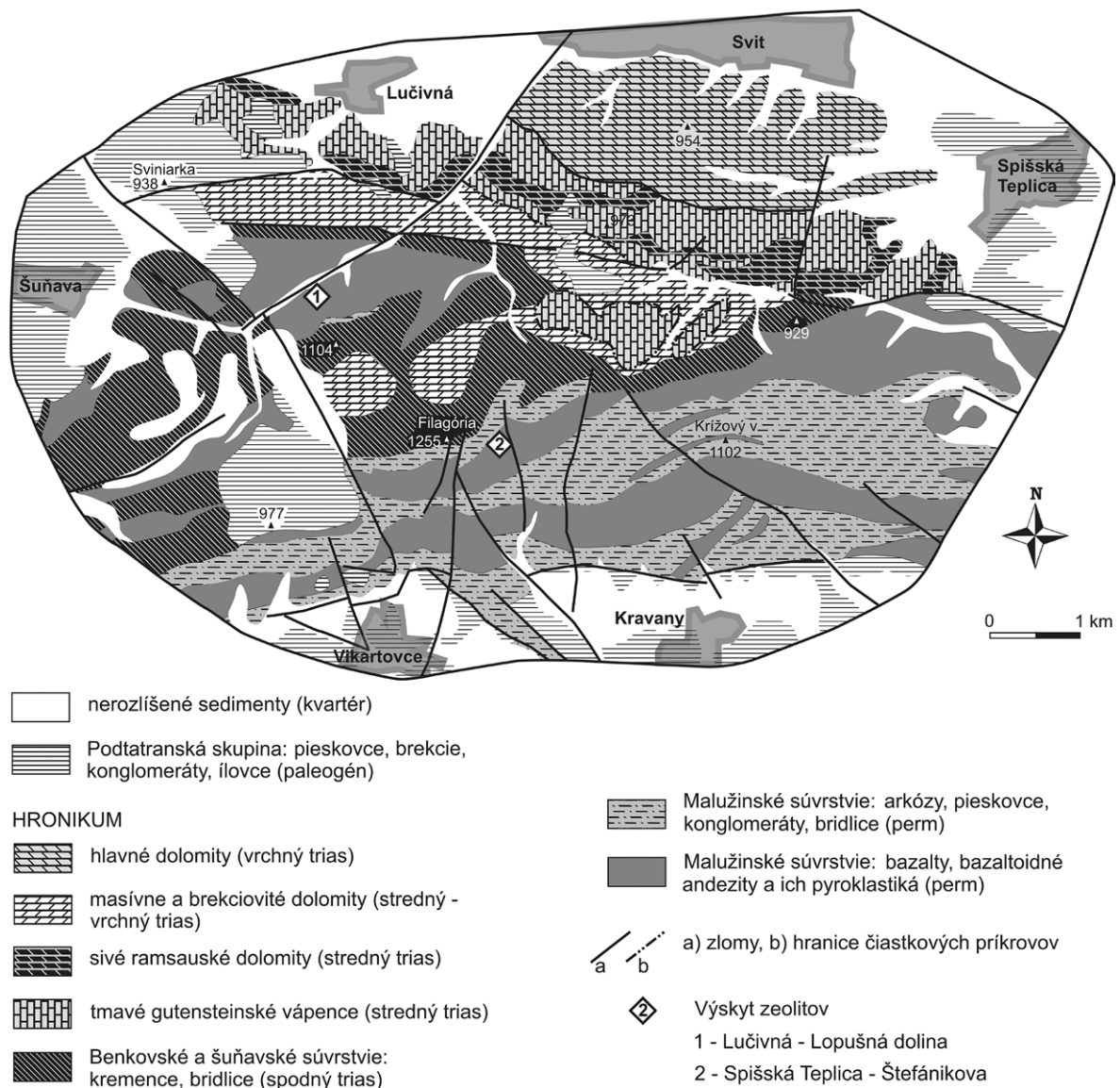
Geologická stavba

Výskyt zeolitov sa nachádzajú vo východnej časti Kozích chrbtov, ktorá je geograficky známa ako Dúbrava (predtým bol používaný logickejší názov Vikartovský chrbát). Dúbrava tvorí výraznú morfológickú eleváciu (hrasť) V-Z smeru, ktorá je zo S a J markantne zlomovo obmedzená od Podtatranskej kotliny a Vikartovskej priekopy. Samotný chrbát je budovaný mladopaleozoickými až vrchnotriasovými horninami tektonickej jednotky Hronika (obr. 1).

V oblasti hlavného hrebeňa, severne od Vikartoviec a Kravan vystupuje vulkanosedimentárny komplex vrchnopermského malužinského súvrstvia (Vozárová, Vozár 1988). Klastické sedimenty sú reprezentované najmä pestrými (červené, fialové, sivé, zelenosivé) pieskovicami, s polohami červených bridlíc a prachovcov. Na zlomoch SV-JZ smeru v pieskovochoch sú lokálne vyvinuté kremenné (\pm karbonáty, \pm barit) žily s Cu mineralizáciou (Ferenc, Kuruc 2015). Pre klastickú časť malužinského súvrstvia v Dúbrave je zvlášť charakteristický horizont arkózových pieskovic s hojným výskytom zuhoľnatených fragmentov flóry (kravanské vrstvy), ktorý je nositeľom infiltrač-

nej U-Cu mineralizácie (Novotný, Badár 1971; Rojkovič 1997). Inou výraznou črtou tejto oblasti sú mohutné telesá a dajky bázičných až intermediárnych vulkanitov (bazaltoidné andezity, bazalty a ich pyroklastiká). Vulkanity predstavujú súčasť rozsiahlejšieho kontinentálneho riftu v pôvodnej vrchnokarbónsko-permskej panve a majú tholeiitický trend (Vozár 1977; Vozár et al. 2015). Známe sú predovšetkým kvôli výskytu SiO_2 mineralizácie (achát, chalcedón, karneol, jaspis). Na mnohých miestach sa v bazaltoch vyskytuje tiež impregnačná Cu mineralizácia, alebo baritové (\pm karbonáty, kremeň) žily s Cu zrudnením (Ferenc, Rojkovič, 2001; Oľšavský, Ferenc 2002).

Priame nadložie permského vulkanosedimentárneho komplexu tvoria kremence a kremenné arkózy spodnotriasového benkovského súvrstvia (skýt), nad ktorými sa nachádza šuňavské súvrstvie (sp. trias - spat) tvorené prevažne ílovitými bridlicami, menej vápnitými pieskovicami a vápencami (obr. 1). Stredný až vrchný trias je zastúpený karbonátovým vývojom (rôzne typy dolomitov a vápencov). Vrchný trias reprezentujú najmä hlavné dolomity s polohami ílovcov a bridlíc lunzského súvrstvia, ktoré budujú masív Baby a Smolníka pri Svite, v severnej



Obr. 1 Schéma geologickej stavby Kozích chrbtov medzi Svitom a Vikartovcami s vyznačením študovaných výskytov (podľa Biely et al. 1992).

časti zobrazeného územia (Biely et al. 1992).

Paleogénne formácie podtatranskej skupiny (Biely et al. 1997) tvoria výplň Podtatranskej kotliny a Vikartovskej priekopy (obr. 1). Vystupujú tu v zásade dve litostratigrafické jednotky: borovské súvrstvie, tvorené brekciami, zlepenkami, pieskovicami a vápencami a tiež monotónne hutianske súvrstvie s prevahou ílovcov.

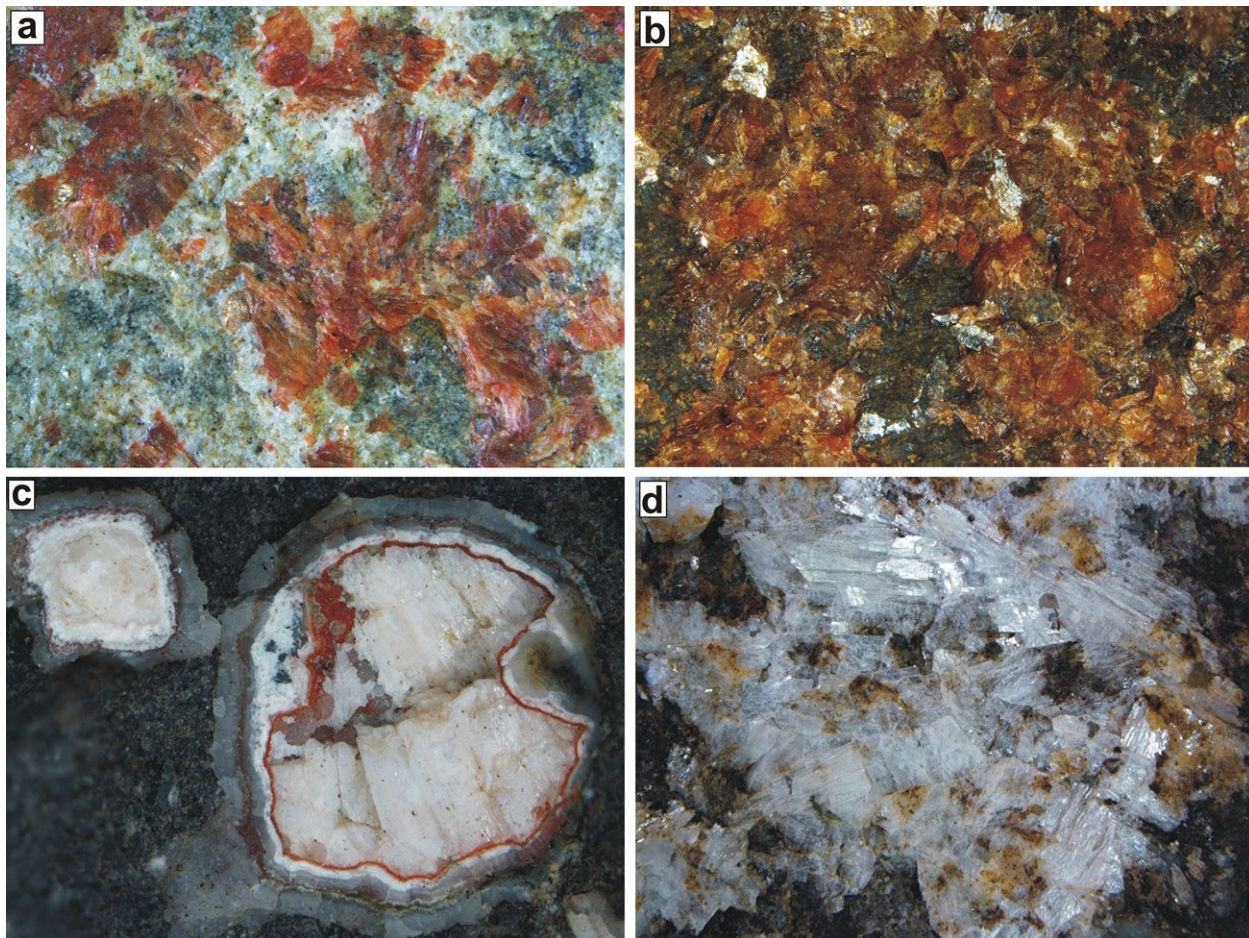
Kvartérne sedimenty sú reprezentované akumuláciami náplavových kužeľov pri vyúsťovaní dolín z Dúbravy do okolitých kotlin. Triasové a paleogénne podložie Popradskej kotliny je z veľkej miery zakryté akumuláciami glacifluviálnych sedimentov (materiál z vysokotatranskej oblasti). V údoliach súčasných tokov sa akumulujú sedimenty dolinných nív, v okolí Svitú a Spišskej Teplice sa tiež nachádzajú rašeliniská a menšie výskyty pramenitov (Biely et al. 1997).

Z hľadiska morfológie sú Dúbrava a priľahlá Vikartovská priekopa pomerne mladé celky, ktoré sa vytvorili na rozhraní pliocénu a pleistocénu vertikálnymi pohybmi pozdĺž V-Z zlomov (Maglay et al. 1999). Hornád aj nízkotatranské potoky pôvodne pretekali cez územie terajšej Dúbravy, no vďaka rýchlemu výzdvihu hraste, nestačili sa cez ňu prezrávať a zmenili svoje toky. Dokazujú to nálezy štrkov z nízkotatranskej znosovej oblasti v okolí Spišskej Teplice a Gerlachova. Zvyšky riečnych dolín sú v Dúbrave pozorovateľné aj v súčasnosti a prebiehajú prakticky kolmo na hlavný hrebeň (Fusán et al. 1963).

Metodika

Jednotlivé zeolity boli zo vzoriek vyseparované pod binokulárnou lupou za účelom vyhotovenia nábrusu pre mikrosundu a prípravy neorientovaného práškového preparátu pre RTG difrakčnú analýzu, respektíve Ramanovu analýzu.

Minerálne fázy boli identifikované práškovou RTG difrakčnou analýzou na prístroji Bruker D8 Advance (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica). RTG difrakčné dáta boli získané za nasledujúcich podmienok: žiarenie CuK α (1,5418 Å) generované pri napätí 40 kV a prúde 40 mA, sústava primárnych a sekundárnych clón 0,3°-6 mm - 0,3°-0,2 mm, primárna a sekundárna Sollerova clona 2,5°, krok 0,02° 2 Θ /1,25 s, rozsah merania 2,0 - 65,0° 2 Θ . Difraktované žiarenie bolo detekované EDS detektorom Sol-X. Pri analýzach boli použité štandardné neorientované práškové preparáty. V prípade objemovo malých vzoriek bol použitý Si nosič s komôrkou. Difrakčný záznam bol vyhodnotený pomocou programu ZDS (Ondruš 1993). Jednotlivé difrakčné reflexy boli indexované na základe teoretických záznamov laumontitu (resp. leonharditu) a heulanditu vypočítaných programom v Databáze zeolitových štruktúr (Baerlocher, McCusker 1996). Parametre základnej bunky boli vypočítané z RTG difrakčných záznamov metódou najmenších štvorcov, pomocou softvéru UnitCell (Holland, Redfern 1997).



Obr. 2 a) Kryštalické agregáty oranžovočerveného heulanditu-Ca v asociácii s bielym laumontitom. Štefánikova. Šírka záberu 6 mm. b) Agregáty tabuľkovitých kryštálov heulanditu-Ca. Štefánikova. Šírka záberu 6 mm. c) Dutina v mandľovcovej variéte paleobazaltu vyplnená po okrajoch chalcedónom (sivastý) a v centrálnej časti laumontitom. Tenký oranžovočervený lem pri okraji dutiny je tvorený heulanditom. Lopusná dolina. Šírka záberu 3.5 mm. d) Tabuľkovité až prizmatické kryštály laumontitu v pukline paleobazaltu. Lopusná dolina. Šírka záberu 1 cm. Foto Š. Ferenc.

Ramanova analýza bola vykonaná na prístroji LabRAM-HR 800 (Horiba Jobin Yvon). Prístroj pozostáva z mikroskopu Olympus BX 41, spektrometra typu Czerny-Turner s ohniskovou vzdialenosťou 800 mm s 3 difrakčnými mriežkami (600, 1800 a 3600 vrypov/mm), detektora Synapse (Horiba Jobin Yvon) a 3 laserov (vlnová dĺžka (λ): 266, 532 a 633 nm). Kalibrácia prístroja bola vykonaná pomocou laserovej línie (0 cm^{-1}) a Si štandardu (520.6 cm^{-1}). Ramanove spektrá boli snímané v dvoch akvizíciách, po dobu 20 až 60 sekúnd na spektrálne okno, v rozmedzí 60 až 4000 cm^{-1} , s použitím laserov s λ 532 a 633 nm a zdrojovým výkonom 60 resp. 17 mW, s difrakčnou mriežkou 600 vrypov/mm a konfokálnou štrbinou $100 \mu\text{m}$. Priemer lúča na vzorke je $2 \mu\text{m}$. Spektrá boli upravené znížením pozadia, použitím matematickej funkcie v programe LabSpec 5. Výsledky boli porovnané s databázami LabSpec, RRUFF (Lafuente et al. 2015) a s publikovanými spektrami (Mozgawa 2001; Łodziński et al. 2005).

Chemické zloženie zeolitov bolo zisťované pomocou

elektrónového mikroanalyzátoru Jeol-JXA-8530F (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica). Mikroanalyzátor sa využil pri orientačnom sledovaní chemického zloženia minerálov prostredníctvom energiovo-disperzného spektra (EDS) a pre bodové vlnovodisperzné mikroanalýzy (WDS). WDS mikroanalýzy sa robili za týchto podmienok: merací prúd 10 nA , urýchľovacie napätie 15 kV , priemer elektrónového lúča $10 \mu\text{m}$. Použité štandardy a spektrálne čiary: hematit (FeK α), rodonit (MnK α), diopsid (CaK α), celestín (SrL α), olivín (MgK α), albit (NaK α), ortoklas (KK α), barit (BaL α), wollastonit (SiK α), kyanit (AlK α). Detekčný limit pre jednotlivé prvky sa pohyboval v rozsahu $0.003 - 0.02 \%$. Namerané hodnoty prvkov boli upravené korekciou ZAF.

Atómové koeficienty empirického vzorca laumontitu boli prepočítavané na bázu 48 kyslíkov v bezvodnej časti vzorca a obsah vody bol doložený na 18 molekúl H_2O , podľa idealizovaného vzorca $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Deer et al. 2004). Empirický vzorec heulanditu-Ca bol

Tabuľka 1 Chemické zloženie študovaných zeolitov

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
lok.	STS	STS	STS	STS	STS	STS	STS	STS	STS	STS	STS	LLD	LLD	LLD	LLD
min.	Hul	Hul	Hul	Hul	Hul	Hul	Hul	Hul	Hul	Lmt	Lmt	Lmt	Lmt	Lmt	Lmt
SiO ₂	58.08	57.98	58.04	58.26	57.07	57.50	57.90	59.02	59.97	53.26	52.59	52.05	52.81	53.43	54.05
Al ₂ O ₃	17.21	15.93	16.92	15.94	16.41	16.35	16.55	16.07	16.79	21.01	21.24	21.77	20.99	21.16	20.76
MgO	0.02	0.06	0.07	0.04	0.10	0.06	0.02	0.07	0.05	0.01	0.06	0.01	0.01	0.01	0.00
CaO	5.39	4.61	4.91	4.41	4.80	4.66	4.68	4.63	5.45	10.55	10.84	11.89	11.49	11.32	10.82
MnO	0.00	0.00	0.09	0.06	0.02	0.04	0.05	0.02	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00
FeO	0.03	0.12	0.27	0.43	0.12	1.29	0.14	0.55	0.00	0.13	0.20	0.05	0.03	0.01	0.05
SrO	1.81	1.10	2.25	1.18	2.26	0.96	1.61	0.87	1.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.27	3.33	0.63	2.36	0.91	3.88	3.63	3.59	0.40	0.00	0.02	0.00	0.02	0.06	0.00
Na ₂ O	0.09	0.16	0.07	0.21	0.24	0.22	0.27	0.29	0.12	0.11	0.07	0.02	0.15	0.12	0.14
K ₂ O	3.99	2.22	3.99	2.65	3.09	2.56	2.76	2.34	3.79	1.95	1.62	0.28	0.41	0.76	1.38
H ₂ O*	15.23	15.44	15.19	15.44	15.52	15.14	15.13	15.15	15.12	17.02	17.08	17.18	17.21	17.05	17.00
hm. %	102.12	100.94	102.41	100.98	100.54	102.67	102.73	102.60	102.77	104.07	103.75	103.25	103.11	103.94	104.20
kryštalochemické koeficienty															
Si	26.761	26.717	26.742	26.845	26.296	26.495	26.680	27.193	27.632	16.095	15.890	15.728	15.959	16.146	16.332
Al	9.350	8.657	9.190	8.663	8.918	8.885	8.990	8.731	9.121	7.487	7.567	7.758	7.478	7.538	7.398
ΣT	36.111	35.374	35.933	35.507	35.213	35.380	35.670	35.924	36.753	23.582	23.457	23.487	23.437	23.684	23.730
Mg	0.011	0.042	0.045	0.028	0.066	0.043	0.010	0.047	0.034	0.005	0.028	0.004	0.005	0.005	
Ca	2.662	2.275	2.422	2.176	2.369	2.301	2.311	2.286	2.692	3.417	3.510	3.849	3.718	3.665	3.503
Mn			0.034	0.023	0.009	0.014	0.018	0.008		0.006	0.007			0.003	
Fe	0.012	0.044	0.106	0.165	0.045	0.498	0.052	0.210		0.033	0.051	0.012	0.008	0.003	0.011
Sr	0.484	0.294	0.601	0.316	0.604	0.257	0.431	0.234	0.288						
Ba	0.049	0.601	0.113	0.425	0.165	0.700	0.656	0.649	0.072		0.003		0.002	0.007	
Na	0.079	0.138	0.059	0.190	0.213	0.194	0.237	0.258	0.103	0.063	0.042	0.011	0.087	0.073	0.083
K	2.342	1.302	2.346	1.558	1.818	1.507	1.621	1.377	2.230	0.750	0.623	0.109	0.158	0.294	0.533
$\Sigma \text{cat.}$	5.639	4.696	5.725	4.881	5.289	5.515	5.335	5.068	5.419	4.274	4.264	3.984	3.978	4.050	4.131
H ₂ O	24	24	24	24	24	24	24	24	24	18	18	18	18	18	18
Ca/(Ca+Na)	0.97	0.94	0.98	0.92	0.92	0.92	0.91	0.90	0.96	0.98	0.99	1.00	0.98	0.98	0.98
Ca/(Ca+K)	0.53	0.64	0.51	0.58	0.57	0.60	0.59	0.62	0.55	0.82	0.85	0.97	0.96	0.93	0.87
Ca/(Ca+Sr)	0.85	0.89	0.80	0.87	0.80	0.90	0.84	0.91	0.90	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ca/(Ca+Ba)	0.98	0.79	0.96	0.84	0.93	0.77	0.78	0.78	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Si/Al	2.86	3.09	2.91	3.10	2.95	2.98	2.97	3.11	3.03	2.15	2.10	2.03	2.13	2.14	2.21
T _{Si}	0.74	0.76	0.74	0.76	0.75	0.75	0.75	0.76	0.75	0.68	0.68	0.67	0.68	0.68	0.69
E%	5.56	8.87	1.59	8.09	4.34	-4.76	2.00	2.71	7.24	-3.21	-3.77	-1.15	-3.04	-2.52	-3.24

Vysvetlivky: STS - Spišská Teplica-Štefánikova, LLD - Lučivná-Lopušná dolina; Hul - heulandit, Lmt - laumontit. Obsah H₂O* bol doložený na základe 18 H₂O (laumontit) a 24 H₂O (heulandit-Ca); koeficienty empirických vzorcov boli prepočítané na bázu 48 kyslíkov (laumontit) a 72 kyslíkov (heulandit-Ca).

prepočítaný na bázu 72 kyslíkov (bezvodá časť vzorca), obsah vody bol dopočítaný na 24 molekúl H_2O , podľa všeobecného vzorca heulanditovej série ($Ca_{0.5}Sr_{0.5}Ba_{0.5}Mg_{0.5}(Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 24H_2O$ (Deer et al. 2004). Železo bolo prepočítavané ako Fe^{2+} , vzhľadom na jeho nízky obsah. Hodnota koeficientu E%, vyjadrujúceho vyrovnanie náboja a zároveň hodnovernosť mikrosondovej analýzy zeolitov („publikovateľné“ analýzy v rozsahu -10 až 10 %), bola vypočítaná podľa vzorca: $E\% = 100 \times [\Sigma R^{3+} - \Sigma R^+ - 2(\Sigma R^{2+})] / [\Sigma R^+ + 2(\Sigma R^{2+})]$, ktorý navrhol Passaglia (1970).

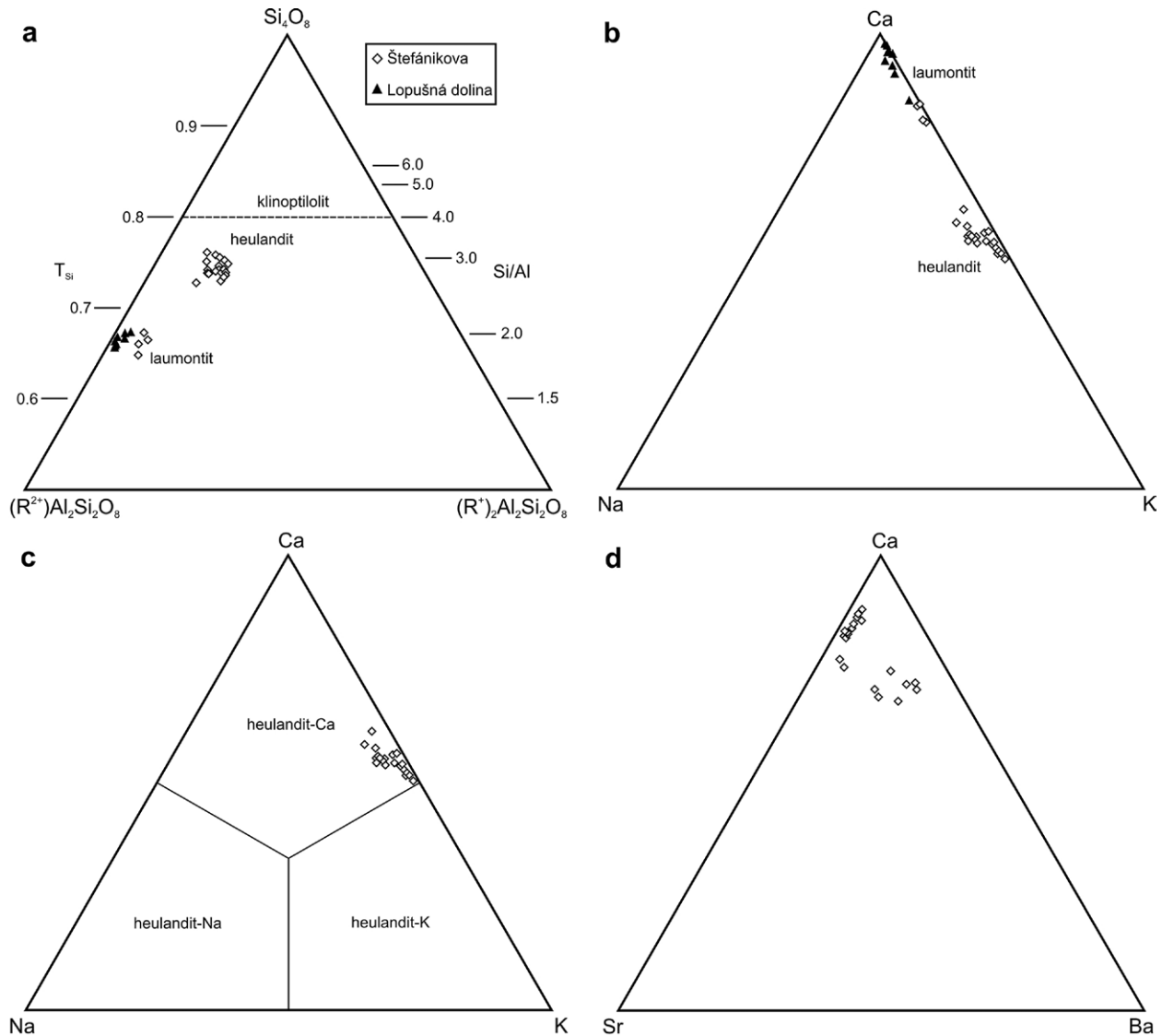
Zeolitová mineralizácia

Výskyt zeolitov v Lopušnej doline (lokalita č. 1., obr. 1) leží 2.4 km na jz. od Lučivnej (okr. Poprad). Najlepšie vzorky poskytuje malý lom v porfyrickom a mandľovcovom paleobazalte na pravej strane doliny, 800 m ssz. od vrcholu Čiernej (kóta 1104 m). Zeolitovú mineralizáciu však možno nájsť aj na viacerých miestach na svahoch v jeho okolí. Jej výskytu sú lokálne sprevádzané nevý-

raznou Cu mineralizáciou (chalkopyrit, malachit, azurit), tvoriacou impregnácie v paleobazalte, ktorá tu bola v minulosti v malom rozsahu bansky sledovaná (Ferenc et al. 2003).

Lokalita Štefánikova, miestnymi obyvateľmi tiež nazývaná aj Tvrdá, alebo Madrová (lokalita č. 2., obr. 1) sa nachádza 3.1 km ssv. od Vikartoviec (okr. Poprad), v doline v. od Filagórie (kóta 1255 m, známa aj ako Kozí kameň). Zeolity sa tu nachádzajú vo viacerých prirodzených i umelých odkryvoch, v puklinkách afanitických, mandľovcových i porfyrických paleobazaltov, alebo aj v úlomkoch týchto hornín v sutinovom, či aluviálnom materiáli.

Heulandit-Ca je dominantným minerálom na výskyte v Štefánikovej. Na puklinách hornín tvorí kryštalické kôry (hrúbka okolo 0.5 mm) tvorené drobnými, oranžovo-červenými až oranžovohnedými šupinkovitými kryštálmi (veľkosť do 2 mm), ktoré sa makroskopicky, „na prvý pohľad“ podobajú sľudám. Jednotlivé šupinky sú usporiadané do štiepných agregátov veľkých max. 1 cm. Vystupuje tu samostatne, zriedkavejšie v asociácii s laumontitom



Obr. 3 Priemety mikrosondových analýz (apfu) študovaných zeolitov v ternárnych diagramoch. a) Diagram pomeru prvkov: $Si-R^{2+}-R^+$. Hodnoty zanášané do grafu boli vypočítané nasledovne (sensu Deer et al. 2004): $Si_4O_8 = [Si - 2(\Sigma R^{2+}) - 2(\Sigma R^+)] / 4$; $R^{2+}Al_2Si_2O_8 = \Sigma R^{2+}$; $(R^+)_2Al_2Si_2O_8 = \Sigma R^+ / 2$. b) priemety analýz heulanditu-Ca a laumontitu v diagrame systému Ca-Na-K. c) Nomenklatúra študovaného heulanditu v diagrame systému Ca-Na-K. d) Priemety analýz študovaného heulanditu v diagrame systému Ca-Sr-Ba.

(obr. 2a, b). Na stenách puklín tiež vytvára jemnozrné povlaky zložené z oranžovočervených kryštálikov veľkých okolo 0.1 mm. V Lopušnej doline boli ojedinele zistené oranžové šupinky (0.3 - 0.5 mm veľké) heulanditu v puklinkách kalcitovej žiloviny, alebo bol tento minerál vzácné zistený v drobných dutinách paleobazaltu v asociácii s chalcedónom a laumontitom (obr. 2c).

Zeolit zo Štefánikovej patrí na základe vzájomného pomeru Si/Al (priemere 3.00) resp. T_{Si} (tab. 1) jednoznačne do poľa heulanditu a nie do poľa klinoptilolitu (obr. 3a). Na základe obsahu Ca (2.18 - 2.69 *apfu*) je ho možné definovať ako heulandit-Ca (obr. 3b, c). Z prímеси je najvýraznejšie zvýšený obsah K (1.30 - 2.35 *apfu*), takže niektoré analýzy spadajú do oblasti prechodu medzi heulanditom-Ca a heulanditom-K (obr. 3c). Obsah Na je oproti draslíku

výrazne nižší (0.06 - 0.26 *apfu*). Charakteristická je relatívne stabilná prítomnosť Sr (0.23 - 0.60 *apfu*), zatiaľ čo obsah Ba (0.05 - 0.70 *apfu*) kolíše vo väčšom rozsahu (obr. 3d). Obsah Fe je pomerne nízky (max. 1.29 hm. % FeO) a je zrejme zapríčinený submikroskopickými uzavreninami hematitu. Priemerné chemické zloženie študovaného heulanditu-Ca možno vyjadriť vzorcom $(K_{1.79}Na_{0.16}Ca_{2.39}Ba_{0.38}Sr_{0.39}Fe_{0.13})_{\Sigma 5.24}[Si_{26.82}Al_{8.94}]_{\Sigma 35.76}O_{72} \cdot 24H_2O$.

RTG difrakčný záznam heulanditu-Ca zo Štefánikovej (tab. 2) sa dobre zhoduje s publikovanými respektíve teoretickými údajmi pre túto minerálnu fázu. Parametre základnej bunky študovaného minerálu, v porovnaní s niektorými publikovanými dátami minerálov heulanditovej série sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 2 RTG difrakčný záznam heulanditu-Ca zo Štefánikovej

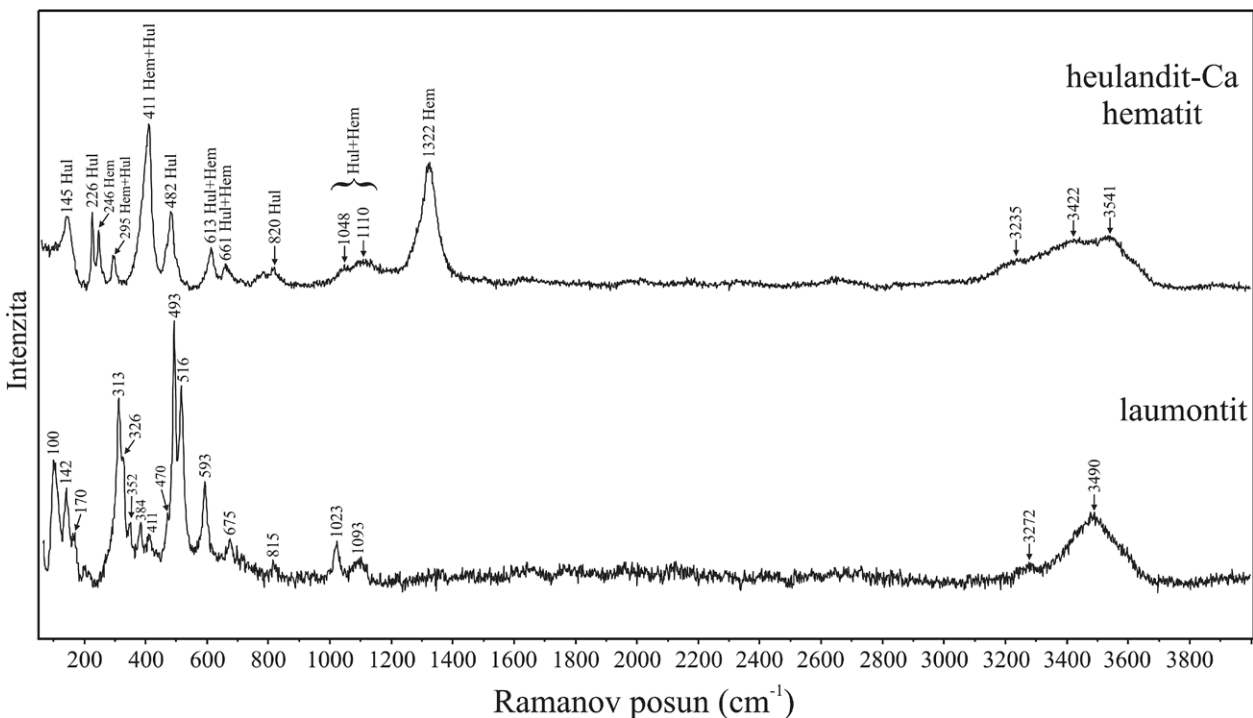
h	k	l	d _{obs.}	l _{obs.}	d _{calc.}	h	k	l	d _{obs.}	l _{obs.}	d _{calc.}	h	k	l	d _{obs.}	l _{obs.}	d _{calc.}
0	2	0	8.954	100.0	8.979	3	1	1	3.428	7.7	3.424	0	8	0	2.243	3.7	2.245
2	0	0	7.922	6.7	7.989	-4	0	2	3.401	3.4	3.396	-6	2	3	2.194	1.7	2.195
-2	0	1	6.804	2.5	6.792	0	0	2	3.345	2.7	3.342	4	6	1	2.086	1.5	2.088
0	0	1	6.632	2.1	6.683	-4	2	2	3.182	8.6	3.176	1	1	3	2.074	1.3	2.071
2	2	0	5.933	4.4	5.969	-4	4	1	3.128	12.2	3.132	-8	4	2	1.9613	2.4	1.9656
0	2	1	5.330	2.0	5.361	2	4	1	3.075	4.0	3.100	-8	2	3	1.9352	1.6	1.9315
-3	1	1	5.257	4.7	5.258	3	3	1	3.039	1.5	3.014	8	4	0	1.8243	1.2	1.8249
1	1	1	5.116	8.1	5.157	-3	5	1	3.004	10.3	3.007	0	10	0	1.7938	4.3	1.7958
3	1	0	5.066	6.1	5.106	1	5	1	2.973	37.2	2.988	-6	8	1	1.7892	1.7	1.7882
-1	3	1	4.650	17.3	4.661	-2	4	2	2.878	0.7	2.862	-3	3	4	1.7695	4.4	1.7592
0	4	0	4.473	4.7	4.490	-6	2	1	2.800	13.4	2.810	2	8	2	1.7260	3.2	1.7240
-4	0	1	4.371	3.4	4.373	-2	6	1	2.733	10.4	2.739	-7	3	4	1.6944	1.7	1.6933
3	3	0	3.976	18.4	3.979	6	0	0	2.669	2.0	2.663	-9	5	3	1.6322	1.2	1.6326
2	4	0	3.897	17.8	3.914	-5	5	1	2.523	8.0	2.525	-9	1	4	1.6151	1.6	1.6142
2	2	1	3.834	3.3	3.868	3	5	1	2.514	5.3	2.502	4	4	3	1.5573	1.8	1.5578
-2	4	1	3.734	3.9	3.745	-6	4	1	2.484	3.3	2.470	-3	7	4	1.4951	0.7	1.4954
-2	0	2	3.708	3.1	3.715	-4	6	1	2.461	5.0	2.470	-12	0	1	1.4332	1.5	1.4313
4	2	0	3.626	0.8	3.650	4	4	1	2.443	2.6	2.444	-7	11	2	1.3579	2.4	1.3668
-3	1	2	3.566	5.2	3.563	-7	1	2	2.425	3.0	2.426						
-5	1	1	3.492	2.9	3.482	5	3	1	2.301	2.7	2.299						

Tabuľka 3 Mriežkové parametre študovaného heulanditu-Ca (Štefánikova) v porovnaní s inými publikovanými údajmi

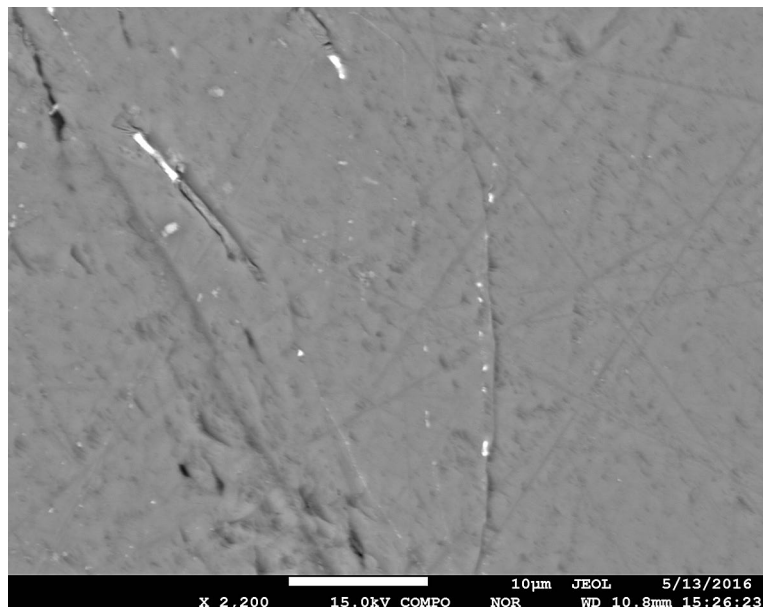
	a	b	c	β [°]	V [Å ³]
heulandit-Ca táto práca	17.786(1)	17.930(1)	7.4338(3)	115.93(1)	2131.9(1)
heulandit-Ca Merkle, Slaughter (1968)	17.73	17.82	7.43	116.20	2103.36
heulandit-Ca Alberti (1972)	17.718(7)	17.897(5)	7.428(2)	116.42(2)	2109
heulandit-Ca Boles (1972)	17.725	17.864	7.427	116.40	2106.5
heulandit-Ca Boles (1972)	17.723	17.915	7.431	116.37	2114.3
heulandit-Ca Boles (1972)	17.703	18.019	7.422	116.35	2121.6
heulandit-Ca Boles (1972)	17.700	17.996	7.426	116.42	2118.7
heulandit-Ca Boles (1972)	17.696	17.944	7.423	116.40	2111.3
heulandit-Ca Boles (1972)	17.691	18.031	7.412	116.38	2118.4
heulandit-Ca Gunter et al. (1994)	17.671(1)	17.875(7)	7.412(3)	116.39(3)	2097
heulandit-Ca Akizuki et al. (1999)	17.694(2)- 17.733(5)	17.882(3)- 17.979(2)	7.416(1)- 7.422(1)	116.45(1)- 116.51(1)	2106.0(9)- 2113.3(6)
heulandit-Ca Khobaer et al. (2008)	17.716(4)	17.880(3)	7.438(2)	116.43(1)	2109.8(1)
heulandit-Ca Pauliš et al. (2015)	17.760(2)	17.950(4)	7.435(6)	115.93(7)	2131.5(4)
heulandit-Na Boles (1972)	17.670	17.982	7.404	116.39	2118.400
heulandit-K Galli et al. (1983)	17.767(7)	17.958(7)	7.431(1)	115.93(2)	2132
heulandit-K Deer et al. (2004)	17.498	17.816	7.529	116.07	
heulandit-K Toman et al. (2014)	17.743(4)	17.939(2)	7.429(1)	116.47(1)	2117(1)
heulandit-Ba Larsen et al. (2005)	17.738(3)	17.856(2)	7.419(1)	116.55(2)	2102.0(7)
heulandit-Sr Sacerdoti, Lucchetti (2010)	17.7272(3)	17.9272(4)	7.4189(2)	116.5460(9)	2109.16(8)

Ramanove spektrum študovaného heulanditu-Ca (obr. 4) dobre korešponduje s publikovanými spektrami tohto minerálu, množstvo pásov však naznačuje prítomnosť ďalšieho minerálnej fázy respektíve prímеси. Ostré pásy pri 145, 482 a široké pásy v rozmedzí 3200 až 3650 cm^{-1} (prejav vibrácií vody), patria heulanditu. Ostré pásy pri 226, 246 cm^{-1} a širší pás pri 1322 cm^{-1} pomerne jednoznačne poukazujú na prítomnosť hematitu. Pásy pri 295, 411, 613 a 661 cm^{-1} a širší pás v rozmedzí 1030 a 1120 cm^{-1} vznikli prekrytím spektier oboch minerálov. Dôsledkom prekrytia je asymetrický tvar niektorých pásov (293 a 411 cm^{-1}) a mierna zmena pozície medzi jednotlivými spektrami. Pri podrobnom skúmaní nalešteného preparátu pomocou spätne rozptýlených elektrónov, bola v heulandite-Ca potvrdená prítomnosť jemných submikrónových uzavrenín hematitu (obr. 5).

Laumontit je absolútne prevládajúcim minerálom v Lopusnej doline. Vystupuje tu v dvoch pozíciách - v dutinách paleobazaltov a na ich puklinách. Lokálne úplne vyplňa amygdaloidné dutiny veľké do 1 cm v mandľovcovej variete paleobazaltu, kde tvorí dobre štiepatelné agregáty prizmatických kryštálov bielej, alebo jemne naružovej farby. V niektorých dutinách vystupuje vzáčne spolu s heulanditom, častejšie s chloritmi a chalcedónom ktoré sa koncentrujú pri ich okrajoch (obr. 2c). V rámci výplne puklín s hrúbkou do 0.5 cm v porfyrickom aj mandľovcovom paleobazalte, vytvára hrubo- až jemnokryštalické kôry bielej farby. Veľkosť jednotlivých prizmatických až tabuľkovitých kryštálov laumontitu sa pohybuje od 0.5 mm do 1 cm (obr. 2d). Lokálne hnedý a žltohnedý odtieň minerálu je zapríčinený povlakmi Fe oxidov a hydroxidov. V puklinách bazaltov vystupuje v asociácii s kremeňom,



Obr. 4 Reprezentatívne Ramanove spektrá zeolitov (lokalita Štefánikova), hore heulandit-Ca (Hul) s prímесou hematitu (Hem), dole laumontit.



Obr. 5 Uzavreniny hematitu (biele) v heulandite-Ca zo Štefánikovej. BSE foto T. Mikuš.

Tabuľka 4 RTG difrakčné záznamy laumontitu zo Štefánikovej a z Lopušnej doliny, označenie lokalít ako v tab. 1

			LLD-1			LLD-2			LLD-3		STS-3	
h	k	l	d _{calc.}	d _{obs.}	I _{obs.}	d _{obs.}	I _{obs.}	d _{obs.}	I _{obs.}	d _{obs.}	I _{obs.}	
1	1	0	9.427	9.441	100.0	9.461	100.0	9.461	100.0	9.481	100.0	
2	0	0	6.810	6.836	52.2	6.846	36.7	6.836	44.5	6.857	43.4	
0	2	0	6.531	6.525	1.9	6.544	0.7	6.534	1.4			
-2	0	1	6.182	6.189	6.9	6.180	3.6	6.180	6.6	6.171	10.9	
1	1	1	5.040	5.041	7.9	5.046	5.3	5.046	7.5	5.069	9.4	
2	2	0	4.713	4.721	17.3	4.726	14.9	4.726	13.4	4.741	17.0	
-2	2	1	4.489	4.494	11.3	4.494	9.0	4.494	12.1	4.494	27.9	
3	1	0	4.288	4.300	2.3							
1	3	0	4.147	4.149	52.1	4.156	33.2	4.156	38.1	4.168	67.3	
-1	3	1	3.764	3.764	3.1	3.767	2.1	3.767	2.4	3.773	5.4	
-4	0	1	3.647	3.657	15.9	3.657	11.1	3.657	18.3	3.654	44.9	
0	0	2	3.511	3.506	27.0	3.506	23.9	3.506	31.5	3.512	49.5	
1	3	1	3.405	3.406	7.5	3.411	4.6	3.409	6.0	3.422	13.3	
-3	1	2	3.362	3.361	8.3	3.356	4.9	3.356	7.5	3.351	19.0	
0	4	0	3.265	3.266	20.5	3.271	15.7	3.271	15.8	3.278	37.1	
-3	3	1	3.194	3.197	12.3	3.200	8.3	3.197	11.2	3.200	28.2	
3	3	0	3.142	3.147	10.7	3.151	10.2	3.151	10.9	3.160	14.6	
0	2	2	3.092	3.091	2.0	3.089	1.2	3.091	2.5	3.093	4.3	
4	2	0	3.019	3.027	18.1	3.031	11.2					
2	4	0	2.944	2.945	1.8	2.951	1.5	2.951	1.4	2.959	4.2	
-5	1	1	2.866	2.875	12.9	2.875	6.7	2.873	11.6	2.875	33.3	
-4	2	2	2.794	2.796	6.5	2.793	3.0	2.793	5.0	2.791	22.2	
-3	3	2	2.718	2.728	0.9							
3	3	1	2.626	2.627	2.4	2.630	1.1	2.627	1.4			
2	4	1	2.571	2.572	9.6	2.576	5.8	2.574	7.4	2.583	15.0	
1	3	2	2.540	2.538	3.0			2.543	2.4			
2	2	2	2.520	2.518	6.0	2.520	2.3	2.520	3.7	2.520	13.5	
-2	4	2	2.461	2.461	3.5	2.462	1.8	2.461	3.1			
-4	4	1	2.433	2.436	9.4	2.438	8.4	2.438	10.5			
0	4	2	3.391	2.390	1.2	2.389	0.4					
4	4	0	2.357	2.360	5.3	2.364	4.4	2.362	5.3			
3	5	0	2.264	2.266	3.9	2.270	2.5			2.275	7.7	
-4	4	2	2.245	2.240	0.6			2.242	1.0			
-6	2	2	2.211	2.216	3.4	2.214	2.4	2.214	3.3	2.213	6.1	
0	6	0	2.177	2.178	3.7	2.180	2.7	2.179	2.7	2.185	6.8	
-3	3	3	2.165			2.152	5.1			2.161	15.3	
6	2	0	2.144	2.150	7.8							
-3	5	2	2.089	2.089	1.7	2.091	2.4	2.093	3.0	2.094	4.4	
-6	0	3	2.061	2.041	0.6							
2	0	3	1.9956			1.9911	2.0			2.0010	4.3	
4	2	2	1.9860	1.9886	2.0			1.9886	2.0			
-6	4	1	1.9569	1.9561	5.2	1.9577	3.6	1.9569	4.4			
0	4	3	1.9024	1.9043	0.8	1.9080	0.8					
5	5	0	1.8853	1.8894	1.5	1.8908	1.1					
-3	1	4	1.8738					1.8754	4.0			
-7	1	3	1.8635	1.8689	1.6							
0	6	2	1.8501	1.8497	3.2	1.8511	2.1	1.8511	3.6	1.8582	6.4	
5	1	2	1.8253	1.8254	1.8	1.8254	1.3	1.8247	1.5			
-1	5	3	1.7933					1.7951	1.3			
3	5	2	1.7589	1.7597	1.9	1.7609	1.0					
2	4	3	1.7027	1.7084	1.5							
-7	1	4	1.6328	1.6216	3.0	1.6359	2.2	1.6354	2.6	1.6206	3.9	
3	7	1	1.6232			1.6221	1.6					
-6	6	2	1.5968	1.5989	0.9	1.5964	0.8			1.5954	1.6	
7	5	0	1.5604			1.5657	2.8					
-8	4	3	1.5192	1.5208	2.7	1.5222	1.6					
-9	3	3	1.4738	1.4742	0.6	1.4726	0.9					
-9	1	4	1.4361	1.4340	2.7			1.4348	2.4			
7	5	1	1.4346			1.4348	1.0					
-9	5	2	1.3824	1.3857	1.7							
4	0	4	1.3657	1.3627	0.6			1.3627	0.6			

LLD-1: laumontit v dutinách (mandliach) paleobazaltu (Lopušná dolina); LLD-2: hrubokryštalický laumontit na puklinách paleobazaltu (Lopušná dolina); LLD-3: jemnokryštalický laumontit na puklinách paleobazaltu (Lopušná dolina); STS-3: jemnokryštalický laumontit na puklinách paleobazaltu (Štefánikova).

kalcitom a chloritmi, kde je najmladším minerálom. Na výskyte v Štefánikovej je laumontit zastúpený iba v podradnom množstve. V tenkých puklinách paleobazaltov tvorí kôry (hrubé do 0.2 mm) bieleho, respektíve sivobieleho sfarbenia, ktoré sú zložené z prizmatických kryštálov s dĺžkou maximálne 0.5 mm. Vystupuje tu v asociácii s heulanditom-Ca (obr. 2a), alebo samostatne. Puklinky so zeolitmi sú často potiahnuté jemnými povlakmi bližšie nešpecifikovaných Fe oxidov a hydroxidov (*limonit*).

Na rozdiel od heulanditu-Ca, chemické zloženie laumontitu z oboch lokalít (tab. 1) je podstatne monotónnejšie. Laumontit neobsahuje podstatnejšie prímеси, výraznejšie kolíše iba obsah K (0.11 - 0.75 *apfu*), ktorý v štruktúre minerálu nahrádza Ca. Generálne možno povedať, že laumontit z lokality Štefánikova obsahuje vyššie množstvo draslíka, než laumontit z Lopušnej doliny (obr. 3b). Sodík vstupuje do minerálu iba v nepatrnej miere (max. 0.09 *apfu*). Priemerné zloženie laumontitu z oboch lokalít vyjadruje empirický vzorec $(K_{0.41}Na_{0.06}Ca_{3.61})_{\Sigma 4.08}[Si_{16.03}Al_{7.54}O_{48} \cdot 18H_2O]$, pri pomere Si/Al = 2.13.

RTG difrakčné záznamy všetkých typov laumontitu zo študovaných lokalít (tab. 4) sa dobre zhodujú s publikovanými respektíve teoretickými dátami pre laumontit, respektíve jeho dehydratovanú formu známu ako *leonhardt*. Parametre základnej bunky študovaného minerálu a ich porovnanie s publikovanými údajmi laumontitu - *leonhardt* ilustruje tabuľka 5.

Ramanove spektrá laumontitu zo Štefánikovej (obr. 4) obsahujú ostré pásy, z ktorých najvýraznejšie sú lokalizované medzi 310 - 330 a 470 - 520 cm^{-1} . Okrem ostrých pásov, sú v spektrách prítomné dva širšie pásy medzi 3200 - 3600 cm^{-1} , svedčiacie o prítomnosti vody. Spektrum dobre korešponduje s doposiaľ publikovanými údajmi pre laumontit.

Diskusia

Heulandit-Ca a laumontit boli identifikované v permských paleobazaltoch (tzv. melafýroch) na lokalitách Lopušná dolina (v katastroch Lučivnej a Šuňavy) a Štefánikova (kataster Spišskej Teplice). O zeolitoch s väzbou na tieto horniny v slovenskej časti Karpát sú doteraz v odbornej literatúre známe iba strohé zmienky. Heulandit zo „Štefánikovej“ pri Vikartovciach uvádza Tóth (1882), novšie boli zeolity identifikované v Kvetnici pri Poprade (nepubl., údaje z www.mindat.org; Ralph, Ralph 2010). Výskyt heulanditu-Ca a laumontitu v doline Štefánikova (obr.

1., lokalita č. 2) - v ktorej na jej začiatku sa nachádza aj rovnomenná horáreň, je s najväčšou pravdepodobnosťou identický s lokalitou opisovanou Tóthom (1882). Hoci sa táto lokalita nachádza až skoro 7 km od Spišskej Teplice, stále patrí do jej chotára. Tóth sa teda vo svojej práci katalógového charakteru zrejme nepridržiaval katastrálnych hraníc, ale výskyt heulanditu fixoval na najbližšiu obec - v tomto prípade Vikartovce, ktoré sú od lokality vzdialené len asi 3 km.

V doteraz študovaných heulanditoch-Ca z územia slovenskej časti Karpát bolo zistené iba pomerne nevýrazné zastúpenie iných, jednomocných i dvojmocných prvkov. Chemické zloženie heulanditu-Ca z puklín neogénneho andezitu pri Šiatorskej Bukovinke (Đuđa et al. 1984) je okrem absolútne dominantného Ca (7.50 hm. % CaO), charakteristické mierne zvýšenými obsahmi Na (1.45 hm. % Na₂O) a Mg (0.29 hm. % MgO), pri pomere Si/Al 2.88. Obsah K je úplne zanedbateľný (0.05 hm. % K₂O). V spodnobádenských andezitoch na lokalite Šafranica pri Pukanci (Paudiš et al. 1995) vystupuje v asociácii s inými zeolitmi heulandit-Ca (8.34 hm. % CaO), so zvýšeným obsahom K (0.64 hm. % K₂O) a Na (0.39 hm. % Na₂O). Obsah BaO dosahuje iba 0.10 hm, Si/Al = 2.86. Heulandit-Ca z lokality Štefánikova v Kozích chrbtach má oproti heulandit-Ca zo slovenských neovulkanitov (publikované analýzy) mierne zvýšený pomer Si/Al (2.86 - 3.11, priemer 3.00) a výrazne zvýšený obsah K (2.22 - 3.99 hm. % K₂O, 1.30 - 2.35 *apfu*; tab. 1). Z hľadiska nomenklatúry minerálov heulanditovej skupiny sa niektoré analýzy tesne blížia heulanditu-K, avšak stále ostávajú v poli heulanditu-Ca (obr. 3c). Zaujímavosťou sú tiež zvýšené obsahy Ba (0.27 - 3.88 hm. % BaO, 0.05 - 0.7 *apfu*) a Sr (0.87 - 2.26 hm. % SrO, 0.23 - 0.60 *apfu*; obr. 3d). Obsah Na je oproti neogénnym zeolitom z andezitov nižší (max. 0.29 hm. % Na₂O, 0.26 *apfu*). Vzhľadom na prítomnosť uvedených prímеси v štruktúre študovaného heulanditu-Ca, obsah Ca je relatívne nízky (4.41 - 5.45 hm. %, 2.18 - 2.69 *apfu*).

Ramanova analýza, obdobne ako štúdium v spätne rozptýlených elektrónoch preukázali, že heulandit-Ca zo Štefánikovej obsahuje uzavreniny hematitu (obr. 4, 5), ktoré pravdepodobne (v zhode s publikovanými údajmi) spôsobujú jeho oranžovočervené sfarbenie. Obsah hematitu je však veľmi nízky, nakoľko sa jeho prítomnosť neprejavila v RTG difrakčnom zázname (tab. 2). Heulandit patrí do zeolitovej skupiny 4-4-1 (Mozgawa 2001), s prítomnosťou 4 a 5 členných (prípadne 8 a 10 členných)

Tabuľka 5 Mriežkové parametre laumontitu (Štefánikova, Lopušná dolina) v porovnaní s inými publikovanými údajmi, označenie lokalít ako v tab. 1

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
LLD-1		14.739(1)	13.062(1)	7.566(1)	112.02(1)	1350.5(1)
LLD-2		14.739(1)	13.085(1)	7.550(1)	111.89(1)	1350.9(1)
LLD-3		14.732(1)	13.084(1)	7.551(1)	111.91(1)	1350.4(1)
STS-3		14.742(1)	13.117(1)	7.548(1)	111.55(1)	1357.7(1)
Coombs (1952)	Lmt	14.90(5)	13.17(2)	7.55(5)	111.5(5)	
	Leo	14.75(3)	13.10(2)	7.55(1)	112.0(2)	
Liou (1971)	Lmt	14.737(4)	13.066(2)	7.550(3)	111.9(2)	
Sunderman (1983)	Lmt	14.73(2)	12.87(3)	7.54(2)	110.824(4)	1393.7287
	Leo	14.63(2)	13.08(2)	7.55(3)	111.876(3)	1341.8944
Fridriksson et al. (2003)	Lmt*	14.74820(1)	13.0698(8)	7.55869(7)	112.014(1)	1350.76(2)

Lmt - laumontit; Leo - *leonhardt*

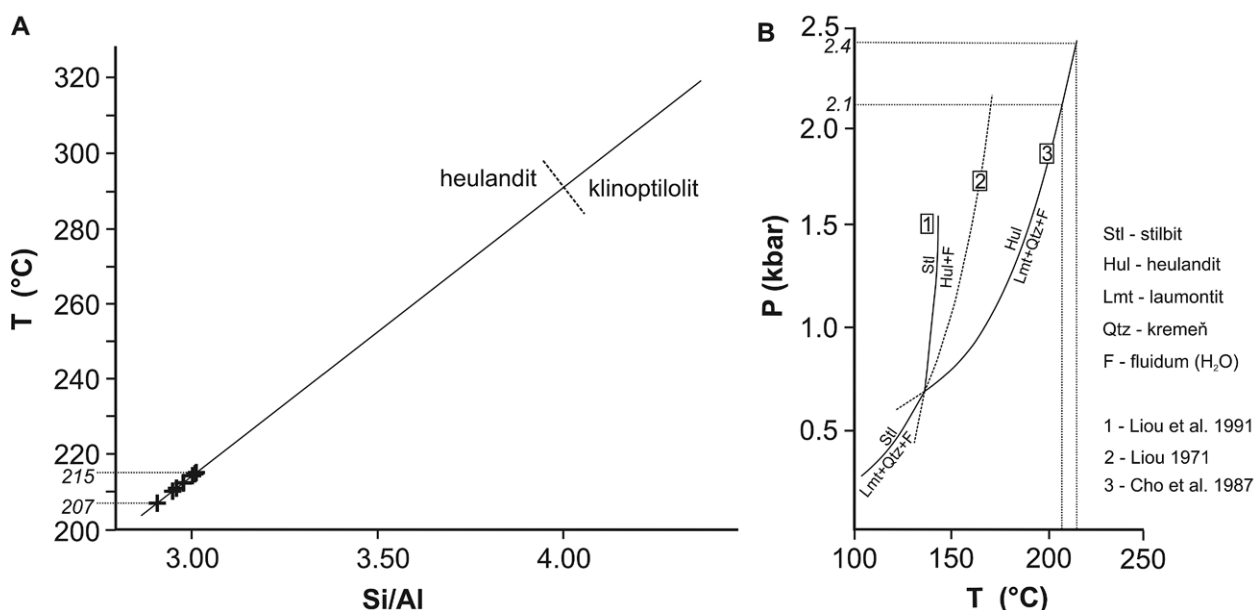
* parametre pri p(H₂O) = 22.53 kPa, T = 27.6 °C (čiastočne dehydratovaný laumontit)

prstencov tetraédrov v štruktúre. Prejav vibrácií 4-členných prstencov SiO_4 (AlO_4) tetraédrov (tzv. dýchanie „breathing“) predstavuje podľa Mozgawu (2001) pás pri vlnovej dĺžke 482 cm^{-1} . Vibrácie 5 členných prstencov reprezentuje pás pri 404 cm^{-1} , ktorý je v prípade študovaného heulanditu-Ca posunutý na vlnovú dĺžku 411 cm^{-1} . Jeho pozícia je ovplyvnená prekryvom s pásmom hematitu, čomu nasvedčuje aj jeho asymetrický tvar. O prítomnosti vody v heulandite-Ca svedčia široké pásy v intervale 3200 až 3670 cm^{-1} . V Ramanovom spektre laumontitu (Štefánikova), je v rozmedzí $470 - 520 \text{ cm}^{-1}$ niekoľko ostrých pásov (obr. 4). Podľa Mozgawu (2001) sú v Ramanových spektrách zeolitovej skupiny S4R, do ktorej laumontit patrí, najvýraznejšie pásy práve v tomto rozmedzí. Tieto pásy zodpovedajú vibráciám 4-členných prstencov tetraédrov SiO_4 respektíve AlO_4 (tzv. dýchanie „breathing“). Ďalšie pásy možno spájať so skrúcaním prstencov, transláciou a rotáciou (sensu Łodziński et al. 2005). Vibrácie vody sa v Ramanovom spektre prejavili v podobe širokých pásov v intervale 3150 až 3680 cm^{-1} .

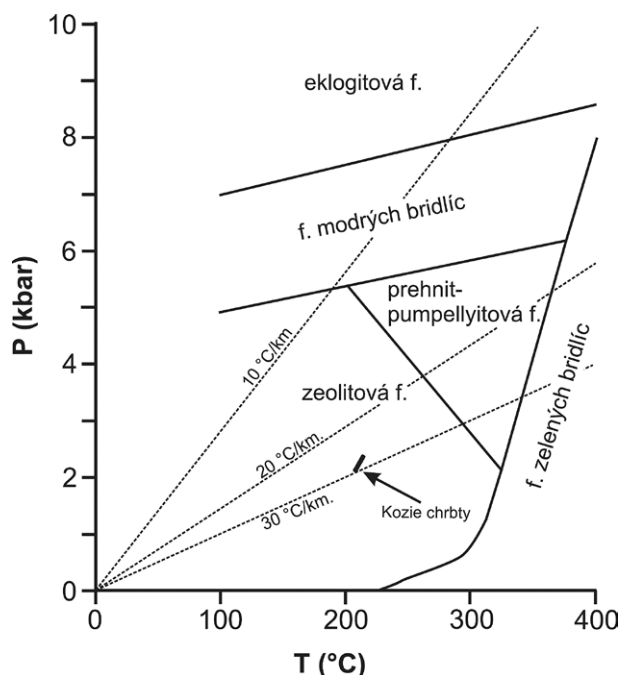
Vrchnopaleozoický vulkanosedimentárny komplex ipolitickej skupiny hronika (ktorého súčasťou je aj maluzinské súvrstvie) je postihnutý veľmi nízkou metamorfózou na hranici diagenézy a anchizóny, ktorá zodpovedá regionálnej poklesovej metamorfóze. Stupeň metamorfozy je charakterizovaný pravdepodobne alpínskou minerálnou asociáciou prehnit-pumpellyit-kremeň v bázických vulkanitoch (Vrána, Vozár 1969; Vozárová, Vozár 1988). Epizonálna metamorfóza zodpovedajúca zodpovedajúca fácií zelených bridlíc strednotlakového typu sa uplatňuje iba v tektonicky exponovaných zónach (Vozárová, Vozár 1988; Plašienka et al. 1989). Kryštalinita illitu v sedimentoch ipolitickej skupiny indikuje teplotu postsedimentárnych (diagenetických) premien maximálne do $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (Šucha, Eberl 1992). Stupeň premeny organickej hmoty kravaných vrstiev (súčasť maluzinského súvrstvia) tiež zodpovedá teplote $100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$, na základe čoho sa uvažuje o minimálnej hĺbke ich pochovania 2 km , pravdepodobne v období na rozhraní paleozoika a mezozoika (Rojkovič

et al. 1992). Nízke p-T podmienky premeny sedimentov maluzinského súvrstvia sú indikované aj existenciou bližšie nešpecifikovaných zeolitov v puklinách pelokarbonátových konkrécií (septárií) pri Vikartovciach a Liptovskej Tepličke (Đurovič 1966; Šimová, Đurovič 1976). Vrána a Vozár (1969) uvádzajú neprítomnosť zeolitov ako charakteristickú črtu permských vulkanitov maluzinského súvrstvia, v porovnaní s inými vulkanitmi Západných Karpát. Tento fakt vysvetľujú metamorfózou permských vulkanických hornín v prehnit-pumpellyit-kremennej fácií, kedy zeolity nie sú stabilné. Prítomnosť zeolitov v bázických vulkanitoch permu však bola jednoznačne dokázaná na viacerých lokalitách (pozri Úvod a príslušné odkazy).

Metamorfóza v zeolitovej fácií predstavuje akýsi prechod medzi diagenetickými premenami a konvenčnou metamorfózou s uplatnením metamorfo-hydrotermálnych roztokov. Vrchný teplotný limit pre zeolitovú fáciu sa pohybuje okolo $300 \text{ }^\circ\text{C}$, pokiaľ je parciálny tlak fluida (vody) zhruba ekvivalentný litostatickému tlaku nadložia (Coombs et al. 1959). Jednotlivé zeolity môžu existovať v širokom rozpätí tlaku (do $2.5 - 3 \text{ kbar}$), avšak pri zvyšujúcej sa teplote precipitujú charakteristické metamorfné fázy zhruba v nasledujúcom poradí: stilbit \rightarrow heulandit \rightarrow laumontit \rightarrow wairakit (napr. Liou et al. 1991). Pri zvýšení p-T (najmä T) podmienok dochádza k úplnému vymiznutiu zeolitov a metamorfóza dosahuje prehnit-pumpellyitovú fáciu. Prechod medzi týmito fáciami je relatívne široký, čo dokazuje stabilita pumpellyitu vo vrchnej zóne zeolitovej fácie, za koexistencie s laumontitom (Liou et al. 1985). Úplné vymiznutie laumontitu a stabilizácia asociácie prehnit-pumpellyit-kremeň prebieha pri teplote okolo $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a hĺbke pochovania $3 - 13 \text{ km}$ (Winter 2001). Prehnit pumpellyitová fácia predstavuje najnižšiu subzónu tzv. veľmi nízkostupňovej metamorfozy (súborná charakteristika in Černák, Vďačný 2010 a citácie tu uvedené), ktorej spodnú hranicu určujú p-T podmienky $220 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ a cca $4 \pm 2 \text{ kbar}$ (Winter 2001). Väčšina bázických hornín s pumpellyitom a prehnitom vznikla za podmienok: $200 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ a $2 - 3 \text{ kbar}$ (Bucher, Frey 1994).



Obr. 6 a) Závislosť pomeru Si/Al v heulandite/klinoptilolite vs. T prvého kolapsu ich štruktúry (Boles 1972) s vynesným pomerom Si/Al heulanditu-Ca zo Štefánikovej (krížiky). b) p-T diagram rovnovážnych kriviek stability niektorých zeolitových asociácií (rôzni autori) s vynesným teplotného rozsahu z obr. a.



Obr. 7 Graf rozdelenia metamorfných facií (Nelson 2004) s vyznačením odhadovaných p-T podmienok tvorby zeolitov v Kozích chrbtoch.

Z minerálov heulanditovo-klinoptilolitového radu má na základe viacerých štúdií vyššiu termálnu stabilitu klinoptilolit (Boles 1972 a citácie tu uvedené). Z hľadiska chemického zloženia heulanditu/klinoptiloiu, ich termálnu stabilitu ovplyvňuje okrem druhu vymeniteľných kationov tiež pomer Si/Al, ktorý je v podstate ich hlavným rozlišovacím znakom. Boles (1972) sledoval teplotu prvého kolapsu štruktúry heulanditov/klinoptilolitov s rôznym Si/Al pomerom pri zahrievaní vzorky. Zistil, že teplota kolapsu štruktúry minerálu je priamo úmerná pomeru Si/Al (obr. 6a). Túto úvahu by bolo možné využiť ako jednoduchý, orientačný termometer. Pomer Si/Al v heulandite-Ca zo Štefánikovej kolíše v rozsahu 2.86 - 3.11. Pri zanesení týchto hodnôt do grafu T vs. Si/Al, ich priesečníky s líniou závislosti definovanej Bolesom (1972), zodpovedajú teplote v intervale 207 - 215 °C (obr. 6a). Na lokalite Štefánikova aj v Lopusnej doline bola preukázaná koexistencia heulanditu-Ca a laumontitu ako v amygdaloidných dutinách, tak aj na puklinách hornín. Kvôli odhadu tlaku teda možno zistený teplotný rozsah vyniesť do grafu p vs. T (Liou et al. 1991), pričom priesečník získaných teplôt s rovnovážnou krivkou asociácie heulandit+laumontit+kremeň+fluidum (Cho et al. 1987) zodpovedá tlaku v rozmedzí 2.1 - 2.4 kbar (obr. 6b). Tieto podmienky veľmi dobre spadajú do poľa zeolitovej metamorfnej facií (obr. 7). Pri geotermálnom gradiente cca 28 - 30 °C/km (podľa obr. 7) je možné uvažovať o hĺbke pochovania permských bazaltov v čase tvorby zeolitov okolo 7 km. Odhadnuté p-T podmienky tvorby zeolitov v Kozích chrbtoch (cca 210 °C, 2.3 kbar) je však potrebné brať v úvahu ako minimálne, nakoľko v heulandite-Ca zo Štefánikovej nedošlo (podľa RTG difrakčného záznamu) ku kolapsu štruktúry. Skutočná teplota metamorfózy a s ňou súvisiaci tlak bola o niečo málo vyššia. Zistené p-T podmienky korešpondujú napríklad s teplotou metamorfózy bazaltov (v zeolitovej facií) ofiolitového komplexu z Východného Taiwanu (T =

150 - 250 °C; Liou 1979), pričom autor uvažuje o hĺbke pochovania tohto komplexu v rozsahu 0.6 - 1.6 km. Zóny s laumontitom, heulanditom a stilbitom v tholeiitických bazaltoch na Islande (zóna 4 sensu Kristmannsdóttir, Tømansson 1978) vznikali pri teplote cca 110 - 230 °C; obdobne, metamorfóza plateau bazaltov pri Kerguelenách nepresiahla 225 °C, pri hĺbke pochovania 0.2 km (Sevigny et al. 1992).

Zeolitová mineralizácia v permských bazaltoch (malužinské súvrstvie) ipolitickej skupiny hronika je s najväčšou pravdepodobnosťou alpínskeho veku. Zeolity zrejme nevznikli v rámci finálneho štádia postmagmatickej hydrotermálnej mineralizácie v permskom období, ako napríklad klinoptilolit-Na v permských bazaltoch na lokalite Doubravice pri Jičine (Pauliš et al. 2005). V takomto prípade, by zeolity nepretrvali v podmienkach prehnit-pumpellyitovej facií metamorfózy, a (pri ignorovaní premeny v prehnit-pumpellyitovej facií) tiež by museli predstavovať bežnú zložku výplne amygdaloidných dutín a puklín bazaltov prakticky v celom rozsahu ich výskytov v hroniku. Vznik zeolitov teda možno klásť do obdobia zníženia p-T podmienok (do zeolitovej facií) po maxime metamorfózy v prehnit-pumpellyitovej facií. Zvýšený obsah Ba, Sr a K v heulandite-Ca je pravdepodobne odrazom mobilizácie týchto prvkov z horninotvorných minerálov bazaltov, pri zvýšených p-T podmienkach počas metamorfózy v zeolitovej, alebo už prehnit-pumpellyitovej facií.

Záver

Laumontit a heulandit-Ca boli zistené na puklinách a v dutinách permských bazaltov malužinského súvrstvia ipolitickej skupiny hronika vo východnej časti Kozích chrbtov, na lokalitách Spišská Teplica - Štefánikova a Lučivná - Lopusná dolina. Laumontit má pomerne monotónne chemické zloženie, výraznejšie kolíše iba obsah K. Heulandit-Ca je výrazne obohatený K, v menšej miere sú v jeho štruktúre zastúpené Ba a Sr. Zeolity vznikli najpravdepodobnejšie počas alpínskej orogenézy, po maxime metamorfózy bazaltov v prehnit-pumpellyitovej facií. Minimálne odhadované podmienky ich vzniku sú: T ~ 210 °C, p = 2.1 - 2.4 kbar. Na základe týchto podmienok možno uvažovať o hĺbke pochovania permských bazaltov hronika, v čase vzniku zeolitov okolo 7 km.

PodĎakovanie

Tento príspevok mohol vzniknúť vďaka finančnej podpore grantov VEGA 1/0650/15 a APVV-15-0050, tiež aj projektov ITMS: 26220120064, ITMS: 26210120013 a ITMS 26210120024, spolufinancovaných zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Autori sú veľmi vďační recenzentom P. Paulišovi a M. Števkovi, ktorí svojimi postrehmi a pripomienkami prispeli k skvalitneniu manuskriptu.

Literatúra

- Akizuki M., Kudoh Y., Nakamura S. (1999) Growth texture and symmetry of heulandite-Ca from Poona, India. *Can. Miner.* 37, 1307-1312.
- Alberti A. (1972) On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 18, 129-146.
- Baerlocher Ch., McCusker L. B. (1996) Database of Zeolite Structures. *Prístup 11. februára 2016 na adrese* <http://www.iza-structure.org/databases/>

- Biely A., Beňuška P., Bezák V., Bujnovský A., Halouzka R., Ivanička J., Kohút M., Klinec A., Lukáčik E., Maglay J., Miko O., Pulec M., Putiš M., Vozár J. (1992) Geologická mapa Nízkych Tatier, M 1 : 50 000. *Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*.
- Biely A., Bezák V., Bujnovský A., Vozárová A., Klinec A., Miko O., Halouzka R., Vozár J., Beňuška P., Hanzel V., Kubeš P., Liščák P., Lukáčik E., Maglay J., Molák B., Pulec M., Putiš M., Slavkay M. (1997) Vysvetlivky ku geologickej mape Nízkych Tatier 1: 50 000. 1-232, *GÚDŠ, Bratislava*.
- Boles J. R. (1972) Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite zeolites. *Amer. Min.* 57, 1463-1493.
- Bucher K., Frey M. (1994) Petrogenesis of metamorphic rocks (6th edition). 1-318, *Springer-Verlag, Berlin*.
- Coombs D. S. (1952) Cell size, optical properties and chemical composition of laumontite and leonhardite. *Am. Miner.* 37, 10, 812-829.
- Coombs D. S., Ellis A. J., Fyfe W. S., Taylor A. M. (1959) The zeolite facies with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 17, 53-107.
- Černák V., Vďačný M. (2010) Veľmi nízkostupňová metamorfóza bazických hornín: definícia, minerálne asociácie a p-T podmienky. *Acta Geol. Slov.* 2, 149-161.
- Deer A. W., Howie A. R., Wise S. W., Zussmann J. (2004) Rock-forming minerals. Framework silicates: Silica minerals, feldspaths and the zeolites. 1-982, *The Geological Society, London*.
- Ďuďa R., Mrázek Z., Košuth M. (1984) Postmagmatická zeolitová mineralizácia Cerovej vrchoviny. *Miner. Slov.* 2, 157-172.
- Ďuďa R., Ozdín D. (2012) Minerály Slovenska. 1-480, *Granit, Praha*.
- Ďurovič V. (1966) Karbonátové konkrécie sedimentov melafýrovej série Nízkych Tatier. *Geol. Pr. Zpr.*, 38, 47-54.
- Ferenc Š. (2016) Laumontit a heulandit-Ca z permských bazaltov hronika v Kozích chrbtoch. *Esemestník: spravodajca Slovenskej mineralogickej spoločnosti*. 5, 1, 26-27.
- Ferenc Š., Kuruc P. (2015) Bane Sv. Alžbety - historický výskyt medených rúd pri Kravanoch (Spiš). *Montanrevue*. 8, 4, 6-7.
- Ferenc Š., Rojkovič I. (2001) Copper mineralization in the Permian basalts of the Hronicum unit, Slovakia. *Geolines*. 13, 22-27.
- Ferenc Š., Soják M., Maťo L. (2003) Menej známe stopy medenorudného baníctva na západe Spiša. In: *Zbor. Konf. Meď v Európe (Banská Štiavnica)*, 34-55. SBM, Banská Štiavnica, SAŽP, Banská Bystrica, Banská Štiavnica.
- Fridriksson T., Bish D. L., Bird K. D. (2003) Hydrogen-bonded water in laumontite I: X-ray powder diffraction study of water site occupancy and structural changes in laumontite during room-temperature isothermal hydration/dehydration. *Am. Miner.* 88, 277-287.
- Fusán O., Bystrický J., Franko O., Chmelík F., Ilavský J., Kamenický L., Kullman E., Lukniš M., Matejka A. (1963) Vysvetlivky k prehľadnej geologickej mape ČSSR, list M-34-XXVII, Vysoké Tatry. 1-215, *Geofond, Bratislava*.
- Galli E., Gottardi G., Mayer H., Preisinger A., Passaglia E. (1983) The structure of potassium-exchanged heulandite at 293, 373 and 593 K. *Acta Cryst.* B39, 189-197.
- Gunter M. E., Armbruster T., Kohler T., Knowles C. R. (1994) Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite group minerals. *Am. Miner.* 79, 675-682.
- Holland T. J. B., Redfern S. A. T. (1997) Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Miner. Mag.* 61, 65-77.
- Cho M., Maruyama S., Liou J. G. (1987) An experimental investigation of heulandite-laumontite equilibrium at 1000 to 2000 bar P_{fluid} . *Contr. Miner. Petr.* 97, 43-50.
- Kristmannsdóttir H., Tömasson J. (1978) Zeolite zones in geothermal area in Iceland. In: *Sand L. B., Mumpton F. A. (eds.): Natural zeolites: occurrence, properties, use, 277-284. Pergamon Press, Elmsford, New York*.
- Khobaer T. M., Kuribayashi T., Komatsu K., Kudoh Y. (2008) The partially dehydrated structure of natural heulandite: An in situ high temperature single crystal X-ray diffraction study. *Jour. Min. Petr. Sci.* 103, 61-76.
- Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N. (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: *Armbruster T., Danisi R. M. (eds.): Highlights in Mineralogical Crystallography, 1-30. W. De Gruyter, Berlin*.
- Larsen A. O., Nordrum F. S., Döbelin N., Armbruster T., Petersen O. V., Erambert M. (2005) Heulandite-Ba, a new zeolite species from Norway. *Eur. J. Mineral.* 17, 143-153.
- Liou J. G. (1971) Stilbite-laumontite equilibrium. *Contr. Mineral. Petrol.* 31, 171-177.
- Liou J. G. (1979) Zeolite facies metamorphism of basaltic rocks from the East Taiwan ophiolite. *Am. miner.* 64, 1-14.
- Liou J. G., Maruyama S., Cho M. (1985) Phase equilibria and mineral parageneses of metabasites in low grade metamorphism. *Miner. Mag.* 49, 321-333.
- Liou J. G., Capitani C. D., Frey M. (1991) Zeolite equilibria in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - SiO_2 - H_2O . *New Zealand Jour. Geol. Geoph.* 34, 293-301.
- Łodziński M., Wrzaliak R., Sitarz M. (2005) Micro-Raman spectroscopy studies of some accessory minerals from pegmatites of the Sowie Mts. and Strzegom-Sobótka massif, Lower Silesia, Poland. *Jour. Mol. Str.* 744-747, 1017-1026.
- Maglay J., Halouzka R., Baňacký V., Pristaš J., Janočko J. (1999) Neotektonická mapa Slovenska, M 1 : 500 000. *GSSR, MŽP SR, Bratislava*.
- Merkle A. B., Slaughter M. (1968) Determination and refinement of the structure of heulandite. *Amer. Min.* 53, 1120-1138.
- Mozgawa W. (2001) The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites. *Jour. Mol. Str.* 596, 129-137.
- Nelson S. A. (2004) Metamorphic rocks - classification, field gradients, & facies. *Prístup 29. septembra 2016 na adrese <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens212/metaclassification&facies.htm>*
- Novotný L., Badár J. (1971) Stratigrafia, sedimentológia a zrudnenie mladšieho paleozoika severovýchodnej časti Nízkych Tatier. *Miner. Slov.* 3, 9, 23-40.
- Olšovský M., Ferenc Š. (2002) Character of Permian volcanosedimentary sequences (Malužiná Formation) of the Hronicum unit at the NE part of Nízke Tatry Mts. *Geol. Carpath., special issue, 53 (only on CD-ROM, 2002), Proceedings of the XVII Congress of Carpathian-Balkan Association, Bratislava, 53/part 0*.

- 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.
- Passaglia E. (1970) The crystal chemistry of chabazites. *Amer. Min.* 55, 1278-1301.
- Pauditš P., Šamajová E., Turan J. (1995) Výskyt hydrotermálnych zeolitov pri Pukanci v Štiavnických vrchoch. *Miner. Slov.* 27, 67-74.
- Pauliš P., Hružek L., Janeček O., Sejkora J., Malíková R., Pour O., Fediuk F. (2015) Tschernichit, garronit-Ca a doprovodná zeolitová mineralizace z Jehly u České Kamenice (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 2, 147-170.
- Pauliš P., Novák F., Malec J., Ševců J. (2005) Klinoptilolit-Na z Doubravice u Jičína. *Zprávy o geologických výskumech v roce 2005, D - Mineralogie, petrologie, geochemie*, 119-121.
- Plašienka D., Janák M., Hacura A., Vrbatovič P. (1989) Prvé údaje o kryštalinite illitu z alpínsky metamorfovaných hornín veporika. *Miner. Slov.* 21, 43-51.
- Ralph J., Ralph K. (2010) Mindat. *Prístup 10. februára 2016 na adrese* <http://www.mindat.org>
- Rojkovič I. (1997) Uranium mineralization in Slovakia. 1-117, *Comenius University, Bratislava*.
- Rojkovič I., Franců J., Čáslavský J. (1992) Association of organic matter with uranium mineralization in the Permian sandstones of the Western Carpathians. *Geol. Carpath.* 43, 27-34.
- Sacerdoti M., Luccchetti G., (2010) The crystal structure of heulandite-Sr from Campegli (Liguria, Italy). *Micro-porous and mesoporous Materials* 131, 310-313.
- Sevigny J. H., Whitechurch H., Storey M., Salters V. J. M. (1992) 4. zeolite facies metamorphism of central Kerguelen plateau basalts. In: *Proceedings of the ocean drilling program, scientific results, Vol. 120*. 63-69. *College Station, TX*.
- Sunderman R. G. (1983) An X-ray study of unit cell parameter variation in laumontite and leonhardite. *Senior thesis. The Ohio State University, Columbus*.
- Šimová M., Ďurovič V. (1976) Karbonátové septárie so síranmi v perme melafýrovej sérii Nízkych Tatier. *Acta Geol. Geogr. Univ. Comen. Geol.*, 30, 105-117.
- Šucha V., Eberl D. D. (1992) Postsedimentárna premena sedimentov permu severného gemerika a hronika Západných Karpát. *Miner. Slov.* 24, 399-405.
- Toman J., Sejkora J., Houzar S. (2014) Revize zeolitů v alpské paragenezi z historické lokality Oslavany (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 1, 46-55.
- Tóth M. (1882) Magyarország ásványai különös tekintettel termőhelyeik megállapítására. 1-509, *Nyomatott a Hunadi Mátyás intézetben, Budapest*.
- Vozár J. (1977) Magmatické horniny tholeitickéj sérii v perme chočského príkrovu Západných Karpát. *Miner. Slov.* 9, 4, 241-258.
- Vozár J., Spišiak J., Vozárová A., Bazarník J., Král' J. (2015) Geochemistry and Sr, Nd isotopic composition of the Hronic Upper Paleozoic basic rocks (Western Carpathians, Slovakia). *Geol. Carpath.* 66, 1, 3-17.
- Vozárová A., Vozár J. (1988) Late paleozoic in West Carpathians. 1-314, *D. Štúr Inst. Geol., Bratislava*.
- Vrána S., Vozár J. (1969) Minerálna asociácia pumpellyit -prehnit-kremennej fácie z Nízkych Tatier. *Geol. pr., Správy* 49, 91-100.
- Winter J. D. (2001) An introduction to igneous and metamorphic petrology. 1-697, *Prentice-Hall Inc., New Jersey*.