

MASARYKOVA UNIVERZITA

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA





# Mineralogie a petrografie metakarbonátových hornin z Bližné u Černé v Pošumaví

Diplomová práce

Pavlína Radková

Vedoucí práce: Mgr. Radek Škoda, Ph.D.

Brno 2017

Konzultant: prof. RNDr. Milan Novák, CSc.

© Pavlína Radková, Masarykova univerzita, 2017

# Bibliografický záznam

Autor:	Bc. Pavlína Radková							
	Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita							
	Ústav geologických věd							
Název práce:	Mineralogie a petrografie metakarbonátových hornin z Bližné u							
	Černé v Pošumaví							
Studijní program:	N-GE Geologie							
Studijní obor:	GEOL Geologie							
Vedoucí práce:	Mgr. Radek Škoda, Ph.D.							
Akademický rok:	2016 / 2017							
Počet stran:	60+10							
Klíčová slova:	amfibol; pyroxen; pyrochlor; apatit; flogopit; živec; karbonát; mramor; karbonatit; českokrumlovský pruh; pestrá skupina moldanubika; Český masív							

# Bibliografický záznam

Autor:	Bc. Pavlína Radková							
	Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita							
	Ústav geologických věd							
Názov práce:	Mineralógia a petrografia metakarbonátových hornín z Bližnej pri							
	Černé v Pošumaví							
Študijný program:	N-GE Geológia							
Študijný obor:	GEOL Geológia							
Vedúci práce:	Mgr. Radek Škoda, Ph.D.							
Akademický rok:	2016 / 2017							
Počet strán:	60+10							
Kľúčové slová:	amfibol; pyroxén; pyrochlór; apatit; flogopit; živec; karbonát; mramor; karbonatit; českokrumlovský pruh; pestrá skupina moldanubika; Český masív							

# **Bibliographic Entry**

Author:	Bc. Pavlína Radková							
	Faculty of Science, Masaryk University							
	Department of Geological Sciences							
Title of Thesis:	Mineralogy and petrography of metacarbonate rocks from Bližná near Černá v Pošumaví							
Degree Programme:	N-GE Geology							
Field of Study:	GEOL Geology							
Supervisor:	Mgr. Radek Škoda, Ph.D.							
Academic Year:	2016 / 2017							
Number of Pages:	60+10							
Keywords:	amphibole; pyroxene; pyrochlore; apatite; phlogopite; feldspar; carbonate; marble; carbonatite; Český Krumlov unit; Moldanubicum Varied Group; Bohemian Massif							

#### Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá petrografickým a mineralogickým popisem metakarbonátové horniny z Bližné u Černé v Pošumaví, ležící v českokrumlovském pruhu pestré skupiny moldanubika. Hornina nápadně připomíná magmatické karbonatity, jak mineralogicky, tak i geochemicky obsahem prvků jako jsou Ba, Sr, REE, Y, Nb, Th a Mo. Teoretická část práce obsahuje informace o genetické klasifikaci karbonatitů, charakteristiku studované horniny z předchozích publikací a popis geologické situace oblasti. Z Českého masívu jsou známy i jiné výskyty mramorů s chemickým složením blízkým této hornině. Metakarbonátová hornina byla v rámci práce popsána makroskopicky a byly rozlišeny tři typy mineralizace. Studium chemického složení hlavních minerálů zastoupených skupinami amfibolu, pyroxenu, pyrochloru, apatitu, ale také slídami, živci a karbonáty ukázalo, že se jejich chemismus výrazně přibližuje minerálům pocházejícím z karbonatitů. Vyzdviženy jsou i rozdíly vůči minerálům vyskytujícím se v běžných mramorech Českého masívu. Výsledky této práce potvrzují domněnku předchozích prací, že hornina pravděpodobně představuje polohu bohatou na vulkano-sedimentární materiál složením blízkým karbonatitům v běžných mramorech.

#### Abstrakt:

Diplomová práca sa zaoberá petrografickým a mineralogickým popisom metakarbonátovej horniny z Bližnej, časti obce Černá v Pošumaví, ležiacej v českokrumlovskom pruhu pestrej skupiny moldanubika. Hornina sa nápadne podobá magmatickým karbonatitom, a to mineralogicky i geochemicky obsahom prvkov ako sú Ba, Sr, REE, Y, Nb, Th a Mo. Teoretická časť práce obsahuje informácie o genetickej klasifikácii karbonatitov, charakteristiku študovanej horniny z predchádzajúcich publikácií a popis geologickej situácie oblasti. Z Českého masívu sú známe aj iné výskyty mramorov s chemickým zložením blízkym tejto hornine. Metakarbonátová hornina bola v rámci práce popísaná makroskopicky a boli rozlíšené tri typy mineralizácie. Štúdium chemického zloženia hlavných minerálov zastúpených skupinami amfibolu, pyroxénu, pyrochlóru, apatitu, ale aj sľudami, živcami a karbonátmi ukázalo, že sa ich chemizmus výrazne približuje týmto minerálom pochádzajúcim z karbonatitov. Vyzdvihnuté sú aj rozdiely voči minerálom vyskytujúcich sa v bežných mramoroch Českého masívu. Výsledky tejto práce potvrdzujú hypotézu z predchádzajúcich prác, že hornina pravdepodobne predstavuje polohu bohatú na vulkano-sedimentárny materiál zložením blízky karbonatitom v bežných mramoroch moldanubika.

#### Abstract:

This thesis is focused on petrographical and mineralogical description of metacarbonate from Bližná near Černá v Pošumaví belonging to the Český Krumlov unit of the Moldanubian Variegated Group. Metacarbonate markedly resembles magmatic carbonatites both mineralogically and geochemically with elevated content of characteristic elements as Ba, Sr, REE, Y, Nb, Th and Mo. Theoretical part includes the genetic classification of carbonatites, description of studied rock from previous publications

and geological settings of the locality. Another marbles from Bohemian Massif with similar composition resembling carbonatite are also mentioned. Metacarbonate form Bližná was described macroscopically and three kinds of mineralization were distinguished in this thesis. The crystal chemistry of mineral groups such as amphiboles, pyroxenes, pyrochlore, apatite and micas, feldspars and carbonates falls close or directly to the compositional fields of those from carbonatites. The differences between the minerals from ordinary marbles from Bohemian Massif are highlighted as well. Metacarbonate probably represent the volcano-sedimentary material similar to carbonatites situated in ordinary marbles from Moldanubian zone as suggested by previous researchers.



Masarykova univerzita



# Přírodovědecká fakulta

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	:	Bc. Pavlína Radková
Studijní program	:	Geologie
Studijní obor	:	Geologie

Ředitel Ústavu geologických věd PřF MU Vám ve smyslu Studijního a zkušebního řádu MU určuje diplomovou práci s tématem:

# Mineralogie a petrografie metakarbonátových hornin z Bližné u Černé v Pošumaví

# Mineralogy and petrography of metacarbonate rocks from Bližná near Černá v Pošumaví

Zásady pro vypracování: V 80. letech minulého století byly na ložisku grafitu, důl Václav v Bližné u Černé v Pošumaví, českokrumlovská jednotka, moldanubikum, v polohách běžných mramorů objeveny karbonátové horniny s neobvyklým chemickým složením (vysoké obsahy Mo, Th, Nb, REE, Sr, Zr) velmi podobným karbonatitům. Dosud publikované práce se zabývaly hlavně geochemií hornin popř. datováním molybdenitu, o jejich mineralogickém složení a hlavně o chemickém složení horninotvorných i akcesorických minerálů jsou s výjimkou minerálů skupiny pyrochloru jen velmi omezené informace. Uchazečka v rámci rešeršní části zaměří na karbonatity a krystalochemii jejich horninotvorných a akcesorických minerálů. Během laboratorního studia bude studovat jednotlivé horninotvorné i akcesorické minerálů metakarbonátových hornin na elektronové mikrosondě a v menší míře také využije RTG difrakce a RAMAN spektroskopie, popř. LA-ICP-MS. Dále bude studovat textury hornin a vzájemné vztahy minerálů. Zjištěná data srovná s jinými karbonátovými horninami v okolí Černé v Pošumaví a v jiných částech moldanubika a Českého masívu a pokusí se objasnit vznik těchto neobvyklých hornin. Práce bude napsána ve slovenštině.

Doporučená literatura: Drábek M., Drábková E., Šarbach M. & Veselovský F. 1990: Application of the field gamma spectrometry for distinguishing of mineralized marbles at Bližná near Černá in Pošumaví. Geologický průzkum 32, 182-183 (in Czech). Drábek, M., Frýda, J. & Janoušek, V. (1999): Regionally metamorphosed carbonatite-like marbles from the Varied Group, Moldanubian Unit, Bohemian Massif, Czech Republic, and their Mo-Th-Nb-REE mineralization. In: Stanley, C. J. (ed.): Proceedings of the fifth biennial SGA meeting and the tenth quadrennial IAGOD meeting, 635-638. London. Drábek M., Stein, H., 2015: Molybdenite Re-Os dating of Mo-Th-Nb-REE rich marbles: pre-Variscan processes in Moldanubian Variegated Group (Czech Republic). Geologica Carpathica, 66, 3, 173-179 Houzar, S. & Novák, M. (2002): Marbles with carbonatite-like geochemical signature from variegated units of the Bohemian Massif, Czech Republic, and their geological significance. Journal of the Czech Geological Society, 47, 3-4, 103-110. Mitchell, R. H. (2005): Carbonatites and carbonatites and carbonatites. The Canadian Mineralogist, 43, 2049-2068. Veselovský F., Drábek M., Drábková E. & Šarbach M. 1987: Marbles of carbonatite character from the Moldanubicum Varied Group in Bližná in Pošumaví. In: Kopecký L. (Ed.): Karbonatity. ÚÚG, Prague, 85-91.

Jazyk závěrečné práce Vedoucí diplomové práce Podpis vedoucího práce Konzultant diplomové práce Datum zadání diplomové práce

: slovenština : Mgr. Radek Škoda, Ph.D. Stan : : prof. RNDr. Milan Novák, CSc. : říjen 2015

V Brně dne 1

MASARYKOVA UNIVERZITA Přírodovědecká fakulta USTAV GEOLOGICKYCH VED. Kotlářská 2. 611 37 Brno

prof. RNDr. Milan Novák, CSc. ředitel Ústavu geologických věd PřF MU

Zadání převzal dne: 23.02.2017

Podpis studenta Pallom -

# **Pod'akovanie**

Moja vrelá vďaka patrí v prvom rade môjmu školiteľovi Mgr. Radkovi Škodovi, Ph.D. a konzultantovi práce prof. RNDr. Milanovi Novákovi, CSc. za ich ústretový prístup, odbornú pomoc, cenné rady, trpezlivosť a motiváciu pri písaní diplomovej práce. Ao. Univ. Prof. Dr. i.R. Friedrichovi Kollerovi ďakujem za zhotovenie horninovej analýzy na University of Vienna, RNDr. Stanislavovi Houzarovi, Ph.D. za poskytnutie jeho dát z analýz amfibolov a flogopitov z mramorov Českého masívu a Mgr. Jakubovi Haiflerovi za pomoc pri meraní na elektrónovej mikrosonde. V neposlednom rade by som chcela poďakovať mojej rodine za podporu počas štúdia, môjmu priateľovi za užitočné rady a všetkým, ktorí mi akokoľvek pomohli k napísaniu tejto práce.

# Prehlásenie

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu vypracovala samostatne pod vedením Mgr. Radka Škodu, Ph.D. a prof. RNDr. Milana Nováka, CSc. Všetku literatúru a informačné zdroje, ktoré som pri písaní práce použila, som riadne citovala a uviedla v zozname použitej literatúry.

V Brne dňa 18. mája 2017

.....

Pavlína Radková

# Obsah

1.	Úvod	
2.	Karbonatity	
	2.1. Primárne karbonatity	13
	2.2. Karbotermálne rezíduá	14
	2.3. Pseudokarbonatity	
3.	Geologická situácia a charakteristika mramorov na lokalite Bližná	15
4.	Mramory REE v Českom masíve	17
	4.1. Muckov	17
	4.2. Korolupy	
	4.3. Olešnice-Lamberk	
	4.4. Vranov	
	4.5. Horní Dunajovice	
	4.6. Charakteristika chemického zloženia REE mramorov	19
5.	Metodika	19
6.	Výsledky	20
	6.1. Makroskopický popis horniny	20
	6.2. Chemické zloženie horniny	22
	6.3. Amfiboly	22
	6.4. Pyroxény	25
	6.5. Karbonáty	
	6.6. Minerály superskupiny pyrochlóru (MSP)	27
	6.7. Skupina apatitu	
	6.8. Sl'udy	
	6.9. Živce	
7.	Diskusia	
	7.1. Amfiboly	
	7.2. Pyroxény	
	7.3. Karbonáty	
	7.4. Minerály superskupiny pyrochlóru (MSP)	
	7.5. Fluórapatit	
	7.6. Sl'udy	41
	7.7. Živce	42
	7.8. Vznik horniny	42
8.	Záver	47
9.	Použitá literatúra	48
10.	Prílohy	

# 1. Úvod

Zhruba pred 30 rokmi viedol petrografický výskum mramorov v Bližnej, časti obce Černá v Pošumaví, k objavu karbonátovej horniny s neobvyklým chemickým zložením. Táto hornina sa nachádzala v grafitovej bani Václav v polohách bežných mramorov typických pre českokrumlovskú pestrú jednotku moldanubika, chemicky sa však od nich výrazne odlišovala. Zistilo sa, že je obohatená o prvky ako Ba, Sr, REE (prvky vzácnych zemín), Y, Nb, Th a Mo, ktoré sú typické pre karbonatity. Takýto objav bol v rámci Českého masívu jedinečný.

Doteraz publikované práce (Drábek et al., 1999; Drábek et al., 2017; Drábek & Stein, 2015; Novák et al., 2012; Radková et al., 2016; Šarbach et al., 1985; Veselovský et al., 1987) sa zaoberali hlavne geochémiou horniny a datovaniu molybdenitu (~495 Ma), o jej mineralogickom zložení a hlavne o chemickom zložení horninotvorných a akcesorických minerálov sú s výnimkou minerálov superskupiny pyrochlóru informácie veľmi obmedzené. To viedlo aj k vzniku tejto práce, ktorá sa zaoberá najmä zložením minerálov zo skupiny amfibolu, pyroxénu, pyrochlóru, ako aj apatitu, sľúd, živcov, či samotných karbonátov. Chemické analýzy boli zhotovené pomocou elektrónovej mikrosondy a umožnili nám porovnať získané dáta s minerálmi pochádzajúcich z intruzívnych, či extruzívnych karbonatitov. Zároveň je ich chemické zloženie výrazne odlišné od minerálov bežných mramorov nachádzajúcich sa v Českom masíve, v niektorých prípadoch sa podobné minerály v nich vôbec nevyskytujú. Minerály superskupiny pyrochlóru boli študované aj pomocou Ramanovej spektroskopie za účelom zistenia ich metamikčnosti a vstupovania vody do štruktúry.

Zamerali sme sa tiež na geochemickú povahu horniny, ktorá nám poskytla užitočné podklady na porovnanie zloženia s karbonatitmi, ale hlavne s bežnými mramormi nachádzajúcimi sa v jej blízkom okolí, do ktorých plynule prechádza. Tieto mramory sú nepochybne sedimentárneho pôvodu a vznikli metamorfózou vápencov a dolomitov. Pretože v blízkom okolí neboli objavené žiadne alkalické horniny, ktoré sprevádzajú vznik karbonatitov, je pôvod tejto mineralizácie ťažko identifikovateľný. Na základe zistených informácií spomínaných vyššie, sme sa pokúsili objasniť vznik tejto neobvyklej horniny.

### 2. Karbonatity

Karbonatity sú podľa klasifikácie magmatické horniny tvorené  $z > 50 \mod.\%$  minerálmi zo skupiny karbonátov a obsahujú maximálne 20 hm.% SiO<sub>2</sub> (Streckeisen, 1978). V závislosti na tom, aký typ karbonátu v danej hornine prevažuje, rozdeľujeme ich na karbonatity kalcitické, dolomitické a v menšej miere sa vyskytujú aj ferrokarbonatity (ankerit, siderit), či natrokarbonatity (nyerereit, gregoryit) (Le Maitre, 2002). Do tejto definície spadajú spoločne karbonatity plutonické aj vulkanické.

Vzhľadom na zložitú povahu a variabilitu týchto hornín bola navrhnutá nová klasifikácia pre karbonatity založená na ich genéze. Mitchell (2005) zoskupil geneticky a mineralogicky príbuzné horniny s > 30% primárnych magmatických karbonátov do dvoch základných skupín:

1. Primárne karbonatity – kalcitické a/alebo dolomitické horniny utuhnuté z magmy pochádzajúcej zo zemského plášťa. Sú geneticky spojené so vznikom melilititoidov, nefelinitoidov, aillikitov a kimberlitov.

2. Karbotermálne rezíduá – sú považované za horniny, ktoré vznikali z nízkoteplotných fluid derivovaných z frakcionovanej magmy, spätne ťažko určiteľnej. Fluidá obsahujú vysoký podiel CO<sub>2</sub> a v rôznej miere aj F a H<sub>2</sub>O.

V prípade tzv. pseudokarbonatitov sa jedná o horniny, ktoré vznikli pneumatolýzou alebo anatexiou korových hornín a obsahujú vysoký podiel karbonátov. Tieto horniny by nemali byť označované ako karbonatity (Mitchell, 2005), pretože nevznikli utuhnutím karbonatitovej magmy, ani z fluid z nej pochádzajúcich.

Každá z týchto hlavných skupín má svoje genetické podskupiny, ktoré sú podrobnejšie charakterizované v nasledujúcich kapitolách 2.1.,2.2. a 2.3. podľa Mitchell (2005).

# 2.1. Primárne karbonatity

#### Karbonatity s nefelinitoidmi

Najčastejšie sa vyskytujúci typ primárnych karbonatitov, ktoré asociujú s intruzívnymi (nefelínový syenit, skupina melteigit-ijolit-urtit) alebo extruzívnymi horninami (fonolit, nefelinit). Patria sem karbonatity zo svetových lokalít ako sú napríklad Alnö (Švédsko), Fen (Nórsko), Napak (Uganda) alebo Shombole (Keňa). Horniny obsahujúce minerály zo skupiny melilitu nebývajú prítomné vôbec alebo iba minoritne ako melilit nefelínové lávy a tufy. Obvykle obsahujú karbonáty ako kalcit, dolomit, ankerit a siderit, v neskorších fázach vývoja môžu pôsobením karbotermálnych fluid vznikať karbonáty obohatené o Sr, Ba a REE.

#### Karbonatity s melilitovými horninami

Predstavujú ich karbonatity, ktoré sa vyskytujú spolu s plutonickými melilitovými horninami ako sú napríklad okait, turjait, afrikandit a iné (Mitchell, 1996). Melilitové horniny sú ultramafické horniny obsahujúce primárne kalcit, melilit, olivín, flogopit, pyroxén a perovskit. Charakteristickými lokalitami s takýmto typom asociácie sú napríklad Kovdor, Turja (Kola, Rusko), Iron Hill (USA), Oka (Kanada) alebo Araxa, Tapira a Catãlao (Brazília). Karbonatity v týchto komplexoch vznikajú ako posledné buď

frakčnou kryštalizáciou (Dunworth & Bell, 2001), nemiesiteľnosťou tavenín (Nielson, 1980) alebo ako karbotermálne rezíduá (Bulakh et al., 1998).

### Karbonatity s kimberlitmi a kalcitické kimberlity

Kimberlity sa vyskytujú spolu s karbonatitmi napríklad na lokalitách ako Benfontein, Wesselton (JAR), či Wemindji (Kanada). Niektoré kimberlity ako napríklad Jos, Nikos (Kanada) alebo Internationalnaya (Sibír) obsahujú primárne magmatické karbonáty, iné môžu dokonca tieto karbonáty koncentrovať prostredníctvom tokovej diferenciácie a vytvárať horniny, ktoré modálne spĺňajú kritériá pre karbonatity, avšak geneticky s nimi nesúvisia. Označujú sa ako kalcitické kimberlity.

#### Karbonatity s aillikitmi

Ailikity sú horniny vznikajúce z primárnej plášťovej taveniny a pozostávajúce najmä z olivínu, flogopitu, kalcitu a/alebo dolomitu. Charakteristickými akcesóriami sú potom Mg-spinel a perovskit, menej klinopyroxén a amfibol (Tappe et al., 2004). Známymi lokalitami kde sa vyskytujú spolu s karbonatitmi sú Torngat (Kanada), Sisimiut, Sarfartoq a Maniitsoq (Grónsko) (Mitchell et al., 1999; Tappe et al., 2004). Od predošlých skupín sa odlišujú najmä tým, že sa nevyskytujú spolu s mafickými hlbinnými horninami alebo alkalickými komplexami s foidmi.

#### Natrokarbonatity s peralkalickým nefelinitom

Samostatnú kategóriu tvorí lokalita Oldoinyo Lengai (Tanzánia). Jedná sa o stratovulkán tvorený prevažne lávami a tufmi peralkalického nefelinitu spolu s peralkalickým fonolitom. Nefelinit je tvorený vyrastlicami nefelínu, klinopyroxénu, Ti-andraditu, kombeitu a apatitu. Karbonatit pozostáva hlavne zo vzácnych sodíkom bohatých karbonátov ako gregoryit a nyerereit. Takýto výskyt je v rámci svetových lokalít jedinečný a vznik karbonatitu je interpretovaný viacerými teóriami. Je možné, že vznikal frakčnou kryštalizáciou z peralkalických nefelinitov (Pettibon et al., 1998) či fonolitickej magmy (Mitchell, 2005), alebo v dôsledku nemiesiteľnosti taveniny (Kjarsgaard, 1998).

#### Karbonatity, ktoré nie sú v asociácii s vyššie uvedenými silikátovými horninami

Pomerne hojné množstvo karbonatitov pochádza z lokalít, kde neboli v blízkosti objavené vyššie uvedené silikátové horniny z predchádzajúcich skupín – napr. Kangankunde (Malawi), Bulhoek (JAR), Laiwu-Zibo (Čína). Môže sa jednať o prípady, kedy sú tieto horniny vo väčších hĺbkach a nie sú obnažené na povrchu, alebo tieto karbonatity predstavujú primárne parciálne taveniny.

# 2.2. Karbotermálne rezíduá

#### Karbonatity s draselnými plutonickými horninami

Charakteristické pre tieto karbonatity je prítomnosť syenitických hornín s vysokým podielom draslíka. Zároveň obsahujú karbonáty a baryt s REE a často sú aj ekonomickými zdrojmi tejto suroviny. Ak sú prítomné foidy, spravidla bývajú zastúpené leucitom, pseudoleucitom a kalsilitom. Často sa vyskytujú spolu s horninami tvorenými najmä karbonátmi a ortoklasom. Horniny zo skupiny ijolitu alebo melilitolitu sa naopak s nimi nevyskytujú. Spomínané karbonatity sa nachádzajú napríklad na lokalitách Mountain Pass (Kalifornia), Loch Borralan (Škótsko), Little Murun (Jakutsko) alebo Rocky Boy

(Montana). Každý z týchto karbonatitov sa líši mineralogicky a parageneticky, avšak pravdepodobne vznikali frakčnou kryštalizáciou draselných syenitov ako rezíduá.

### Karbonatity so sodnými plutonickými horninami

Sú to karbonatity, ktoré sú v asociácii so sodnými peralkalickými syenitmi, napríklad komplexy Niznesayanskii a Verkhnesayanskii (Rusko). Jedinečnou lokalitou, kde je dobre dokázaný pôvod karbonatitov z karbo(hydro)termálnych reziduálnych fluid zo syenitov, je Chibinský komplex (Rusko). Tu sa karbonatity vyskytujú vo viacerých generáciách, od najstarších REE chudobných kalcitických žíl, mladších kalcitických žíl, kalcit – Mn ankerit a Fe rodochrozit – Mn sideritového karbonatitu až po karbonátové horniny so zeolitmi. Najstaršie karbonatity sú považované za magmatické horniny diferencované z Na-syenitov, mladšie REE-Sr-Na-Ba karbonatity za horniny karbo(hydro)termálneho pôvodu a najmladšie karbonáty so zeolitmi za hydrotermálne rezíduá (Zaitsev et al., 1998).

# REE-F karbonátové horniny bez vzťahu k alkalickým horninám

Tieto horniny nevykazujú žiadnu spojitosť s alkalickými komplexami alebo primárnymi magmatickými karbonatitmi. Typickými lokalitami sú Goldie (Colorado), Rock Canyon Creek (Britská Kolumbia), Bayan Obo (Čína), či oblasť Ravelli-Lemhi (Montana). Za karbonatity sú napriek tomu často označované kvôli nabohateniu Th, REE a F a teda aj prítomnosťou REE-karbonátov, fluoritu a iných F-minerálov. Ich mineralogické zloženie však výrazne pripomína aj kremeň-kalcit-fluoritové pegmatity odvodené z peralkalických A-granitov, ako napríklad Coldwell (Ontário), Thor Lake (Kanada) (Mitchell, 2005).

# 2.3. Pseudokarbonatity

V oblasti Haliburton-Bancroft (Ontário), juhozápadnej časti Quebecu a severnej časti štátu New York (USA) sú zaznamenané pomerne hojné výskyty konformných aj diskordantných telies tvorených aktinidmi obohateným flogopitom, apatitom, fluoritom a kalcitom. Nachádzajú sa v metamorfovaných jednotkách provincie Grenville, avšak ich zloženie sa líši od typických mramorov v tejto oblasti. Hlavnými minerálmi, z ktorých hornina pozostáva sú kalcit, diopsid, amfibol, flogopit, fluorit, kremeň, apatit a allanit, akcesoricky zirkón, uraninit a betafit. V blízkosti sa taktiež nachádzajú nefelín-syenitové ruly, nefelínové syenity a pegmatity neznámeho pôvodu. Lentz (1999) navrhol, že pseudokarbonatit vznikol pneumatolytickým tavením pôvodných vápencov alkalickou magmou bohatou H<sub>2</sub>O. Za takýchto podmienok sa vápenec roztavil, namiesto toho, aby došlo ku dekarbonatizácii (Lentz, 1999). Tieto horniny sú natoľko mineralogicky a litologicky odlišné od karbonatitov, že by mali byť prednostne pomenované ako mobilizované kalcit-silikátové skarny alebo anatektické kalcit-silikátové žily (Mitchell, 2005).

# 3. Geologická situácia a charakteristika mramorov na lokalite Bližná

Bližná je časťou obce Černá v Pošumaví, ktorá sa nachádza zhruba 25 km juhozápadne od Českého Krumlova. Oblasť spadá geologicky do šumavského moldanubika, konkrétne sa jedná o pestrú skupinu českokrumlovského pruhu. Podložie tvoria charakteristické horniny ako sú bitotitické, biotiticko-

silimanitické a biotiticko-kordieritické pararuly s hojnými výskytmi telies ortorúl, granulitov, amfibolitov, mramorov, erlánov a eklogitov. Rozsiahle telesá alebo žily tvoria aj kyslé magmatické horniny v okolí (Obr.1). Horniny sú často grafitické a často sa na styku ruly s mramormi vyskytuje grafit aj ako ložisková surovina (Chlupáč et al., 2002; Janoušek et al., 2008; Mísař et al., 1983). Grafit bol v minulosti ťažený aj v bani Václav v Bližnej počas obdobia od roku 1958, až do prerušenia ťažby v roku 1998. Ložisko sa nachádza medzi dvoma vrstvami kalcit-dolomitického a dolomit-kalcitického mramoru obklopeného biotitickou pararulou.



**Obr.1:** Geologická mapa okolia obce Černá v Pošumaví s vyznačenou baňou Václav, kde v minulosti prebiehala ťažba grafitu a pochádza z nej aj karbonatitu podobný mramor. Zdroj: (Zikeš & Wesler, 2016), upravené.

Drábek (1999) rozlíšil na lokalite tri druhy mramoru na základe minerálneho a chemického zloženia – obsahu stopových prvkov a stabilných izotopov O-C a rádiogénnych Sr-Nd. Jedná sa o: 1) bežný mramor vyskytujúci sa v pestrej skupine pomerne hojne, 2) mramor prechodný a vzácne 3) mramor svojím zložením veľmi podobný karbonatitom, ktorý sa nachádza iba v nadloží polohy grafitu. Karbonatitom sa podobá najmä obsahom prvkov ako sú Y, REE, Nb, Th, Sr, Mo a Zr (Drábek et al., 1999; Drábek & Stein, 2015; Novák et al., 2012). Hornina nie je v celom profile homogénna a obsahuje svetlejšie polohy tvorené prevažne kalcitom a dolomitom a tmavšie polohy, ktoré pozostávajú okrem toho aj z hojných silikátov a sulfidov. Silikáty sú zastúpené najmä Na-Fe diopsidom (22% egirínovej

komponenty), amfibolmi (richterit > tremolit, magnesio-hastingsit, edenit, ferri-winchit, aktinolit), serpentinizovaným forsteritom, albitom a flogopitom. Minoritné alebo akcesorické fázy potom predstavujú pyrotit, molybdenit, pyrit, chalkopyrit, baryt, thorit, minerály superskupiny pyrochlóru, apatit, galenit, sfalerit, magnetit, hematit, rutil, euxenit-(Y) a ilmenit (Drábek et al., 1999; Novák et al., 2012; Radková et al., 2016).

Drábek & Stein (2015) datovali molybdenit pomocou Re-Os metódy a určili vek horniny na 497±2 a 493±2 Ma. Vznik horniny je interpretovaný ako výsledok prevarijskej metamorfózy sedimentárnych vápencov s prímesou vulkanosedimentárnej horniny alkalického zloženia, ktorá vznikala v spojitosti s post-kadomským riftingom (600-490 Ma) v plytkomorskom prostredí. Túto teóriu potvrdzuje zároveň aj prítomnosť metaevaporitov v okolí, ktoré mohli taktiež zohrať určitú úlohu pri vzniku tohto neobvyklého mramoru (Drábek et al., 1999; Drábek & Stein, 2015).

# 4. Mramory REE v Českom masíve

Pre pestrú skupinu moldanubika sú okrem iných metamorfovaných silikátových hornín veľmi typické telesá tvorené mramorom (Novák, 1987). Popri bežných mramoroch sa však na určitých lokalitách vyskytujú aj mramory, ktoré sa vymykajú ich zloženiu a pripomínajú skôr karbonatity. Sú obohatené o prvky ako REE, Y, Th, Sr, Nb, Zr, a Mo (Houzar & Novák, 2002).

Najviac sa karbonatitom blíži metakarbonátová hornina z Bližnej (českokrumlovká jednotka). Tomuto zloženiu sa však približujú aj mramory z iných lokalít českého masívu, študované v predchádzajúcich publikáciách (Houzar et al., 2004; Houzar & Novák, 2002), a to blízky Muckov (českokrumlovská jednotka), Korolupy (vratěnínska jednotka), Vranov (vranovská skupina), Horní Dunajovice (lukovská jednotka) a Olešnice-Lamberk (olešnická skupina), viď Obr.2. Vo všetkých prípadoch sa jedná o veľmi podobnú litologickú situáciu, kedy okolie tvoria metapelity – svory, muskovit-biotitické a biotitické ruly s hojnými telesami kvarcitov, kalcitických a dolomitických mramorov. Menej časté sú metabazity a grafitické horniny, lokálne sa vyskytujú aj horniny so skapolitom a turmalínom, ktoré môžu predstavovať metaevapority. Mramory podobné karbonatitom tvoria pomerne malé polohy (väčšinou niekoľko dm hrubé) vo väčsích telesách bežných mramorov s tremolitom. Táto podobnosť litologického prostredia by mohla naznačovať, že by sa mohlo jednať o rovnakú litostratigrafickú jednotku (Houzar & Novák, 2002).

#### 4.1. Muckov

Teleso bežného mramoru leží v českokrumlovskom pruhu pestrej skupiny moldanubika a má mocnosť asi 30 m a na dĺžku dosahuje zhruba 100 m. Horninové okolie tvorí sillimanit-biotitická a amfibolbiotitická pararula. Väčšinou mramor obsahuje málo silikátov, je tvorený kalcitom, dolomitom, flogopitom  $\pm$  rutilom, avšak lokálne je na silikáty bohatý s asociáciou kalcit, kremeň, flogopit a Na, Al obohatené amfiboly ako edenit alebo fluórtremolit obrastané diopsidom. Polohy podobné zložením karbonatitom sú stredne zrnité, bielej farby s rôznym obsahom silikátov, z nich prevažuje najmä flogopit (Houzar & Novák, 2002).

# 4.2. Korolupy

Vo vratěnínskej jednotke moravika leží poloha mramoru s mocnosťou cca 30 m a dĺžkou okolo 70 m. Okolitú horninu predstavuje muskovit-biotitická rula. Bežné mramory sú kacit-dolomitické s tremolitom, flogopitom, titanitom, Na a Al nabohateným edenitom a neskorším diopsidom. Na kontaktoch s metabazitmi bol objavený aj skapolit. Karbonatitom podobné polohy sú skôr kalcitické s nižším obsahom silikátov, kde flogopit > amfibol (Houzar & Novák, 2002).

# 4.3. Olešnice-Lamberk

Olešnice-Lamberk patrí do olešnickej skupiny moravika, kde tvorí polohu mramoru o mocnosti 20 m a dĺžke 100 m v jemnozrnnej biotitickej rule. Obsah silikátov je v hornine premenlivý, je tvorená kalcitom, kremeňom, tremolitom, titanitom, dolomitom a Na, Al obohateným pargasitickým hornblendom. Akcesoricky sa objavujú tiež grafit, pyrit, plagioklas, skapolit, apatit a dravit. Karbonatitické mramory sú taktiež kalcitické s flogopitom a tremolitom.

# 4.4. Vranov

Vo vranovskej skupine moravika sa nachádza lokalita Vranov, kde sú bežné mramory s mocnosťou asi 10 m a dĺžkou 200 m. Sú uzavreté v biotit-muskovitickej rule a svore s vložkami amfibolitu a kvarcitu. Obsah silikátov je variabilný, prevažujú minerálne asociácie ako kalcit, dolomit, tremolit a flogopit; alebo kalcit, tremolit, diopsid a flogopit. Mramory s karbonatitovým charakterom sú hojné kalcitom a v značnej miere aj flogopitom a tremolitom.

# 4.5. Horní Dunajovice

Mramory v lukovskej jednotke moravika bežne tvorí asociácia kalcit, kremeň, muskovit, biotit, albit, ±dolomit. Akcesoricky sa objavuje aj pyrit, rutil, apatit, dravit, v južnej časti aj titanit, tremolit, zoisit a epidot. Okolité horniny tvoria biotitické fylity a muskovit-biotitické a granát-staurolitické svory. Výnimočným je mramor obohatený o REE, ktorý má mocnosť asi 25 m. Karbonáty sú zastúpené kalcitom, nekarbonátová zložka potom kremeňom, muskovit, biotit, lokálne albit, akcesoricky pyrit, rutil, ilmenit, fluorit, dravit a apatit (Houzar et al., 2004).



**Obr.2:** Zjednodušená geologická mapa Českej republiky s vyznačenými lokalitami v moldanubiku a moraviku s mramormi zložením podobným karbonatitom. (Chlupáč et al. 2002, upravené).

### 4.6. Charakteristika chemického zloženia REE mramorov

Pri porovnaní chemického zloženia hlavných prvkov medzi bežnými mramormi a mramormi podobnými karbonatitom, neboli odhalené výrazné rozdiely, avšak bežné mramory mali nižší pomer SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a nemali zvýšený podiel Na a K. Zásadné odlišnosti sa objavujú pri stopových prvkoch, kedy pri bežných mramoroch sú veľmi nízke v porovnaní s karbonatitom podobným varietám, ktoré sú mierne až výrazne obohatené o prvky ako Nb, Mo, REE, Y, Zr, Sr, U a Th. Na väčšine lokalít neboli zatiaľ identifikované minerály nesúce tieto prvky. Mineralogicky sú si v podstate veľmi podobné až na menší obsah grafitu a vyšší podiel Na, Al-obohatených amfibolov v karbonatitových mramoroch (Houzar et al., 2004; Houzar & Novák, 2002).

## 5. Metodika

Vzorky skúmanej horniny pochádzajú z už nečinnej bane Václav v Bližnej, ktorá nie je prístupná od roku 2010 z dôvodu čerpania vody pre komerčné účely. Odobrané boli prof. RNDr. Milanom Novákom, CSc. a časť materiálu bola uložená do zbierok mineralogicko-petrografického oddelenia MZM v Brne. Hornina bola popísaná makroskopicky a boli zhotovené aj detailné fotky fotoaparátom Fujifilm FinePix AX. Kvôli zjavnej nehomogenite horniny, boli odobrané reprezentatívne vzorky z odlišných polôh a z nich zhotovených 7 leštených výbrusov označených BLC1-7. Tie boli študované pod polarizačným

mikroskopom Nikon OPTIPHOT2 – POL a snímky boli zhotovené fotoaparátom Cannon EOS 1100D. Taktiež bol zhotovený aj leštený nábrus obsahujúci minerály superskupiny pyrochlóru. Pografitované výbrusy a nábrus podstúpili následne chemické analýzy na elektrónovej mikrosonde CAMECA SX 100 nachádzajúcej sa v Laboratóriu elektrónovej mikroskopie a mikroanalýzy (ÚGV PřF v Brne a ČGS). Chemické analýzy WDX a snímky BSE boli zhotovené za pomoci operátorov Mgr. Radka Škodu, Ph.D. a Mgr. Jakuba Haiflera. Podmienky, za ktorých boli minerály analyzované spolu s príslušnými štandardmi sú uvedené v prílohe č.1, Tab. a). Zo získaných hodnôt hm. % oxidov boli následne dopočítané stechiometrické vzorce príslušných minerálov. Leštený nábrus s minerálmi superskupiny pyrochlóru bol analyzovaný na mikro-ramanovskom spektrometri Horiba - Labram HR Evolution na pracovisku Ramanovskej spektroskopie ÚGV Brno za pomoci školiteľa Mgr. Radka Škodu, Ph.D. Prístroj bol kalibrovaný kremíkom a vzorka bola meraná viac krát na rôznych bodoch povrchu, pričom bolo použité zväčšenie objektívu 50x a lasery s rôznou vlnovou dĺžkou – modrý 473 nm, zelený 532 nm a červený 633 nm. Pre vyhodnotenie sa použili najkvalitnejšie spektrá, ktoré boli spracované v programe PeakFit v4.12. Zároveň bola zhotovená aj horninová analýza horninotvorných oxidov a stopových prvkov na Department of lithospheric research, University of Vienna, pomocou XRF spektrometra Philips PW2400, spaľovacieho LECO analyzátoru a LA-ICP-MS.

# 6. Výsledky:

# 6.1. Makroskopický popis horniny

Karbonatitom podobný mramor z Bližnej predstavuje stredne zrnitú, miestami až hrubozrnnú horninu. Celkovo sa jedná o páskovanú (laminárnu) textúru, kde sú svetlé polohy tvorené prevažne karbonátmi a tmavšie polohy sú výrazne obohatené o silikáty a sulfidy. Už makroskopicky sa jednotlivé polohy od seba odlišujú a dajú sa rozlíšiť tri základné typy mineralizácie: typ A, B a C. Príslušné typy sa v profile horniny nepravidelne striedajú a plynule prechádzajú z jedného do druhého (Obr.3). Minerálne asociácie a zastúpenie jednotlivých minerálov je uvedené v tabuľke č.1.



**Obr. 3:** Snímka karbonatitom podobného mramoru s viditeľnou typickou páskovanou textúrou. Detailné fotografie ukazujú jednotlivé polohy typu A, B a C.

Pre všetky typy predstavujú karbonáty (kalcit, dolomit) základný horninotvorný minerál, líšia sa však zrnitosťou – zatiaľ čo typ A zastupuje pomerne hrubozrnné partie (3-5 mm), B stredne zrnitý typ (~2,5 mm), typ C predstavuje až jemnozrnné polohy (~0,5 mm). Silikáty sú zastúpené najmä diopsidom, amfibolmi, lokálne šupinkami flogopitu. V type C je pomerne častý aj forsterit, ktorý je značne serpentinizovaný. Početný je aj zelený chlorit, ktorý sa vyskytuje ako sekundárny minerál a nahrádza predovšetkým flogopit. Sulfidy sú najhojnejšie zastúpené v type C, kde nájdeme hlavne pyrotit, chalkopyrit, menej galenit a pyrit.

Typickým akcesorickým minerálom typu A a B je molybdenit, ktorý tvorí šupinky alebo súdkovité kryštály s veľkosťou do 7 mm modravo-šedej farby a charakteristickým výrazným kovovým leskom. Minerály superskupiny pyrochlóru sa v hornine vyskytujú hlavne v rámci jednej asi 10 cm polohy ako veľké 1-4 cm agregáty alebo ako automorfne obmedzené zrná do 1 mm. Ostatné minerály uvedené v tabuľke č.1 sa vyskytujú v mikroskopických veľkostiach.

	typ A	typ B	typ C		typ A	typ B	typ C
kalcit	***	***	***	pyrotit	*		***
dolomit	***	***	***	chalkopyrit	*		***
diopsid	***	***	***	galenit	**	**	**
flogopit	***	***		molybdenit	**	**	
Ba-flogopit	**			magnetit	**	**	
richterit	*	***	***	pyrit		*	**
edenit	**		***	albit	**		
ferri-winchit		**	*	celsian	*		
magnesio-hastingsit	**			apatit	**		
aktinolit	**			thorit	**		
tremolit			**	baryt	**		
forsterit			***	titanit		*	
serpentin		***	***	xenotim	*		
chlorit	***			betafit		*	

Tab. 1: Minerály jednotlivých polôh (typ A, B, C) v mramore podobnom karbonatitom z Bližnej.

Výskyt minerálov: \*\*\*: hlavné a vedľajšie minerály, \*\*: bežné akcesorické minerály, \*: vzácne akcesorické minerály.

#### 6.2. Chemické zloženie horniny

V hornine bolo stanovené chemické zloženie hlavných aj stopových prvkov pomocou viacerých metód. Výsledkom je jeden set dát, v práci boli pre porovnanie použité aj dáta z publikácie, v rámci ktorej bola hornina analyzovaná v minulosti (Novák et al., 2012).

V tabuľke (Príloha č.2, Tab. b) sú uvedené výsledné hodnoty, kde vidno, že hlavné aj stopové prvky vo vzorke BLK-1 sú výrazne odlišné. Pravdepodobne sa jedná o prechodný typ mramoru alebo o polohu so sulfidickým zrudnením - typ C s vyšším podielom SiO<sub>2</sub> (21,14 hm. %), MgO (17,53 hm. %) a Fe<sub>2</sub>O<sub>3tot</sub> (7,59 hm. %). Mramor podobný karbonatitom obsahuje okrem karbonátovej zložky, CaO 39,10-44,42 hm. %, podiel SiO<sub>2</sub> v rozpätí 12,30-13,74 hm. %, spolu s MgO 5,38-11,54 hm. % a Fe<sub>2</sub>O<sub>3tot</sub> 3,05-5,13 hm. %. Z alkálií prevažuje Na<sub>2</sub>O v množstve 0,49-0,82 hm. % nad K<sub>2</sub>O 0,07-0,20 hm. %.

Hodnoty stopových prvkov ukázali, že mramor podobný karbonatitom je obohatený o Ba 1648-4195 ppm, Sr 1264-2001 ppm, Pb 273-430 ppm, Mo 246-377 ppm, Th 25-128 ppm a ∑Y+REE 805-1396 ppm. Analýzy zo vzorky BLK-1 majú tieto hodnoty niekoľkonásobne nižšie, naopak koncentrácia Cu je pomerne vysoká 258 ppm.

#### 6.3. Amfiboly

V hornine sa vyskytujú v podobe zelených až tmavošedých ihlicových agregátov. Dosahujú veľkosti do 2 mm a sú tvorené automorfne alebo hypautomorfne obmedzenými zrnami. Pri pozorovaní mikroskopom PPL sú buď bezfarebné (Obr.4) alebo zelenomodré s výrazným pleochroizmom. Tvoria samostatné zrná alebo sú obrastené diopsidom. Po okrajoch a prasklinách býva zatlačovaný minerálmi serpentinovej skupiny.

Z amfibolov bolo na elektrónovej mikrosonde analyzovaných 34 bodov (Príloha č. 3, Tab. c). Získané dáta boli prepočítané na empirické vzorce podľa platnej klasifikácie amfibolov IMA 2012, čiže boli normalizované podľa všeobecného vzorca  $AB_2C_5T_8O_{22}W_2$  na 24 aniónov (O,OH,F,Cl) za predpokladu, že (OH, F, Cl) = 2 apfu pre pozíciu W. Pre dopočet valenčného stavu Fe (a Mn) boli dáta normalizované jednou alebo viacerými sumami katiónov (v poradí Si, P, Ti, Zr, Al, Sc, V<sup>3+</sup>, Cr, Mn<sup>2+</sup>,  $Mn^{3+}$ , Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co, Ni, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Li, Na, Pb, K): 1. suma od Si po K=16 apfu, 2. suma od Si po Na=15 apfu, 3. suma od Si po Ca + Li=15 apfu, 4. suma od Si po Mg + Li=13 apfu tak, aby bola zachovaná elektroneutralita (Locock, 2014).



**Obr.4:** Mikroskopické snímky zrna richteritu 1,6 mm dlhého a kalcitu s odmiešaninami dolomitu PPL, BSE.

Všetky študované vzorky obsahovali amfiboly z <sup>*W*</sup>(OH, F, Cl) dominantnej skupiny, pričom väčšina z nich spadala do podskupiny sodno-vápenatých amfibolov  $[0,75 > {}^{B}(Ca + \sum M^{2+})/\sum B > 0,25; {}^{B}Ca/\sum B \ge {}^{B}\sum M^{2+}/\sum B]$  a časť medzi vápenaté amfiboly  $[{}^{B}(Ca + \sum M^{2+})/\sum B \ge 0,75; {}^{B}Ca/\sum B \ge {}^{B}\sum M^{2+}/\sum B]$  (viz. Hawthorne et al., 2012).

Sodno-vápenaté členy boli zastúpené najmä alkalickým richteritom, v menšej miere aj vzácnym amfibolom ferri-winchitom (Obr.5). Vápnik je u nich zastúpený v rozmedzí 1,147-1,470 apfu; 7,83-9,88 hm. % CaO. Z alkálií v nich prevažuje obsahom Na (0,949-1,353 apfu; 3,52-5,10 hm.% Na<sub>2</sub>O) nad K (0,029-0,142 apfu; 0,16-0,81 hm.% K<sub>2</sub>O), hodnoty Al sú v týchto amfiboloch pomerne nízke (do 0,391 apfu; 2,38 hm.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Obr.5:** Klasifikácia sodno-vápenatých členov zo <sup>W</sup>(OH, F, Cl) skupiny amfibolov s vynesenými hodnotami príslušných amfibolov z mramoru podobného karbonatitom z Bližnej (podľa Hawthorne et al., 2012).

Z vápenatých amfibolov sa objavujú hlavne edenit, aktinolit, magnesio-hastingsit a tremolit (Obr.6). Vápnik predstavuje vo vzorci množstvo od 1,425-1,706 apfu (8,89-11,15 hm. % CaO). Aj tieto amfiboly majú pozoruhodné hodnoty alkálií Na (0,386-1,231 apfu; 1,39-4,38 hm.% Na<sub>2</sub>O) a K (0,009-0,162 apfu; 0,05-0,87 hm.% K<sub>2</sub>O). Obsah Al je v prípade edenitu a magnesio-hastingsitu vyšší (do 1,637 apfu; 9,49 hm.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) než u Na-Ca amfibolov, narozdiel od aktinolitu (do 0,453 apfu; 2,70 hm.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a tremolitu bez Al.



**Obr.6:** Klasifikácia vápenatých členov zo <sup>W</sup>(OH, F, Cl) skupiny amfibolov s vynesenými hodnotami príslušných amfibolov z mramoru podobného karbonatitom z Bližnej (podľa Hawthorne et al., 2012).

Všetky študované amfiboly sú dominantné horčíkom, čo vyplýva z pomeru Mg/(Mg+Fe<sub>tot</sub>) > 0,5, najbohatší železom je magnesio-hastingsit, u ktorého sa tento pomer pohybuje okolo 0,66. Obsah železa sa pohybuje v rozmedzí 0,053-1,612 apfu (0,46-12,90 hm. % FeO<sub>tot</sub>), titan dosahuje hodnôt do 0,061 apfu (0,58 hm.% TiO<sub>2</sub>). Fluór vstupoval do amfibolov v rôznej miere (0,242-0,791 apfu; 0,54-1,79 hm. % F), avšak v priemere dosahoval o niečo vyššie hodnoty v sodno-vápenatých amfiboloch.

### 6.4. Pyroxény

Pyroxény sú v hornine hojne zastúpeným minerálom, dosahujú veľkosti okolo 1 mm. Majú tmavozelenú farbu a aj vo výbrusoch pod mikroskopom sa javia ako zelené pleochroické zrná hypautomorfne alebo automorfne obmedzené. Bývajú zonálne a často obsahujú inklúzie amfibolov (Obr.7, Obr.8).

Z pozorovaných kryštálov klinopyroxénov bolo zhotovených 17 bodových analýz na elektrónovej mikrosonde (Príloha č. 4, Tab. d). Vzorec bol počítaný na 4 katióny podľa všeobecného vzorca M2M1T<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a valenčný stav Fe bol dopočítaný (Morimoto et al., 1988).





**Obr.8:** PPL a BSE mikroskopický detail zrna diopsidu s rozmermi 1 mm, na BSE vidno, že diopsid je sektorovo zonálny a v strede obsahuje aktinolit.

Jedná sa o minerály zo skupiny Ca-Mg-Fe pyroxénov, konkrétne o diopsid (Obr.9) s variabilným chemickým zložením na základe obsadenia oktaédrických štruktúrnych pozícií dominantne Ca (0,743-0,952 apfu; 18,73-24,93 hm. % CaO) a Mg (0,615-0,952 apfu; 11,14-17,93 hm. % MgO). Do pozície M2 vstupuje v značnom množstve aj Na (0,039-0,235 apfu; 0,56-3,27 hm. % Na<sub>2</sub>O) a v pozícii M1

nájdeme aj zvýšené obsahy Fe<sup>3+</sup> (0,048-0,256 apfu; 1,80-9,27 hm. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Celkový obsah Al je pomerne nízky, dosahuje od 0,004-0,084 apfu (0,08-1,95 hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). V zanedbateľných koncentráciách do diopsidu vstupujú aj Ti a Mn (<1 hm. % príslušných oxidov).



**Obr.9:** Klasifikácia Ca-Mg-Fe pyroxénov podľa Morimoto et al. (1988) s vynesenými hodnotami nameraných pyroxénov z mramoru podobného karbonatitom z Bližnej.

 $Chemické \ zloženie \ diopsidu \ zo \ študovanej \ horniny \ vyjadruje \ vzorec: \ (Ca_{0,743-0,952}Na_{0,039-0,235}Mg_{0-0,019}Fe^{2+}o_{-0,020}Mn_{0-0,016})_{\Sigma 0,985-1,015}(Mg_{0,615-0,933}Fe^{3+}o_{0,048-0,256}Fe^{2+}o_{-0,131}Al_{0-0,047}Mn_{0-0,014}Ti_{0-0,004})_{\Sigma 0,990-1,000}(Si_{1,958-2,002}Al_{0-0,042})_{\Sigma 1,999-2,000}O_{6,000}.$ 

## 6.5. Karbonáty

Karbonáty predstavujú hlavný horninotvorný minerál študovanej horniny. Vyskytujú sa v rôznej zrnitosti od 0,5-5 mm. Mikroskopicky je na karbonátoch dobre badateľné tlakové dvojčatenie. Kalcit často obsahoval odmiešaniny dolomitu.

Zhotovili sme 8 analýz na elektrónovej mikrosonde (Príloha č. 5, Tab. e) a spočítali vzorec na jeden alebo dva kyslíky, obsah CO<sub>2</sub> bol dopočítaný podľa stechiometrie. Podľa chemického zloženia sa vo vzorke nachádza kalcit a dolomit (Obr.10), ktoré sa dali od seba dobre odlíšiť aj na BSE snímkach podľa intenzity BSE signálu (dolomit je tmavší). Chemické zloženie môžeme vyjadriť vzorcom:

 $\begin{aligned} kalcit & (Ca_{0,895-0,919}Mg_{0,070-0,087}Fe_{0,001-0,008}Mn_{0,003-0,006}Sr_{0,001-0,003})_{\Sigma 0,997-1,000}(C_{0,997-1,000}O_{3,000}) \\ dolomit & Ca_{1,038-1,060}Mg_{0,894-0,943}Fe_{0,009-0,051}Mn_{0,007-0,015}Sr_{0-0,003}(C_{1,000}O_{3,000})_{2,000}. \end{aligned}$ 



**Obr.10:** Klasifikačný diagram pre karbonáty s vynesenými hodnotami nameraných analýz na karbonátoch pochádzajúcich z mramoru podobného karbonatitom z Bližnej.

#### 6.6. Minerály superskupiny pyrochlóru

Minerály superskupiny pyrochlóru majú tmavošedú farbu s výrazným mastným leskom. V hornine sa vyskytujú v dvoch podobách líšiacich sa svojou veľkosťou a obmedzením. Zastúpené sú buď ako automorfne obmedzené zrná zarastené v kalcite dosahujúce veľkosti do 1 mm alebo nápadnejšie pomerne veľké agregáty s rozmermi 1-4 cm zložené z xenomorfne obmedzených zŕn (Obr.11).

Keďže sa minerály superskupiny pyrochlóru vyskytujú v hornine iba v jednej polohe (cca 10 cm) vo väčšej miere a v iných častiach iba veľmi ojedinele, podarilo sa nám vo výbrusoch zachytiť iba jedno zrno (Príloha č. 6, Tab. f). Predmetom mojej bakalárskej práce (Radková, 2015) však boli minerály superskupiny pyrochlóru z tejto horniny, preto boli aj v tejto práci použité dáta získané z tohto výskumu.



**Obr.11:** BSE snímky xenomorfných zŕn betafitu v asociácii s titanitom, magnetitom a richteritom, na druhej snímke nábrus betafitu spolu s ilmenitom a thoritom.

Vzorec bol počítaný na sumu dvoch katiónov v pozícii B zo všeobecného vzorca  $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$ . Túto pozíciu obsadzovali katióny prvkov Ti, Nb, Si, W, Zr a na základe dominancie sumy štvorvalentných katiónov, z toho prevažoval Ti (0,918-1,131 apfu; 14,70-23,12 hm. % TiO<sub>2</sub>), môžeme minerály zaradiť do skupiny betafitu. Odlišná bola len jedna analýza, kedy prevažoval päťmocný Nb (1,006 apfu; 32,65 hm. % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a jednalo sa teda o skupinu pyrochlóru (Obr.12).



**Obr.12:**Klasifikačný diagram pre minerály superskupiny pyrochlóru na základe obsadenia štruktúrnej pozície B s vynesenými hodnotami nameranými na vzorkách pochádzajúcich z mramoru podobného karbonatitom z Bližnej.

Štruktúrna pozícia A obsahuje hlavne prvky vzácnych zemín -  $\sum$ REE (0,362-0,555 apfu; 13,08-23,93 hm.% ox.), ktoré však v novej analýze neboli stanovené. Významným charakteristickým znakom minerálov z nábrusu je aj vysoký obsah Th (0,117-0,366 apfu; 11,94-20,27 hm.% ThO<sub>2</sub>) oproti U (do 0,025 apfu; 1,41 hm.% UO<sub>2</sub>), zatiaľ čo vo výbruse BLC3 bol U (0,554 apfu; 29,96 hm. % UO<sub>2</sub>) výrazne vyšší než Th (0,066 apfu; 3,50 hm. % ThO<sub>2</sub>). Koncentrácie Ca sa v oboch prípadoch pohybovali v rozmedzí 0,146-0,490 apfu; 2,00-5,83 hm. % CaO a Na do 0,038 apfu; 0,29 hm. % Na<sub>2</sub>O. Ďalšími katiónmi vstupujúcimi do tejto pozície boli Fe (0,030-0,271 apfu; 0,55-4,06 hm. % FeO), Mn (do 0,067 apfu; 0,95 hm. % MnO), Mg (do 0,034 apfu; 0,29 hm. % MgO) a v prípade novej analýzy v pomerne hojnej miere aj Pb (0,121 apfu; 5,43 hm. % PbO).

Betafit z nábrusu Beta1 sme podrobili aj analýzam na Ramanovom spektrometri, kde záznam zobrazuje vibračné pásy s najvyššími intenzitami pre 242 cm<sup>-1</sup>, 628 cm<sup>-1</sup>, 777 cm<sup>-1</sup> a 3434 cm<sup>-1</sup>, ktoré sa zhodovali na všetkých troch použitých laseroch. Laser s vlnovou dĺžkou 633 nm mal po interakcii so vzorkou najčistejší záznam v intenzite luminiscencie (Obr.13).



Obr.13: Ramanovo spektrum betafitu pri použití lasera s vlnovou dĺžkou 633 nm.

#### 6.7. Skupina apatitu

Apatit je bežný akcesorický minerál v polohe typu A. Zaoblené automorfné zrná sú rozpraskané a ich veľkosť neprekračuje 0,5 mm. Niektoré obsahujú drobné inklúzie thoritu (Obr.14) alebo xenotimu.

Pre apatit bolo zhotovených 6 analýz na elektrónovej mikrosonde (Príloha č. 7, Tab. g). Vzorec bol prepočítaný na sumu katiónov v T pozícii <sup>T</sup>(P, Si, S)=3 zo všeobecného vzorca  $M_5(TO_4)_3X$ . Obsah OH skupiny bol dopočítaný do sumy <sup>X</sup>(F, Cl, OH)=1 apfu.



**Obr.14:** XPL a BSE snímok apatitu 0,4 mm s drobnými inklúziami thoritu. V hornej časti obrázku je molybdenit charakteristický pre horninu.

Na základe chemického zloženia a platnej klasifikácie môžeme označiť študovaný minerál ako fluórapatit, F predstavuje 0,870-1,009 apfu; 3,36-3,87 hm. %. Zloženie odpovedá takmer ideálnemu vzorcu s koncentráciou Ca 4,805-4,879 apfu; 54,31-55,09 hm. % CaO, minerál má okrem toho nízke hodnoty Na (0,029-0,055 apfu; 0,18-0,34 hm. % Na<sub>2</sub>O). Yttrium spolu so vzácnymi zeminami dosahujú nízkych hodnôt 0-0,031 apfu; 0-0,92 hm. % oxidov, nízky je aj obsah Sr (0,008-0,011 apfu; 0,17-0,24 hm. % SrO).

# 6.8. Sl'udy

Lokálne sa v hornine objavujú drobné lístočky sľúd maximálne 0,5 mm veľké. Pod mikroskopom majú v PPL svetlohnedú farbu a sú jemne pleochroické. Väčšinou sú postihnuté premenou na zelený chlorit (Obr.15).

Spolu bolo analyzovaných 10 bodov pre sľudy na elektrónovej mikrosonde (Príloha č. 8, Tab. h). Výpočet vzorca bol založený na pozitívnom náboji v súčte 22, s idealizovanou aniónovou skupinou (OH, F, Cl)=2 apfu podľa všeobecného vzorca  $IM_{2-3}\square_{1-0}T_4O_{10}A_2$ .



**Obr.15:** PPL a BSE snímky chloritizovaného flogopitu s rozmermi 0,5 mm spolu s šupinkami molybdenitu.

Skúmané minerály patria podľa chemického zloženia medzi trioktaédrické sľudy a na základe pomeru <sup>IV</sup>Al k pomeru Mg/(Mg+Fe) ich môžeme označiť ako flogopit a eastonit (Obr.16). V hornine teda boli namerané dva typy sľúd – Ba bohatý eastonit (0,128-0,140 apfu; 4,21-4,59 hm. % BaO) a flogopit s nízkym



**Obr.16:** Klasifikačný diagram pre trioktaédrické sľudy s vynesenými analýzami pochádzajúcimi z mramoru podobného karbonatitom z Bližnej. Dve analýzy približujúce sa k biotitu patria Ba-eastonitu.

Ba (0,007-0,049 apfu; 0,25-1,65 hm. % BaO). Ba-eastonit je zároveň bohatší Fe (0,801-0,910 apfu; 12,36-14,05 hm. % FeO) a svojím zložením sa už približuje k biotitu, čo sa prejavuje aj na nižšom obsahu Mg.

Celkové chemické zloženie vyjadruje vzorec pre oba typy:

 $\label{eq:started} Flogopit \\ (K_{0,690-0,841}Na_{0,068-0,117}Ba_{0,007-0,049}Ca_{0-0,013})_{\Sigma 0,873-0,883}(Mg_{1,937-1,947}Fe_{0,801-0,910}Ti_{0,048-0,125}Al_{0,020-0,071}Mn_{0,006})_{\Sigma 2,900-2,973}(Si_{2,869-2,910}Al_{1,090-1,131})_{\Sigma 4,000}(OH_{1,708-1,719}F_{0,276-0,283}Cl_{0,005-0,009})_{\Sigma 2,000}$ 

 $Ba\text{-}eastonit \qquad (K_{0,656\text{-}0,712}Ba_{0,128\text{-}0,140}Na_{0,036\text{-}0,070}Ca_{0,007\text{-}0,008})_{\Sigma 0,800\text{-}0,984}(Mg_{2,311\text{-}2,620}Fe_{0,216\text{-}0,528}Ti_{0,027\text{-}0,061}Al_{0,0,063}Zn_{0,001}Mn_{0\text{-}0,008})_{\Sigma 2,892\text{-}3,112}(Si_{3,001\text{-}3,079}Al_{0,875\text{-}0,999})_{\Sigma 3,933\text{-}4,000}(OH_{1,502\text{-}1,673}F_{0,321\text{-}0,495}Cl_{0,003\text{-}0,007})_{\Sigma 2,000}$ 

# 6.9. Živce

Živce tvoria bežnú akcesóriu v polohe typu A, sú zastúpené drobnými hypautomorfnými zrnami s maximálnou veľkosťou 0,3 mm.

Sedem analýz na elektrónovej mikrosonde bolo zhotovených na zrnách živcov (Príloha č. 9, Tab. i). Vzorec bol prepočítaný na sumu 5 katiónov podľa všeobecného vzorca (K,Na)<sub>1-x</sub> (Ca,Ba)<sub>x</sub> (Si<sub>3-x</sub> Al<sub>1+x</sub> O<sub>8</sub>).

Podľa chemického zloženia sa vo vzorkách nachádza albit a bárnatý živec celsián (Obr.17). Albity majú takmer ideálne zloženie 97,4-99,2 %, s veľmi malou prímesou anortitovej zložky 0,7-1,8 %

a minimálnou prímesou bárnatých živcov 0,1-0,8 %. Celsián obsahoval vysoké koncentrácie Ba (0,879 apfu; 37,38 hm. % BaO), čo predstavovalo podiel 88,3 % Cn-zložky. Zvyšok pozícií bol zaplnený v prospech K-živcov 8,3 % a albitu 3,3 %. Všetky analýzy ukazovali aj nízke hodnoty Fe (0,006-0,024 apfu; 0,16-0,48 hm. % FeO).



**Obr.17:** Klasifikácia živcov na základe obsahu Na-K-Ba s vynesenými hodnotami analyzovaných vzoriek pochádzajúcich z mramoru podobného karbonatitom z Bližnej.

# 7. Diskusia:

#### 7.1. Amfiboly

Amfiboly sa v rôznej miere vyskytujú počas všetkých štádií vývoja karbonatitov, avšak vo výlevných karbonatitoch sú vzácne (Hogarth, 1989; Martin, 2007). Primárne amfiboly obvykle nahrádzajú, prerastajú alebo obrastajú kryštály skoršieho klinopyroxénu. Často sú zonálne a môže ich nahrádzať flogopit či klinochlór. Sekundárne amfiboly, ktoré vznikli pôsobením metasomatózy sa od nich odlišujú textúrne a tvoria ihlicovité až vláknité agregáty priestorovo obmedzené na pôvodný minerál (diopsid, olivín, monticellit). Na rozdiel od primárnych amfibolov nebývajú zonálne (Reguir et al., 2012).

Amfiboly analyzované Reguir et al. (2012) zo siedmych lokalít sveta ukázali, že sa v karbonatitoch nachádzajú v pestrej škále zložení od alkáliami a Al chudobného tremolitu (Paint Lake), cez vápenaté amfiboly bohaté Na aj Al (Afrikanda, Paint Lake, Alnö, Pinghe, Huayangchuan) až po sodno-vápenaté amfiboly a sodné amfiboly obsahujúce minimum Al (Afrikanda, Huayangchuan, Blue River, Aley). Celkovo sa obsah alkálií (Na+K) pohyboval v rozmedzí 0 (tremolit) až po 2,9 apfu (magnesio-arfvedsonit), avšak samotný K neprekračuje hodnotu 0,4 apfu (2,0 hm. %). Namerané dáta z amfibolov z Bližnej súhlasia s vyššie uvedenými hodnotami, kedy suma alkálií (Na+K) bola v rozpätí od 0,395

apfu pre vápenatý aktinolit po najalkalickejšie richterity, ktoré dosahovali až 1,494 apfu, pričom Na výrazne prevažoval a K dosahoval len 0,009-0,162 apfu. V porovnaní s amfibolmi pochádzajúcich z bežných mramorov v českokrumlovskej, vratěnínskej, velkovrbenskej jednotky a olešnickej a vranovskej skupiny v Českom masíve (Novák et al., 2002), kedy sa väčšinou jedná o alkáliami chudobný tremolit a magnesio-hornblend a len výnimočne o alkáliami bohatší edenit a pargasit, je súčet Na+K výrazne vyšší. Atypicky aj vápenaté amfiboly z Bližnej mali veľmi vysoký podiel alkálií a trendovo sa blížili k sodno-vápenatému richteritu (Obr.18).



**Obr.18:** Pomer (Na+K)/Al<sub>tot</sub> v amfiboloch z mramorov Českého masívu uvedené v apfu. Farebné značky patria analýzam z karbonatitom podobného mramoru, čierne značky amfibolom z tremolitových mramorov z českokrumlovskej, vratěnínskej, velkovrbenskej jednotke a olešnickej a vranovskej skupine podľa analýz Novák et al. (2002).

Pomer Mg/(Mg+Fetot) býva väčšinou pre amfiboly z karbonatitov >0,50 (Reguir et al., 2012), v amfiboloch z Bližnej sa rovnako jedná o Mg dominantné členy, kedy sa tento pomer pohybuje od 0,66-0,99. Obr 19. znázorňuje možnú kompozíciu amfibolov z karbonatitov, kedy ich Hogarth (1989), na základe 75 analýz z literatúry, rozdelil na dve polia – s vysokým obsahom Ca a s nízkym obsahom Ca s prevahou alkálií. Reguir et al. (2012) tieto polia prepojili sodno-vápenatými členmi a pre polia s vyšším obsahom Ca vyčlenili Fe-bohaté (Alnö) a Fe-ochudobnené (Paint Lake). V prípade amfibolov z Bližnej sa jedná najmä o už spomínané stredné sodno-vápenaté členy, ktoré majú ale voči uvedeným publikáciám nižšie koncentrácie železa. Reguir et al. (2012) však možnosť existencie takýchto amfibolov nevylúčili, ale v karbonatitoch by sa pravdepodobne vyskytovali len výnimočne. Zároveň



v prípade magnesio-hastingsitu, richteritu a aktinolitu sa namerané hodnoty prekrývajú alebo blížia k vyznačeným poliam obvyklého zloženia pre karbonatity.

**Obr.19:** Kompozičný diagram analyzovaných amfibolov z karbonatitov. Farebná časť predstavuje polia možného chemického zloženia podľa Hogarth (1989). Vyznačené bezfarebné body znázorňujú analýzy doplnené Reguirem et al. (2012). Zelené body patria amfibolom z Bližnej.

Podobne ako v predošlom príklade, Hogarth (1989) predpokladal na základe pomeru  $K_2O$  a F (hm. %), že existujú dve polia možných kompozícií oddeľujúce magnesio-arfvedsonit od magnesioriebeckitu v karbonatitoch. Reguir et al. (2012) toto tvrdenie vyvrátili a zistenými dátami preukázali, že medzi obsahmi  $K_2O$  a F existuje slabý pozitívny trend, pričom najvyššie hodnoty F dosahujú sodnovápenaté členy (až 2 hm. %). Vápenaté amfiboly vznikajúce v skorých štádiách vývoja karbonatitu, sú relatívne bohaté K, ale chudobné F (Alnö, Pinghe). Amfiboly z Bližnej taktiež preukazujú pozitívny trend  $K_2O$  voči F, ale pri pomerne nižších obsahoch K. V prípade richteritu, magnesio-hastingsitu,



aktinolitu a čiastočne aj edenitu dochádza k významnej zhode s dátami analyzovanými Reguir et al. (2012) (Obr.20).

**Obr.20:** Kompozičný diagram analyzovaných amfibolov z karbonatitov. Farebná časť predstavuje polia možného chemického zloženia podľa Hogarth (1989). Vyznačené bezfarebné body znázorňujú analýzy doplnené Reguir et al. (2012). Zelené body patria analýzam amfibolov z Bližnej.

Hliník a titan dosahujú maxima v prvotných štádiách vývoja karbonatitov (Hogarth, 1989; Reguir et al., 2012), a to až do 2,9 apfu Al (16,5 hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 0,3 apfu Ti (2,4 hm. % TiO<sub>2</sub>). Pri neskorších sodných a sodno-vápenatých amfiboloch neprekračujú 7,2 hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1,5 hm. % TiO<sub>2</sub> (Reguir et al., 2012). V tomto prípade by chemické analýzy z Bližnej odpovedali amfibolom z neskorších štádií vývoja karbonatitu, kedy tieto prvky sú v mineráloch prítomné minimálne. Na Obr. 21 môžeme sledovať tri rôzne korelačné trendy medzi Al s Ti. Strmý pozitívny trend s nárastom Ti pri nízkych koncentráciách Al vykazuje richterit, pri edenite je trend o niečo menej strmý, zatiaľ čo magnesio-hastingsit má

najvyššie obsahy Al, ale zároveň najnižší Ti. Jednotlivé typy amfibolov teda preferujú rozličné substitučné mechanizmy.



**Obr.21:** Pomer Ti voči Al v amfiboloch z Bližnej s troma odlišnými kompozičnými trendami pre richterit, edenit a magnesio-hastingsit. Hodnoty na osách sú uvedené v apfu.

### 7.2. Pyroxény

Klinopyroxény sa objavujú predovšetkým v skorých štádiách vývoja karbonatitov a s postupným vývojom horniny sa stávajú nestabilnými a nahrádza ich neskorší flogopit alebo amfiboly (Reguir et al., 2012). Reguir et al. (2012) porovnávali klinopyroxény z 10 rôznych karbonatitových lokalít – Aley, Murun, Ozernaya Varaka, Eden Lake, Alnö, Oka, Afrikanda, Ozernyi, Prairie Lake a Turiy Mys a z výsledku tejto komplexnej štúdie vyplýva, že klinopyroxény z karbonatitov predstavujú pevný roztok medzi diopsidom, hedenbergitom a egirínom. Zloženie sa pohybuje od diopsidu smerom k alkalickému egirínu pričom hedenbergitová zložka nepresahuje 50 %. Diopsid z Bližnej má podobný trend smerom k egirínu 4,7-27 %, oproti študovaným vzorkám z karbonatitov má však o niečo nižší podiel hedenbergitovej komponenty (Obr.22). Kompozične spadá do polí klinopyroxénu z Afrikandy a čiastočne aj komplexu Oka.



**Obr.22:** Koncové členy klinopyroxénov vyskytujúcich sa v karbonatitoch. Zobrazené sú jednotlivé analýzy z rôznych lokalít zhotovené Reguir et al. (2012) a zelené štvorčeky náležia analýzam z Bližnej.

Hliník v klinopyroxénoch väčšinou substituuje namiesto Si (Reguir et al., 2012), avšak dosahuje pomerne nízke hodnoty neprekračujúce 0,219 apfu Al<sub>tot</sub> (4,9 hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Oka). Najvyšší obsah Al v oktaédrických dutinách bol nameraný v egiríne z Aley a dosahoval hodnoty 0,07 apfu. Hodnoty Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v diopside z Bližnej sú takisto nízke < 1,95 hm. % a Al obsadzuje pomerne rovnomerne tetraédrické < 0,047 apfu. a oktaédrické pozície <0,042 apfu. Podiel MnO < 0,51 hm. % a TiO<sub>2</sub> < 0,15 je veľmi nízky, čo odpovedá aj analýzam od Reguir et al. (2012), kedy oxidy Mn a Ti neprekračovali hodnotu 1,0 hm. %. Výnimkou boli len klinopyroxény z lokality Murun, kde boli zaznamenané hodnoty okolo 2,0 hm. % pre MnO a 2,5 hm. % pre TiO<sub>2</sub>.

# 7.3. Karbonáty

Napriek tomu, že karbonáty sú hlavným horninotvorným minerálom karbonatitov, dáta o nich sú v porovnaní s inými minerálmi značne obmedzené. Hogarth (1989) opísal chemické zmeny v karbonátoch počas vývoja horniny. Pre počiatočné fázy vývoja horniny je typický kalcit obohatený Sr (do 2 hm. %). Ten býva v neskorších fázach nahradzovaný dolomitom, po ktorom sa môže objavovať ankerit s nezanedbateľným obsahom Mn (~1,7-2,0 hm. %). Kalcit môže byť prítomný aj v tejto

neskoršej fáze, avšak už so značne nižším obsahom Sr (~0,1-0,3 hm. %). To v tejto fáze vstupuje prednostne do štruktúry fluórapatitu a barytu. Siderit s vysokým podielom Mg (~5,2 hm. %) sa vyskytuje vo viacerých karbonatitoch buď spolu s ankeritom, alebo ho nahrádza. Pre detailnejšiu geochemickú štúdiu karbonátov z karbonatitov je podľa Chakhmouradian et al. (2016) potrebné poznať aj hodnoty stopových prvkov.

Karbonáty z Bližnej nie sú výrazne obohatené minoritnými prvkami a obsah Sr je veľmi nízky 0-0,003 apfu; 0-0,31 hm. % SrO. Keďže hornina plynule prechádza do bežného mramoru, možno predpokladať jeho sedimentárny pôvod a výsledné zloženie ovplyvnené kompozíciou horniny a neskoršími metamorfnými procesmi.

## 7.4. Minerály superskupiny pyrochlóru (MSP)

V karbonatitoch sa objavujú rôzne morfologické typy MSP od vzácnejších automorfných po xenomerfné kryštály, s vyvinutou zonálnosťou alebo bez akejkoľvek zonality. Pyrochlóry sa môžu vyskytovať čerstvé, čiastočne, či intenzívne alterované. Odlišné morfologické typy sa môžu objavovať súčasne v rámci jedného telesa (Mitchell, 2014). Väčšinou predstavujú stopové, či akcesorické minerály do 5 vol. %, vyššie koncentrácie sa môžu vyskytovať v niektorých vrstvách, ale nie sú typické. Pyrochlór spolu s perovskitom kryštalizujú už v skorých štádiách vzniku karbonatitu a vďaka nízkej viskozite taveniny sa koncentrujú v tzv. kumulátoch (Treiman & Schedl, 1983). V mnohých prípadoch sú v asociácii s ultramafickými kumulátmi tvorenými olivínom, apatitom, magnetitom, zirkonolitom a perovskitom. MSP z Bližnej boli študované v minulosti viacerými autormi (Drábek et al., 1999; Drábek et al., 2017; Radková et al., 2016), ktorí popísali dva morfologické typy – drobné automorfne obmedzené zaoblené zrná a veľké okrúhle agregáty zložené z xenomorfných zŕn. MSP sa nachádzajú v rámci študovaného mramoru hlavne v jednej súvislej polohe, asi 10 cm širokej, ale výnimočne boli objavené aj mimo tejto polohy. Vyskytujú sa v asociácii s ilmenitom, euxenitom, thoritom, galenitom, magnetitom a columbitom.

V karbonatitoch podľa obsadenia B pozície väčšina MSP odpovedá skupine pyrochlóru (Nbdominantný). Menej často sa jedná o skupinu betafitu (Ti-dominantný) kvôli nižšiemu obsahu Ti v karbonatitoch. Významné môže byť aj množstvo Ta v MSP z karbonatitov (Hogarth, 1989). Študované minerály z Bližnej sú zastúpené členmi zo skupiny betafitu a tiež pyrochlóru, obsah Ti je v porovnaní s väčšinou MSP z karbonatitov mierne vyšší. Zároveň je menej obvyklá nulová hodnota pre Ta (Obr.23), ktorý je tiež veľmi nízky v rámci celohorninového zloženia (Novák et al., 2012).



**Obr.23:** Klasifikačný diagram minerálov superskupiny pyrochlóru. Analýzy z lokality Oka (Mitchell, 2014) znázorňujú trend platný pre väčšinu MSP pochádzajúcich z karbonatitov. Farebné štvorčeky náležia analýzam z Bližnej.

Typický pre MSP je pomerne vysoký obsah U (Hogarth, 1989), Th vstupuje do štruktúry vo vyšších množstvách len výnimočne, napríklad MSP z karbonatitového komplexu Oka, Kanada s ThO<sub>2</sub> až do 21,05 hm. % (Zurevinski & Mitchell, 2004) a MSP z kalcitického karbonatitu z ostrova Fogo, Kapverdy s obsahom ThO<sub>2</sub> do 23,36 hm. % (Kogarko et al., 2009). Zvýšený obsah Th v MSP je väčšinou spojený so zonalitou minerálu, kedy nahrádza vápnik substitúciou  $2Ca^{2+} \rightarrow Th^{4+} + \Box$  (Chakhmouradian & Mitchell, 1998). Koncetrácie Th dosahujú v MSP z Bližnej až do 21,28 hm. % ThO<sub>2</sub> zatiaľ čo hodnoty U sa pohybujú veľmi nízko max. 2,68 hm. % UO2. Výnimkou je analýza z betafitu pochádzajúceho zo samostatného zrna mimo polohy bohatej na MSP, kedy prevažuje UO<sub>2</sub> 29,96 hm. % nad ThO<sub>2</sub> 3,50 hm. %. Pri vysokom obsahu UO<sub>2</sub> a ThO<sub>2</sub> (nad 10 hm. %) sú MSP bežne metamiktné, čo sa prejavuje zníženou odolnosťou voči alteráciám veľmi ľahkým vylúhovaním katiónov Na a Ca a následným zvýšením vakancií na pozícii A, poklesom množstva F a vstupom ďalšej H2O do minerálu. Obsah U a Th pritom zostáva takmer nezmenený (Hogarth, 1961; Lumpkin & Ewing, 1996). Takýto typ alterácie možno predpokladať pri študovaných vzorkách v rôznej miere, viditeľné hydratované zóny boli pozorované aj na BSE snímkach (Príloha č.10, Obr. a). Metamiktnosť vzoriek dokazuje aj Ramanovské spektrum (Obr. 13), v ktorom sú vibračné pásy neostré s veľkým FWHM (full width at half maxima), napriek tomu vykazujú podobnosť so spektrami ostatných metamiktných pyrochlórov z RRUFF databázy (www.rruff.info). Zároveň, významný pás s maximom pri Ramanovom rozptyle 3434 cm<sup>-1</sup> pravdepodobne indikuje prítomnosť väčšieho množstva vody/hydroxylovej skupiny v mineráli, čomu nasvedčujú aj nízke sumy hm. % oxidov (Príloha č.6, Tab. f).

Distribúcia REE v superskupine pyrochlóru je pre karbonatity charakteristická obohatením najmä LREE (Hogarth, 1989), čo možno sledovať aj pri MSP z Bližnej, kde sú hlavnými nositeľmi REE, čo možno usudzovať z priebehu krivky normalizovanej chondritom. Tá má podobný tvar aj pre celohorninové analýzy (Obr.28), kedy sú v oboch prípadoch bohaté LREE s maximom pri Nd a Sm a nápadným ochudobnením o La.

## 7.5. Fluórapatit

Apatit (najčatejšie fluórapatit) je bežným minerálom v karbonatitoch a môže tvoriť až 2-5% ich objemu (Hogarth, 1989). Primárne sa apatity tvoria ako jeden z prvých minerálov, prípadne sa môžu v hornine vyskytovať menej časté sekundárne apatity, ktoré vznikajú priamo z fluid alebo interakciou fluid s primárnou mineralizáciou. Primárne apatity často v karbonatitových komplexoch vytvárajú kumuláty v asociácii s magnetitom, Fe-Mg silikátmi, Nb a Zr minerálmi (pyrochlór, columbit, baddeleyit alebo zirkón) a bývajú aj inklúziami v týchto mineráloch (Hogarth, 1989;Chakhmouradian et al., 2017). Apatity z karbonatitov bývajú veľmi často v BSE zonálne (Chakhmouradian et al., 2017), čo ale v našich vzorkách fluórapatitov študované nebolo. Obsahujú však inklúzie xenotimu, ktorý je z karbonatitov popísaný len výnimočne (Wall et al., 2008) a často aj inklúzie thoritu.

Komplexná štúdia prevedená Chakhmouradianom et al. (2017) sa zaoberá apatitmi z karbonatitových hornín, v ktorej použili 80 vzoriek z 50 rôznych lokalít sveta. Väčšina vzoriek odpovedá fluórapatitu a obsahuje >2,0 hm. % F, iba zopár výnimiek predstavuje fluórom bohatý hydroxylapatit. Chlór sa pohybuje pod alebo tesne nad medzou detekcie. Do štruktúry apatitov vstupujú najmä prvky ako Sr, REE, Na, Si a S.

Stroncium môže byť veľmi variabilné aj v rámci jednej vzorky, majoritne sa pohybuje v rozmedzí 0,2-2,7 hm. % SrO. Podľa Hogarth (1989) sa koncentrácie Sr v apatite s vývojom horniny postupne zvyšujú, pretože v počiatočných štádiách sa koncentruje v kalcite, až neskôr vstupuje do fluórapatitu, barytu a prípadne stroncianitu. V prípade fluórapatitov z Bližnej podiel SrO nebol príliš vysoký, pohyboval sa na spodnej hranici hodnôt primárnych fluórapatitov z karbonatitov a to 0,17-0,24 hm. %. Apatit preferuje vstup LREE, zvyčajne dosahujú hodnôt <4,5 hm. % LREE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, často Ce>La, Nd>Pr (Chakhmouradian et al., 2017). Z REE z fluórapatitov z Bližnej boli analyzované La, Ce a Nd, kedy vidno, že je mierne obohatený Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do 0,33 hm. %. Lantán sa pohyboval pod hranicou detekcie a cér dosahoval iba v jednej analýze 0,37 hm. % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obsahy Na<sub>2</sub>O v apatitoch z karbonatitov dosahujú <0,8 hm. %, výnimočne až 1,6 hm. % napríklad na lokalite Chipman Lake (Chakhmouradian et al., 2017), v prípade nami študovaných vzoriek sa pohybovali od 0,18-0,34 hm. %. Kremík a síra bývajú vyššie pre kalcitické karbonatity (až do 4,2 hm. % SiO<sub>2</sub> pre Kerimasi a 1,5 hm. % SO<sub>3</sub> pre Eden Lake), než pre dolomitické (<0.2 a <0.1 hm. %) (Chakhmouradian et al., 2017).

Celkové zloženie fluórapatitov z Bližnej sa blíži charakteristickým hodnotám pre fluórapatity pochádzajúce z karbonatitov, avšak stopové prvky dosahujú pomerne nízkych koncentrácií. Môže sa teda jednať o fluórapatity sekundárne, ktoré vznikali až pri neskorších procesoch vývinu horniny nahradzovaním apatitov primárnych.

# 7.6. Sl'udy

V karbonatitoch sa zo sľúd najčastejšie objavuje flogopit, niekedy nahrádzaný chloritom, zloženie sa pohybuje pri hranici s annitom (Reguir et al., 2009). Na základe obsahu majoritných prvkov ho ťažko odlíšiť od flogopitov z iných hornín, až na vyšší podiel Na až do 0,34 apfu (2,4 hm. % Na<sub>2</sub>O) a tiež pomerne vysokého pomeru Fe/(Fe+Mg), ktorý nadobúda hodnôt 0,04-0,57 apfu. Flogopity bohatšie Ba majú vyšší aj Al a sú spojené s poklesom koncentrácií K, Mg a Si (Reguir et al., 2009).

Pri porovnaní flogopitou a Ba-eastonitu z karbonatitom podobnej horniny z Bližnej a flogopitov pochádzajúcich z iných mramorov v Českom masíve (dáta poskytnuté S. Houzarom) na Obr. 24 vidno, že sľudy z Bližnej majú vyšší podiel Na 0,036-0,117 apfu než väčšina analýz z mramorov, dáta s vyššími hodnotami Na pochádzajú aj z lokalít spomínaných v kapitole 4. (Horní Dunajovice, Muckov, Korolupy) so zložením horniny pripomínajúcim karbonatity (Houzar et al., 2004;Houzar & Novák, 2002). Podobne aj pomer Fe/(Fe+Mg) 0,08-0,19 pre flogopit a až 0,29-0,32 apfu pre Ba-eastonit z Bližnej sa zdá byť vyšší, než u väčšiny vzoriek z mramorov Českého masívu (Obr.25).



**Obr.24:** Pomer Na ku K vo flogopitoch z mramorov Českého masívu. Farebné značky patria analýzam sľúd z karbonatitom podobného mramoru z Bližnej, čierne značky flogopitom z tremolitových mramorov z rôznych lokalít ČM.



**Obr.25:** Pomer Fe/(Fe+Mg) k hodnotám Ti vo flogopitoch z mramorov Českého masívu. Farebné značky patria analýzam sľúd z karbonatitom podobného mramoru z Bližnej, čierne značky flogopitom z tremolitových mramorov z rôznych lokalít ČM.

# 7.7. Živce

Živce sa v metakarbonátových horninách objavujú len ojedinele. Výnimočný je aj výskyt bárnatého živca celsiánu, s podielom Ba až 0,879 apfu; 37,38 hm. % BaO. Bárnaté živce vznikajú v mramoroch bohatých Ba pri vyššej aktivite SiO<sub>2</sub> reakciou: Ba-flogopit + kalcit + SiO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Ba, K-živec + tremolit (resp.diopsid), ktorá bola popísaná z mramoru v okolí Číchova (Houzar, 2015). Zvláštnosťou na analýzach živcov z Bližnej je podiel Fe až do 0,024 apfu; 0,48 hm. % FeO, ktorý by teoreticky mohol byť spôsobený nečistotami v mineráli, keďže z literatúry nie sú známe prípady vstupovania Fe do štruktúry albitu. Valencia Fe je v prípade vstupovania do štruktúry neznáma, ale na základe analógie so vstupom Fe do K-živcov možno predpokladať, že by sa jednalo o trojmocné železo.

# 7.8. Vznik horniny

Je zrejmé, že skúmaná hornina z Bližnej sa svojím chemickým zložením nápadne podobá karbonatitom (Woolley & Kempe, 1989), ktoré sú charakteristicky obohatené o stopové prvky ako Sr, Ba, F, Nb, Zr, V, REE a Y, prípadne Zn, Ta, U a Th. Karbonatity sa nachádzajú vo väčšine prípadov v asociácii s inými alkalickými horninami alebo sa dá predpokladať ich vznik diferenciáciou z takýchto hornín (Mitchell, 2005). V prípade metakarbonátovej horniny z Bližnej je interpretácia vzniku pomerne zložitá, vzhľadom na to, že litologické prostredie je tvorené metasedimentárnymi horninami. Neobvyklá pre karbonatity je aj Mo mineralizácia, ktorá býva skôr viazaná na granitické porfyry, prípadne porfyrické skarny. Výnimkou je ložisko molybdénu Huanglongpu v Číne, kde je viazané na karbonatitovú intrúziu. Molybdén z tejto lokality pravdepodobne pochádza z plášťovej taveniny, z ktorej sa počas frakcionácie naakumuloval a vykryštalizoval z magmatických fluid karbonatitu (Xu et al., 2010).

Drábek et al. (1999) rozlíšil na lokalite tri druhy mramoru: 1) bežný mramor 2) mramor prechodný a 3) mramor svojím zložením veľmi podobný karbonatitom, študovaný v tejto práci. Schematický rez geologickej situácie možno vidieť na Obr. 26, kde karbonatitom podobný mramor tvorí sekvenciu medzi polohami bežného mramoru, ohraničený prechodným mramorom, ktorého zloženie sa pohybuje medzi nimi (Drábek et al., 2017). Páskovanie mramoru 3) by mohlo tiež nasvedčovať pôvod v sedimentoch.



**Obr.26:** Schematický Th-gama-spektrometrický a geologický profil na lokalite Bližná. OM=bežný mramor, TM=prechodný mramor, CLM=mramor podobný karbonatitom (Drábek et al., 2017).

Samoilov (1991) sa pokúsil na základe obsahu stopových prvkov v karbonátmi dominantných horninách, kde karbonáty tvoria >50 %, odlíšiť karbonatity od sedimentárnych a metamorfovaných hornín a iných endogénnych hornín. Dáta z mramoru podobného karbonatitom z Bližnej pri vynesení do diagramu  $\sum$ REE+Y ku Sr+Ba (Obr.27) spadajú do poľa ohraničeného pre karbonatity, s výnimkou vzorky BLK-1, ktorá môže predstavovať prechodný typ mramoru, alebo polohu so sulfidickým zrudnením typu C, čomu by nasvedčoval vyšší podiel Fe a Cu. Hodnoty stopových prvkov sú v nej stále vyššie, než pri bežných mramoroch (viz. Príloha č.2, Tab. b). Pri použití diagramu Sr vs. Ba (Samoilov, 1991) hornina pozostávajúca z mramoru podobného karbonatitom stále spadala do oblasti typickej pre karbonatity, no aj bežný mramor z lokality sa javí bohatší Ba než typické sedimentárne a metamorfované horniny (Príloha č.11,Obr.b). Diagram Nb vs. Zr (Samoilov, 1991) by bol v prípade Bližnej len ťažko použiteľný pre zistenie pôvodu horniny, pretože hodnoty ležia v časti s prekrytím porovnávaných typov hornín (Príloha č. 12, Obr. c).



**Obr. 27:** Diagram ∑REE+Y ku Sr+Ba pre karbonatity, sedimentárne, metamorfované a iné endogénne horniny (Samoilov, 1991) s vynesenými hodnotami pre mramory z Bližnej.

Karbonatity bývajú obohatené hlavne prvkami LREE s charakteristickým strmým poklesom smerom k HREE (Woolley & Kempe, 1989). Okrem toho, že koncentrácie REE zo študovanej horniny z Bližnej sú trochu nižšie než pri väčšine karbonatitov, líši sa aj tvar krivky po normalizácii chondritom (Obr.28). Hornina je ochudobnená o La ku ostatným LREE, ktoré voči nemu vytvárajú pozitívny nárast s maximom pri Sm - (La/Sm)<sub>N</sub>=0,51-0,57. Charakteristická je tiež nízka frakcionácia medzi LREE a HREE (vrátane Y), kedy väčšinou pri karbonatitoch pomer  $\sum LREE / HREE+Y$  spadá do rozmedzia 4-20 (Samoilov, 1991), v protiklade so študovanou horninou kde je tento pomer ~1,4. Na Obr. 28 opäť vidno, že sa spomínaná analýza BLK-1 líši aj nižším obsahom REE, avšak zreteľne kopíruje krivku mramoru podobného karbonatitu, čo sa však už nedá tvrdiť o bežnom mramore z lokality. Analýzy REE pre minerály superskupiny pyrochlóru majú veľmi podobný trend krivky ako celá hornina (za vyšších koncentrácií), preto sa dá spoľahlivo označiť ako hlavný nositeľ REE mineralizácie.



**Obr.28:** Hodnoty REE normalizované chondritom pre mramory z Bližnej (LA-ICP-MS, ICP-MS) a minerály superskupiny pyrochlóru (EMPA) ako hlavného nositeľa REE mineralizácie v mramore podobnom karbonatitu.

Drábek et al. (1999) vysvetľujú vznik horniny ako výdatnú vulkano-sedimentárnu prímes s alkalickým charakterom uloženú v plytko morskom prostredí. Súčasne s nimi sedimentovali aj vápence a dolomity a pravdepodobne sa tvorili v okolí aj evapority. Prítomnosť evaporitov dokazujú aj nálezy skapolitu v okolitých mramoroch českokrumlovskej jednotky (Drábek et al., 1999; Kříbek et al., 1997). To, či mali vplyv pri vzniku horniny, je diskutabilné. Na miestach s nízkym obsahom kyslíka sa usadzovali organické uhlíkaté sedimenty, z ktorých počas neskoršej metamorfózy vznikal grafit (Houzar et al., 2017). Hornina bola datovaná pomocou Re-Os izotopov v molybdenite a vek bol určený na 497 a 493 Ma (Drábek & Stein, 2015), čo odpovedá pre-variskej metamorfóze hornín post-kadomského kontinentálneho riftingu v oblasti Moldanubika spojeného s inrúziami bazických a kyselých

magmatitov medzi 600-490 Ma. Z oblasti Barrandienu bol tiež popísaný proterozoický kalc-alkalický vulkanizmus (Fiala, 1976). Podľa Nováka et al. (2002) prebehla v oblasti českokrumlovského pruhu metamorfóza za teplôt až T >630-660 °C a tlaku pravdepodobne menšieho ako P<sub>fluid</sub>=6 kbar. Podobnú geologickú situáciu predstavuje jedno z najvýznamnejších ložisiek Fe-REE-Nb Bayan Obo v Číne, v ktorom teleso karbonatitu intrudovalo do sedimentárneho dolomitu a následne prešlo viacerými stupňami metamorfózy a deformácií ako aj metasomatickými procesmi. V oblasti sú však na rozdiel od Moldanubika dobre doložené intrúzie karbonatitov, ktorých geochémia rudných minerálov odpovedá spomínanému ložisku (Smith et al., 2015). Metakarbonátové horniny s vysokými koncentráciami U, Th, Mo a REE sú známe napríklad aj z provincie Grenville, Ontario, kde sa vyskytujú popri bežných mramoroch. Jedná sa o tzv. pseudokarbonatit (Mitchell, 2005), ktorý vznikol pneumatolytickým tavením pôvodných vápencov magmou bohatou alkáliami a H<sub>2</sub>O (Lentz, 1999). Z oblasti sú doložené alkalické nefelín-syenitové ruly a nefelínové syenity. Podobné alkalické horniny však v okolí Bližnej objavené neboli.

## 8. Záver

Študovaná metakarbonátová hornina z Bližnej je chemicky nápadne podobná karbonatitom. Je obohatená o prvky pre ne charakteristické ako Ba, Sr, REE, Y, Pb, Th a Mo. Zároveň izotopické zloženie stabilných C – O spadá do rozsahu pre karbonatity a rádiogénne izotopy Sr a Nd poukazujú na relatívne primitívny zdroj zo zemského plášťa (Drábek et al., 1999). Na základe chemického a izotopického zloženia sme schopní odlíšiť karbonatitom podobný mramor od bežného mramoru vyskytujúceho sa na lokalite. Bežný mramor je oveľa chudobnejší aj ohľadom mineralizácie – obsahuje okrem karbonátov tremolit, flogopit, pyrit, pyrotit a grafit.

Chemickému zloženiu metakarbonátovej horniny odpovedajú aj bohaté minerálne asociácie, ktoré majú pre mramory neobvyklé zloženie. Líšia sa hlavne obsahom amfibolov so zvýšeným podielom alkálií a fluóru, zatiaľ čo iné mramory Českého masívu sú prevažne tremolitové. Diopsid je naopak pre tieto mramory pomerne bežným silikátom, ale zloženie diopsidu z Bližnej sa od nich výrazne líši podielom alkalickej komponenty egirínu s vysokým zastúpením Fe<sup>3+</sup>. Jedinečný je výskyt minerálov superskupiny pyrochlóru, ktoré sú typickými akcesorickými minerálmi pre karbonatity, nefelínové syenity a granitické pegmatity. Tieto minerály sú zároveň jedným z hlavných nositeľov Th-REE-Nb mineralizácie v hornine. Vzhľadom na vysoký podiel Th a U majú vplyvom rádiogénnych pochodov narušenú štruktúru a preto sú náchylné na následné alterácie. Flogopity z tejto horniny sa tiež líšia od výskytov v bežných mramoroch vyšším podielom Na a Fe. Len výnimočne obsahujú aj vzácnejší Baeastonit a bárnatý živec celsián. Unikátnym je hojný výskyt molybdenitu rozptýleného takmer v celom profile horniny. Fluórapatity sú typické akcesorické minerály karbonatitov a vyskytujú sa pomerne hojne aj v Bližnej. Svojím chemickým zložením sa taktiež blížia ku kompozícii charakteristickej pre tieto horniny. Štúdium karbonátov – kalcitu a dolomitu z karbonatitom podobnej horniny by si zaslúžilo väčšiu pozornosť, aby sme boli schopní odlíšiť, či sú sedimentárneho alebo magmatického pôvodu. V budúcnosti sa možno zamerať na obsah stopových prvkov v nich alebo na mikroštruktúry viditeľné pri katódovej luminiscencii. Potenciálnym predmetom štúdia do budúcnosti môžu byť aj sulfidické minerály, ktoré až na výnimku molybdenit, neboli doteraz podrobne preskúmané.

V Českom masíve boli popísané aj ďalšie výskyty mramorov so zvýšeným podielom REE, mierne vyšším podielom alkálií a stopových prvkov typických pre karbonatity (Houzar & Novák, 2002). Napriek tomu, že tieto koncentrácie boli značne nižšie než u metakarbonátu z Bližnej, horniny majú podobný geochemický charakter a tiež veľmi podobnú litologickú situáciu. Mohlo by sa teda teoreticky jednať o identickú litostratigrafickú jednotku.

Všetky vyššie spomínané faktory spolu s textúrou a vekom horniny nasvedčujú pôvodu z vulkanosedimentárneho primitívneho materiálu alkalického charakteru, ktorý sedimentoval spolu s karbonátmi (prípadne evaporitmi) v plytkom morskom prostredí a počas neskorších procesov prešiel vysokým stupňom metamorfózy v amfibolitovej fácii. Táto interpretácia sa zhoduje s predošlými publikáciami zaoberajúcimi sa štúdiom tejto unikátnej horniny nie len v rámci Českého masívu (Drábek et al., 1999; Drábek et al., 2017; Drábek & Stein, 2015).

#### Použitá literatúra

- Bulakh, A. G. Bas, M. J. L. Wall, F. & Zaitsev, A. N. (1998): Ancylite-bearing carbonatite of the Seblyavr massif, Kola Peninsula, Russia. Neues Jahrbuch für Mineralogie, *171-192*.
- Drábek, M. Frýda, J. & Janoušek, V. (1999): Regionally metamorphosed carbonatite-like marbles from the Varied Group, Moldanubian Unit, Bohemian Massif, Czech Republic, and their Mo-Th-Nb-REE mineralization. – *In:* Stanley, C. J. (*ed.*): Proceedings of the fifth biennial SGA meeting and the tenth quadrennial IAGOD meeting, 635-638. London.
- Drábek, M. Frýda, J. Šarbach, M. & Skála, R. (2017): Hydroxycalciopyrochlore from a regionally metamorphic marble at Bližná, Southwestern Czech Republic. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, **194**, 1, *49-59*.
- Drábek, M. & Stein, H. (2015): Molybdenite Re–Os dating of Mo–Th–Nb–REE rich marbles: pre-Variscian processes in Moldanubian Variegated Group (Czech Republic). – Geologica Carpathica, 66, 3, 173-179.
- Dunworth, E. A. & Bell, K. (2001): The Turiy massif, Kola Peninsula, Russia: isotopic and geochemical evidence for multi-source evolution. Journal of Petrology, **42**, *377-405*.
- Fiala, F. (1976): Calc-alkaline trends of the Proterozoic volcanism of the Barrandian. Časopis pro mineralogii a geologii, 21, 31-54.
- Hawthorne, F. C. Oberti, R. Harlow, G. E. Maresch, W. V. Martin, R. F. Schumacher, J. C. & Welch, M. D. (2012): Nomenclature of the amphibole supergroup. – American Mineralogist, 97, 2031-2048.
- Hogarth, D. D. (1989): Pyrochlore, apatite and amphibole: Distinctive minerals in carbonatite. *In:* Bell, K. (*ed.*): Carbonatites, Genesis and Evolution, *105-148*.
- Houzar, S. (2015): Zinkem a barytem bohaté minerální asociace (sfalerit Zn-spinel hyalofán Baflogop) z mramoru u Číchova na západní Moravě (moldanubikum). – Acta rerum naturalium, **18**, *1-7*.
- Houzar, S. Leichmann, J. Kapinus, A. & Vávra, V. (2004): Mramor s obsahem REE z Horních Dunajovic v lukovské jednotce moravika, západní Morava. – Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 89, 139-148.
- Houzar, S. & Novák, M. (2002): Marbles with carbonatite-like geochemical signature from variegated units of the Bohemian Massif, Czech Republic, and their geological significance. – Journal of the Czech Geological Society, 47, 3-4, 103-110.
- Houzar, S. Novák, M. & Radková, P. (2017): Minerály metakarbonátových hornin z okolí Černé v Pošumaví. Minerál speciál 2016, *52-60*.
- Chakhmouradian, A. R. & Mitchell, R. H. (1998): Lueshite, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatitedolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia –Mineralogical Magazine, 62, 6, 769-782.

- Chakhmouradian, A. R. Reguir, E. P. & Zaitsev, A. N. (2016): Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. II. Trace-element variations. Mineralogy and Petrology, **110**, *333-360*.
- Chakhmouradian, A. R. Reguir, E. P. Zaitsev, A. N. Couëslan, C. Xu, C. Kynický, J. Mumin,
  A. H. & Yang, P. (2017): Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. Lithos, 274-275, 188-213.
- Chlupáč, I. Brzobohatý, R. Kovanda, J. & Stráník, Z. (2002): Geologická minulost České republiky. – Academia. Praha.
- Janoušek, V. Vrána, S. Erban, V. Vokurka, K. & Drábek, M. (2008): Metabasic rocks in the Varied Group of the Moldanubian Zone, southern Bohemia - their petrology, geochemical character and possible petrogenesis. – Journal of Geosciences, 53, 31-46.
- Kjarsgaard, B. A. (1998): Phase relations of a carbonated high-CaO nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa. Journal of Petrology, **39**, 2061-2075.
- Kogarko, L. N. Sorokhtina, N. V. Zaitsev, V. A. & Senin, V. G. (2009): Rare metal mineralization of calcite carbonatites from the Cape Verde Archipelago. – Geochemistry International, 47, 6, 531-549.
- Kříbek, B. Hladíková, J. & Frýda, J. (1997): Scapolite- and anhydrite-bearing rocks from the Moldanubian zone of the Bohemian massif: Metamorphosed exhalites and evaporites. – Časopis pro mineralogii a geologii, 42, 4, 63.
- Le Maitre, R. W. ed. (2002): Igneous Rocks : Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge University Press Cambridge U.K.
- Lentz, D. R. (1999): Carbonatite genesis; a reexamination of the role of intrusion-related pneumatolytic skarn process in limestone melting. Geology, **27**, *335-338*.
- Locock, A. J. (2014): An Excel spreadsheet to classify chemical analyses of amphiboles following the IMA 2012 recommendations. Computers & Geosciences, **62**, *1-11*.
- Martin, R. F. (2007): Amphiboles in the igneous environment. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, **67**, *323-358*.
- Mísař, Z. Dudek, A. Havlena, V. & Weiss, J. (1983): Geologie ČSSR I., Český masív. Státní pedagogické nakladatelství. Praha.
- Mitchell, R. H. (1996): Undersaturated alkaline rocks: mineralogy, petrogenesis, and economic potential. Mineralogical Association of Canada, **24**, *123-152*.
- Mitchell, R. H. (2005): Carbonatites and carbonatites and carbonatites. The Canadian Mineralogist, **43**, *2049-2068*.
- Mitchell, R. H. (2014): Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites. – Ore Geology Rewiews, **64**, 626-641.

- Mitchell, R. H. Smith, B. H. S. & Larsen, L. M. (1999): Mineralogy of ultramic dikes from the Sarfartoq, Sisimiut and Maniitsoq areas, West Greenland. –: Proceedings Seventh International Kimberlite Conference, *574-583*. Cape Town, South Africa.
- Morimoto, N. Fabries, J. Ferguson, A. K. Ginzburg, I. V. Ross, M. Seifert, F. A. Zussman, J. – Aoki, K. & Gottardi, G. (1988): Nomenclature of pyroxenes. – American Mineralogist, 73, 1123-1133.
- Nielson, T. F. D. (1980): The petrology of melilitolite, melteigite, carbonatite and syenite ring dike system, in the Gardiner complex, East Greenland. Lithos, **13**, 181-197
- Novák, M. (1987): Metamorfované karbonátové horniny při severovýchodním okraji moldanubika. Acta Mus. Moraviae, Sci. nat., **79**, *5-28*.
- Novák, M. Houzar, S. & Němečková, M. (2002): Amfiboly tremolitových mramorů v Českém masívu. – Sborník "Mineralogie Českého masívu a Západních Karpat 2002", Olomouc, *63-66*.
- Novák, M. Škoda, R. Gadas, P. Krmíček, L. & Černý, P. (2012): Contrasting origins of the mixed (nyf + lct) signature in granitic pegmatites, with examples from the moldanubian zone, czech republic. The Canadian Mineralogist, **50**, *1077-1094*.
- Pettibon, C. M. Kjarsgaard, B. A. Jenner, G. A. & Jackson, S. E. (1998): Phase relationships of a silicate-bearing natrocarbonatite from Oldoinyo Lengai at 20 and 100 MPa. – Journal of Petrology, 39, 2137-2151.
- Radková, P. (2015): Minerální asociace a chemické složení betafitu z metakarbonátové horniny v Bližné. MS, bakalárska práca. Ústav geologických věd, Masarykova univerzita. Brno.
- Radková, P. Novák, M. & Škoda, R. 2016. Minerals of pyrochlore supergroup in carbonatite from Bližná (Czech Republic). *In:* Gadas, P.–Plášil, J. & Laufek, F. (eds.) *New Minerals and Mineralogy in the 21th Century International Scientific Symposium Jáchymov 2016.*
- Reguir, E. P. Chakhmouradian, A. R. Halden, N. M. Malkovets, V. G. & Yang, P. (2009): Majorand trace-element compositional variation of phlogopite from kimberlites and carbonatites as a petrogenetic indicator. – Lithos, **112S**, *372-384*.
- Reguir, E. P. Chakhmouradian, A. R. Pisiak, L. Halden, N. M. Yang, P. Xu, C. Kynický, J. & Couëslan, C. G. (2012): Trace-element composition and zoning in clinopyroxene- and amphibole-group minerals: Implications for element partitioning and evolution of carbonatites. Lithos, 128-131, 27-45.
- Samoilov, V. S. (1991): The main geochemical features of carbonatites. Journal of Geochemical Exploration, **40**, *251-262*.
- Smith, M. P. Campbell, L. S. & Kynický, J. (2015): A review of the genesis of the world class Bayan
  Obo Fe-REE-Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions.
   Ore Geology Rewiews, 64, 459-476.

- Streckeisen, A. (1978): IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites and melilite rocks. Recommendations and suggestions. – Neues Jahrbuch für Mineralogie, **143**, *1-14*.
- Šarbach, M. Drábek, M. & Veselovský, F. (1985): Mo-Th-Nb-lanthanoidová mineralizace mramorů na dole Václav v Bližné. Geologický průzkum, **27**, 4, *116*.
- Tappe, S. Jenner, G. A. Foley, S. F. Heaman, L. Besserer, D. Kjarsgaard, B. A. & Ryan, B.
  (2004): Torngat ultramafic lamprophyres and their relation to the North Atlantic Alkaline Province.
   Lithos, 76, 491-518.
- Treiman, A. H. & Schedl, A. (1983): Properties of carbonatite magma and processes in carbonatite magma chambers. Journal of Geology, **91**, *437-447*.
- Veselovský, F. Drábek, M. Drábková, E. & Šarbach, M. (1987): Marbles of carbonatite character from the Moldanubic Varied group at Bližná, Czechoslovakia. – Proceedings 1st seminar on carbonatites and alkaline rocks of the Bohemian Massif and ambient regions, Praha, 85-91.
- Wall, F. Niku-Paavola, V. N. Storey, C. Müller, A. & Jeffries, T. (2008): Xenotime-(Y) from carbonatite dykes at Lofdal, Namibia: Unusually low LREE:HREE ratio in carbonatite, and the first dating of xenotime overgrowths on zircon. – The Canadian Mineralogist, 46, 861-877.
- Woolley, A. R. & Kempe, D. R. C. (1989): Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. – *In:* Bell, K. (*ed.*): Carbonatites: Genesis and Evolution, *1-14*. London.
- Xu, C. Kynicky, J. Chakhmouradian, A. R. Qi, L. & Song, W. (2010): A unique Mo deposit associated with carbonatites in the Qinling orogenic belt, central China. Lithos, **118**, *50-60*.
- Zaitsev, A. N. Wall, F. & Le Bas, M. J. (1998): REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola Peninsula, Russia: their mineralogy, paragenesis and evolution. – Mineralogical Magazine, 62, 225-250.
- Zikeš, J. & Wesler, P. (2016): Černá v Pošumaví a okolí. Minerál speciál 2016, 3-12.
- Zurevinski, S. E. & Mitchell, R. H. (2004): Extreme compositional variation of pyrochlore-group minerals at the Oka carbonatite complex, Quebec: Evidence of magma mixing? – The Canadian Mineralogist, 42, 1159-1168.

# Príloha

Príloha č 1. Tab a	) Parametre merania a	noužité štandardy	nri meraniach	na elektrónove	i mikrosonde
<b>1 111011a C.1.</b> 1 a.0. a	) I afametic merama a	pouzite standaruy	primeramaen	na cickuonove	minitiosoniuc.

vzorka	amfiboly+ pyroxény		MSP		apatit		karbonáty		sľudy		živce	
urýchľovacie napätie	15 keV		15 keV		15 keV		15 keV		15 keV		15 keV	
prúd zväzku	10 nA		20 nA		10 n A		10 n A		10 n A		10 n A	
šírka zväzku	5 µm		2 µm		8 µm		8 µm		5 µm		5 µm	
štandardy	Na	albit A	Na	albit A	Na	albit A	Mg	$Mg_2SiO_4$	Na	albit A	Na	albit A
	Si, Al, K	sanidin	Та	CrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Sr, S	SrSO <sub>4</sub>	Na	albit A	Si, Al, K	sanidin	Si, Al, K	sanidin
	Mg	olivín	Al, Zn	gahnit	AI	sanidin	Sr, S	$SrSO_4$	Mg	pyrop	Ca	wollastonit
	Ti	titanit	Y	YPO <sub>4</sub>	Si, Mn	spessartin	Si	sanidin	Cl	vanadinit	Ва	baryt
	Cr	chromit	Mg	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Y	YPO <sub>4</sub>	Ca, P	fluórapatit	Ti	titanit	Fe	andradit
	Cl	vanadinit	Nb, Fe	kolumbit Ivigtut	Mg	$Mg_2SiO_4$	Fe	almandin	Ва	baryt	Sr	SrSO <sub>4</sub>
	Sc, V	ScVO <sub>4</sub>	Pb	vanadinit	P, Ca	Fluórapatit	Mn	spessartin	Cr	chromit	Р	fluórapatit
	prvok	fluórapatit	U	U	Fe	almandin	Zn	gahnit	Ca	wollastonit		
	Ca	wolastonit	Th	brabantit	F	topaz	Ва	baryt	Fe	almandin		
	Fe	almandin	Si	sanidin	Th	brabantit	Cl, Pb	vanadinit	Mn	spessartin		
	Mn	spessartin	ті	TiO	Ва	baryt			v	ScVO <sub>4</sub>		
	Zn	gahnit	Ca	titanit	CI	vanadinit			Zn	gahnit		
	Fe	topaz	Mn	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ce	Ce PO <sub>4</sub>			Fe	topaz		
	Ni	Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	w	W	Nd	NdPO <sub>4</sub>			Sr	SrSO <sub>4</sub>		
			Zr	zirkón	La	La PO <sub>4</sub>			Ni	Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		
			Sn	Sn								
			Bi	Bi								
			Sb	Sb								
			Sc	ScVO <sub>4</sub>								
			F	topaz								

Príloha č.2: Tab. b) Chemické zloženie mramoru podobného karbonatitom z Bližnej. BLK-1, BLK-2, BLK-3 sú analýzy prebraté z publikácie Novák et al. (2012).

analýzy prebraté z publikácie Novák et al. (2012).							
	BLC	BLK-1	BLK-2	BLK-3			
SiO <sub>2</sub> wt%	12,30	21,14	13,74	12,96			
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,04	0,05	0,05			
$AI_2O_3$	0,12	0,42	0,44	0,29			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,13	7,59	3,05	3,36			
MnO	0,38	0,24	0,35	0,43			
MgO	9,93	17,53	11,54	5,38			
CaO	39,30	32,37	39,10	44,42			
Na₂O	0,49	0,65	0,82	0,58			
K <sub>2</sub> O	0,12	0,07	0,20	0,07			
$P_2O_5$	0,00	0,05	0,03	0,03			
CO <sub>2</sub>	31,30						
H₂O	0,55						
LOI		19,50	29,90	31,30			
Total	99,66	99,60	99,22	98,87			
Sc ppm	1,5	0,0	0,0	0,0			
V	25,1	30,0	49,0	68,0			
Cr	22,9						
Co	9,3	13,8	3,9	4,5			
Ni	8,4	4,3	4,8	2,1			
Cu	3,1	257,6	12,0	7,2			
Zn	100,3	66,0	69,0	21,0			
Ga	2,5	1,2	2,0	1,9			
As	1,0	0,0	0,0	0,0			
Se	7,2	0,7	1,4	1,9			
Br	1,2						
Rb	5,6	1,1	3,7	1,4			
Sr	1349,8	273,4	1264,0	2001,0			
Zr	10,1	8,7	20,4	19,8			
Nb	13,9	6,1	10,9	10,6			
Mo	246,4	25,0	315,1	377,2			
Cd	7,9	0,5	0,9	1,9			
Sn	2,3	0,0	1,0	0,0			
Sb	14,5						
Ва	3258,8	316,0	1648,0	4195,0			

Y	287,1	21,3	239,9	416,0
La	55,5	6,2	41,4	71,3
Ce	182,3	19,3	151,1	260,0
Pr	33,9	3,1	26,1	45,3
Nd	179,4	15,7	140,8	239,7
Sm	67,4	5,0	45,5	78,6
Eu	20,3	1,8	15,7	27,0
Gd	61,5	4,6	48,2	83,8
Tb	10,3	0,8	7,9	13,5
Dy	56,6	4,0	43,4	76,7
Ho	10,3	0,7	7,8	13,9
Er	27,5	1,6	19,3	35,4
Tm	3,8	0,2	2,6	4,7
Yb	21,0	1,2	13,9	27,2
Lu	2,5	0,1	1,6	3,3
REE+Y	1019,5	85,7	805,3	1396,3
Hf	0,2	0,2	0,2	0,2
Та	0,0	0,0	0,0	0,0
W	10,5	0,8	0,0	2,8
TI	4,8			
Pb	429,8	258,0	323,1	272,7
Bi	29,5	3,0	5,8	1,9
Th	126,2	3,6	24,7	127,8
U	2,6	0,2	1,0	2,8
Be		5,0	11,0	12,0
Cs		0,1	0,1	0,0
Ag		0,5	0,9	0,7

Príloha č. 3: Tab. c	Chemické analýzy EMPA amfibolov z metakarbonátove	i hornin	v v Bližnej.

	richterit	richterit	richterit	richterit	richterit	richterit	richterit	richterit	richterit	richterit
hm.%	1/1.	3/1.	4/1.	5/1.	9/1.	10/1.	12/1.	13/1.	17/1.	71/1.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	54,54	57,67	55,01	55,01	55,14	56,36	56,84	57,81	56,88	56,39
TiO <sub>2</sub>	0,49	0,24	0,41	0,42	0,58	0,30	0,25	0,26	0,15	0,18
$AI_2O_3$	2,20	0,77	1,73	2,00	1,76	0,90	0,99	0,74	1,52	0,68
$V_2O_3$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$Mn_2O_3^*$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO*	0,31	0,32	0,22	0,27	0,32	0,29	0,27	0,33	0,19	0,15
MnO <sub>tot</sub>	0,31	0,32	0,22	0,27	0,32	0,29	0,27	0,33	0,19	0,15
$Fe_2O_3$ *	1,54	1,23	1,36	0,95	2,27	1,58	0,91	1,06	0,48	1,52
FeO*	4,57	2,87	3,81	2,85	4,62	2,86	3,51	3,12	0,24	1,25
$\text{FeO}_{\text{tot}}$	5,96	3,97	5,04	3,70	6,66	4,28	4,33	4,07	0,67	2,62
MgO	20,51	22,25	21,29	21,97	21,11	22,10	21,81	22,12	24,53	22,69
ZnO	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	8 <i>,</i> 80	8,56	8,78	8 <i>,</i> 95	8,60	8,13	8,13	7 <i>,</i> 83	9 <i>,</i> 87	8,60
Na <sub>2</sub> O	4,11	4,40	4,42	4,63	4,38	4,69	5,02	5,10	4,52	4,36
K <sub>2</sub> O	0,67	0,54	0 <i>,</i> 68	0,66	0,60	0,71	0,81	0,81	0,25	0 <i>,</i> 58
F	1,38	1,54	1,46	1,71	1,55	1,63	1,79	1,76	1,56	1,64
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$H_2O^{+*}$	1,48	1,44	1,45	1,34	1,41	1,39	1,31	1,34	1,45	1,39
O=F,Cl <sub>(calc)</sub>	-0 <i>,</i> 58	-0,65	-0 <i>,</i> 62	-0,72	-0,65	-0 <i>,</i> 69	-0,75	-0,74	-0 <i>,</i> 66	-0,69
total	100,03	101,18	100,15	100,08	101,69	100,23	100,89	101,53	100,99	98,74
apfu										
Si	7,651	7,891	7,687	7,658	7,627	7,818	7,847	7,904	7,729	7,871
Р	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,349	0,109	0,284	0,329	0,287	0,146	0,153	0,096	0,244	0,112
Ti	0,000	0,000	0,028	0,007	0,061	0,031	0,000	0,000	0,016	0,017
Fe <sup>s+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,005	0,000	0,000	0,012	0,000
T subtotal	8,000	8,000	7,999	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,001	8,000
Ti	0,052	0,025	0,015	0,036	0,000	0,000	0,026	0,026	0,000	0,002
Al	0,015	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,023	0,000	0,000
V 24	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn <sup>3</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe	0,162	0,126	0,143	0,100	0,212	0,160	0,094	0,109	0,037	0,160
Zn	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn <sup>+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe	0,482	0,293	0,389	0,306	0,435	0,271	0,384	0,333	0,000	0,117
Mg	4,290	4,540	4,436	4,558	4,353	4,570	4,488	4,509	4,963	4,721
C subtotal	5,001	5,000	5,000	5,000	5,000	5,001	5,000	5,000	5,000	5,000
Mn <sup>*</sup>	0,037	0,037	0,025	0,031	0,037	0,034	0,032	0,038	0,022	0,017
Fe <sup>2+</sup>	0,055	0,035	0 <i>,</i> 056	0,025	0,099	0,061	0,022	0,023	0,028	0,028
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000
Ca	1,323	1,256	1,314	1,335	1,274	1,208	1,203	1,147	1,437	1,286
Na	0,584	0,673	0,604	0,609	0,590	0,697	0,744	0,791	0,508	0,668
B subtotal	1,999	2,001	1,999	2,000	2,000	2,000	2,001	1,999	2,001	1,999
Na	0,533	0,494	0,594	0,642	0,585	0,564	0,601	0,562	0,684	0,512
K	0,119	0,095	0,121	0,118	0,106	0,125	0,142	0,141	0,043	0,104
A subtotal	0,652	0,589	0,715	0,760	0,691	0,689	0,743	0,703	0,727	0,616
U (non-W)	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
OH -	1,389	1,334	1,353	1,246	1,322	1,285	1,218	1,238	1,330	1,275
F	0,611	0,666	0,647	0,754	0,678	0,715	0,782	0,762	0,670	0,725
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
W subtotal	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Sum LC.B.A	15.652	12,280	15./13	15./60	15.691	12.690	15./44	15./02	15./29	15.615

	richterit	edenit								
hm.%	75/1.	82/1.	83/1.	86/1.	87/1.	107/1.	125/1.	127/1.	128/1.	129/1.
$P_2O_5$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	55,51	55,17	54,42	55,94	56,28	55,82	55,26	55,64	54,84	54,77
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,28	0,25	0,27	0,20	0,16	0,37	0,16	0,16	0,21
$AI_2O_3$	1,33	1,94	1,88	1,16	1,44	0,95	2,21	2,16	2,38	2,59
$V_2O_3$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,07	0,00	0,07
$Mn_2O_3^*$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO*	0,21	0,21	0,23	0,24	0,16	0,32	0,19	0,12	0,12	0,14
MnO <sub>tot</sub>	0,21	0,21	0,23	0,24	0,16	0,32	0,19	0,12	0,12	0,14
$Fe_2O_3$ *	0,89	0,89	0,88	0,87	1,03	1,41	0,50	0,10	0,51	0,34
FeO*	2,08	2,29	2,25	1,78	1,97	3,66	0,25	0,50	0,34	0,22
$\text{FeO}_{\text{tot}}$	2,88	3,09	3,05	2,57	2,89	4,93	0,70	0,59	0,80	0,52
MgO	22,23	22,00	21,94	22,43	22,54	20,59	23,35	23,26	23,47	23,48
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	8,89	8,89	8,95	8,58	8,78	7,88	9,11	9,88	9,68	10,33
Na <sub>2</sub> O	4,27	4,36	4,31	4,41	4,39	4,03	4,30	4,11	4,32	4,08
K <sub>2</sub> O	0,59	0,67	0,77	0,76	0,62	0,70	0,35	0,45	0,51	0,41
F	1,71	1,72	1,77	1,71	1,72	1,54	1,59	1,59	1,61	1,61
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$H_2O^{+*}$	1,35	1,34	1,31	1,35	1,35	1,41	1,42	1,42	1,41	1,41
O=F,Cl <sub>(calc)</sub>	-0,72	-0,72	-0,74	-0,72	-0,72	-0,65	-0,67	-0,67	-0,68	-0,68
total	98,56	99,04	98,22	98,78	99,78	97,82	98,39	98,79	98,65	98,97
apfu										
Si	7,794	7,724	7,699	7,826	7,795	7,926	7,699	7,728	7,646	7,612
Р	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000
Al	0,206	0,276	0,301	0,174	0,201	0,074	0,297	0,272	0,354	0,388
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sup>3+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
T subtotal	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Ti	0,024	0,030	0,027	0,028	0,021	0,017	0,039	0,017	0,017	0,022
Al	0,013	0,045	0,012	0,017	0,034	0,085	0,066	0,082	0,037	0,036
V	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,008	0,000	0,008
Mn <sup>3+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sup>3+</sup>	0,094	0,094	0,094	0,091	0,107	0,151	0,052	0,011	0,053	0,036
Zn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.008
Fe <sup>2+</sup>	0.216	0.240	0.241	0.185	0.185	0.388	0.000	0.058	0.014	0.025
Mg	4.653	4.591	4.626	4.678	4.653	4.360	4.830	4.816	4.878	4.865
C subtotal	5.000	5.000	5.000	4.999	5.000	5.001	5.000	5.000	4.999	5.000
Mn <sup>2+</sup>	0.025	0.025	0.027	0.028	0.018	0.039	0.023	0.006	0.014	0.009
Fe <sup>2+</sup>	0.028	0.028	0.026	0.024	0.043	0.047	0.029	0,000	0.026	0,000
Μσ	0,020	0,020	0,020	0,024	0,043	0,047	0,025	0,000	0,020	0,000
	1 3 3 8	1 3 3 3	1 356	1 286	1 303	1 198	1 350	1 / 70	1 446	1 538
Na	1,550	0.614	0.590	0.662	0.637	0.716	0.570	0.524	0 51/	1,550
B subtotal	2 000	2 000	1 999	2 000	2 001	2 000	1 999	2 000	2 000	2 001
No	2,000	2,000	1,555	2,000	2,001	2,000	0.501	2,000	2,000	2,001
ina K	0,005	0,571	0,593	0,000	0,543	0,394	0,591	0,582	0,000	0,045
	0,100	0,119	0,130	0,130	0,109	0,120	0,003	0,073	0,030	0,073
	22 000	22 000	22 000	22 000	22 000	22 000	22 000	22 000	22 000	22 000
	1 2/2	1 22,000	1 200	1 2/2	1 3/0	1 200	1 200	1 202	1 200	1 202
c C C	1,242	1,238	1,209	1,242	1,248	1,309	1,298	1,302	1,290	1,292
	0,758	0,762	0,791	0,758	0,752	0,691	0,702	0,698	0,/10	0,708
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	2,000	15 600	15 720	15.670	15.652	15 534	15.652	15.000	1 = 742	2,000
Juni I,C,B,A	100,01	12,020	15,/30	10,010	13,033	12,521	10,003	100,61	15,/42	12,/19

										magnesio-	magnesio-	ferri-	ferri-	ferri-
	edenit	edenit	edenit	edenit	aktinolit	aktinolit	aktinolit	tremolit	tremolit	hastingsit	hastingsit	winchit	winchit	winchit
hm.%	15/1.	16/1.	96/1.	98/1.	104/1.	25/1.	108/1.	117/1.	119/1.	41/1.	69/1.	76/1.	77/1.	118/1.
$P_2O_5$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
SiO <sub>2</sub>	56,35	54,28	50,93	50,55	55,93	53,83	55,90	57,70	57,83	44,97	45,35	58,15	57,98	57,66
TiO <sub>2</sub>	0,12	0,23	0,40	0,37	0,07	0,17	0,05	0,00	0,00	0,22	0,18	0,04	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,08	3,69	4,50	4,49	0,29	2,70	0,40	0,03	0,00	9,49	8,12	0,00	0,00	0,07
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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	0,00
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	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	0,13
MnO*	0,13	0,14	0,26	0,28	0,39	0,32	0,34	0,09	0,10	0,55	0,37	0,18	0,14	0,00
MnO <sub>tot</sub>	0,13	0,14	0,26	0,28	0,39	0,32	0,34	0,09	0,10	0,55	0,37	0,18	0,14	0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0,41	0,47	1,55	1,89	1,71	1,63	1,40	0,00	0,00	5,80	4,94	2,79	1,07	0,52
FeO*	0,24	0,28	5,96	5,82	4,34	8,79	7,15	0,46	0,50	7,64	8,45	0,08	1,53	0,00
FeOtot	0,61	0,70	7,35	7,52	5,89	10,26	8,41	0,46	0,50	12,86	12,90	2,58	2,49	0,46
MgU	24,11	23,92	18,79	19,00	19,78	17,29	18,31	23,61	23,64	14,38	14,31	22,85	22,56	23,55
ZhU C- O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
	10,10	10,64	9,47	9,38	10,05	9,39	11,15	10,49	10,46	9,70	8,89	8,63	9,13	9,84
Na <sub>2</sub> O	4,38	4,31	3,82	3,91	2,50	3,12	1,39	3,26	3,16	4,33	4,24	4,13	3,87	3,52
K <sub>2</sub> U	0,25	0,40	0,69	0,81	0,10	0,30	0,05	0,16	0,19	0,87	0,85	0,41	0,35	0,16
F	1,62	1,63	1,28	1,30	0,80	0,61	0,54	1,22	1,24	1,06	0,93	1,61	1,51	1,39
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O**	1,42	1,41	1,50	1,48	1,//	1,82	1,88	1,61	1,60	1,53	1,60	1,42	1,46	1,53
U=F,CI <sub>(calc)</sub>	-0,68	-0,69	-0,54	-0,55	-0,34	-0,26	-0,23	-0,51	-0,52	-0,45	-0,39	-0,68	-0,63	-0,59
total	100,51	100,71	98,61	98,73	97,40	99,87	98,33	98,12	98,20	100,28	97,84	99,59	99,01	97,76
anfu														
Si	7 693	7 440	7 336	7 289	7 98/	7 675	7 982	8 014	8 022	6 582	6 782	7 995	8 032	8 021
D	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0.000	0,014	0,022	0,002	0,702	0,000	0,002	0,021
ΔI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1 /18	1 218	0,000	0,004	0,000
Ti	0,000	0,000	0,004	0,000	0,010	0,020	0,010	0,000	0,000	0.000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sup>3+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0.001	0,000	0,000
Tsubtotal	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8 014	8 022	8,000	8,000	8 000	8,036	8 021
Ti	0.012	0.024	0.043	0.041	0.008	0.018	0.005	0.000	0.000	0.024	0.021	0.000	0.000	0.000
Al	0.027	0.036	0,100	0.052	0.033	0,0128	0.050	0.005	0.000	0.219	0,213	0.000	0.000	0.011
V	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	0.000
Mn <sup>3+</sup>	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	0.013
Fe <sup>3+</sup>	0.042	0.048	0 168	0 205	0 184	0 175	0 151	0,000	0,000	0.639	0,556	0 287	0 112	0.054
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0.047	0,000	0.041	0,000	0.011	0,029	0,000	0.021	0.017	0,000
Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,047	0,000	0,041	0.053	0.058	0,025	1 020	0,021	0,017	0,000
Mø	4 906	4 888	4 036	4 085	4 210	3 675	3 898	4 888	4 889	3 138	3 190	4 683	4 658	4 885
C subtotal	5.000	5.000	5.000	5.002	5.000	5,001	4,999	4,956	4,958	5,001	5,000	5.000	4,964	4,963
Mn <sup>2+</sup>	0.015	0.016	0.031	0.034	0.000	0.039	0.000	0.000	0.000	0.039	0.046	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>2+</sup>	0.014	0.028	0.065	0.083	0,000	0.061	0,000	0,000	0,000	0,000	0,036	0,000	0,000	0,000
Mø	0,014	0,020	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<u>ь</u> Са	1 477	1 563	1 462	1 450	1 538	1 //35	1 706	1 561	1 555	1 521	1 425	1 271	1 355	1,466
Na	0 494	0 393	0 442	0 433	0.462	0.465	0 294	0.439	0 445	0 440	0 493	0 729	0.645	0 534
B subtotal	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
Na	0.665	0.753	0.624	0.658	0.229	0.398	0.092	0.439	0.405	0.790	0.738	0.371	0.394	0.415
к	0.043	0.069	0,128	0,149	0.018	0.054	0.009	0.029	0.034	0,162	0,162	0.072	0.062	0.029
Asubtotal	0.708	0.822	0.752	0.807	0.247	0.452	0.101	0.468	0.439	0.952	0,900	0.443	0.456	0.444
O (non-W)	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000
он	1.301	1.294	1.416	1.409	1.641	1.724	1.758	1.465	1.455	1.502	1.560	1.300	1.340	1.388
F	0,699	0,706	0,584	0,591	0,359	0,276	0,242	0,535	0,545	0,488	0,440	0,700	0,660	0,612
CI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
W subtota	I 2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Sum T,C,B,	A 15,708	15,822	15,752	15,809	15,247	15,453	15,100	15,438	15,419	15,953	15,900	15,443	15,456	15,428

Príloha č. 4: Tab. d) Chemické analýzy EMPA pyroxénov z metakarbonátovej horniny v Bližnej.

hm. %	11/1.	14/1. 🗄	31/1. 5	51/1.	52/1. 5	53/1.	54/1.	62/1.	63/1.	67/1.	97/1.	100/1.	101/1.	102/1.	103/1.	109/1.	110/1.
SiO <sub>2</sub>	54,95	55,88	53,37	54,29	53,37	53,59	53,40	53,04	53,37	53,73	53,12	53,30	53,59	53,77	7 53,25	5 53,48	53,84
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,00	0,00	0,07	0,15	0,11	0,12	0,05	0,15	0,00	0,05	0,08	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00
$AI_2O_3$	0,20	0,66	1,95	0,75	1,69	1,28	1,69	0,82	1,90	1,16	0,67	0,48	0,19	0,35	5 0,26	5 0,17	0,08
$Fe_2O_3^*$	4,81	1,80	7,82	7,52	9,27	8,17	7,69	8,96	8,70	5,61	6,23	4,57	3,97	3,46	5 3,91	4,21	3,97
MgO	14,82	17,93	11,69	12,35	11,40	11,14	11,48	11,81	11,30	12,01	13,51	13,17	14,83	14,45	5 14,59	9 14,95	14,86
CaO	22,26	24,93	20,05	20,10	19,33	18,73	19,34	20,11	19,33	19,74	21,59	20,73	22,36	5 22,04	4 22,03	3 22,17	22,22
MnO	0,32	0,19	0,44	0,40	0,40	0,37	0,40	0,36	0,33	0,48	0,51	0,46	0,48	3 0,50	0,44	0,49	0,43
FeO*	2,63	-0,83	2,91	2,77	2,32	3,72	3,32	2,30	2,48	4,49	1,94	4,44	1,86	5 2,80	2,08	3 1,58	2,48
Na <sub>2</sub> O	1,45	0,56	2,80	2,76	3,21	3,27	3,02	2,76	3,26	5 2,53	1,76	1,73	1,13	3 1,22	2 1,26	5 1,18	1,19
F	0,10	0,08	0,09	0,11	0,11	0,10	0,09	0,10	0,10	0,07	0,11	0,07	0,13	0,12	2 0,10	) 0,12	0,09
total	101,59	101,22	101,11	101,12	101,24	100,46	100,57	100,30	100,92	99,81	99,50	99,03	98,53	98,69	9 97,90	) 98,41	. 99,17
apfu																	
Si	1,991	1,991	1,959	1,989	1,958	1,984	1,971	. 1,967	1,962	1,996	1,973	1,994	1,996	5 2,002	2 1,996	5 1,993	1,996
Ti	0,002	0,000	0,000	0,002	0,004	0,003	0,003	0,001	0,004	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
Al	0,008	0,028	0,084	0,032	0,073	0,056	0,074	0,036	0,082	0,051	0,029	0,021	0,009	0,015	5 0,011	L 0,007	0,004
Fe <sup>3+</sup> *	0,131	0,048	0,216	0,207	0,256	0,228	0,214	0,250	0,241	0,157	0,174	0,129	0,111	0,097	7 0,110	0,118	0,111
Mg	0,800	0,952	0,640	0,675	0,624	0,615	0,632	0,653	0,619	0,665	0,748	0,735	0,823	0,802	2 0,815	5 0,830	0,821
Ca	0,864	0,952	0,789	0,789	0,760	0,743	0,765	0,799	0,761	0,786	0,859	0,831	0,892	0,879	9 0,885	0,885	0,883
Mn	0,010	0,006	0,014	0,013	0,012	0,011	0,012	0,011	0,010	0,015	0,016	0,014	0,015	5 0,016	5 0,014	0,016	0,013
Fe <sup>2+</sup> *	0,080	-0,025	0,089	0,085	0,071	0,115	0,103	0,071	0,076	0,140	0,060	0,139	0,058	0,087	7 0,065	0,049	0,077
Na	0,102	0,039	0,199	0,196	0,228	0,235	0,216	0,199	0,232	0,183	0,127	0,126	0,081	0,088	8 0,092	0,085	0,085
F	0,012	0,009	0,010	0,013	0,013	0,011	0,010	0,012	0,012	0,008	0,012	0,009	0,015	6 0,014	4 0,011	0,015	0,010

Príloha č. 5: Tab. e) Chemické analýzy EMPA karbonátov z metakarbonátovej horniny v Bližnej.

	kalcit	kalcit	kalcit	kalcit	dolomit	dolomit	dolomit	dolomit
	18/1.	89/1.	122 / 1 .	131 / 1 .	121 / 1 .	19/1.	88 / 1 .	130 / 1 .
SiO <sub>2</sub>	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	2,91	3,45	3,49	3,44	19,66	20,39	18,97	19,51
CaO	52,95	49,58	51,66	51,83	30,36	31,30	30,65	31,22
SrO	0,07	0,31	0,12	0,11	0,07	0,00	0,14	0,06
MnO	0,25	0,44	0,27	0,22	0,30	0,28	0,57	0,28
FeO	0,14	0,59	0,15	0,06	0,40	0,35	1,91	0,37
CO <sub>2</sub> *	45,12	43,49	44,66	44,65	45,76	47,21	46,35	46,23
total	101,60	98,01	100,34	100,31	96,55	99,53	98,58	97,67
,								
aptu								
Si	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,070	0,087	0,085	0,084	0,938	0,943	0,894	0,922
Ca	0,919	0,895	0,908	0,911	1,041	1,041	1,038	1,060
Sr	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,000	0,003	0,001
Mn	0,003	0,006	0,004	0,003	0,008	0,007	0,015	0,007
Fe <sup>2+</sup>	0,002	0,008	0,002	0,001	0,011	0,009	0,051	0,010
C*	0,997	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000	2,000	2,000

hm.%	7/1.	apfu	
WO <sub>3</sub>	1,42	W	0,030
$Nb_2O_5$	21,55	Nb	0,809
SiO <sub>2</sub>	2,87	Si	0,238
TiO <sub>2</sub>	14,70	Ti	0,918
ZrO <sub>2</sub>	0,10	Zr	0,004
ThO <sub>2</sub>	3,50	B sum	2,000
UO <sub>2</sub>	29,96	Th	0,066
$Y_2O_3$	0,22	U	0,554
CaO	3,69	Y	0,010
MnO	0,95	Ca	0,328
FeO	1,98	Mn	0,067
PbO	5,43	Fe	0,138
total	86,37	Pb	0,121
		A sum	1,284
		0	6,348
			0,716

Príloha č. 6: Tab. f) Chemické analýzy EMPA betafitu z metakarbonátovej horniny v Bližnej.

Príloha č. 7: Tab. g) Chemické analýzy EMPA apatitu z metakarbonátovej horniny v Bližnej.

hm. %	32 / 1 .	33/1.	35 / 1 .	37 / 1 .	48/1.	70/1.
$P_2O_5$	42,46	42,85	41,99	43,03	43,37	42,48
SiO <sub>2</sub>	0,13	0,08	0,14	0,00	0,00	0,00
SO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,38	0,24	0,00	0,00
$Y_2O_3$	0,22	0,18	0,00	0,00	0,16	0,00
$Ce_2O_3$	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$Nd_2O_3$	0,33	0,33	0,29	0,00	0,24	0,28
CaO	54,47	54,35	54,31	54,85	55,09	54,59
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
SrO	0,21	0,19	0,20	0,17	0,24	0,20
Na2O	0,32	0,25	0,34	0,25	0,20	0,18
F	3,66	3,87	3,60	3,36	3,38	3,60
CI	0,04	0,00	0,08	0,16	0,03	0,10
$H_2O^*$	0,06	0,00	0,07	0,20	0,22	0,06
O=-F	-1,54	-1,63	-1,52	-1,42	-1,42	-1,52
O=-Cl	-0,01	0,00	-0,02	-0,04	-0,01	-0,02
total	100,70	100,46	99,87	100,82	101,56	99,96
aptu		0.000	0.050	0.000	0.000	0.000
P	2,989	2,993	2,959	2,982	3,000	3,000
SI	0,011	0,007	0,012	0,000	0,000	0,000
5	0,000	0,000	0,030	0,018	0,000	0,000
Isum	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Ŷ	0,010	0,008	0,000	0,000	0,007	0,000
Ce	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nd	0,010	0,010	0,009	0,000	0,007	0,008
Ca	4,853	4,805	4,844	4,810	4,822	4,879
Fe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
Sr	0,010	0,009	0,010	0,008	0,011	0,010
Na	0,051	0,040	0,055	0,040	0,031	0,029
Msum	4,944	4,872	4,917	4,858	4,883	4,926
F	0,963	1,009	0,947	0,870	0,874	0,950
CI	0,006	0,000	0,011	0,023	0,004	0,014
OH	0,031	0,000	0,041	0,107	0,121	0,035
0	12,429	12,357	12,374	12,329	12,374	12,416
ANsum	13,429	13,366	13,374	13,329	13,374	13,416

	flogopit	flogopit	Ba-eastoni	Ba-eastonit						
hm.%	84/1.	85 / 1 .	93 / 1 .	94 / 1 .	113/1.	114/1.	115 / 1 .	116/1.	40 / 1 .	42 / 1 .
SiO <sub>2</sub>	41,88	42,07	41,85	41,32	39,90	40,13	40,39	40,81	37,53	37,03
TiO <sub>2</sub>	0,67	0,48	0,59	0,61	1,09	1,05	0,74	0,87	2,15	0,83
$AI_2O_3$	11,11	11,23	11,52	11,17	11,43	11,49	9,80	11,33	12,15	13,16
MgO	23,68	24,03	21,70	21,57	20,71	20,95	22,38	20,68	16,85	16,78
CaO	0,04	0,07	0,09	0,16	0,05	0,00	0,13	0,00	0,09	0,09
MnO	0,00	0,00	0,12	0,10	0,08	0,09	0,12	0,12	0,09	0,10
FeO	3,65	3,53	7,52	7,93	8,40	7,45	8,33	7,40	12,36	14,05
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,14	0,00	0,00	0,00
BaO	0,77	0,76	0,25	0,74	1,65	1,20	0,75	1,12	4,59	4,21
Na <sub>2</sub> O	0,82	0,82	0,63	0,47	0,55	0,60	0,53	0,67	0,47	0,24
K <sub>2</sub> O	8,97	8,99	8,67	8,18	8,51	8,52	7,14	8,76	6,63	7,21
F	2,12	2,14	1,67	1,63	1,64	1,63	1,34	1,60	1,13	1,15
CI	0,02	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,07
H <sub>2</sub> O*	3,07	3,08	3,29	3,26	3,20	3,21	3,31	3,23	3,32	3,31
O=F	-0,89	-0,90	-0,70	-0,68	-0,69	-0,69	-0,56	-0,67	-0,47	-0,49
O=CI	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02
total	95,89	96,31	97,23	96,47	96,54	95,85	94,58	95,95	96,91	97,72
aptu		0.077				0.047	0.050	0.050		
SI	3,079	3,077	3,068	3,065	3,001	3,017	3,059	3,059	2,910	2,869
11	0,037	0,027	0,033	0,034	0,061	0,059	0,042	0,049	0,125	0,048
AI	0,962	0,968	0,995	0,976	1,013	1,018	0,875	1,001	1,110	1,202
Mg	2,595	2,620	2,372	2,385	2,322	2,348	2,527	2,311	1,947	1,937
Ca	0,003	0,005	0,007	0,013	0,004	0,000	0,010	0,000	0,007	0,008
ivin	0,000	0,000	0,007	0,006	0,005	0,006	0,008	0,008	0,006	0,006
Fe ⊐	0,224	0,216	0,461	0,492	0,528	0,468	0,527	0,464	0,801	0,910
Zn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,008	0,000	0,000	0,000
Ва	0,022	0,022	0,007	0,021	0,049	0,035	0,022	0,033	0,140	0,128
Na	0,117	0,117	0,090	0,068	0,079	0,088	0,078	0,097	0,070	0,036
ĸ	0,841	0,839	0,811	0,774	0,817	0,817	0,690	0,838	0,656	0,712
	0,493	0,495	0,387	0,381	0,389	0,388	0,321	0,379	0,276	0,283
CI	0,003	0,003	0,005	0,004	0,007	0,005	0,007	0,005	0,005	0,009
H'	1,504	1,502	1,608	1,615	1,604	1,607	1,673	1,616	1,719	1,708
0-	11,504	11,502	11,608	11,615	11,604	11,607	11,673	11,616	11,719	11,708
catsum	7,882	7,890	7,852	7,834	7,879	7,867	7,846	7,859	7,773	7,856

Príloha č. 8: Tab. h) Chemické analýzy EMPA sľúd z metakarbonátovej horniny v Bližnej.

	albit	albit	albit	albit	albit	albit	celsián
hm.%	24/1.	26/1.	29/1.	30/1.	61/1.	65/1.	49/1.
SiO <sub>2</sub>	69,35	68,28	67,36	68,74	68,11	67,96	35,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,39	19,40	19,37	19,42	19,66	19,05	25,71
CaO	0,15	0,24	0,27	0,24	0,40	0,24	0,00
MgO	-	-	-	-	-	-	0,65
FeO	0,44	0,40	0,45	0,17	0,16	0,40	0,48
BaO	0,07	0,15	0,35	0,09	0,46	0,13	37,38
Na <sub>2</sub> O	11,94	11,81	11,49	11,54	11,81	11,24	0,29
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,09
total	101,34	100,27	99,30	100,20	100,59	99,02	100,65
apfu							
Si	2,992	2,977	2,973	3,004	2,964	3,011	2,105
Al	0,986	0,997	1,008	1,000	1,008	0,995	1,818
Ca	0,007	0,011	0,013	0,011	0,019	0,011	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,058
Fe	0,016	0,015	0,017	0,006	0,006	0,015	0,024
Ва	0,001	0,003	0,006	0,002	0,008	0,002	0,879
Na	0,999	0,998	0,984	0,977	0,996	0,965	0,033
К	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,083
0	7,985	7,976	7,985	8,015	7,970	8,026	7,955
% Ab	99.2	98.6	98.1	98.7	97.4	98.6	3.3
% An	0,7	1,1	1,3	1,1	1,8	1,1	0,0
% Cn	0,1	0,2	0,6	0,2	0,8	0,2	88,3
% Kfs	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,3

Príloha č. 9: Tab. i) Chemické analýzy EMPA živcov z metakarbonátovej horniny v Bližnej.

**Príloha č.10:** Obr. a) BSE snímok hyroxypyrochlóru z lokality Bližná. Pozdĺž prasklín a okrajov inklúzií ilmenitu vidieť tmavšie hydratované alterované zóny (Drábek et al., 2017).



Príloha č. 11: Obr. b) Diagram Sr ku Ba pre karbonatity, sedimentárne, metamorfované a iné endogénne horniny (Samoilov, 1991) s vynesenými hodnotami pre mramory z Bližnej.



Príloha č. 12: Obr. c) Diagram Nb ku Zr pre karbonatity, sedimentárne, metamorfované a iné endogénne horniny (Samoilov, 1991) s vynesenými hodnotami pre mramory z Bližnej.

