

Mineralogická charakteristika apatitu z bazaltových maarov na južnom Slovensku

Ondrej Nemec¹, Monika Huraiová¹ & Jarmila Luptáková²

¹Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava; nemec@fns.uniba.sk, huraiova@fns.uniba.sk

²Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica; luptakova@savbb.sk

AGEOS Mineralogical characterisation of apatite from basalt maars in southern Slovakia

Abstract: Products of alkaline basaltic volcanism extend from the Lučenec Basin and Cerová Highland to the northern Hungary. Volcanic activity in this area has created a large number of volcanic forms. This paper describes apatite from heavy mineral assemblages recovered from volcanoclastic fillings of maars and diatremes. Euhedral to subhedral crystal fragments of apatite with variable colour represented approximately 2% of heavy mineral assemblages. A total of 27 apatite samples from Hodejov, Filakovo – Castle Hill and Jelšovec maars, the Hajnáčka diatreme and from recently discovered maar structure near Gemerské Dechtáre village have been analysed using electron microprobe and Raman spectroscopy. Amount of substitution in diagrams Ca/100-Mn-Fe, S/100-P-Si and Fe-Ce-Mn sites correspond to the apatite from mafic magmatic rocks. A middle range of the Tetrahedral Substitution Index (TSI) between 0.63 and 7.56 is consistent with the apatites from alkaline magmatic rocks. These findings corroborate magmatic origin of apatite and its crystallization from alkaline basaltic parental magma.

Key words: southern Slovakia, Cerová Highlands, maar, apatite, parental magma

1. ÚVOD

Do apatitovej skupiny minerálov zaraďujeme Ca-fosfáty so zjednodušeným chemickým vzorcom $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$. Apatit je známy už od konca 18. storočia a jeho názov pochádza z gréckeho „απατείν“ („apatein“) – klamať, lebo bol častokrát mylne zamieňaný za iné minerály (Pasero et al., 2010). Apatit je rozšíreným akcesorickým minerálom v magmatických horninách. Vyskytuje sa tiež v pegmatitoch, v žilách hydrotermálneho pôvodu a tvorí základ kostí a zubov. Apatit za svoju rozšírenosť vďačí hlavne obmedzenej schopnosti bežných minerálov viazať fosfor vo svojej kryštálovej štruktúre, ale tiež nízkej rozpustnosti v tavenine a vodnom roztoku (Piccolli & Candela, 2002). Dôležitosť apatitu nie je len vo významnom obsahu fosforu, ale tiež v schopnosti viazať prvky, ktoré nevstupujú do väčšiny horninotvorných minerálov, ako sú F, Cl, S, C, Sr, REE a ďalšie. Apatit sa využíva pri rádioizotopovom datovaní pomocou stôp po štiepení uránu ale aj pri sledovaní geochemie stopových prvkov, pri štúdiu hydrotermálnej aktivity a genézy rudných ložísk.

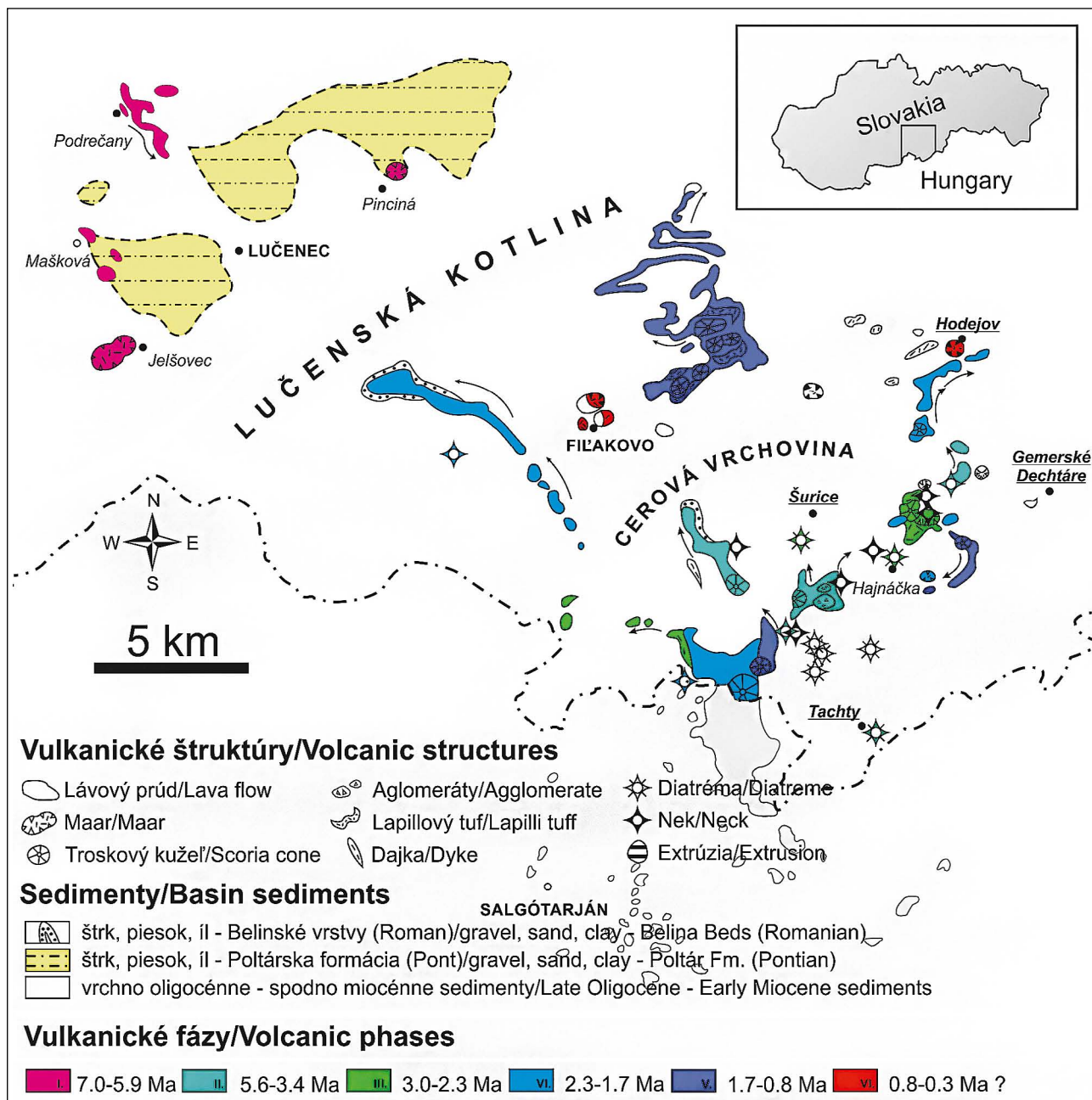
V tomto príspevku prezentujeme výsledky štúdia apatitu pochádzajúceho z maarových výplní juhoslovenských neovulkanitov. Cieľom práce je jeho mineralogická charakteristika, ktorá je dôležitá pri rádiometrickom datovaní pomocou metódy (U-Th)/He, keďže uzatváracie teploty apatitu sa líšia na základe jeho chemického zloženia (Ehlers & Farley, 2003). Porovnaním chemického zloženia apatitu s výskytmi apatitu v magmatických horninách sa pokúsime vyjadriť k jeho možnej genéze.

2. CHARAKTERISTIKA ÚZEMIA

Produkty alkalického bazaltového vulkanizmu sa rozprestierajú na území Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny a pokračujú

do severného Maďarska. Jedná sa o vulkanické pole s niekoľkými vulkanickými centrami a veľkou variabilitou vulkanických foriem ako maary, diatrémy, lávové prúdy, troskové a tufové kužele, neky a pod. (Obr. 1). Na základe rádiometrického datovania, priestorovej distribúcie vulkanických produktov a ich litologického a petrografického charakteru rozlišujeme dve vulkanické formácie (Konečný et al., 1995) a to podrečiansku bazaltovú formáciu (pont) v SZ časti Lučenskej kotliny a mladšiu cerovú bazaltovú formáciu (pliocén až pleistocén) rozprestierajúcej sa v južnej časti Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny a na severe Maďarskej republiky v okolí mesta Salgótarján. Bazaltový vulkanizmus na tomto území prebiehal v šiestich vulkanických fázach. Maar Jelšovec vznikol v prvej fáze vulkanickej aktivity v podrečianskej bazaltovej formácii ($6,44 \pm 0,24$ Ma) a je situovaný na SZ od Veľkej nad Iplom pri Jelšovci.

Do cerovej bazaltovej formácie patria formy bazaltového vulkanizmu rozšírené v Cerovej vrchovine až východnej časti Lučenskej kotliny, kde prebiehala vulkanická aktivita v piatich fázach v intervale 5,43–1,12 Ma. Diatréma Hajnáčka (Obr. 2a,b) vznikla počas tretej fázy vulkanickej aktivity (2,9–2,6 Ma). Bazaltové maary Hodejov (Obr. 2c,d) a Filakovo – hradný vrch boli sformované freato-magmatickými erupciami na záver bazaltového vulkanizmu počas šiestej vulkanickej fázy. Na základe pozície maarov v paleoreliéfe a vztahu k riečnym terasám bol ich vek stanovený na 0,4–0,5 Ma (Konečný et al., 1995). Najnovšie údaje z datovania zirkónu metódou U-Pb udávajú veky $5,62 \pm 0,04$ pre maar Filakovo a $2,89 \pm 0,04$ Ma pre maar Hodejov, ktoré boli podporené datovaním apatitu metódou (U-Th)/He so stanoveným vekom $5,4 \pm 0,7$ pre maar Filakovo a $2,8 \pm 0,2$ Ma pre maar Hodejov (Hurai et al., 2013). Tieto novšie údaje teda nepodporujú predpokladanú extenznú neskoropleistocennú vulkanickú aktivitu v SV



Obr. 1. Priestorové rozloženie produktov alkalického bazaltového vulkanizmu na južnom Slovensku a v severnom Maďarsku (upravené podľa Konečný & Lexa, 2007).

Fig. 1. Spatial distribution and forms of alkaline basaltic volcanism products in southern Slovakia and northern Hungary (modified after Konečný & Lexa, 2007).

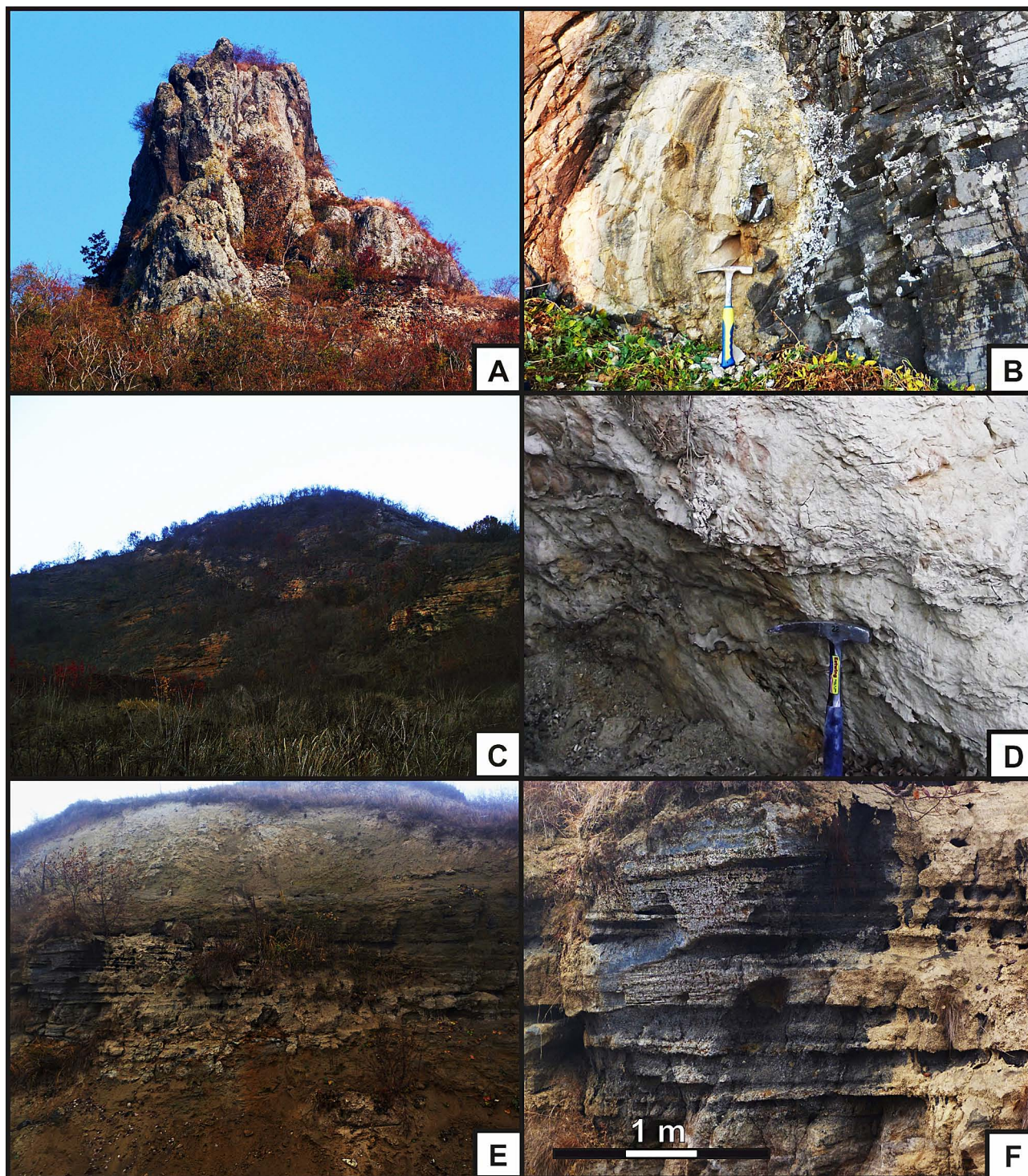
časti juhoslovenského vulkanického poľa, pretože posúvajú vznik maaru Filakovo do druhej fázy alkalického vulkanizmu, spoločne s maarmi Jelšovec a Pinciná. Maar Hodejov vekovo zodpovedá tretej vulkanickej fáze spolu s diatrémou v obci Hajnáčka.

Poslednou študovanou vulkanickou formou je nedávno objavená maarová štruktúra neďaleko obce Gemerské Dechtáre situovaná vo východnej časti Cerovej vrchoviny (Obr. 2e,f). Jej vek bol stanovený pomocou rádiogénneho datovania zirkónu metódou U–Pb na $3,19 \pm 0,03$ Ma a (U–Th)/He na apatitoch $3,1 \pm 0,2$ Ma (Huraj et al., 2013).

3. METODIKA

Na lokalitách boli odobrané veľkoobjemové vzorky z vrstiev stredne až hrubozrnného tufu. Boli použité štandardné separačné metódy. Ílovitá a hrubozrnná frakcia bola najprv oddelená hydrodynamicky. Získaná ťažká frakcia bola vysušená a rozdelená na veľkostné frakcie pomocou sústavy síť s veľkosťami oka 0,5 mm a 0,63 mm.

Pre ďalšiu separáciu sme využili bromoform s hustotou $2,88 \text{ g/cm}^3$, v ktorom sme frakciu o veľkosti zrna 0,63–0,5 mm rozdelili na ľahkú a ťažkú frakciu. Z ťažkej frakcie boli



Obr. 2. Terénne fotografie lokalít s miestom odberu vzoriek: a, b – diatrema Hajnáčka; c, d – maar Hodejov; e, f – maar Gemerské Dechtáre.

Fig. 2. Field photos of studied localities and localization of samples: a, b –Hajnáčka diatrema; c, d – Hodejov maar; e, f – Gemerské Dechtáre maar.

odstránené zrná magnetických minerálov pomocou permanentného magnetu. Dia- a paramagnetická frakcia bola oddelená pomocou elektromagnetu CHASS W. COOK & SONS LTD na Katedre mineralógie a petrológie (PriF UK, Bratislava). Jednotlivé zrná apatitu boli ručne vyseparované z diamagnetickej frakcie pod binokulárnou lupou.

Analýza chemického zloženia apatitu bola vykonaná

na elektrónovom mikroanalyzátore CAMECA SX-100 v ŠGÚDŠ Bratislava. Pri vlnovodisperznej analýze bolo použité urýchlovacie napätie 15 kV, merací prúd 20 nA a šírka elektrónového lúča 2–5 μm . Analyzovali sme nasledovné prvky na kryštáloch, čiarach a štandardách: Si (TAP, $K\alpha$, wollastonit), F (LPCO, $K\alpha$, LiF), Cl (LPET, $K\alpha$, NaCl), Ca (LPET, $K\alpha$, apatit), Fe (LLIF, $K\alpha$, fayalit), Na (TAP, $K\alpha$, albit), Mn (LLIF, $K\alpha$,

rodonit), As (TAP, K α , GaAs), P (LPET, K α , apatit), Sr (LPET, L α , SrTiO $_3$), S (LPET, K α , barit), Ba (LPET, L α , barit), Y (LPET, L α , YPO $_4$), Ce (LLIF, L α , CePO $_4$), La (LLIF, L α , LaPO $_4$), Nd (LLIF, L α , NdPO $_4$), Yb (LLIF, L α , YbPO $_4$). Detekčný limit pre REE sa pohybuje medzi 0,06 až 0,09 hmot. % a pre ostatné prvky medzi 0,01 až 0,05 hmot. %. V spätne rozptýlených elektrónoch sa sledovali prípadné chemické nehomogenity a inklúzie minerálov a tavenín.

Pre výpočet kryštalochemického vzorca apatitu bol použitý prepočet uskutočnený v dvoch krokoch. V prvom kroku bola chemická analýza apatitu (v hmot. %) najskôr prepočítaná na 26 aniónov, kde je 24 kyslíkov a (F + Cl + OH) = 2. Po tomto prvom kroku prepočtu je počet katiónov v pozícii A väčší ako 10, a preto bol výpočet ďalej normalizovaný tak, že v pozícii A je presne 10 katiónov, čo zodpovedá aj všeobecnému vzorcu apatitu A $_{10}$ (TO $_4$) $_6$ (OH,F,Cl) $_2$. Obsah C bol potom dopočítaný ako 6 – (P + As + Si + S) podľa Seiferta et al. (2000). Hydroxylová skupina bola dopočítaná z kryštalochemického vzorca ako 2 – (Cl + F). Tento spôsob prepočtu fixuje celkový počet katiónov na hodnote 16 pri zachovaní pomeru A:T = 10:6 a odporúča ho najnovšia klasifikácia apatitu (Pasero et al., 2010). Pri tomto spôsobe prepočtu je možné potom počítať aj CSI a TSI index. Kvalita chemickej analýzy apatitu je kontrolovaná aj nábojovou bilanciou, ktorá sa blíži hodnote 50.

Apatit je v súčasnosti klasifikovaný v rámci superskupiny apatitu, ktorá zahŕňa minerály so všeobecným chemickým vzorcom $^{IX}M_1^{VI}M_2^{VI}M_3^{IV}(TO_4)_3X$, kde T je tetraédrická pozícia obsadzovaná katiónmi P $^{5+}$, As $^{5+}$, V $^{5+}$, Si $^{4+}$, S $^{6+}$, C $^{4+}$ a B $^{3+}$. Všetky ostatné katióny (Ca $^{2+}$, Pb $^{2+}$, Ba $^{2+}$, Sr $^{2+}$, Mn $^{2+}$, Na $^{+}$, Ce $^{3+}$, La $^{3+}$, Y $^{3+}$, Bi $^{3+}$) vstupujú do pozícií M1 a M2. Predpokladá sa, že M katióny s menším iónovým polomerom zaplňujú pozíciu M1 a naopak katióny s väčším iónovým polomerom vstupujú do pozície M2, čo slúži vo väčšine prípadov na identifikáciu a pomenovanie minerálu. Obsadzovanie aniónovej pozície X je limitované monovalentnými aniónmi ako F $^{-}$, Cl $^{-}$, O $^{2-}$ a OH $^{-}$ (Pan & Feet, 2002). Štruktúra minerálov superskupiny apatitu je hexagonálna s maximálnou symetriou P6 $_3$ /m a mriežkovými parametrami $a = 9,3 - 9,6$ a $c = 6,7 - 6,9$ Å. Na základe chemického zloženia sem okrem fosfátov patria aj arzenáty, vanadáty, silikáty a sulfáty. Apatitová superskupina je formálne na základe kryštalochemie jednotlivých minerálov rozdelená na skupinu apatitu, hedyfánu, belovitu, britolitu a ellestaditu. Do skupiny apatitu v súčasnosti patrí fluórapatit, chlórapatit a hydroxylapatit.

Minerály skupiny apatitu vykazujú veľmi široké spektrum substitúcií. PO $_4^{3-}$ býva bežne nahrádzaný tetraédrickými aniónovými skupinami ako AsO $_4^{3-}$, VO $_4^{3-}$, MnO $_4^{3-}$, CrO $_4^{3-}$, SO $_4^{2-}$, SiO $_4^{4-}$ a pod. Korelácia medzi S a Si indikuje nábojovú kompenzáciu na základe substitučného mechanizmu SO $_4^{2-}$ + SiO $_4^{4-}$ = 2PO $_4^{3-}$. Na apatitoch z karbonatitových ložísk bola opísaná substitúcia CO $_3^{2-}$ + SiO $_4^{4-}$ = 2PO $_4^{3-}$ (Sommerauer & Katz-Lehnert, 1985). Mieru substitúcie v tetraédrickej pozícii T nám udáva tetraédrický substitučný index TSI (Stoppa & Liu, 1995). Tento index sa počíta podľa vzťahu TSI = 100 · (Si + S + C)/P, kde do výpočtu vstupujú počty atómov na vzorcovú jednotku. Obdobne mieru obsadzovania pozície M inými katiónmi ako Ca $^{2+}$ určuje CSI index, definovaný ako CSI = 100 · (10 – Ca)/Ca (Comodi et

al., 1999). Vzájomná korelácia týchto dvoch indexov indikuje existenciu dvoch substitučných mechanizmov REE $^{3+}$ + Si $^{4+}$ = Ca $^{2+}$ + P $^{5+}$ a Si $^{4+}$ + S $^{6+}$ = 2P $^{5+}$ v tetraédrickej aj Ca-polyédrickej pozícii.

Ramanove spektrá apatitov boli zaznamenané pomocou spektrometra HORIBA Jobin – Yvon, Labram HR800 na Geologickom ústave Slovenskej akadémie vied v Banskej Bystrici pri izbovej teplote a tlaku. Spektrometer s mriežkou 1800 vrypov na mm je vybavený optickým mikroskopom Olympus. Použitý bol červený laser, produkovaný He-Ne zdrojom – LHX1 CVI Melles Griot, s vlnovou dĺžkou 633 nm a výkonom 17 mW. Pre fokusovanie laserového lúča na povrch vzorky a na zber rozptýleného svetla bol použitý dlhofokusový objektív LMPlanFL 100 \times /0,8. Priemer laserového lúča na vzorke bol 1 μ m. Ramanove spektrá boli registrované multikanalovým CCD detektorom (1024 \times 256 pixelov) chladeným systémom Peltier (–70 °C). Snímané spektrá pokrývajú oblasť 100–1100 cm $^{-1}$ s hlavnými M-O a M-PO $_4$ vibráciami, a 3000–4000 cm $^{-1}$ typickú pre vibrácie OH skupín. Maximálne spektrálne rozlíšenie zodpovedalo hodnote 0,3 cm $^{-1}$.

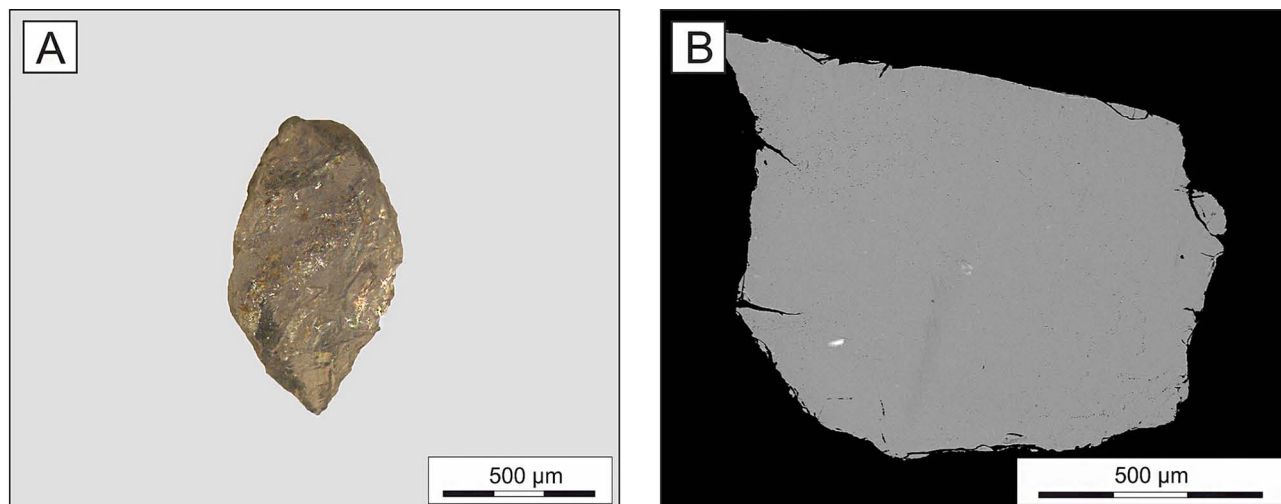
4. VÝSLEDKY

Asociácia ťažkých minerálov vyskytujúca sa spolu s apatitom zahŕňala granát, pyroxén, olivín, amfibol, epidot, zirkón, titanit a rutil. V Hodejove bol zistený tiež výskyt staurolitu. Apatit tvoril približne 2 % ťažkej frakcie na všetkých študovaných lokalitách.

Apatit sa na väčšine študovaných lokalít vyskytoval v podobe fragmentov hexagonálnych stĺpcov premenlivej farby (číra až žltá, prípadne modrá) (Obr. 3a). Na lokalitách Gemerské Dechtáre a Jelšovec tvoril špecificky ostrohranné nepravidelné úlomky bez kryštalografického obmedzenia, prevažne transparentné alebo šedej až slabo žltej farby. Na vzorkách z Gemerských Dechtárov bola pozorovateľná magmatická korózia. Veľkosť apatitov sa pohybovala od 0,5–1 mm. V spätne rozptýlených elektrónoch boli všetky študované apatity homogénne a neuzatvárali žiadne minerálne inklúzie, ani inklúzie tavenín (Obr. 3b).

Analyzovali sme celkovo 27 zrn apatitu pochádzajúcich z vulkanosedimentárnych výplní študovaných maarov a diatrém. Vybrané reprezentatívne analýzy (hmot. %) sa nachádzajú v tab. 1. V klasifikačnom diagrame (Obr. 4) zodpovedali takmer všetky apatity hydroxylapatitu, kde hodnoty OH ako hlavného aniónu dosahovali hodnoty 1,2–1,6 apfu. Obsahy F a Cl boli < 0,8, resp. < 0,2 apfu. Z lokality Hodejov bol analyzovaný jeden fluórapatit, kde obsahy F boli 1,2 apfu, OH 0,8 apfu a Cl bol prítomný v množstve 0,01 apfu.

Z chemického zloženia vyplýva, že študované apatity sú typické relatívne nízkym, ale variabilným obsahom LREE (Σ LREE $_2$ O $_3$ = 0,05–0,7 hmot. %). Mierne vyššie hodnoty vykazovali iba vzorky z maaru Filákov (do 1,18 hmot. %), pričom najvyššie koncentrácie dosahoval Ce $_2$ O $_3$ (do 0,6 hmot. %), La $_2$ O $_3$ dosahoval do 0,4 hmot. % a Nd $_2$ O $_3$ do 0,2 hmot. %. Najnižšie koncentrácie LREE $_2$ O $_3$ majú vzorky apatitov z Jelšovca (do 0,3 hmot. %) a Hajnáčky (do 0,3 hmot. %). Obsahy ťažkých vzácnych zemin (Σ HREE $_2$ O $_3$) sa pri všetkých vzorkách



Obr. 3. Apatit z maaru Hodejov: a – reprezentatívna makrofotografia; b – BSE obrázok.

Fig. 3. Apatite from the maar near Hodejov: a – representative photography; b – BSE image.

pohybovali v nízkych hodnotách do maximálnej výšky 0,15 hmot. % ($Y_2O_3 < 0,1$ hmot. %, $Yb_2O_3 < 0,1$ hmot. %). Obsahy ostatných prvkov boli na všetkých lokalitách veľmi podobné. SiO_2 dosahovalo hodnoty do 0,63 hmot. %, SO_3 do 0,3 hmot. %, pričom v prípade Filakova sa hodnoty pohybovali pod detekčným limitom analyzátoru. Dopočítané hodnoty C v pozícii T boli relatívne variabilné a pohybovali sa v hodnotách do 0,33 apfu. Koncentrácie ostatných prvkov ako Sr, Fe, Na, Mn a As dosahovali rovnako veľmi nízke až zanedbateľné hodnoty ($SrO < 0,5$ hmot. %, $FeO < 0,4$ hmot. %, $Na_2O < 0,32$ hmot. %, $MnO < 0,28$ hmot. %, $As_2O_5 < 0,08$ hmot. %). Pod detekčným limitom analyzátoru boli pri všetkých vzorkách obsahy Ba, Pb a Al.

Tetraedrický substitučný index (TSI) vo vzorkách nadobúdala hodnoty 0,65–7,9, pričom najnižšie hodnoty dosahovala

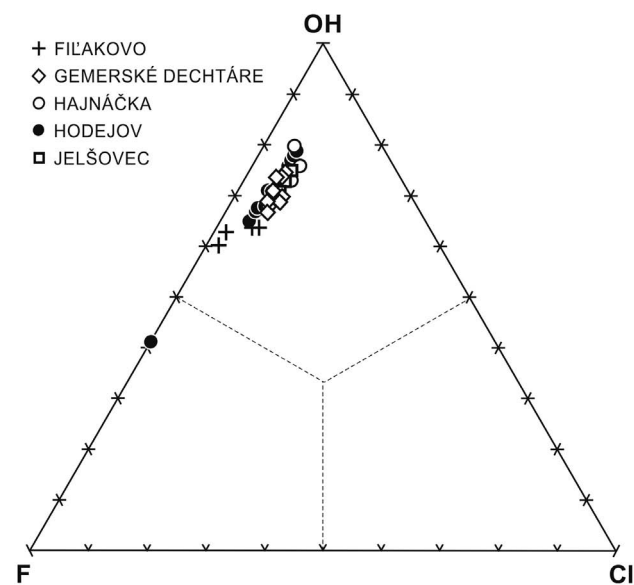
analýza jedného apatitu z lokality Filakovo (0,65) a Jelšovca (1,7). Hodnoty TSI sa v prípade všetkých lokalít pohybovali v hodnotách > 3 a nižšie hodnoty malo len niekoľko analýz. CSI index zodpovedal hodnotám 0,8–2,3.

Ramanove spektrá apatitov obsahujú vibračné pásy typické pre apatit. Spolu bolo nameraných 16 Ramanových spektier (6 na lokalite Hajnáčka a 10 na lokalite Filakovo – Hradný vrch). Dve vybrané spektrá sú ilustrované na obr. 5. Slabé mriežkové módy pri 139 a 211 cm^{-1} zodpovedajú vibráciám väzby Ca-O. Mód pri $430\text{--}431\text{ cm}^{-1}$ pozorovaný vo všetkých vzorkách, zodpovedá pásu ν_2PO_4 . Módy pri $580\text{--}581$, $591\text{--}592$ a $607\text{--}609\text{ cm}^{-1}$ zodpovedajú trojnásobne degenerovanému módu ν_4PO_4 . Hlavný vibračný mód ν_1PO_4 sa nachádza medzi $962\text{--}963\text{ cm}^{-1}$. Slabé módy medzi 1029 a 1079 cm^{-1} zodpovedajú viacnásobne degenerovanému módu ν_3PO_4 (Tsuda & Arends, 1994; Comodi et al., 1999; Antonakos et al., 2007).

Vibrácie sulfátového iónu ν_1SO_4 v magmatickom apatite z leucititu z Abruzzi (Taliansko) sa prejavili pri $1007\text{--}1009\text{ cm}^{-1}$ (Comodi et al. 1999). Slabé vibrácie medzi 1008 a 1011 cm^{-1} v apatitoch z oboch študovaných lokalít by teda mohli poukazovať na prítomnosť malého množstva SO_4^{2-} . Obsah sulfátu je vyšší v apatite z Hajnáčky (Obr. 5), čo potvrdila aj analýza chemického zloženia pomocou elektrónovej mikrosondy (Tab. 1).

Karbonátový anión v štruktúre apatitu by sa mal prejavovať slabými pásmi pri $716\text{--}718\text{ cm}^{-1}$ (karbonátový ión integrovaný s PO_4), a/alebo 670 a 757 cm^{-1} (karbonátový ión integrovaný s OH skupinou), pričom hlavný ν_1CO_3 mód pri 1071 cm^{-1} sa čiastočne prekrýva s jedným z vibračných pásov ν_4PO_4 pri $1076\text{--}1079\text{ cm}^{-1}$ (Awonusi et al., 2007). V našich vzorkách sa objavili slabé vibrácie pri $\sim 682\text{ cm}^{-1}$ vo vzorke z Filakova, ktoré by mohli zodpovedať ν_4CO_3 módu. Avšak charakter tejto vibrácie (široký pás), ako aj absencia výraznejšieho hlavného módu ν_1CO_3 módu pri 1071 cm^{-1} a zvýšené pozadie v celom rozsahu vlnových dĺžok medzi 100 a 1000 cm^{-1} skôr poukazuje na fluorescenčné maximá (Obr. 5).

Mód SiO_4 sa v štruktúre apatitu prejavuje pri 865 cm^{-1} (Comodi et al., 1999) a skupiny O_2^{2-} majú charakteristické vibrácie



Obr. 4. Ternárny diagram zobrazujúci obsah F, Cl, OH v atónoch na vzorcovú jednotku (apfu).

Fig. 4. Ternary plot of F, Cl, OH expressed in atoms per formula unit (apfu).

Tab. 1. Vybrané chemické analýzy apatitu (hmot. %) z lokalít Hodejov, Filákov – Hradný vrch, Gemerské Dechtáre, Jelšovec a Hajnáčka.

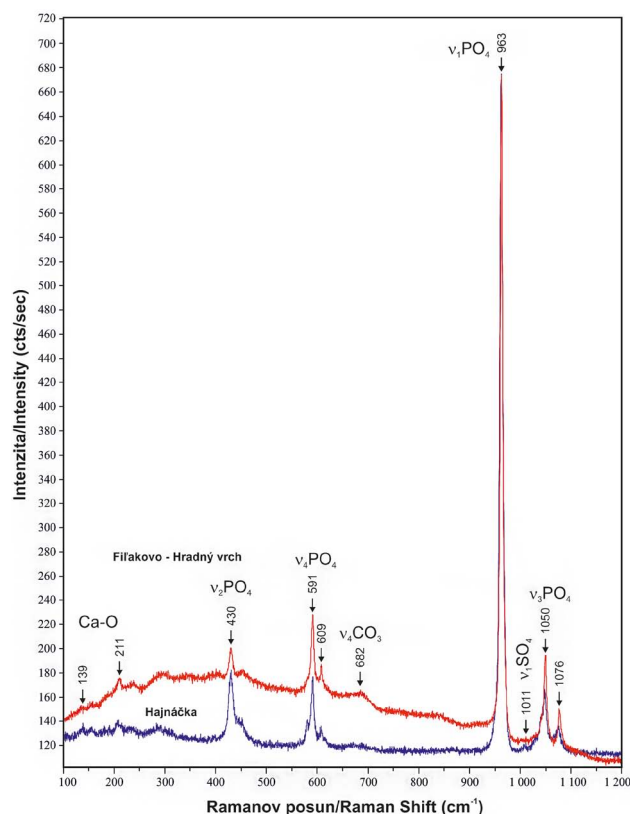
Tab. 1. Representative chemical analyses of apatite (wt. %) from Hodejov, Filákov – Castle Hill, Gemerské Dechtáre, Jelšovec and Hajnáčka.

Lokalita/Locality	Hodejov		Filákov – Hradný vrch		Gemerské Dechtáre		Jelšovec		Hajnáčka	
	HO-3	HO-4	FI-1-3	FI-1-3	GD-1	GD-1	JE-1	JE-1	HA-20-1	HA-20-1
Vzorka/Sample	HO-3	HO-4	FI-1-3	FI-1-3	GD-1	GD-1	JE-1	JE-1	HA-20-1	HA-20-1
Analýza/Analyses	03	12	01	04	03	04	01	02	02	03
SO ₃	0,11	0,00	0,00	0,01	0,09	0,08	0,01	0,03	0,29	0,26
P ₂ O ₅	39,48	41,25	41,73	40,66	39,75	40,50	40,00	40,66	39,54	39,13
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,07	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04	0,10
SiO ₂	0,63	0,00	0,15	0,18	0,28	0,31	0,25	0,28	0,44	0,37
Y ₂ O ₃	0,01	0,06	0,04	0,05	0,03	0,00	0,05	0,03	0,03	0,03
La ₂ O ₃	0,11	0,02	0,06	0,03	0,01	0,04	0,07	0,04	0,02	0,05
Ce ₂ O ₃	0,29	0,04	0,19	0,20	0,11	0,11	0,15	0,15	0,07	0,10
Nd ₂ O ₃	0,10	0,00	0,11	0,07	0,06	0,03	0,10	0,09	0,08	0,06
Yb ₂ O ₃	0,04	0,07	0,05	0,01	0,12	0,03	0,03	0,09	0,07	0,07
CaO	52,96	54,12	54,90	54,91	54,06	53,79	53,49	53,57	53,63	53,33
MnO	0,10	0,00	0,04	0,04	0,05	0,08	0,05	0,09	0,03	0,05
FeO	0,17	0,39	0,09	0,08	0,21	0,23	0,40	0,35	0,24	0,21
SrO	0,42	0,17	0,11	0,14	0,20	0,16	0,29	0,27	0,22	0,20
Na ₂ O	0,25	0,00	0,07	0,07	0,14	0,18	0,25	0,18	0,29	0,26
F	0,77	2,15	0,45	0,47	0,56	0,56	0,50	0,49	0,38	0,51
Cl	0,38	0,03	1,12	1,08	0,80	0,84	0,66	0,74	0,55	0,59
O=F	0,32	0,91	0,47	0,46	0,34	0,35	0,28	0,31	0,23	0,25
O=Cl	0,09	0,01	0,10	0,11	0,13	0,13	0,11	0,11	0,09	0,12
Suma/Total	95,83	97,39	98,67	97,47	96,10	96,57	95,96	96,68	95,60	94,99
Kryštalochemický vzorec prepočítaný na 26 aniónov a normalizovaný na základe 10 katiónov v pozícii A /Crystallochemical formula recalculated to 26 anions normalized on the basis of 10 A-site cations.										
Y	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000
La	0,007	0,001	0,004	0,002	0,004	0,002	0,001	0,003	0,001	0,003
Ce	0,018	0,002	0,012	0,012	0,010	0,009	0,005	0,006	0,007	0,007
Nd	0,006	0,000	0,007	0,004	0,006	0,005	0,005	0,003	0,004	0,002
Ca	9,798	9,916	9,916	9,924	9,801	9,827	9,827	9,831	9,876	9,862
Mn	0,015	0,000	0,006	0,006	0,008	0,014	0,004	0,007	0,007	0,012
Fe	0,024	0,056	0,013	0,011	0,056	0,050	0,034	0,030	0,031	0,033
Sr	0,042	0,017	0,011	0,014	0,029	0,027	0,022	0,020	0,020	0,016
Na	0,085	0,000	0,024	0,024	0,081	0,059	0,095	0,086	0,045	0,058
Pozícia/Site [A]	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
P	5,772	5,973	5,955	5,806	5,791	5,893	5,724	5,701	5,738	5,867
As	0,000	0,000	0,006	0,003	0,004	0,004	0,003	0,009	0,004	0,003
Si	0,108	0,000	0,026	0,030	0,043	0,048	0,074	0,064	0,048	0,052
S	0,014	0,000	0,000	0,002	0,002	0,004	0,037	0,034	0,011	0,010
C	0,106	0,027	0,013	0,160	0,161	0,051	0,161	0,193	0,199	0,068
Pozícia/Site [T]	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
TSI*	4,0	0,5	0,7	3,3	3,5	1,7	4,8	5,1	4,5	2,2
CSI*	2,1	0,8	0,9	0,8	1,3	1,4	2,0	1,8	1,8	1,7
Kat. náboj/Cat. charge	49,75	49,98	49,96	49,81	49,74	49,85	49,74	49,87	49,72	49,72
X _{OH}	1,47	0,83	1,27	1,29	1,50	1,46	1,60	1,53	1,41	1,39
X _F	0,42	1,16	0,60	0,58	0,36	0,40	0,30	0,32	0,43	0,45
X _{Cl}	0,11	0,01	0,13	0,13	0,15	0,14	0,11	0,15	0,16	0,16
OH wt%	2,411	1,370	2,137	2,163	2,333	2,292	2,476	2,413	2,640	2,517
CO ₃ wt%	0,611	0,158	0,078	0,947	1,163	0,398	0,938	0,297	0,942	1,120
Suma/Total*	98,45	98,91	100,88	100,58	99,60	99,23	99,37	99,39	99,18	98,63

*TSI – Tetraédrický substituční index (Stoppa et al., 1995), CSI – Ca substituční index (Comodi et al., 1999)

*TSI – Tetrahedra Substitution Index (Stoppa et al., 1995), CSI – Ca-site Substitution Index (Comodi et al., 1999)

*Suma/Total – Suma po prepočte/Total after recalculation



Obr. 5. Vybrané Ramanove spektrá apatitu z maaru Filakovo – Hradný vrch (vzorka FI-1-3 – horné spektrum) a diatrémy Hajnáčka (vzorka HA-20-1 – dolné spektrum) s vyznačením pozícií diagnostických pásov apatitu (mriežkové módy Ca-O a vibrácie skupiny PO_4^{3-}) a karbonátového aniónu CO_3^{2-} .

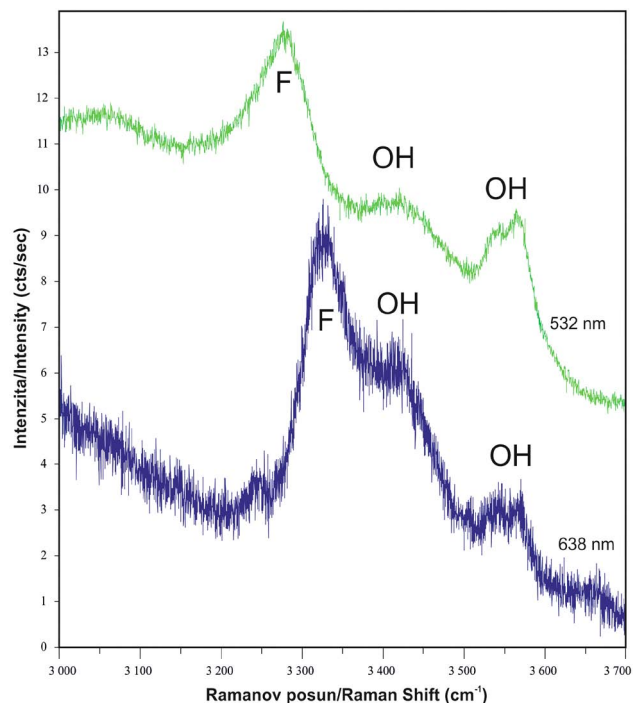
Fig. 5. Selected Raman spectra of apatite from Filakovo – Castle Hill maar (sample FI-1-3 – upper spectrum) and Hajnáčka diatreme (sample HA-20-1 – bottom spectrum) with marked positions of apatite bands (lattice mode Ca-O and PO_4^{3-} vibrations) and carbonate anion CO_3^{2-} .

pri 750 a 3600 cm^{-1} (Yu et al., 2007). Ani jeden z týchto pásov nebol v študovaných apatitoch pozorovaný.

Slabé vibračné pásy pri ~ 3400 a medzi $3540\text{--}3575\text{ cm}^{-1}$ pozorované vo všetkých študovaných vzorkách zodpovedajú rozťahovaniu hydroxylovej skupiny, aj keď ohýbanie OH skupiny pri 625 cm^{-1} (Balan et al., 2011) sme nepozorovali. Silnejší pás pri $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ je fluorescenčné maximum, pretože jeho pozícia sa na rozdiel od predošlých pásov mení so zmenou vlnovej dĺžky použitého lasera (Obr. 6).

5. DISKUSIA

Piccolli & Candela (2002) považujú za substitúciu typickú pre mafické horniny zastupovanie Na za Ca v grafe Ca-Mn-Na, ktorú môžeme v študovaných apatitoch pozorovať na obr. 7a. Táto substitúcia vyžaduje účasť ostatných zložiek pre vyrovnanie nábojovej bilancie, ako napríklad $\text{NaSP}_{-1}\text{Ca}_{-1}$ (Liu & Comodi, 1993) alebo (LREE) $\text{SiP}_{-1}\text{Ca}_{-1}$, a (HREE) NaCa_{-1} (Sha & Chappell, 1999). Rovnaký princíp nahrádzania Na za Ca funguje aj pri apatite v karbonatitoch, ktoré ale

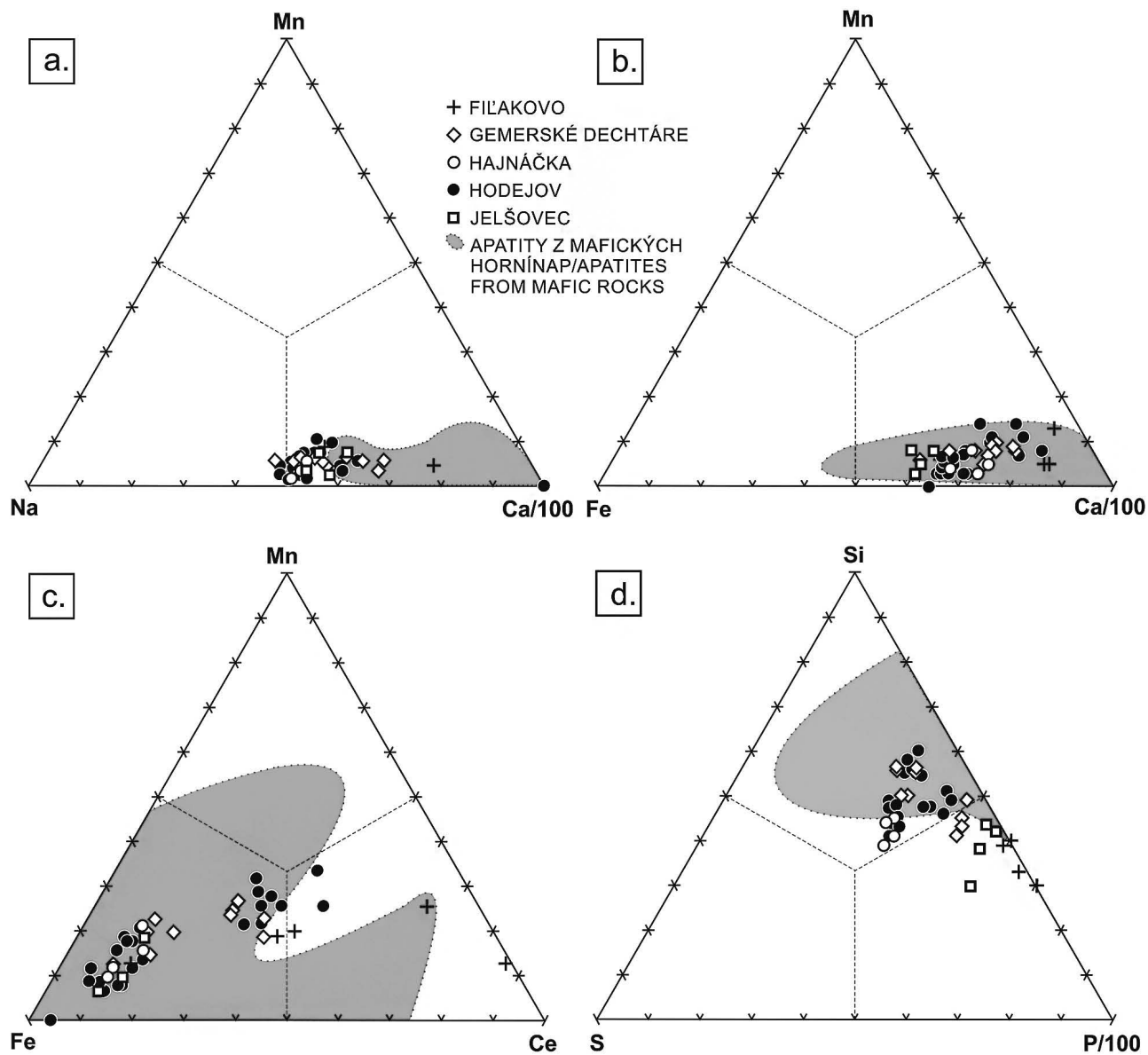


Obr. 6. Vibrácie OH skupiny v apatite z Filakovo – Hradného vrchu snímané s použitím lasera s rôznou vlnovou dĺžkou. F označuje fluorescenčné maximum.

Fig. 6. Raman vibrations of OH-stretching in apatite from Filakovo – Hradný vrch, showing a shift of the fluorescent (F) band with the changing wavenumber of incident laser light.

dosahujú aj dvojnásobných substitúcií zapríčinených vyšším obsahom týchto prvkov v tavenine. Rovnaký trend ako v predošlom prípade pozorujeme aj pri substitúcii Fe za Ca v grafe Ca/100-Mn-Fe (Obr. 7b). Na rozdiel od mafických hornín býva v prípade karbonatitov podľa Picoli & Candela (2002) substitúcia Fe za Ca viac obmedzená, čo korešponduje s nízkym obsahom Fe v karbonatitoch. Felzické horniny vykazujú vo väčšine prípadov vyššie obsahy Mn. V grafe Ce-Mn-Fe, kde je cér použitý ako zástupca LREE (Obr. 7c), pozorujeme zvyšovanie obsahu Mn a Ce na úkor Fe korešpondujúce s polom mafických hornín hlavne u vzoriek z Hodejova a Gemerských Dechtárov. V grafe P/100-Si-S študované apatity rovnako zodpovedajú polu pre mafické horniny (najmä Hajnáčka a Hodejov) (Obr. 7d).

Pre kvantifikáciu stupňa substitúcie v P tetraédri definoval Stoppa et al. (1995) tetraedrický substitučný index (TSI). Na základe jeho hodnôt identifikoval 3 genetické skupiny apatitov: skupinu I. pre ijolity a sövity (1,6–6,8 TSI), skupinu II. pre kalciokarbonatity (7,9–48,5 TSI) a III. skupinu pre apatity z alkalických silikátových hornín so strednými hodnotami 2,9–14 TSI. Analyzované vzorky spadali do intervalu 0,6–7,6 TSI, teda prevažne do 3. definovanej skupiny, zodpovedajúcej apatitom z alkalických magmatických hornín s dominantnou substitúciou S a Si za P. Apatity v tomto type hornín sú formované z magmy, kde je nízka aktivita PO_4 a CO_3 a vyššia aktivita Si. V takejto tavenine sa nachádza CO_3 len v malom množstve. Len niekoľko vzoriek malo hodnoty TSI indexu nižšie



Obr. 7. a – Ternárny diagram Ca/100-Mn-Na zobrazujúci substitúciu Na za Ca; b – Ternárny diagram Ca/100-Mn-Fe; c – Ternárny diagram Ce-Mn-Fe zobrazujúci substitúciu Fe za Ce; d – Ternárny diagram P/100-Si-Si. Pole apatitov z mafických hornín je podľa Picolli & Candela (2002).
 Fig. 7. a – Ternary Ca/100-Mn-Na plot showing Na for Ca substitution; b – Ternary Ca/100-Mn-Fe plot; c – Ternary Ce-Mn-Fe plot showing Fe for Ce substitution; d – Ternary P/100-Si-S plot. Shaded field corresponds to apatites from mafic rocks (Picolli & Candela, 2002).

ako 2,9 spadajúce do intervalu 1,6–6,8 TSI, ktorý je definovaný pre ijolity a sövity s vysokým obsahom P, Sr a REE. Karbonatity ako možné zdrojové horniny pre študované apatity vylučuje nízka miera substitúcie PO_4 za SiO_4 a CO_3 , typická pre tento typ hornín. Rovnako pozitívna korelácia TSI a CSI, poukazujúca na mieru týchto substitúcií na tetraédrickej a Ca polyédrickej strane, sa neprejavila ani v jednej lokalite. Pozitívnu koreláciu by rovnako musel sprevádzať paralelný nárast REE, Si a S, ktorý by indikoval prítomnosť týchto dvoch substitučných mechanizmov. Spomínané substitúcie nám nepreukázali ani Ramanove analýzy apatitov, ktoré síce preukázali nepatrné obsahy sulfátu, avšak žiadny obsah SiO_4^{2-} . Pravdepodobnejší je teda zdroj apatitov v alkalickej bazaltovej magme.

6. ZÁVER

Študovné apatity zodpovedajú mierou substitúcií v grafoch Ca/100-Mn-Fe, S/100-P-Si a Fe-Ce-Mn podľa Picolli & Candela (2002) apatitom z mafických hornín. Rovnako stanovený TSI index (0,6–7,6) korešponduje s hodnotami definovanými Stoppom et al. (1995) pre apatity z alkalickej magmatickej horniny. Karbonatity ako zdrojové horniny apatitu rovnako vylučuje veľmi malá miera substitúcie SiO_4 a CO_3 za PO_4 . Na základe zistení môžeme preto predpokladať zdroj apatitov v alkalickej bazaltovej magme. Pre presnejšie určenie a overenie tohto tvrdenia by bolo vhodné použiť ICP-MS analýzy apatitov. Chemická charakteristika apatitov je rovnako

dôležitá pre stanovenie ich uzatváracích teplôt a neskoršie datovanie.

Podakovanie: Projekt bol finančne podporený z grantu VEGA 2/0069/13. Zriadenie laboratória Ramanovej spektroskopie na Geologickom Ústave SAV v Banskej Bystrici bolo finančne podporené projektom Centra excelencie pre integrovaný výskum geosféry (ITMS – 26220120064). Autori článku ďakujú za zhotovenie elektrónových mikroanalýz Patrikovi Konečnému a Viere Kollárovej.

Literatúra

- Antonakos A., Liarokapis E. & Leventouri T., 2007: Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*, 28, 19, 3042–3054.
- Awonusi A., Morris M.D. & Tecklenburg M.M.J., 2007: Carbonate assignment and calibration in the Raman spectrum of apatite. *Calcified Tissue International*, 81, 1, 46–52.
- Balan E., Delattre, S., Roche, D., Segalen L., Morin G., Guillaumet M., Blanchard M., Lazzeri M., Brouder C. & Salje E.K.H., 2011: Line-broadening effects in the powder infrared spectrum of apatite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 2, 111–122.
- Comodi P., Liu Y., Stoppa F. & Woolley A.R., 1999: A multi-method analysis of Si-, S- and REE-rich apatite from a new find of kalsilite-bearing leucitite (Abruzzi, Italy). *Mineralogical Magazine*, 63, 5, 661–672.
- Ehlers T.A. & Farley K.A., 2003: Apatite (U-Th)/He thermochronometry: methods and applications to problems in tectonic and surface processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 206, 1–2, 1–14.
- Hurai V., Danišík M., Huraiová M., Paquette J.L. & Ádám A., 2013: Combined U/Pb and (U-Th)/He geochronometry of basalt maars in Western Carpathians: implications for age of intraplate volcanism and origin of zircon metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166, 4, 1235–1251.
- Konečný V. & Lexa J., 2007: Pliocén-pleistocén. In: Vass D., Elečko M. & Konečný V. (Eds.): Geológia Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny. GÚDŠ, Bratislava, pp. 72–117.
- Konečný V., Lexa J., Balogh, K. & Konečný P., 1995: Alkali basalt volcanism in Southern Slovakia - Volcanic forms and time evolution. *Acta Vulcanologica*, 7, 2, 167–171.
- Liu Y. & Comodi P., 1993: Some aspects of the crystal-chemistry of apatites. *Mineralogical Magazine*, 57, 389, 709–719.
- Pan Y. & Fleet M.E., 2002: Composition of the apatite-group minerals: substitution mechanism and controlling factors. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 48, 1, 13–50.
- Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J. & White T.J., 2010: Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22, 2, 163–179.
- Piccoli P.M. & Candela P.A., 2002: Apatite in igneous systems. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 48, 1, 255–292.
- Seifert W., Kämpf H. & Wasternack J., 2000: Compositional variation in apatite, phlogopite and other accessory minerals of the ultramafic Delitzsch complex, Germany: implication for cooling history of carbonatites, *Lithos*, 53, 2, 81–100.

Sha L.K. & Chappell B.W., 1999: Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 22, 3861–3881.

Sommerauer J. & Katz-Lehnert K., 1985: A new partial substitution mechanism of $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$ and SiO_4^{4-} for PO_4^{3-} group in hydroxylapatite from the Kaiserstuhl alkaline complex (SW-Germany) *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 4, 360–368.

Stoppa F. & Liu Y., 1995: Chemical composition and petrogenetic implications of apatites from some ultra-alkaline Italian rocks. *European Journal of Mineralogy*, 7, 2, 391–402.

Tsuda H. & Arends J., 1994: Orientational micro-Raman spectroscopy on hydroxyapatite single crystals and human enamel crystallites. *Journal of Dental Research*, 73, 11, 1703–1710.

Yu H., Zhang H., Wang X., Gu Z., Li X. & Deng F., 2007: Local structure of hydroxy-peroxy apatite: A combined XRD, FT-IR, Raman, SEM, and solid-state NMR study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 10, 1863–1871.

Summary: Products of Pliocene-Pleistocene alkaline basaltic volcanism extend over the Lučenec Basin and Cerová Highlands and they occur also in northern Hungary. On the basis of radiometric dating and spatial distribution of lava flows (Konečný et al., 1995) two formations have been recognized: the Podrečany Formation of Pontian age and the younger Cerová Formation of the Pliocene-Quaternary age (Fig. 1). This paper describes apatite from heavy mineral assemblages recovered from maars and diatremes fillings. Apatite is a minor but ubiquitous mineral in most igneous rocks. Apatite as accessory mineral is also important because it commonly contains elements that do not enter the structure of major rock-forming minerals. Samples of medium- to coarse-grained lapilli tuffs, 25–30 kg in weight, were collected from the Hajnáčka diatreme (Fig. 2a,b), the Hodejov maar (Fig. 1c,d), the maar of the Filákovo – Castle Hill and from recently discovered maar structure near Gemerské Dechtáre village (Fig. 2e,f). Heavy minerals were obtained using standard separation methods. Apatite grains separated from lapilli tuffs are euhedral to subhedral columnar fragments with variable colours devoid of mineral or melt inclusions (Fig. 3 a,b). Chemical composition of a total of 27 apatites was determined using electron microprobe (Tab. 1). Most investigated apatites correspond to hydroxylapatite (Fig. 4) and they exhibit low, but variable REE concentrations. Up to 0,3 apfu of carbonate ion (recalculated from EMPA analyses) was not confirmed by Raman spectroscopy. In contrast, a small amount of sulphur bound in SO_4^{2-} was corroborated by Raman and EPMA analyses (Fig. 5, 6). Amount of substitutions in Ca/100-Mn-Fe, S/100-P-Si and Fe-Ce-Mn diagrams (Fig. 7 a–d) correspond to apatite from mafic rocks (Piccoli & Candela, 2002). Middle range (0.63–7.56) of Tetrahedral Substitution Index (TSI) according to Stoppa et al. (1995) is consistent with the apatite from alkaline rocks. Carbonatites as source rocks of apatites have been excluded because of a very low SiO_2 and CO_3 substitution for PO_4 anions. According to these findings we assume, that studied apatites crystallized from alkaline basaltic magma.