

PSEUDOMORFÓZY KALCITU PO ARAGONITU Z HORNIN TĚŠINITOVÉ ASOCIACE V PODBESKYDÍ

CALCITE PSEUDOMORPHS AFTER ARAGONITE FROM TESCHENITE ASSOCIATION ROCKS
IN THE BESKYDY PIEDMONT AREA

JAKUB JIRÁSEK, DALIBOR MATÝSEK, BRONISLAV NOVOSAD

Abstract

Jirásek, J., Matýsek, D., Novosad, B., 2023: Pseudomorfózy kalcitu po aragonitu z hornin těšinitové asociace v Podbeskydích. – *Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae*, 108, 2, 195–212 (with English summary).

Calcite pseudomorphs after aragonite from Teschenite Association Rocks in the Beskydy Piedmont area

The occurrence of prismatic hexagonal calcite crystals is known from the Beskydy Piedmont area since 1852. Radial aggregates of such material, enclosed in the green clay mineral, reached the diameter ca. 60 cm. We revised three historical occurrences (Janovice-Baranec: GPS between N 49° 33.284' E 017° 57.494' and N 49° 33.182' E 017° 57.722', Jičina-Grasmanka: N 49° 33.555' E 017° 58.200', and Žilina-Hýlovec: between N 49° 34.390' E 018° 02.060' and N 49° 34.327' E 018° 02.124') and described two new ones (Kunín-Čarodějka: N 49° 37.984' E 018° 00.313', Jičina-Požaha: N 49° 33.460' E 017° 58.745'). All mentioned localities show similar geological features – they are bound to effusive volcanism of the Early Cretaceous Teschenite Rock Association. Typically to strongly altered (carbonatized, silicified) amygdaloid rocks such as picrites, porphyric olivine nephelinites, and also their tuffs and tuffites, near their contact with sediments. As expected in the past without the serious evidence, the hexagonal calcite crystals are in fact pseudomorphs after aragonite. We managed to find incomplete pseudomorphs, with cores still composed of predominant aragonite. Powder-XRD analyses also revealed that some pseudomorphs contain relatively pure calcite, while others mixture of pure calcite and Mg-Fe-rich calcite. Scanning electron microscopy and microanalysis proved that during the transformation of Sr-rich aragonite (up to 5 wt.% SrO) to calcite (max. 1 wt.% SrO) the excess of strontium was fixed in newly formed grains of strontianite. They are locally abundant, but less than 10 μm in size. Pseudomorphs also contain quartz, pyrite, Mg-Ca-rich siderite, and iron oxide. Green clay mineral is related to glauconite polytype 1M, but was not studied in detail. Stable oxygen isotope ratio $\delta^{18}\text{O}$ in the calcite pseudomorphs range between -20.53 and 26.96 ‰ SMOW, while stable carbon isotope ratio $\delta^{13}\text{C}$ varies between -4.05 and -8.03 ‰ PDB. Intersection of these results, with respect to local geological setting, points out the hydrothermal origin of aragonite/calcite. Supporting evidence is the presence of the aragonite at nearby Petřkovická hora site, with the similar macroscopic appearance and mineral association. The easiest method to prove presence of aragonite in the described pseudomorphs is pale yellow to pale brownish-yellow luminescence under long-wave ultraviolet light, which can be probably ascribed to some of REE + Sr acting as activators.

Key words: calcite, aragonite, glauconite, pseudomorph, Teschenite Association Rock, Czech Republic

Jakub Jirásek, Department of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic, Czech Republic; e-mail: jakub.jirasek@vsb.cz

Dalibor Matýsek, Department of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic; e-mail: dalibor.matysek@vsb.cz

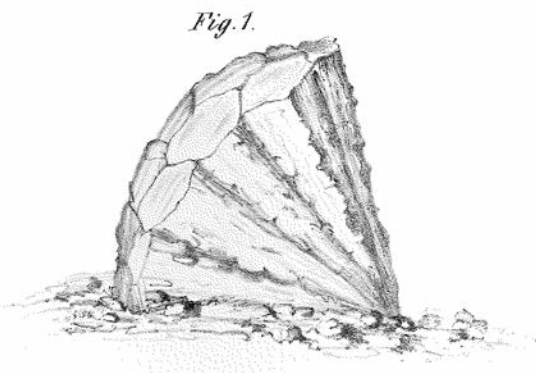
Bronislav Novosad, SAK Studénka – Vagonářské muzeum, Panská 229, 742 13 Studénka, Czech Republic; e-mail: novosad@sak-studenka.cz

ÚVOD

Od poloviny 19. století jsou z oblasti Podbeskydí uváděny výskyty šestiboce omezených, často kónických krystalů kalcitu, které jsou svými výskyty vázány na vyvřelé horniny těšinitové asociace. Typicky bývají uloženy v zeleně zbarvené, jemnozrnné minerální hmotě, která byla často nazývána seladonitem. Studium této mineralizace je předmětem předloženého článku.

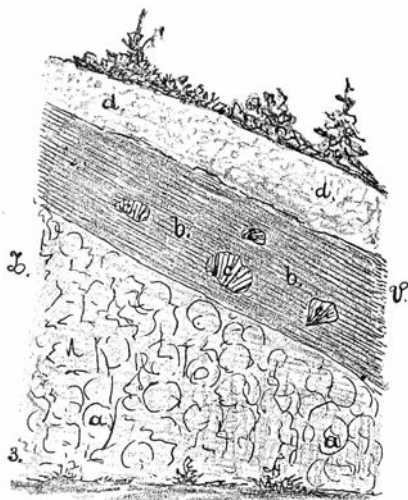
První literární zmínku o agregátech sloupcovitých kalcitových krystalů v zeleném jílu uvádí GLOCKER (1852) z oblasti na severním svahu Petřkovicé hory, jv. od Janovic (strž potoka označovaná jako Baranec, v orig. *Baranetz Schluchte*). Autor zmiňuje i nález kalcitových koulí za Jičínou, u cesty ze Starého Jičína do Kojetína. Oba nálezy datuje do roku 1843. TSCHERMAK (1860) z vrchu Gumbelberg (též Gimpelberg, dnes Hýlovec) nad Žilinou u Nového Jičína popisuje nález části koule složené ze šestibokých jehlanů o poloměru asi 60 cm (obr. 1). Její vznik dává do souvislosti s průnikem vyvřeliny (v orig. *diabasu*) a jejím kontaktem s blokem vápence. Další objevy tohoto materiálu doprovázené blíže neanalyzovanou zelenou hlinkou (orig. *Grünerde*) učinil Josef Sapetza u Kojetína, který nalezl tyto až 26 cm dlouhé a 4 cm tlusté prizmatické krystaly v „žile v bazaltu“. Poskytl je řediteli Říšského geologického ústavu ve Vídni, který je považoval za pseudomorfózy po aragonitu (HAIDINGER 1861a,b). SAPETZA (1864) sám blíže identifikuje jejich lokalitu jako malý kopec mezi Jičínou a Kojetínem, blíže ke Kojetínu, jehož „...severovýchodní část se skládá z větší části z paprskité stébelnatého vápence. Krystaly dosahují často 1 stopu na délku a více než 1 palec na šířku a jsou z venčí pokryté zelenou hlinkou. Uvnitř často obsahují kuličky velikosti hrášku, které také mají radiální vláknitou stavbu.“

Pojem seladonit pro zelenou hlinku doprovázející pseudomorfózy kalcitu po aragonitu z Kojetína, okolí Starého Jičína a Janovic použil poprvé pravděpodobně VIVENOT (1869). Ačkoliv použití termínu seladonit pro zdejší zelený minerál zpochybnil z důvodu chybějících analytických důkazů už SLAVÍK (1899), v literatuře označení přetrvává.



Obr. 1. První vyobrazení šestibokých kalcitů ze studované oblasti. Vrch Hýlovec u Nového Jičína - Žilina, délka paprsků přibližně 60 cm, autor Tschermak (1860).

Fig. 1. First depiction of hexagonal calcites from the studied area. Hýlovec Hill near Nový Jičín - Žilina, length of individual crystals ca. 60 cm. According to Tschermak (1860).



Obr. 2. Zátokův lom u Jasenic podle Klvani (1897). Legenda: a) pikritická hornina, b) břidlice s hlízkami, c) vápencových útvarů (pozn. autorů - hexagonálně omezené kalcity?), d) prst.

Fig. 2. Zátokek' Quarry near Jasenice according to Klvaňa (1897). Legend: a) picritic rock, b) shale with nodules of, c) limestone aggregates (note: hexagonal calcites?), d) soil.

K popisovanému typu kalcitových agregátů snad náleží i pozorování uvedené KLVAŇOU (1897) z obce Jasenice (obr. 2). Autor z lomu Zátopkova skála uvádí, že „...nad horninou sopečnou jest dosti mocná vrstva Veřovských, černých břidlic, a v těch hnízda zvláštních i přes centimeter tlustých a až 15 cm i více dlouhých, bílých, často šestibokých vápencovitých roubíků, paprskovitě se rozcházejících, z daleka na některé korály upomínajících.“ Uvedený lom dnes bohužel již neexistuje, a není tedy možné údaje ověřit.

PACÁK (1926) řadí horniny s šestibokými krystaly, které nazývá silikáto-karbonátové, k hydrotermální epizodě vývoje vyvřelin. Sám tyto horniny našel na jv. úbočí Gimpelbergu nad Žilinou, na mezích mezi Kojetinským kopcem a Janovicemi, a jediný vzorek také v polní cestě západně od Vlčnova. Sapetzovu původní lokalitu ovšem nenašel, a proto se domnívá, že „vápenec z pahorku u Kojetína se zvláště hodil k výrobě hnojivého vápna, neboť obsahoval v zelené hlince ještě důležitou živinu, draslík. A proto byl asi celý pahorek obsahující paprscitý kalcit brzy srovnán se zemí.“ Domnívá se také, že zelená hmota doprovázející kalcitové krystaly je na základě dříve publikované chemické analýzy pravděpodobně seladonit. Nejnovější analýzy zeleného jílového minerálu z Kojetína uveřejnil KONTA (1957), který materiál určil jako směs seladonitu a křemene.

Detailní studie zaobírající se sledovanou problematikou je rukopisná zpráva ŠMÍDA (1966), která shrnuje historické názory a doplňuje je o nové analýzy. Všimá si toho, že tyto karbonáto-silikátové horniny jsou vázané na nejbazičtější typy hornin těšinitové asociace, které mají typické znaky výlevného původu. Konstatuje, že typickým doprovodem jsou modrozelené až brčálově zelené křemenné rohovce, označované jako *plazma*, zbarvené jemně rozptýleným minerálem blízkým illitu, a často se s nimi vyskytuje také baryt. Také zelený minerál mezi sloupci kalcitu považuje za minerál blízký illitu, seladonit nezjistil v žádném analyzovaném vzorku. Z pohledu geneze šestibokých sloupců kalcitu výše uvedený autor konstatuje, že se vždy vyskytují vázané na vulkanity v blízkosti slepenčových poloh, ale vždy uvnitř vulkanitu. Uvažuje o organogenním původu kalcitových sloupců, případně reliktu po rozpouštění organogenních vápenců. Možnost pseudomorfování krystalů aragonitu zavrhuje proto, že „jemnozrnná struktura vápence nejeví vůbec žádné vztahy v paprscitém uspořádání“. HLADÍKOVÁ *et al.* (1972) se blíže zabývali složením stabilních izotopů C a O v kalcitech různého typu v horninách těšinitové asociace. Uvádí i pět analýz sloupcovitých, radiálně-paprscitých agregátů. Zjistila poměrně velký rozptyl: $\delta^{13}\text{C}$ -7,0 až + 2,5 ‰ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ -8,6 až - 5,3 ‰ SMOW). Toto složení podle uvedených autorů reprezentuje izotopickou směs endogenního, resp. magmatogenního CO_2 a mořské vody.

Cílem předložené studie je shrnout dosavadní poznatky o výskytu radiálně-paprscitých kalcitových agregátů, složených z šestibokých sloupců, a kriticky je analyzovat. Na základě nově získaných vzorků popsat jejich mineralogické složení, vazbu na horninové typy a geologické prostředí, a pomocí moderních analytických metod objasnit jejich vznik.

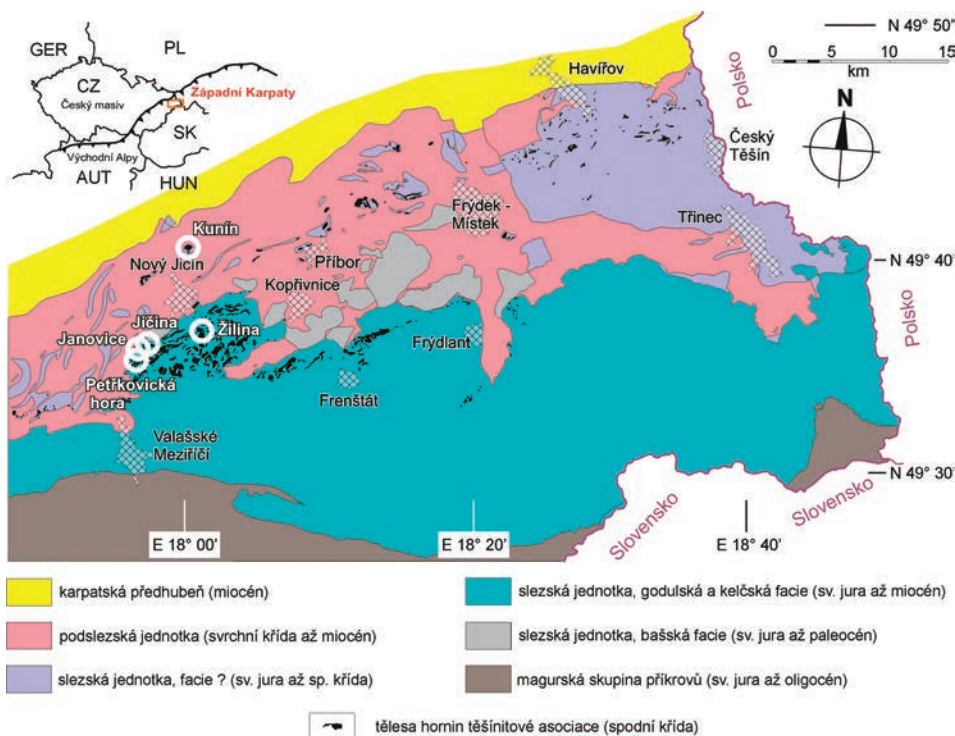
GEOLOGICKÁ SITUACE

Horniny těšinitové asociace představují výlevy láv, ložní žíly a výjimečně i pravé žíly ve spodnokřídových sedimentech Vnějších Karpat (MENCÍK *et al.* 1983; WŁODYKA 2010). Vnější flyšové Karpaty tvoří externí zónu karpatského pásemného pohoří, táhnoucího se z východu České republiky do jižního Polska, Slovenska, Ukrajiny a dál k jihovýchodu. V oblasti česko-polského Podbeskydí jde o zvrátněné horninové sledy s příkrovovou stavbou stáří svrchní jura až spodní miocén, které byly v rámci karpatské orogeneze přesunuty přes část výplně karpatské předhlubně (PICHA *et al.* 2006).

Ve slezském příkrovu svrchnojurského až oligocenního stáří dominují flyšové sedimenty mořské slezské pánve (MENCÍK *et al.* 1983; PICHA *et al.* 2006), které vznikaly na karbonátové platformě, na kontinentálním svahu a pod ním. V sedimentech spodní části vrstevního sledu (hradištské souvrství) se vyskytují četná drobnější tělesa vulkanitů těšinitové

asociace (obr. 3), radiometricky datovaná na 126.5 až 103.0 Ma (LUCINSKA-ANCZKIEWICZ *et al.* 2002; SZOPA *et al.* 2014), resp. 119.2–125.6 Ma (BRUNARSKA a AN CZKIEWICZ, 2019). Syngedimentárním u vzniku odpovídá i paleontologicky doložené stáří okolních sedimentů v rozpětí valangin–apt (např. ELIÁŠ *et al.* 2003).

Vzhledem k vysoké variabilitě minerálního složení a strukturně-texturních znaků jsou horniny těšinitové asociace dosud předmětem odborné diskuze, která jde mimo rámec tohoto příspěvku. Obecně jsou tyto horniny popisovány např. jako alkalické lamprofyry, alkalické bazaltoidy nebo i metabazika (ŠMÍD 1978; DOSTAL and OWEN 1998; WŁODYKA 2010; MATÝSEK *et al.* 2018). Typická je pro ně řada alterací, jako jsou zeolitizace, chloritizace, smektitizace, karbonatizace a silicifikace (např. ŠMÍD 1978, DOLNÍČEK *et al.* 2010; MATÝSEK *et al.* 2018; KROPÁČ *et al.* 2020).



Obr. 3. Schematická geologická mapa výskytů hornin těšinitové asociace v české části Podbeskydí s vyznačením studovaných lokalit (podle MATÝSKA a JIRÁSKA 2016). Poznámky: kontakty mezi podslezskou, slezskou a magurskou jednotkou jsou vždy tektonické (násunové plochy), facie slezské jednotky označená v legendě „?“ je pravděpodobně erozním zbytkem godulské a kelčské facie.

Fig. 3. Schematic geological map of the occurrences of the teschenite association rocks (TAR) in the Czech part of the Podbeskydí area with the positions of the studied localities (adapted after MATÝSEK and JIRÁSEK 2016). Note: contacts between the Subsilesian, Silesian, and Magura units are always tectonic (thrusts), the uncertain facies most likely represent incomplete erosional remnants of the Godula and Kelč facies.

METODIKA VÝZKUMU

Pro semikvantitativní fázové složení hornin a identifikaci minerálních fází byla využita prášková rentgenová analýza na Institutu geologického inženýrství na VŠB-TU v Ostravě (analytik D. Matýšek). Měření probíhalo na difraktometru Bruker-AXS D8 Advance s pozičně citlivým detektorem LynxEye za podmínek: záření $\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$ filtr, 40 kV/40 mA, krok $0.014^\circ 2\theta$, čas na kroku 0.25 s, součet pěti opakovaných měření. Především pro ověření správnosti interpretace a také pro výpočty mřížkových parametrů byla použita upravená Rietveldova metoda zpřesňování strukturních dat z práškové RTG difrakce. Byl použit program Bruker-AXS Topas, verze 5. Vstupní strukturní modely byly převzaty z Bruker-AXS Structural Database.

Sledování morfologie a orientačního chemického složení vzorků bylo provedeno na přírodním povrchu vzorků a na leštěných nábrusech za použití autoemisního elektronového mikroskopu FEI Quanta-650 FEG od firmy FEI (nyní Thermo Fisher Sci.). Chemické složení minerálů bylo ověřováno energiově disperzním analyzátozem (EDS), analyzátozem EDAX Elect plus. Jednalo se o bezstandardové analýzy s použitím korekce obsahů lehkých prvků na základě sady standardů. Mikroskop pracoval za podmínek: napětí 15 kV, proud 8–10 nA, průměr svazku 5,5 μm , snížené vakuum s tlakem v komoře 50 Pa, vzorky bez pokovení. Identifikace spektrálních linií byla prováděna s využitím spektrálního rozkladu za použití funkce holographic peak deconvolution.

Luminiscence minerálů byla pozorována na leštěných nábrusech pomocí mikroskopu Olympus BX-51 při relativně malém zvětšení (obj. 4 \times , resp. 10 \times), vybaveném zdrojem U-RFL-T (Hg lampa) a UV fluorescenční filtrační krychlí Olympus U-MWU2 (buzení 310–380 nm s maximem 340 nm, emisní filtr 420 nm a dichroické zrcadlo 400 nm).

Izotopové složení uhlíku a kyslíku v kalcitech bylo stanoveno v laboratořích České geologické služby v Praze na hmotnostním spektrometru Delta V Advantage (analytik B. Čejková a I. Jačková) metodikou Dual Inlet. Karbonát byl rozložen 100% kyselinou fosforečnou ve vakuu, při teplotě 25 $^\circ\text{C}$ s ekvilibrací 24 h (MCCREA 1950). Izotopové složení uhlíku je vztaženo k mezinárodnímu standardu V-PDB. Hodnoty izotopového složení kyslíku vztažené ke standardu V-SMOW jsou určeny z měřených hodnot proti standardu V-PDB přepočtem. Chyba měření je menší než 0.1 ‰.

STUDOVANÉ LOKALITY A VZORKY

Podařilo se spolehlivě ověřit tři historické a dva nově objevené výskyty agregátů šestibokých kalcitů vázaných na horniny těšinitové asociace. Dále se podařilo ověřit jednu ze dvou známých lokalit s výskytem aragonitu v podobné geologické situaci.

Nejstarší známou lokalitou šestibokých kalcitů ve studované oblasti je rokle **Baranec**, jíž protéká potok Mřenka nad Janovicemi, které jsou od roku 1979 místní částí obce Starý Jičín. Historický text GLOCKERA (1852) popisuje nálezy šestibokých kalcitů v zeleném jílovém minerálu z rokly i přilehlých polí (dnes louky). Doprovázeny byly vzácně i krystaly analcimu až 7 mm velkými. Nálezy šestibokých kalcitů jsou v současnosti v rokli poměrně vzácné, ověřili jsme je redeponované zhruba mezi GPS N 49° 33.284' E 017° 57.494' a N 49° 33.182' E 017° 57.722'. Zjištěny byly i nehojné úlomky zelených a šedozelených kvarcitů typu „plazma“. Tento výskyt upadl v zapomnění a moderní literatura se mu vůbec nevěnuje, nachází se však vzdušnou čarou jen necelý kilometr od následující lokality.

Druhou historickou lokalitou jsou drobné výchozy v potoce **Grasmanka** na katastrálním území obce **Jičina**. Výchozy jsou v oblasti zmiňované GLOCKEREM (1852), a lze je přibližně ztotožnit s původní lokalitou popisovanou SAPETZOU (1864), nebo jsou jejím přímým pokračováním (viz ŠMÍD 1966). Na svahu nad potokem, tj. v místech, kde by lokalita měla podle literárních odkazů být, dnes existuje jen drobná zarostlá terénní nerovnost se sporadickým výskytem zeleně zbarvených karbonátů, ale bez sloupcovité stavby a s hojným

výskytem pikritových mandlovců. V minulosti byla lokalita často uváděna pod názvem Kojetín, který se nachází blíže, a byla považována za zaniklou (PACÁK 1926). Lokalitu v současnosti tvoří z větší části zasucený nárazový pravý břeh a malý skalní práh v korytě potoka (GPS N 49° 33.555' E 017° 58.200'). ŠMÍD (1978) popisuje, že okolní pikritové mandlovice jsou chloritizované a silně karbonatizované, a uzavřeniny jemně až hrubě krystalických vápenců (místa s radiálně paprscitým uspořádáním) jsou zde tak hojné, že místy přecházejí v souvislé polohy krystalických vápenců. Pro doplnění je potřeba uvést, že při rekonstrukci autory v roce 2021 byl v zářezu potoka Grasmanka, cca 50 m po proudu od popisované lokality zjištěn dosti velký výchoz jílovitých hornin, které texturně a fázově odpovídají zjílovělým hyaloklastickým tufům až tufitům (montmorillonitizovaná hyaloklastická brekcie, určil V. Rapprich). Horniny z této lokality mimo jiné velmi pravděpodobně reprezentují zcela zjílovělý ekvivalent hornin z Přírodní památky Pikritové mandlovice v Kojetíně.

Významnou lokalitou šestibokých kalcitů ve studované oblasti je vrch **Hýlovec** (něm. Gumbelberg, Gimpelberg, 433,8 m n. m.) nad Žilinou, která je od roku 1966 místní částí Nového Jičína. Z dosud publikovaných prací se zdá, že dnes stejně jako v minulosti ve zdejší oblasti nebyly popisované pseudomorfozy odkryté in-situ, ale byly sbírány na poli na vrcholové plošině kopce, jihovýchodně od vrcholu. Vzhledem k zatrávnění polí jsou v současnosti pro nálezy nevhodnější jejich okrajové části hraničící se stržemi v lese, do kterých byly v minulosti vynášeny kameny z pole (mezi GPS N 49° 34.390' E 018° 02.060' a N 49° 34.327' E 018° 02.124'). Lokalitu později popisuje MATÝSEK (1988), který ve strži pod náhorní plošinou Hýlovce uvádí pikrity, které směrem k endokontaktu se sedimenty přecházejí v pikritové mandlovice. V jejich exokontaktu jsou čočky zeleného až šedého křemene (tzv. *plazmy*) 10–20 cm mocné, uložené v krystalickém vápenci. Dále se zvětšuje velikost křemenných čoček, následuje poloha hrubě krystalického lupenitého bílého kalcitu a opět pikritový mandlovec. Výše uvedený autor tyto horniny nazývá karbonát-chalcedonové až chalcedon-karbonátové kontaktní kvarcity a domnívá se, že jde o pohlcené a především hydrotermálně přepracované bloky písčitých sedimentů uvnitř lávových výlevů. Výlevný charakter pikritických vulkanitů na lokalitě je nesporný. Dokládají to i novější nálezy bloků málo alterovaných jílovitých sedimentů s útržky alterované vitrické mandlovcovité lávy (MATÝSEK, nepubl. data). Nealterované sedimenty ve výchozech byly zastíženy pouze v podloží výlevných pikritických vulkanitů (SKUPIEN a PAVLUŠ 2013), autoři na základě mikropaleontologických dat sedimenty kladou do nejvyššího spodního barremu až na hranici barrem/apt.

Nový nález šestibokých kalcitů doprovázených zeleným jílovým minerálem učinil v roce 2012 pan L. Bečka na vrchu **Čarodějka** (něm. Hexenhübel, 308,5 m n. m.) nad Kunínem. Kalcitový materiál se nachází na poli v širším okolí vrcholu, orientačně okolo GPS souřadnic N 49° 37.984' E 018° 00.313', výrazně ale převládají drobnější úlomky kalcitu bez sloupcovité stavby. PACÁK (1926) ze zdejší oblasti uvádí vzorky *olivinického těšínitu* a *mandlovcového pikritu* se zcela chloritizovanými a karbonatizovanými pseudomorfozami po olivínu. ŠMÍD (1978) ve své geologické mapě z oblasti východně Kunína uvádí dvě větší tělesa vulkanitů. Jedno z nich řadí k monchiquitové skupině a druhé k pikritům.

Další nález šestibokých kalcitů se podařil třetímu z autorů této zprávy v roce 2021 na svahu severně od hlavního vrcholu vrchu kopce **Požaha** (518 m n. m.) na katastrálním území obce **Jičína**, přibližně na GPS souřadnicích N 49° 33.460' E 017° 58.745'. Ve vývratu stromu se kromě bílého hrubě štěpného kalcitu nacházely i radiálně-paprscité útvary kalcitových krystalů v matrix zeleného jílového minerálu.

Jediné ověřené a makroskopicky patrné nálezy aragonitu z hornin těšínitové asociace pochází z vrcholové části **Petřkovičké hory** (610,2 m n. m.) z katastrálního území **Petřkovičce u Starého Jičína** (N 49° 32.649' E 017° 57.792'). Do moderní mineralogické literatury tato lokalita vstoupila krátkými zprávami SMUTNÉHO (1998a,b), který ji považuje za kameolom z 19. století, opuštěný počátkem 20. století. Vzhledem k morfologii okolního teré-

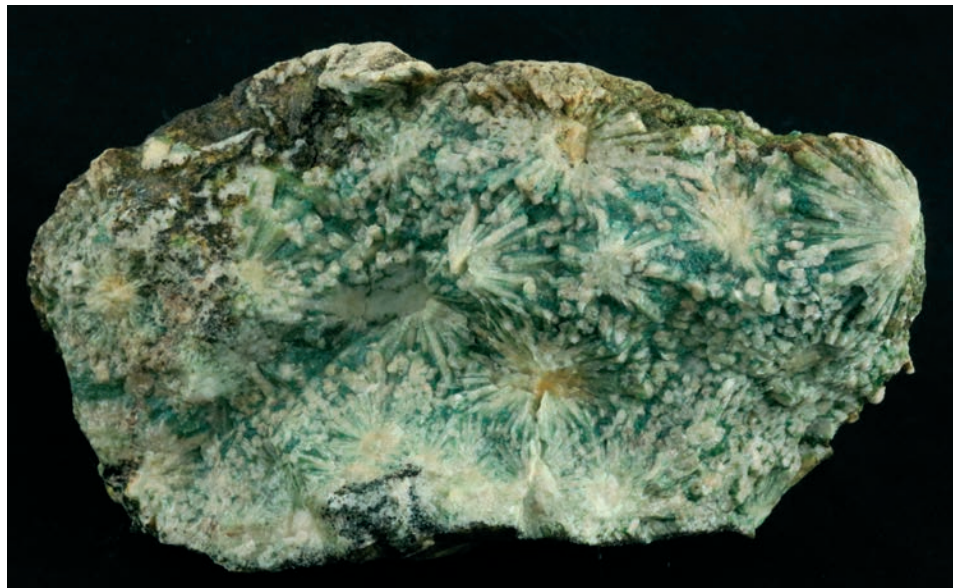
nu, nepřítomnosti příjezdové cesty, odlehlosti lokality, chybějících zmínek ve starší literatuře (PACÁK 1926, FREJKOVÁ 1952) a informací od majitelů pozemku se zdá pravděpodobné, že stěna pod vrcholem nepředstavuje starý kamenolom, ale odlučnou stěnu mohutného proudového sesuvu. Tuto možnost uvádí také SUŠEŇ (2002), který bez zdůvodnění určuje i stáří sesuvu na 80 let. Lokalita zhruba odpovídá části dokumentačních bodů, označených PACÁKEM (1926) jako Vlčí hrdlo, kdy ovšem odkryv ještě neexistoval.

V minulosti se autorovi této práce (DM) podařilo nalézt vzorky sloupcovitých kalcitových agregátů také na polích jihozápadně od obce Janovice, západně od kóty Horečka. Existuje i nepublikovaná zmínka (B. Šmíd, korespondence z roku 1983) o výskytu obdobných materiálů na polích v oblasti sv. od Libhoště.

VÝSLEDKY

Charakteristika vzorků a geologická situace lokalit

Terénní pozorování i makroskopická charakteristika vzorků z popisovaných lokalit ukazují na značnou podobnost jak v geologické pozici popisované mineralizace, tak i morfologii vzorků. Ve všech případech se jedná o poměrně hrubě omezené agregáty sloupcovitých krystalů, přibližně hexagonálních průřezů. Na průřezu dosahuje průměr sloupců z lokality Žilina-Hýlovec až 10 cm, což potvrzuje historické údaje TSCHERMAKA (1860) o velikosti agregátů. Mezi sloupci je v proměnlivém množství přítomná zelená až modrozelená jílovitá hmota, oddělující krystaly (obr. 4–6). Sloupce jsou v agregátu uloženy radiálně (obr. 4–6), občas v segmentech i paralelně. Agregáty sloupců jsou téměř vždy součástí větších akumulací až bloků hrubě krystalického, nerovnoměrně zeleně zbarveného kalcitu a také evidentních výplní mandlovcovitých dutin ve zcela alterovaných vulkanitech. Místy se na lokalitě Jičina-Grasmanka v hrubě krystalickém kalcitu vyskytují také kulovité agre-



Obr. 4. Sloupcovité šestiboké kalcity v zeleném jílovém minerálu z lokality Janovice-Baranec. Velikost 14×8 cm. Foto J. Jirásek, 2023.

Fig. 4. Hexagonal prismatic calcite in green clay mineral from Janovice-Baranec. Size 14×8 cm. Photo J. Jirásek, 2023.



Obr. 5. Sloupcovité šestiboké kalcity v zeleném jílovém minerálu z lokality Jičina-Grasmanka. Velikost 10×5,5 cm. Foto J. Jirásek, 2023.

Fig. 5. Hexagonal prismatic calcite in green clay mineral from Jičina-Grasmanka. Size 10×5,5 cm. Photo J. Jirásek, 2023.



Obr. 6. Sloupcovité šestiboké kalcity v zeleném jílovém minerálu z lokality Čarodějka u Kunína. Velikost 10×8 cm. Foto J. Jirásek, 2023.

Fig. 6. Hexagonal prismatic calcite in green clay mineral from Čarodějka Hill near Kunín. Size 10×8 cm. Photo J. Jirásek, 2023.

gáty kalcitu s koncentrickou stavbou o velikosti do 1 cm. Ty se velmi vzácně nacházejí i přímo v šestibokém kalcitu. V jednom nábrusu lze běžně identifikovat jak sloupcovité kalcit, tak i hrubozrnný nestrukturovaný kalcit, nestrukturovaný zeleně zbarvený kalcit, jemnozrnný kalcit s fluidálním uspořádáním, tak i kalcit v podobě výplní mandlí. Existují i zmínky (např. ŠMÍD, 1966) a také pozorování autorů této práce o sporadických výskytech krystalického křemene (Žilina) a hrubě krystalického barytu (Jičina) v dutinách těchto karbonátových výplní. Velká texturní variabilita karbonátových hmot ukazuje mimo jiné na polygenetický vznik těchto mimořádných akumulací. Zcela evidentní je i vztah k výlevným formám těšinitového vulkanizmu.

Vzorky z odkryvu pod vrcholem Petřkovické hory se morfologicky poněkud odlišují. Agregáty sloupců bývají jemnozrnnější (délka do 50 mm, průměr 1–3 mm) a nejsou uloženy v zelené jílovité hmotě, ale v kalcitové základní hmotě uvnitř rozměrných dutin v jemnozrnném vulkanitu.

Také geologická pozice lokalit je téměř ve všech případech obdobná. Kalcitové hmoty jsou vázány na silně alterované, zpěněné, mandlovcovité vulkanity. Občas je možné u vulkanitů pozorovat i náznaky textury v podobě polštářů. Je to v souladu s údaji ŠMÍDA (1966), resp. HLADÍKOVÉ *et al.* (1972), kteří pro vznik karbonátových výplní i sloupcovitých agregátů předpokládají krystalizaci v mezipolštářových prostorách polštářových láv. Jednoznačné určení vulkanitů není z důvodu velmi silných alterací možné, nicméně slaběji alterované horninové bloky na většině lokalit ukazují na pikrity či porfyrické olivinické nefelinity. Poněkud odlišný charakter má vulkanit z lokality na Petřkovické hoře. Jedná se jednoznačně o výlevný vulkanit (evidentní polštářové lávy, explozivní brekcie, lokálně vyvinutá variolitová textura, pyroklastika v okolních sedimentech atd.), který nejspíše odpovídá karbonatizovaným alkalickým olivinickým bazaltům. V oblasti se dosud pro horniny tohoto typu tradičně používá označení monchiquit.

Strukturní vztahy mezi slepencovou polohou a efuzivními vulkanity, jak naznačuje ŠMÍD (1966), a také popisovanými výskyty pseudomorfóz po aragonitu, nejsou dosud spolehlivě vyřešené, byť jsou řešeny již od poloviny 19. století (např. SAPETZA 1867). Naposledy se problematikou zabýval POUL *et al.* (2009). Vápencové slepence označují jako olistostromu, spojenou s olistolitem v Jasenici. Olistostroma je podle nich vyvinuta v podloží vulkanitů a kladou ji do hradišského souvrství, ale bez jakýchkoliv přímých důkazů o stáří. Slepencové polohy s převahou vápenců štramberského typu obsahují vzácně i klasty silně alterovaných vulkanitů (lokalita Janovice, Skupien a Matýsek, nepubl. data). Bylo zjištěno, že v oblasti Gimpelbergu u Žiliny nejsou slepencové polohy v podloží pikritických vulkanitů vyvinuty.

Fázové složení vzorků

Vzorky karbonátů z jednotlivých lokalit byly studovány především pomocí práškové RTG difrakce (tabulky 1 a 2). Bylo zjištěno, že hmota sloupců je tvořena buď relativně čistým kalcitem (lokality Čarodějka a Požaha), nebo směsí kalcitu a aragonitu (Žilina, Jičina-Grasmanka, Petřkovická hora). Kalcit sloupců je ale evidentně difrakčně nehomogenní. Na tuto skutečnost ukazuje poněkud zvláštní, asymetrický tvar difrakčních linií, u vyšších difrakčních úhlů s náznaky štěpení. Dekonvoluce difrakčních záznamů pomocí Rietveldovy metody ukazuje na přítomnost minimálně dvou kalcitových složek (obr. 7, 8). Jedna komponenta na základě mřížkových parametrů odpovídá čistému kalcitu, druhá kalcitu s mírnou substitucí dalších kationů. Pouze na základě RTG difrakce není možné zjistit, který ze substituentů tuto velmi drobnou kontrakci buňky způsobuje (substituce Mg, Fe, Mn nebo jejich směs se projevuje stejně). Drobné rozdíly mezi oběma varietami kalcitu jsou i ve velikostech krystalitů. EDS mikroanalýzy ukazují na složitější a nehomogenní substituci (Sr, Mg, Fe). Difrakční záznamy dále obsahují jako příměs také relativně malé množství křemene. Aragonit byl zjištěn ve významném množství ve směsích s kalcitem, a to především ve středech větších sloupců z lokality Žilina - Hýlovec. Směs kalcitu a aragonitu je také hlavní složkou vzorků na lokalitě Petřkovická hora.

Tabulka 1. Mřížkové parametry kalcitu a jejich srovnání s publikovanými daty.

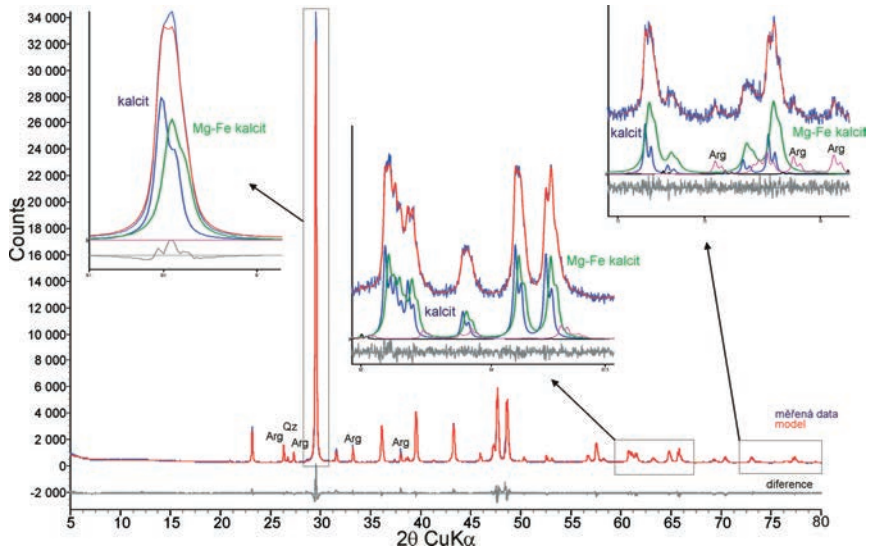
Table 1. Unit-cell parameters of calcite and their comparison with the published ones.

vzorek	soustava, grupa	a (Å)	c (Å)
Janovice – Baranec	trig., R-3c	4.9867(1)	17.0454(6)
Jičina – Grasmanka	trig., R-3c	4.9906(6)	17.0691(2)
Jičina – Grasmanka (Mg-Fe kalcit)	trig., R-3c	4.9866(1)	17.0543(4)
Žilina – Hýlovec	trig., R-3c	4.9910(1)	17.0668(3)
Žilina – Hýlovec (Mg- Fe kalcit)	trig., R-3c	4.9838(1)	17.0344(4)
Kunín – Čarodějka	trig., R-3c	4.9795(1)	17.0163(8)
Kunín – Čarodějka (Mg-Fe kalcit)	trig., R-3c	4.9700(1)	16.9777(5)
Jičina – Požaha	trig., R-3c	4.9867(1)	17.0440(4)
Jičina – Požaha (Mg-Fe kalcit)	trig., R-3c	4.9804(1)	17.0205(5)
Effenberger et al. (1981)	trig., R-3c	4.9896(2)	17.0610(11)

Tabulka 2. Mřížkové parametry aragonitu a jejich srovnání s publikovanými daty.

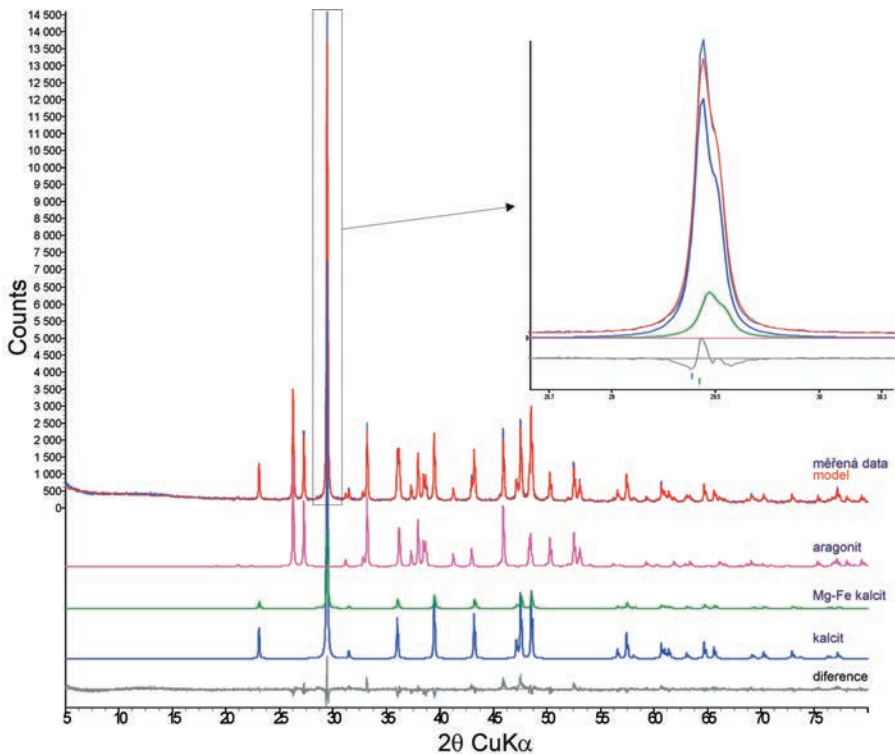
Table 2. Unit-cell parameters of aragonite and their comparison with the published ones.

vzorek	soustava, grupa	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Žilina – Hýlovec	ort., Pmcn	4.9617(1)	7.9702(2)	5.7432(1)
Jičina – Grasmanka	ort., Pmcn	4.9538(6)	7.9671(5)	5.7412(6)
Petřkoviccká hora	ort., Pmcn	4.9635(7)	7.9781(8)	5.7467(8)
Tichá (karbonátová žila)	ort., Pmcn	4.9618(2)	7.9728(4)	5.7441(2)
Řepišťe (výplň mandlí)	ort., Pmcn	4.9607(6)	7.9798(1)	5.7453(5)
Antao and Hassan (2010)	ort., Pmcn	4.9556(4)	7.9779(6)	5.7420(5)



Obr. 7. Rentgenový difrakční záznam okraje karbonátového sloupce z lokality Žilina. Jednotlivé výřezy nejsou ve stejném měřítku.

Fig. 7. X-ray diffraction record of the edge of the prismatic carbonate from the Žilina locality. Individual cutouts are not to the same scale.



Obr. 8. Rentgenový difrakční záznam středu karbonátového sloupce z lokality Žilina.

Fig. 8. X-ray diffraction record of the centre of the prismatic carbonate from the Žilina locality.

Zelená jílovitá hmota je z okrajů sloupců jen obtížně analyzovatelná v detailu. Tvoří ji směs kalcitu obou typů, křemene, jílového minerálu typu glaukonitu a občas i aragonitu. V jednom z minulosti analyzovaných vzorků z lokality Žilina byl po odstranění kalcitu rozpouštěním v HCl zjištěn i analcim. Snadněji se analyzují jílovité složky ze zeleně zbarvených hrubozrnných kalcitových vzorků.

Zeleně zbarvené relativně hrubozrnné kalcity jsou tvořeny kalcitem (převažuje relativně čistý kalcit) s příměsí křemene a zeleného až modrozeleného jílového minerálu. Tento minerál lokálně vytváří akumulace, které jsou analyzovatelné snadněji než z okrajů sloupců. Difrakční záznamy tohoto minerálu, měřené jak v přírodním stavu, tak i po nasycení etylenglykolem a po odstranění karbonátové složky v acátovém pufru a po sedimentaci, ukazují velmi dobrou shodu s fylsilikátem ze skupiny polytypů 1M, a to především z řady glaukonitu. Minerál je podle pozice difrakční linie (060) dioctaedrický. Na jílový minerál blízký glaukonitu (tj. v současném pojetí smíšená struktura typu dioctaedrický Fe-bohatý illit - smektit s ca. $R=3$) ukazuje i mírná reakce (relativní kontrakce linie 001) po nasycení etylenglykolem.

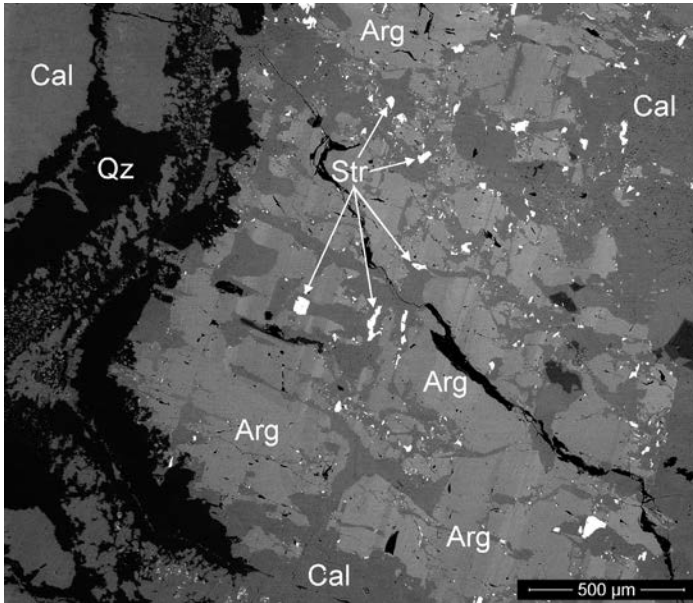
Mikrostrukturální znaky

Pomocí elektronové mikroskopie, při pozorování ve zpětně odražených elektronech a pomocí EDS mikroanalýz bylo zjištěno, že jak vzorky z lokality Žilina-Hýlavec, tak i z Petřkovické hůrky vykazují velmi podobný charakter i složení. Vzorky jsou tvořeny rozsegmentovanými a od okrajů zatlačovanými sloupci, jejich centra tvoří materiál s variabilní a mírně zvýšenou odrazností elektronů (obr. 9, 10). Tato zvýšená odraznost podle výsledků EDS koreluje se zvýšeným podílem Sr v EDS mikroanalýzách, jehož obsah se pohybuje mezi 1,5 až 5 % SrO. Ve spektrech jsou dobře rozlišitelné emisní linie SrL α i SrK α a materiál segmentů proto odpovídá aragonitu. Sloupce či jejich segmenty jsou uloženy v mladší hmotě s nižší a variabilní odrazností elektronů (obr. 9, 10) a nižším, poněkud variabilním, ale stále detekovatelným obsahem Sr (ca. 0,5–1 % SrO). Mladší hmota, která nahrazuje aragonit, proto odpovídá kalcitu. Ta obsahuje lokální akumulace xenomorfně omezených individuí mikrometrových až nanometrových rozměrů s velmi vysokou odrazností (obr. 9, 10). Jejich maximální délka je okolo 10 μm , velmi hojně jsou ale částice daleko menší. Podle výsledků EDS mikroanalýz se alespoň u větších zrn jednoznačně jedná o stroncianit (zřejmě Ca bohatý), vzniklý odmísením Sr při alteracích aragonitu na kalcit. To je v souladu s poznatkem, že ionty s větším poloměrem než Ca²⁺ mohou být v krystalické mřížce aragonitu přítomné ve výrazně větším množství než v mřížce kalcitu (např. CURL 1962, ZHENG 1999), a při transformaci těchto fází musí být tedy stroncium i baryum z nově vzniklé fáze částečně vyloučeno (NGUYEN *et al.* 2021). Místy byly v aragonitu i kalcitu pozorovány i akumulace mikropórů (obr. 10), zřejmě po fluidních inkluzích mikrometrových rozměrů. Křemen byl zjištěn jen lokálně jako inkluze na okrajích sloupců (obr. 9). Lokálně, především ve vzorcích z lokality z Petřkovické hory, byla zjištěna mezi sloupci aragonitu i další generace kalcitu, která se vyznačuje mírně zvýšeným podílem Mg a někdy i Fe (bez Sr) a také velmi drobné inkluze oxidů Fe.

Zajímavostí je také, že u velkých pseudomorfóz ze Žiliny není protažení aragonitových reziduí ve vzorku v souladu s morfologickým protažením pseudomorfóz. Před alterací se tudíž nejednalo o velké monokrystaly, ale spíše o agregáty. Není ale možné úplně vyloučit ani tlakové ovlivnění morfologie protažení aragonitových reliktů.

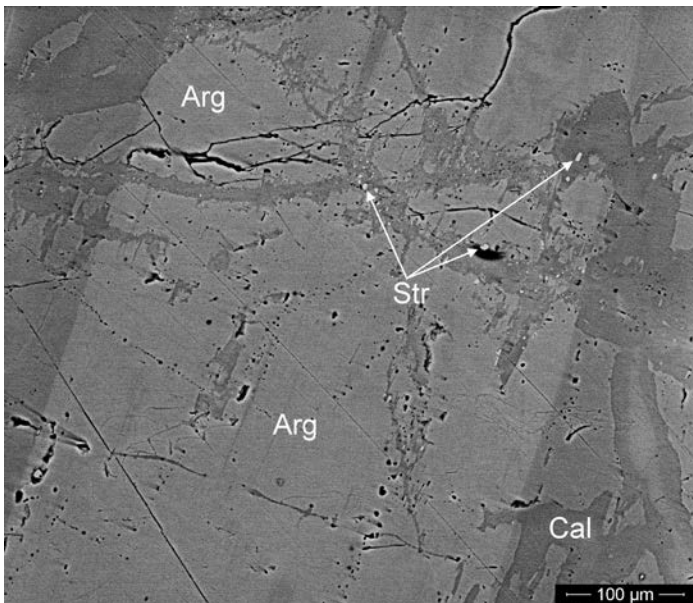
Vzorky z lokality Baranec u Janovic jsou tvořeny pouze difrakčně relativně homogenním kalcitem a také stroncianitové mikročástice byly ve vzorcích zjištěny jen vzácně. Častější jsou mikročástice tvořené oxidy železa. Na vzorcích z lokalit Kunin-Čarodějka a Jičina-Požaha byl jako karbonát také identifikován pouze kalcit.

Jílový minerál typu glaukonit v hrubozrnných kalcitech z lokality Jičina-Grasmanka a na okrajích sloupců z ostatních lokalit vytváří akumulace hlízkovitých částic, které pravidelně bývají při styku s kalcitem lemovány křemennou zónou o tloušťce kolem 1–2 μm .



Obr. 9. Snímek nábrusu průřezem částečně kalcitem pseudomorfovaného aragonitu z lokality Petřkovičká hora, zobrazený zpětně odraženými elektrony. Foto D. Matýšek, 2023.

Fig. 9. BSE image of the polished section of partial calcite pseudomorph after aragonite from the Petřkovičká hora Hill. Photo D. Matýšek, 2023.



Obr. 10. Snímek nábrusu průřezem částečně kalcitem pseudomorfovaného aragonitu z lokality Žilina-Hýlovec, zobrazený zpětně odraženými elektrony. Foto D. Matýšek, 2023.

Fig. 10. BSE image of the polished section of partial calcite pseudomorph after aragonite from the Žilina-Hýlovec locality. Photo D. Matýšek, 2023.

Vnitřní struktura „glaukonitových“ hlízek je lístkovitá, lístky bývají zprohýbané a mají tloušťku jen ve stovkách nm. Stanovení přesného chemického složení pomocí elektronových mikroanalýz je z důvodu charakteru agregátů problematické. Je evidentní, že jílový minerál ve srovnání s obvyklými „glaukonity“ obsahuje abnormálně vysoký podíl Si (oproti Al), relativně nízký podíl Fe při současně vyšším obsahu Mg. Problematicky interpretovatelný je především pravidelně zjišťovaný obsah Ca, který může pocházet i z okolního kalcitu. Jako akcesorie byl v zelených karbonátech z lokality Jičina-Grasmanka zjištěn pyrit a vzácně i silně substituovaný Mg-Ca siderit.

Izotopické složení karbonátů

Ze čtyř lokalit výskytu paprscitého kalcitu byly odebrány vzorky kalcitu (bez příměsí aragonitu) na studium poměrů stabilních izotopů kyslíku a uhlíku. Výsledky jsou uvedené v tabulce 3. Průsečík výsledků izotopických analýz C a O (obr. 11) se nachází v polích sladkovodních nebo hydrotermálních karbonátů. Vzhledem k jednoznačné vazbě studovaných lokalit na submarinní vulkanismus je možné první variantu vyloučit, a uvažovat tak o hydrotermálním původu analyzovaných karbonátů.

Otázkou zůstává chování izotopického systému kyslíku i uhlíku v rámci transformace aragonitu na kalcit. Zatímco někteří autoři naznačují zachování izotopové signatury kyslíku (ZHENG 1999), jiní konstatují její změnu (NGUYEN *et al.* 2021). Práce věnovaná transformaci těchto fází ve speleotémách popisuje, že poměr stabilních izotopů uhlíku se prakticky nezměnil, zatímco u $\delta^{18}\text{O}$ došlo k ochuzení o přibližně 0,85 ‰ (ZHANG *et al.* 2014).

Tabulka 3. Izotopické složení studovaných vzorků kalcitu.

Table 3. Isotopic composition of the investigated calcite samples.

vzorek	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)
Nový Jičín – Žilina	-6.60	-10.15	20.53
Jičina – Požaha	-4.05	-4.99	25.77
Jičina – Grasmanka	-8.03	-3.99	26.80
Kunín – Čarodějka	-4.60	-3.84	26.96

DISKUZE A ZÁVĚRY

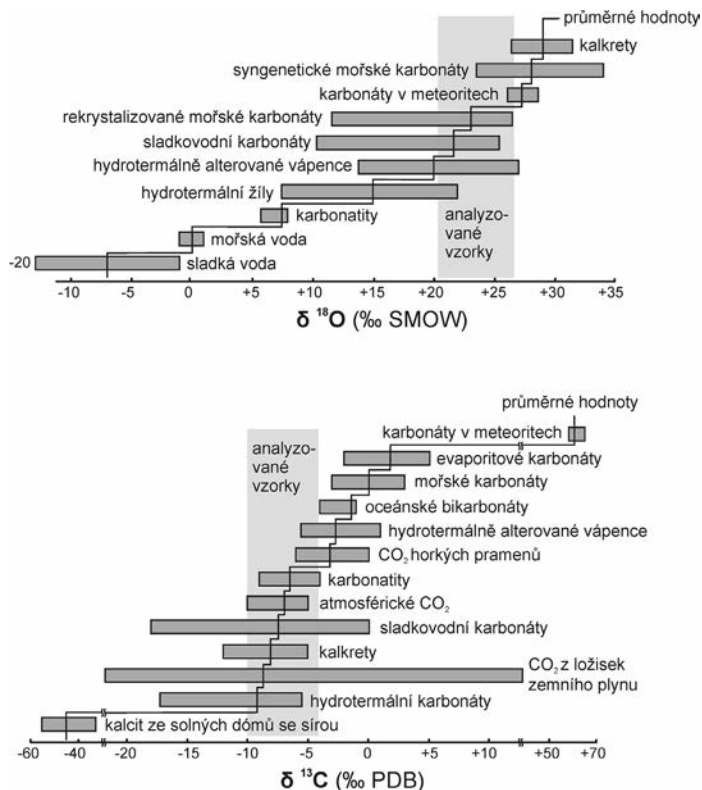
Aragonit je v horninách těšinitové asociace vzácným minerálem. U historických popisů (např. TSCHERMAK 1860, ROHRBACH 1886) se jednalo pouze o vláknitý kalcit (viz PACÁK 1926). Novější nález makroskopického aragonitu z Petřkovické hůrky publikoval v krátké zprávě SMUTNÝ (1998b), ovšem bez metodiky určení a jakýchkoli analytických dat. Mikroskopické jehlice aragonitu našli v alterovaných inkluzích v olivínu z Hončovy hůrky KROPÁČ *et al.* (2013), důkazem pro tuto fázi (a ne kalcit) je pravděpodobně zvýšený obsah stroncia. Jednoznačně identifikovaný aragonit z Petřkovické hory pak popsali JIRÁSEK a MATÝSEK (2015) v šestibokých krystalech tvořených směsí aragonitu, kalcitu a doprovázených dolomitem a křemenem. Nově ověřené lokality aragonitu tak představují ojedinělé výskyty této minerální fáze v podbeskydských spodnokřídových vyvřelinách.

Původní myšlenku, že zkoumané šestiboké kalcitové agregáty jsou pseudomorfózami po aragonitu, vyslovil už HADINGER (1861a,b). Barvicí zkouškou se však v tomto materiálu nepodařilo aragonit dokázat PACÁKOVÍ (1926), a od té doby jejich výzkum příliš neprokořil. Na základě nových dat považujeme za prokázané, že studovaný materiál jsou pseu-

domorfózy kalcitu po aragonitu. Nasvědčuje tomu jak jejich tvar (hexagonální prizmata), tak místně zachovaná jádra s výrazným podílem aragonitu, a také existence podobné lokality s téměř nepřeměněným aragonitem. Naopak lze vyloučit organogenní původ těchto agregátů. V pseudomorfózách je možné pozorovat znaky významného hydrotermálního ovlivnění, především redistribuci Sr v rámci karbonátových agregátů.

Princip transformace aragonitu na kalcit je v geovědách známý a dobře popsáný proces. Aragonit je za povrchových teplot a tlaků nebo na zemském povrchu nebo oceánském dně metastabilní (např. FRIEDMAN 1965, SUN *et al.* 2015, BOON *et al.* 2020), a proto ve starších sedimentárních horninách dochází k jeho úplné přeměně na kalcit a z předkarbonátových sedimentů prakticky není známý (LEE a LINDGREN 2015).

Ve všech případech jsou výskyty vázané na pikritické horniny a jejich tufy a tufity, které pravděpodobně pronikaly do málo zpevněných sedimentů oceánského dna, nebo se ukládaly přímo na něm. Oceánské sedimenty pravděpodobně posloužily jako zdroj vápníku, který pak hydrotermální roztoky transportovaly do volných prostor výlevných těles (např. mezery mezi lávovými polštáři), kde došlo ke krystalizaci aragonitu.



Obr. 11. Distribuce izotopů kyslíku a uhlíku v karbonátech a jim blízkých materiálech podle DEGENSE (1967) s vynesímím analyzovaných vzorků kalcitu.

Fig. 11. Distribution of oxygen and carbon isotopes in carbonates and related materials according to DEGENS (1967), with plotted values of analysed calcite.

Praktickými testy jsme také ověřili, že nejjednodušší metodou identifikace aragonitu v karbonátových agregátech z podbeskydských vyvřelin je využití luminiscence v dlouhovlnném (UV-A) záření. U aragonitu je patrná světle žlutá až světle žlutohnědá fluorescence, způsobená přítomností neidentifikovaných aktivátorů v krystalické mřížce minerálu. Mohlo by jít o některý z REE s přispěním Sr, neboť tato luminiscence vykazuje zonalitu, která přibližně koreluje s distribucí Sr, pozorovanou pomocí EDS mapování a intenzitou v BEI obrazu. Kalcit ve studovaných vzorcích buď fluorescence nevykazuje, nebo je jen nevýrazně bělavá až velmi slabě nažloutlá (mírně Mg substituovaný kalcit), v jednom případě i nevýrazně masově červená. Touto metodou jsme např. pozorovali přítomnost lokálně hojného aragonitu v karbonátových žilkách z lokality Tichá (viz KROPÁČ *et al.* 2017), v Tichávce pod kostelem a také v karbonatizovaných pikritových mandlovcích z lokality Řepiště (bloky v tektonické melanži v řečišti Ostravice). Oba nálezy byly ověřeny pomocí práškové RTG difrakce (tab. 2).

PODĚKOVÁNÍ

Tato studie byla podpořena grantovým projektem GA ČR 21-30043S Paragenese a vmístění hlubokomořských alkalických bazaltoidů: případ svrchnokřídového magmatismu severní Tethydy. Za poskytnutí vzorku z vrchu Čarodějka u Kunína bychom rádi poděkovali L. Bečkovi. Za připomínky vedoucí ke zvýšení kvality rukopisu děkujeme oběma recenzentům – Z. Lososovi a J. Tomanovi.

LITERATURA

- ANTAO, S. M., HASSAN, I., 2010: Temperature dependence of the structural parameters in the transformation of aragonite to calcite, as determined from in situ synchrotron powder X-ray-diffraction data. - *The Canadian Mineralogist*, 48, 5, 1225-1236.
- BOON, M., RICKARD, W. D. A., ROHL, A. L., JONES, F., 2020: Stabilization of aragonite: role of Mg²⁺ and other impurities. - *Crystal Growth & Design*, 20, 8, 5006-5017.
- BRUNARSKA, I., ANCKIEWICZ, R., 2019: Geochronology and Sr-Nd-Hf isotope constraints on the petrogenesis of teschenites from the type-locality in the Outer Western Carpathians. - *Geologica Carpathica*, 70, 3, 222-240.
- CURL, R. L., 1962: The aragonite-calcite problem. - *Bulletin of the National Speleological Society*, 24, 2, 57-71.
- DEGENS, E. T., 1967: Chapter 5: Stable isotope distribution in carbonates. - In: Chilingar G. V., Bissell, H. J., Fairbridge, R. W. (Eds.), *Developments in sedimentology*, vol. 9, part B, 193-208. - Elsevier, Amsterdam.
- DOLNÍČEK, Z., URUBEK, T., KROPÁČ, K., 2010: Post-magmatic hydrothermal mineralization associated with Cretaceous picrate (Outer Western Carpathians, Czech Republic): interaction between host rock and externally derived fluid. - *Geologica Carpathica*, 61, 4, 327-339.
- DOSTAL, J., OWEN, J. V., 1998: Cretaceous alkaline lamprophyres from northeastern Czech Republic: geochemistry and petrogenesis. - *Geologische Rundschau*, 87, 1, 67-77.
- EFFENBERGER, H., MEREITER, K., ZEMANN, J., 1981: Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithsonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. - *Zeitschrift für Kristallographie*, 156, 3-4, 233-243.
- ELIÁŠ, M., SKUPIEN, P., VAŠÍČEK, Z., 2003: Návrh úpravy litostratigrafického členění nižší části slezské jednotky na českém území (vnější Západní Karpaty). - *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské, řada hornicko-geologická*, 49, 8, 7-13.
- FREJKOVÁ, L., 1952: Soupis lomů ČSR číslo 45: List Nový Jičín (4160). - Ústřední ústav geologický, Praha, 142 p.
- FRIEDMAN, G. M., 1965: Occurrence and stability relationships of aragonite, high-magnesian calcite, and low-magnesian calcite under deep-sea conditions. - *Geological Society of America Bulletin*, 76, 10, 1191-1196.
- GLOCKER, E. F., 1852: Über einige Erscheinungen an Kalkspathformen: III. Kalkspath von Jannowitz bei Alt-Titschein in Mähren. - *Verhandlungen der kaiserlichen leopoldisch-carolinischen Akademie der Naturforscher*, 15, 2, 804-811.
- HADINGER, W., 1861a: Bericht von 30. Juni 1861. - *Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, Monatsberichte*, 12, 71-74.

- HAIDINGER, W., 1861b: Bericht von 31. August 1861. – Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, Monatsberichte, 12, 81–86.
- HLADÍKOVÁ, J., ŠMEJKAL V., ŠMÍD B., HAUR A., 1972: The carbon and oxygen isotopes in calcites of the teschenite association and in the Tithonian and berriasian limestones (Moravskoslezské Beskydy Mts.). – Věstník Ústředního ústavu geologického, 47, 333–340.
- JIRÁSEK, J., MATÝSEK, D., 2015: Příspěvek k mineralogii Petřkovické hory (Morava, Česká republika). – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 100, 1, 23–29.
- KLVAŇA, J., 1897: Tešenitý a pikrity na severovýchodní Moravě. – Rozpravy České akademie pro vědy, slovesnost a umění v Praze, třída II, 6, 23, 1–93.
- KONTA, J., 1957: Jilové minerály Československa. – Československá akademie věd, Praha, 319 p.
- KROPÁČ, K., DOLNÍČEK, Z., UHER, P., BURIÁNEK, D., SAFAI, A., URUBEK, T., 2020: Zirconian-niobian titanite and associated Zr, Nb, REE-rich accessory minerals: Products of hydrothermal overprint of leucocratic teschenites (Silesian Unit, Outer Western Carpathians, Czech Republic). – Geologica Carpathica, 71, 4, 343–360.
- KROPÁČ, K., DOLNÍČEK, Z., UHER, P., URUBEK, T., 2017: Fluorocaphite from hydrothermally altered teschenite at Tichá, Outer Western Carpathians, Czech Republic: compositional variations and origin. – Mineralogical Magazine, 81, 6, 1485–1501.
- KROPÁČ, K., DOLNÍČEK, Z., URUBEK, T., LEHOTSKÝ, T., 2013: Stronciem bohatý aragonit z porfyrického pikritu od Hončovy hůrky u Příbora. – Minerál, 21, 3, 217–219.
- LEE, M. R., LINDGREN, P., 2015: 4.6-billion-year-old aragonite and its implications for understanding the geological record of Ca-carbonate. – Carbonates and Evaporites, 30, 4, 477–481.
- LUCIŇSKA-ANCZKIEWICZ, A., VILLA, I. M., ANCKIEWICZ, R., SLACZKA, A. 2002: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of alkaline lamprophyres from the Polish Western Carpathians. – Geologica Carpathica, 53, 1, 45–52.
- MATÝSEK, D., 1988: Kontaktní metamorfismus hornin těšinitové asociace. – Časopis Slezského muzea v Opavě, Série A: Vědy přírodní (A), 37, 1, 77–86.
- MATÝSEK, D., JIRÁSEK, J., 2016: Occurrences of slawsonite in rocks of the Teschenite Association in the Podbeskydí Piedmont area (Czech Republic) and their petrographical significance. – The Canadian Mineralogist, 54, 5, 1129–1146.
- MATÝSEK, D., JIRÁSEK, J., SKUPIEN, P., THOMSON, S. N., 2018: The Žermanice sill: new insights into the mineralogy, petrology, age, and origin of the teschenite association rocks in the Western Carpathians, Czech Republic. – International Journal of Earth Sciences, 107, 7, 2553–2574.
- MCCREA, J. M., 1950: On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. – The Journal of Chemical Physics, 18, 6, 849–857.
- MENČÍK, E., ADAMOVÁ, M., DVOŘÁK, J., DUDEK, A., JETEL, J., JURKOVÁ, A., HANZLÍKOVÁ, E., HOUSA, V., PESLOVÁ, H., RYBÁŘOVÁ, L., ŠMÍD, B., ŠEBESTA, J., TYRÁČEK, J., VAŠÍČEK, Z., 1983: Geologie Moravskoslezských Beskyd a Podbeskydské pahorkatiny. – Academia, Praha, 307 p.
- NGUYEN, A., GABITOV, R., JIMENEZ, A., DYGERT, A., VARCO, J., PÉREZ-HUERTA, A., MIGDISOV, A., PAUL, V., KIRKLAND, B., DASH, P., 2021: Retaining geochemical signatures during aragonite-calcite transformation at hydrothermal conditions. – Minerals, 11, 1052.
- PACÁK, O., 1926: Sopečné horniny na severním úpatí Beskyd moravských. – Česká akademie věd a umění, Praha, 232 p.
- PICHA, F. J., STRÁNÍK, Z., KREJČÍ, O., 2006: Geology and hydrocarbon resources of the Outer Western Carpathians and their foreland, Czech Republic. – In: Golonka, J., Picha, J. (Eds.), The Carpathians and their foreland: geology and hydrocarbon resources, 49–175. – AAPG Memoir 84, Tulsa.
- POUL, I., JANEČKA, J., MELICHAR, R., 2009: Strukturně geologická pozice svrchnojurských vápencových „bradel“ a slepencových horizontů v okolí Jasenice: součást jednotky ždánicko-podslézské anebo slezské? – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 94, 1–2, 141–150.
- ROHRBACH, C. E. M., 1886: Ueber die Eruptivgesteine im Gebiete der schlesisch-mährischen Kriedeformation. – Tschermarks Mineralogische und Petrographische Mittheilungen (Neue Folge), 7, 1, 1–63.
- SAPETZA, J., 1864: Geognostische und mineralogische Notizen aus der Umgebung von Neutitschein. Verhandlungen der naturforschenden Vereines in Brünn, Abhandlungen, 3, 17–30.
- SAPETZA, J., 1867: Das Alter der Conglomerate und Sandsteine in der Umgebung von Neutitschein. – Verhandlungen der kaiserlich-königlichen geologischen Reichsanstalt, 1, 17, 369–371.
- SKUPIEN, P., PAVLUŠ, J., 2013: Příspěvek k poznání stratigrafické pozice magmatitů těšinitové asociace ve slezské jednotce. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku, 20, 1–2, 96–99.
- SLAVÍK, F., 1899: Příspěvky k nerostopisu Moravskému (dokončení). – Časopis Matice moravské, 23, 3, 245–260.
- SMUTNÝ, Z., 1998a: Chalcedony z Petřkovické hůrky. – Minerál, 6, 2, 119–121.
- SMUTNÝ, Z., 1998b: Aragonit z Petřkovické hůrky. – Minerál, 6, 4, 290.

- SUN, W., JAYARAMAN, S., CHEN, W., PERSSON, K. A., CEDER, G., 2015: Nucleation of metastable aragonite CaCO_3 in seawater. – Proceedings of the National Academy of Sciences, 112, 11, 3199–3204.
- SZOPA, K., WŁODYKA, R., CHEW, D., 2014: LA-ICP-MS U-Pb apatite dating of Lower Cretaceous rocks from teschenite-picrite association in the Silesian Unit (southern Poland). – *Geologica Carpathica*, 65, 4, 273–284.
- SUŠEŇ, P., 2002: Petřkovická Hůrka u Valašského Meziříčí – zajímavá mineralogická lokalita. – *Minerál*, 7, 2, 104–107.
- ŠMÍD, B., 1966: Horniny silikáto-karbonátové. – MS, Ústřední ústav geologický, Praha, 67 p.
- ŠMÍD, B., 1978: Výzkum vyvřelých hornin těšinitové asociace. – MS, Ústřední ústav geologický, Praha, 153 p.
- TSCHERMAK, G., 1860: Über secundäre Mineralbildungen in dem Grünsteingebirge bei Neutitschein. – *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, mathematisch-naturwissenschaftliche Classe*, 40, 8, 113–147.
- VIVENOT, VON F., 1869: Beiträge zur mineralogischen Topographie von Oesterreich und Ungarn. – *Jahrbuch der kaiserlich-königlichen geologischen Reichsanstalt*, 19, 4, 595–612.
- WŁODYKA, R., 2010: Ewolucja składu mineralnego skał cieszyńskiej prowincji magmowej. – Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 232 p.
- ZHANG, H., CAI, Y., TAN, L., QIN, S., AN, Z., 2014: Stable isotope composition alteration produced by the aragonite-to-calcite transformation in speleothems and implications for paleoclimate reconstructions. – *Sedimentary Geology*, 309, 1–14.
- ZHENG, Y.-F., 1999: Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. – *Geochemical Journal*, 33, 109–126.