

Kerimasit $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Fe}^{3+}_2\text{Si})\text{O}_{12}$ - vzácny granát z Ca-Mg skarnovo-porfýrového ložiska Vysoká-Zlatno, štiavnický stratovulkán (stredné Slovensko)

Kerimasite $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Fe}^{3+}_2\text{Si})\text{O}_{12}$ - a rare garnet from Ca-Mg skarn-porphry deposit Vysoká-Zlatno, Štiavnica stratovolcano, Central Slovakia

PAVEL UHER¹⁾, PETER KODĚRA²⁾ A DANIEL OZDÍN¹⁾

¹⁾Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, puher@fns.uniba.sk

²⁾Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

UHER P., KODĚRA P., OZDÍN D. (2012) Kerimasit $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Fe}^{3+}_2\text{Si})\text{O}_{12}$ - vzácny granát z Ca-Mg skarnovo-porfýrového ložiska Vysoká-Zlatno, štiavnický stratovulkán (stredné Slovensko). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 1, 59-62*. ISSN 1211-0329.

Abstract

Kerimasite $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Fe}^{3+}_2\text{Si})\text{O}_{12}$, a rare member of garnet supergroup, was identified by EMPA in Ca-Mg skarn on the contact between Miocene granodiorite porphyry intrusion and Middle Triassic dolomites in a borehole from the Cu-Au skarn-porphry deposit Vysoká-Zlatno near Banská Štiavnica (Štiavnické Vrchy Mts., Central Slovakia). Kerimasite forms isolated irregularly shaped grains (60 - 100 μm across) in association with andradite, monticellite, clintonite, magnetite, perovskite and brucite. Kerimasite originated during prograde metamorphic conditions of high-temperature contact thermal metamorphism related to emplacement of the granodiorite porphyry into dolomites.

Key words: kerimasite, Zr-rich garnet, electron microprobe composition, skarn, granodiorite porphyry, Vysoká-Zlatno, Štiavnica stratovolcano, Slovakia

Úvod

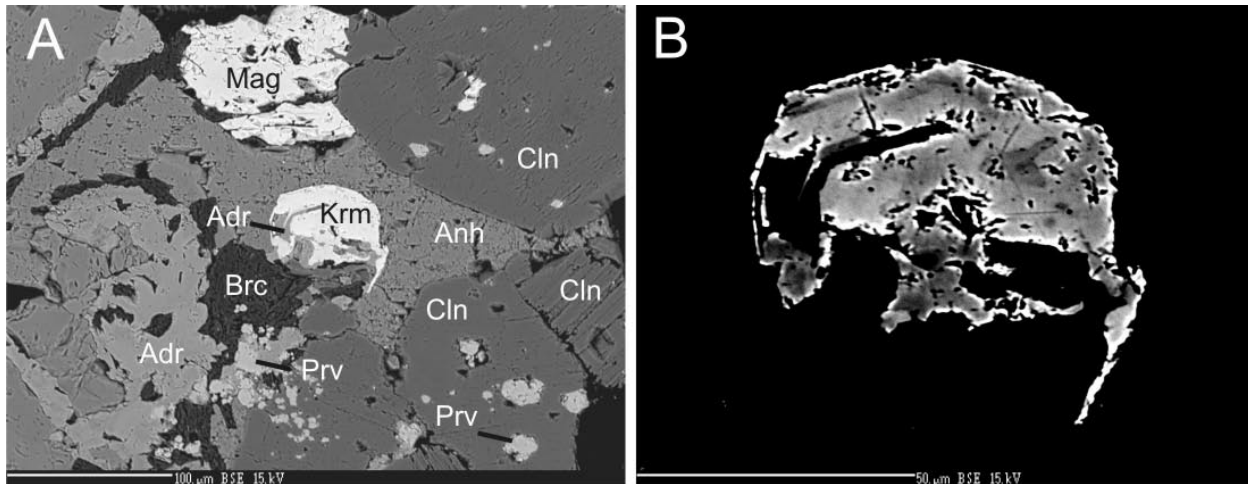
Skarnová mineralizácia na kontakte miocénneho granodioritového porfýru a triasových dolomitov na lokalite Vysoká-Zlatno v štiavnických vrchoch na strednom Slovensku bola zistená na základe vrtného prieskumu (Rozložník, Záborský 1971). Následne v rámci rozsiahleho geologického prieskumu bolo v hĺbke od cca 700 m objavené a definované ložisko Cu \pm Mo, Au rúd porfýrového typu s parametrami 66 mil. ton rudy pri kovnatosti 0.34 % Cu alebo 13.4 mil. ton rudy pri kovnatosti 0.52 % Cu (Burian et al. 1980; Burian, Smolka 1982). Minerálne zloženie Ca-Mg skarnov z vrto v lokalite Vysoká-Zlatno opísali Záborský (1976) a Kúšik (1992), genetické aspekty vzniku skarnovo-porfýrového ložiska spracovali Koděra et al. (2010).

Nedávno boli z materiálu vrtu R-1 v hĺbke 677 m v skarnových polohách identifikované pomocou elektrónovej mikroskopie aj vzácnejšie akcesorické minerály - hydroxylelestadit, monticellit, clintonit (Koděra et al. 2009) a perovskit (Uher et al. 2011). Spoločne s uvedenými minerálmi bol ojedinele zistený aj kerimasit, unikátny Ca-Zr-Ti-Fe minerál zo skupiny granátu, ktorý bol len nedávno opísaný z vulkanických hornín východoafrického riftu v Tanzánii (Zaitsev et al. 2010). Cieľom nášho príspevku je základná mineralogická charakteristika kerimasitu z lokality Vysoká-Zlatno spolu s porovnaním chemického zloženia ostatných svetových výskytov granátov bohatých Zr, členov radu kimzeyit - kerimasit.

Geologická charakteristika

Ložisko skarnovo-porfýrových Cu \pm Mo, Au rúd Vysoká-Zlatno je situované medzi obcami Hodruša-Hámre a Uhliská v západnej časti štiavnického stratovulkánu (Konečný et al. 1998), približne 10 km na JZ od mesta Banská Štiavnica. Ložisko je viazané na členitú intrúziu granodioritového porfýru prenikajúcu do hornín predvulkanického podložja a spodnej časti štiavnického vulkanického komplexu, má tvar subhorizontálnej šošovky hrúbky 60 - 200 m v hĺbke 700 - 1000 m. Rudonosná intrúzia tvorená biotitovo-amfibolickým granodioritovým porfýrom miocénneho veku s povrchovým prierezom cca 1400 x 400 m je orientovaná v smere SZ - JV. Intrúzia má v povrchových úrovniach charakter dajkového roja v andezitoch, avšak zhruba od úrovne podložja vulkanických hornín intrúzia prechádza do štoku, ktorý v apikálnej časti obsahuje množstvo blokov rozpadajúceho sa podložja. Mechanizmus granodioritovej intrúzie teda zodpovedá kombinácii injekcie a stopingu (Lexa et al. 1999). Zóna vápenato-horečnatých skarnov je situovaná na kontakte granodioritového porfýru a stredno- až vrchnotriasových dolomitov, patriacich skupine Veľkého Boku veporika (Havrila in Konečný et al. 1998). Rudná mineralizácia skarnových polôh je reprezentovaná pyrotitom, pyritom a chalkopyritom s malou prímiesou molybdenitu a zlata.

Štúdaná vzorka Ca-Mg skarnu pochádza z vrtného jadra prieskumného vrtu R-1, z hĺbky 677 m. Vrt je situovaný 1870 m na SZ od obce Vysoká, približne 9 km na ZJZ od mesta Banská Štiavnica (geografické súradnice vrtu: 48°25'42" severnej zemepisnej šírky, 18°46'20" východnej



Obr. 1 BSE kerimasitu a asociujúcich minerálov zo skarnu Vysoká-Zlatna. A: Krm - kerimasit, Adr - andradit, Anh - anhydrit, Brc - brucit, Cln - clintonit, Mag - magnetit, Prv - perovskit. B: vnútorná zonalita kerimasitu (detail obr. 1A). Foto I. Holický.

zemepisnej dĺžky, nadmorská výška 505 m n. m.). V študovanej vzorke Ca-Mg skarnu možno rozlíšiť vysokoteplotnú, kontaktne-metamorfnú minerálnu asociáciu prográdneho štádia, tvoreniu monticellitom, perovskitom, spinelom, andraditom a vesuvianitom. V mladšom, nižšie teplotnom retrográdnom štádiu vznikol magnetit, clintonit, klínochlór, kalcit, anhydrit, hydroxyllelestadit až fluorellestadit, brucit, hydrotalkit, valleriit, pyrotit, sfalerit a chalkopyrit (Koděra et al. 2009, 2010; Koděra, Uher - nepublikované údaje).

Metodika

Granát a sprievodné minerály boli analyzované vo vzorke lešteného výbrusu z vrtného jadra skarnu pomocou elektrónového mikroanalýzatora Cameca SX-X100 (ŠGÚDŠ Bratislava) vo vlnovo-disperznom móde. Boli použité nasledovné meracie podmienky: urýchľovacie napätie 15 kV, merací prúd 30 nA, priemer elektrónového lúča 3 μm, čas merania prvku: 20 - 30 s. Na meranie koncentrácie jednotlivých prvkov boli použité nasledovné prírodné a syntetické štandardy: fluorapatit (P Kα), ferocolumbit (Nb Lα), manganotantalit (Ta Lα), ortoklas (Si Kα), TiO₂ (Ti Kα), zirkón (Zr Lα), HfO₂ (Hf Lα), kasiterit (Sn Lα), Al₂O₃ (Al Kα), Cr (Cr Kα), YPO₄ (Y Lα), fayalit (Fe Kα), rodonit (Mn Kα), forsterit (Mg Kα), wollastonit (Ca Kα), SrTiO₃ (Sr Kα), albit (Na Kα), LiF (F Kα) a NaCl (Cl Kα). Namerané hodnoty prvkov boli upravené korekciou PAP. Kryštalochemické vzorce granátu boli normalizované na 12 atómov kyslíka a prepočtom valencie železa (Fe³⁺ a Fe²⁺) na neutrálnu nábojovú bilanciu, ako aj alternatívnym prepočtom na sumu katiónov X = 3 atómy (X = Ca, Sr, Y), Fe celkové = Fe³⁺, s teoretickým dopočítaním obsahov OH, resp. H₂O na neutrálnu nábojovú bilanciu. V oboch prípadoch boli katióny rozpočítané na pozície X, Y a Z v rámci ideálnej granátovej molekuly X₃Y₂Z₃(O,OH)₁₂.

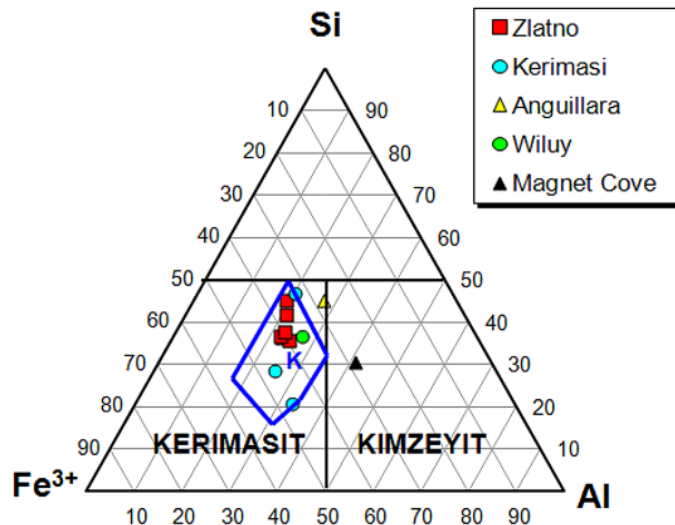
Charakteristika kerimasitu

Granát kerimasitového zloženia bol identifikovaný pomocou bodovej elektrónovej mikroanalýzy na dvoch miestach v rámci študovaného výbrusu. Vystupuje v podobe hypidiomorfné obmedzených kryštálov s rozmerom 60 až 100 μm v asociácii s andraditom, monticellitom, brucitom, anhydritom, clintonitom, magnetitom a perovskitom (obr. 1A).

Kerimasit obsahuje nepravidelné inklúzie andraditu alebo brucitu. V BSE má kerimasit nepravidelnú zonalitu, spôsobenú najmä variáciami obsahov Si, Zr, Al a Fe (obr. 1B).

Bodové mikroanalýzy študovaného kerimasitu (tab. 1) sa vyznačujú vysokými obsahmi Zr (24.5 - 30 hm. % ZrO₂; 1.19 - 1.47 apfu Zr), Ti (4.9 - 6.1 hm. % TiO₂; 0.38 - 0.45 apfu Ti), Fe (16.4 - 18.1 hm. % Fe₂O₃; 1.26 - 1.35 apfu Fe) a Ca (28.4 - 29.1 hm. %; 3.05 - 3.11 apfu Ca), avšak nízkymi obsahmi Si (10.4 - 13.7 hm. % SiO₂; 1.06 - 1.36 apfu Si) a Al (5.0 - 6.2 hm. % Al₂O₃; 0.58 - 0.74 apfu Al). Jeho zloženie zodpovedá kerimasitu Ca₃Zr₂(Fe³⁺Si)O₁₂ (Zaitsev et al. 2010), kde ^YM⁴⁺ > 1, pričom Zr > Ti, Hf, Sn a ^ZM³⁺ > 1.5, pričom Fe³⁺ > Al (obr. 2).

Okrem hlavných prvkov obsahuje kerimasit z Vysokej - Zlatna aj nižšie koncentrácie Nb (0.15 - 0.17 hm. % Nb₂O₅; 0.007 - 0.008 apfu Nb), Sn (0.12 - 0.19 hm. % SnO₂; 0.005 - 0.008 apfu Sn), Sr (0.00 - 0.07 hm. % SrO; do 0.004 apfu Sr) a najmä Hf (0.58 - 0.77 hm. %



Obr. 2 Porovnanie zloženia kerimasitu z Vysokej-Zlatna a svetových výskytov kerimasitu (3 vybrané analýzy a pole K - Kerimasi - Zaitsev et al. 2010; Anguillara - Schingaro et al. 2001; Wiluy (Viljuj) - Galuskina et al. 2005) a kimzeyitu z Magnet Cove (Milton et al. 1961) v trojuholníkovom klasifikačnom diagrame Zr granátov - pozícia Z (Zaitsev et al. 2010).

Tabuľka 1 Reprezentatívne analýzy kerimasitu z lokality Vysoká-Zlatno v porovnaní so zložením kerimasitu z Kerimasi (Zaitsev et al. 2010), Anguillara (Schnigaro et al. 2001), Wilui (Galuskina et al. 2005) a kimzeyitu z Magnet Cove (Milton et al. 1961), v hm. %

Lokalita	Zlatno	Zlatno	Zlatno	Zlatno	Kerimasi	Kerimasi	Kerimasi	Anguill.	Wiluy	Mag. C.
Analýza	1	2	3	4	5	6	8	9	7	8
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.04	0.04						
Nb ₂ O ₅	0.17	0.16	0.17	0.16	1.91	5.14	10.09			1.00
SiO ₂	10.44	13.67	10.94	11.21	14.71	7.92	5.83	14.24	11.16	9.60
TiO ₂	4.90	5.78	5.42	5.23	5.71	1.87	1.36	9.57	8.45	5.60
ZrO ₂	29.68	24.52	29.99	29.51	25.90	31.45	26.05	24.34	26.98	29.90
HfO ₂	0.69	0.58	0.73	0.77	0.21	0.20			0.66	
SnO ₂	0.17	0.12	0.14	0.13						
Al ₂ O ₃	6.16	4.95	5.73	5.77	5.37	6.00	7.85	7.31	6.95	11.00
Sc ₂ O ₃									0.08	
Y ₂ O ₃	0.00	0.05	0.00	0.00	0.28	0.46	0.73	0.05		
La ₂ O ₃					0.00	0.14	0.25			
Ce ₂ O ₃					0.13	0.61	0.65			
Pr ₂ O ₃							0.11			
Nd ₂ O ₃					0.18	0.45	0.43			
Sm ₂ O ₃					0.00	0.16	0.08	0.08		
Eu ₂ O ₃								0.27		
Gd ₂ O ₃					0.00	0.19	0.11	0.15		
Dy ₂ O ₃							0.10			
Er ₂ O ₃							0.12			
Fe ₂ O ₃	16.42	18.06	17.18	16.85	14.66	17.23	17.39	12.58	15.14	13.40
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	1.54	0.83	0.00	0.37	0.22	0.80
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.20	0.35		0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.92	0.24	0.45	0.76	0.18	0.50
CaO	28.39	29.11	28.48	28.37	28.50	26.17	26.39	29.48	28.38	29.80
SrO	0.07	0.05	0.00	0.04						
BaO						0.27		0.71		
Suma	97.13	97.09	98.82	98.08	100.29	99.53	98.34	99.91	98.20	101.60
Normal.	12 O	12 O	12 O	12 O	12 O	12 O	12 O	12 O	12 O	12 O
P	0.003	0.003	0.003	0.003						
Si	1.063	1.355	1.093	1.126	1.408	0.820	0.609	1.342	1.097	0.916
Al	0.739	0.578	0.675	0.683	0.606	0.732	0.967	0.812	0.805	1.236
Fe ³⁺ (Z)	1.195	1.064	1.229	1.188	0.986	1.343	1.367	0.825	1.098	0.848
ΣZ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	2.895	2.943	2.979	3.000	3.000
Nb	0.008	0.007	0.008	0.007	0.083	0.241	0.477			0.043
Ti	0.375	0.431	0.407	0.395	0.411	0.146	0.107	0.678	0.625	0.402
Zr	1.473	1.185	1.461	1.445	1.209	1.588	1.327	1.119	1.293	1.390
Hf	0.020	0.016	0.021	0.022	0.006	0.006			0.019	
Sn	0.007	0.005	0.006	0.005						
Sc									0.007	
Fe ³⁺ (Y)	0.063	0.283	0.063	0.085	0.070	0.000	0.000	0.067	0.022	0.114
Fe ²⁺ (Y)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.123	0.072	0.000	0.029	0.018	0.064
Mg (Y)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.000	0.070	0.107	0.016	0.000
ΣY	1.946	1.927	1.966	1.959	2.002	2.053	1.981	2.000	2.000	2.013
Y	0.000	0.003	0.000	0.000	0.014	0.025	0.041	0.003		
La						0.005	0.010			
Ce					0.005	0.023	0.025			
Pr							0.004			
Nd					0.006	0.017	0.016			
Sm						0.006	0.003	0.003		
Eu								0.009		
Gd						0.007	0.004	0.005		
Dy							0.003			
Er							0.004			
Mn					0.022	0.000	0.000		0.000	0.000
Mg (X)					0.031	0.037	0.000		0.010	0.071
Ca	3.096	3.092	3.048	3.052	2.922	2.904	2.955	2.977	2.990	3.045
Sr	0.004	0.003	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000			
Ba					0.000	0.011	0.000	0.026		
ΣX	3.100	3.095	3.048	3.054	3.000	3.035	3.065	3.023	3.000	3.116
Σ kat.	8.046	8.022	8.014	8.013	8.002	7.983	7.989	8.002	8.000	8.129

HfO₂; 0.016 - 0.022 apfu Hf), ktoré izomorfne vstupujú do štruktúry granátu (tab. 1). Koncentrácie P a Y sú na hranici detekčného limitu elektrónovej mikroanalýzy (0.03 - 0.05 hm. %), obsahy ostatných meraných prvkov (Ta, Cr, Mn, Mg, Na, F a Cl) v kerimasite boli pod spodným detekčným limitom (pod 0.03 hm. %).

Prepočet analýz kerimasitu na 12 atómov kyslíka s valenčným prepočtom železa na neutrálnu nábojovú bilanciu indikuje všetko železo len vo forme Fe³⁺. Prepočet však vykazuje aj odchýlky od ideálnej granátovej stechiometrie, ktorá sa prejavuje deficitom sumy katiónov v pozícií Y (1.93 - 1.97 apfu) a naopak prebytkom sumy katiónov v pozícií X (3.05 - 3.11). Tieto odchýlky môžu indikovať čiastočnú substitúciu hydroxylovej skupiny (OH) za (SiO₄)⁴⁻, na čo nepriamo poukazujú aj nižšie sumy analýz (97 - 99 hm. %). Pri alternatívnom prepočte analýz kerimasitu, normalizovaných na sumu katiónov v pozícií X (Ca+Sr+Y) = 3 atómy, dopočtu katiónov Y na 2 atómy a Fe celkové = Fe³⁺, vychádza deficit katiónov v pozícií Z (suma Z = 2.76 - 2.89, vakancia 0.11 - 0.24 apfu), čo zodpovedá 0.46 - 0.97 apfu OH [(SiO₄)⁴⁻ = 4(OH)], resp. 0.70 - 1.51 hm. % H₂O (pri prepočte analýz na sumu 100 hm. %). Otázka prípadného vstupu hydroxyloveho aniónu do štruktúry študovaného kerimasitu bez jeho priameho stanovenia však ostáva otvorená. Prebytok Ca, resp. X-katiónov pri prepočte na 12 atómov kyslíka (a možná prítomnosť OH skupiny) sa však prejavuje vo viacerých analýzach kerimasitu a kimzeyitu zo svetových lokalít, napr. Magnet Cove, Kerimasi alebo Anguillara Sabazia (tab. 1).

Diskusia a záver

Kerimasit Ca₃Zr₂(Fe³⁺₂Si)O₁₂ je vzácny člen skupiny granátu, ktorý bol opísaný len neďávno z karbonatitov z oblasti vulkánu Kerimasi, ako súčasť východoafrického riftu v Tanzánii (Zaitsev et al. 2010). Prvým zisteným minerálom zo skupiny granátu s dominantným obsahom Zr v pozícií Y bol kimzeyit Ca₃Zr₂(Al₂Si)O₁₂, opísaný z karbonatitového telesa Magnet Cove v Arkansase, USA (Milton, Blade 1958; Milton et al. 1961). Koncové členy kimzeyitu a kerimasitu majú zhodné obsadenie katiónmi v pozíciách X (Ca) a Y (Zr), avšak v pozícií Z je v kimzeyite dominantný Al, kým v kerimasite Fe³⁺, pričom v oboch mineráloch M³⁺ > 1.5 apfu, ideálne M³⁺ : Si = 2 : 1. Keďže pôvodne kimzeyit nebol takto jednoznačne definovaný na základe koncového člena, ukázalo sa, že viaceré analýzy označené ako kimzeyit majú v pozícií Z miernu prevahu Fe³⁺ nad Al a patria teda kerimasitu. Možno teda konštatovať, že zloženie granátov s prevládajúcou kerimasitovou molekulou okrem typovej lokality v Tanzánii dosahujú aj niektoré analýzy z Magnet Cove (Lupini et al. 1992), v Anguillara Sabazia v rímskej vulkanickej provincii (Schingaro et al. 2001), ako aj v rodingitických metasomatitoch rieky Viljuz v ruskom Jakutsku (Galuskina et al. 2005).

Kerimasit z lokality Vysoká-Zlatno predstavuje prvý svetový výskyt tohoto vzácného granátu z Ca-Mg skarnov. Jeho paragenéza a textúrne vzťahy indikujú, že kryštalizoval spoločne s andraditom, monticellitom, perovskitom a ďalšími minerálmi v rámci prográdneho, vysokoteplotného (T > 600 °C) kontaktne-metamorfného štádia tvorby skarnov, vplyvom intrúzie miocénnych granodioritov.

Podakovanie

Autori ďakujú Agentúre na podporu výskumu a vývoja, ktorá podporila túto prácu na základe zmluvy č. APVV VVCE-0033-07 a APVV 0557-06, ako aj Kataríne Bónovej a neznámemu recenzentovi za kritické posúdenie manuskriptu.

Literatúra

- Burian J., Smolka J. (1982) Geologická stavba med'natoporfýrového ložiska Zlatno. *Miner. Slov.* 14, 517-538.
- Burian J., Smolka J., Januš J., Valko P. (1980) Záverečná správa a výpočet zásob - Zlatno, VP. MS, *Geofond Bratislava*.
- Galuskina I. O., Galuskin E. V., Dzierzanowski P., Armbruster T., Kozanecki A. (2005) A natural scandian garnet. *Am. Mineral.* 90, 1688-1692.
- Koděra P., Lexa J., Fallick A. E. (2010) Formation of the Vysoká-Zlatno Cu-Au skarn-porphiry deposit, Slovakia. *Miner. Depos.* 45, 817-843.
- Koděra P., Uher P., Ozdín D., Kollárová V., Lexa J. (2009) Monticellit, clintonit a hydroxylellestadit-fluorellestadit: vzácné skarnové minerály na Cu-Au porfýrovo-skarnovom ložisku Vysoká-Zlatno (štiavnický stratovulkán). *Miner. Slov.* 41, 169-178.
- Konečný V. (ed.), Lexa J., Halouzka R., Hók J., Vozár J., Dublan L., Nagy A., Šimon L., Havrila M., Ivanička J., Hojstričová V., Mihaliková A., Vozárová A., Konečný P., Kováčiková M., Filo M., Marcin D., Klukanová A., Liščák P., Žáková E. (1998) Vysvetlivky ku geologickej mape Štiavnických vrchov a Pohronskeho Inovca (štiavnický stratovulkán) 1:50 000. 1-473, *Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava*.
- Kúšik R. (1992) Mineralógia a genéza Cu-porfýrového ložiska Zlatno v Štiavnických vrchoch. *Miner. Slov.* 24, 69-82.
- Lexa J., Štohl J., Konečný V. (1999) Banská Štiavnica ore district: Relationship among metallogenetic processes and geological evolution of the central volcanic zone. *Miner. Depos.* 34, 639-654.
- Lupini L., Williams C. T., Woolley A. R. (1992) Zr-rich garnet and Zr- and Th-rich perovskite from the Polino carbonatite, Italy. *Mineral. Mag.* 56, 581-586.
- Milton C., Blade L. V. (1958) Preliminary note on kimzeyite, a new zirconium garnet. *Science* 127, 1343.
- Milton C., Ingram B. L., Blade L. V. (1961) Kimzeyite, a zirconium garnet from Magnet Cove, Arkansas. *Am. Mineral.* 46, 533-548.
- Rozložník L., Zábranský F. (1971) O výskyte žilnikovo-impregnačného zrudnenia medzi obcami Banská Hodruša, Vysoká a Uhliská. *Miner. Slov.* 10, 85-94.
- Schingaro E., Scordari F., Capitanio F., Parodi G., Smith D. C., Mottana A. (2001) Crystal chemistry of kimzeyite from Anguillara, Mts. Sabatini, Italy. *Eur. J. Mineral.* 13, 749-759.
- Uher P., Koděra P., Vaculovič T. (2011) Perovskite from Ca-Mg skarn-porphiry deposit Vysoká-Zlatno, Štiavnica stratovolcano, Slovakia. *Miner. Slov.* 43, 247-254.
- Zábranský F. (1976) Žilnikovo-impregnačné zrudnenie Cu - lokalita Zlatno. *Manuskript, habilitačná práca. MS, Archív Katedry geológie a mineralógie Technickej univ., Košice*.
- Zaitsev A. N., Williams C. T., Britvin S. N., Kuznetsova I. V., Sprait J., Petrov S. V., Keller J. (2010) Kerimasite, Ca₃Zr₂(Fe³⁺₂Si)O₁₂, a new garnet from carbonatites of Kerimasi volcano and surrounding explosion craters, northern Tanzania. *Mineral. Mag.* 74, 803-820.