

Hydrotermálna žilná Pb-Zn sulfidická mineralizácia na lokalite Pernek-Pod Babou (Malé Karpaty): minerály a evolúcia fluíd

JARMILA LUPTÁKOVÁ¹, ADRIAN BIROŇ¹ a PETER ANDRÁŠ^{1,2}

¹Geologický ústav, Slovenská akadémia vied, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica,
luptak@savbb.sk

²Katedra environmentálneho manažérstva, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela,
Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

Hydrothermal vein Pb-Zn sulphide mineralization in the Pernek-Pod Babou locality, the Malé Karpaty Mts. (SW Slovakia): Minerals and fluid evolution

The Pb-Zn mineralization at Pernek-Pod Babou locality (SW Slovakia) is hosted by Paleozoic metapelitic rocks of the Tatric Unit. Mineralization is developed in two main veins. Mineral composition of the two first stages (quartz-arsenopyrite, Pb-Zn sulphide minerals) is the same in both veins, while the youngest one is formed by carbonates or barite. Sphalerite is the main ore mineral, being accompanied by galena, pyrite, tetrahedrite, freibergite, bournonite and scarce boulangerite and stephanite. Quartz is the main gangue mineral. Microthermometric measurements of fluid inclusions suggest that Pb-Zn and carbonate stages were deposited from the low salinity fluids (1.98 – 14.18 wt.% NaCl eq.) at minimum temperature range of 150 – 250 °C.

Key words: Pb-Zn (Ag) mineralization, sphalerite, freibergite, fluid inclusions, Pernek-Pod Babou, Western Carpathians

Úvod

Pb-Zn sulfidická mineralizácia v Malých Karpatoch, na rozdiel od Sb mineralizácie, je zriedkavá. V literatúre sa uvádza ako sfaleritové a galenitové, olovené, prípadne oloveno-(strieborno)-zinkové zrudnenie na lokalitách Pod Babou, Svätodušná štôlna pri Perneku, Modra-Harmónia (Cambel, 1959; Chovan et al., 1992; Koděra – ed., 1990) a menší výskyt v kremencoch spodného triasu(?) pri Pezinku (vrt KV-29; Polák a Rak, 1979). V tejto práci sa venujeme štúdiu zrudnenia na lokalite Pernek-Pod Babou. Pb-Zn zrudnenie sa nachádza v Podbanskej doline 2,5 km jv. od Perneka a 1 km sz. od pezinskej Baby (kóta 527). Otvorené bolo niekoľkými štôľňami (obr. 1).

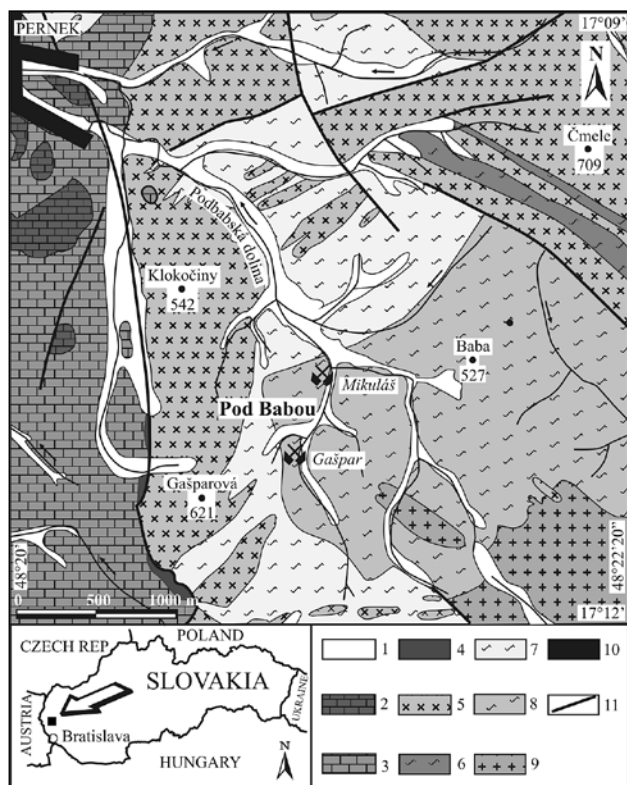
O ťažbe na lokalite v minulosti nie sú žiadne správy. Mineralizáciu podrobne spracoval v 50. rokoch minulého storočia Cambel (1959). Podľa neho sa banské práce vykonávali pravdepodobne koncom 19. storočia. Vývoj mineralizácie rozdelil na tri prínosové periódy, oddelené tromi tektonickými fázami. Prvá etapa sa na oboch žilách prejavila kryštalizáciou kremeňa, arsenopyritu a pyritu. Druhá perióda obsahuje kremeň, sfalerit, galenit, pyrit, chalkopyrit a Ag-Pb sulfosoli andorit a freieslebenit. Minerálne zloženie tretej periódy je odlišné. Na spodnej žile sú najmladšie karbonáty, identifikované ako kalcit s prímiesou Mg, Mn a Fe, na hornej žile je najmladší barit, pričom vzťah karbonátov a baritu sa uvádza ako nejasný (Cambel, 1959). Prítomnosť freieslebenitu a andoritu (Cambel, 1959) sa neskôr nepotvrdila, zistil sa však bournonit (Cambel

a Krištín, 1977). Okrem spomínaných minerálov sa uvádza prítomnosť zlata a antimonitu (horná žila) v podobe slabých impregnácií v kremeň (Cambel, 1952; Cambel a Kupčo, 1952) a bez bližších údajov prítomnosť ankeritu (Koděra – ed., 1990). Izotopové zloženie a modelový vek olova v galenite (120 mil. r.) uvádzajú Kantor a Rybár (1964) a Černyšev et al. (1984).

Cieľom tejto práce je modernými analytickými metódami spresniť údaje o mineralógii a štúdiom fluidných inklúzií sa pokúsiť určiť charakter hydrotermálnych fluíd a podmienky vzniku mineralizácie Pb-Zn zrudnenia na lokalite Pernek-Pod Babou.

Geológia a ložiskové pomery

Oblasť výskytu Pb-Zn mineralizácie budujú nízko-stupňovo regionálne a strednostupňovo periplutonicky metamorfované staropaleozoické pelity a psamity tzv. pezinsko-perneckého kryštalinika tatrika (Korikovskij et al., 1984) (obr. 1). Tieto metamorfity tvoria plášť bratislavského granitového masívu. Samostatne sa označujú ako limbašská formácia (Putiš et al., 2004). Spolu s bratislavským masívom tvoria pezinský komplex, ktorý je súčasťou bratislavského príkrovu (Plašienka a Putiš, 1987; Plašienka et al., 1991). Metamorfná zonálnosť horninových komplexov zahŕňa biotitovú, granátovú, staurolitovo-chloritovú a staurolitovo-sillimanitovú zónu. Podľa Korikovského et al. (1984) metamorfné podmienky hercýnskej regionálno-periplutonickéj metamorfozy dosiahli maximálnu teplotu



Obr. 1. Geologická mapa okolia ložiska Pernek-Pod Babou v Malých Karpatoch (Maheľ a Cambel, 1972; upravené podľa Plašienku, 1999). 1 – kvartér (nečlenený); 2 – vápence s rohovcami (vrchná jura – spodná krieda); 3 – vápence (nečlenená jura); 4 – kremence (spodný trias); *bratislavský príkrov*: 5 – metabazalty a metagabrá; 6 – aktinolitické bridlice; 7 – fylity; 8 – ruly; 9 – granitoidy; 10 – sídla; 11 – zlomy a násunové línie (zistené a predpokladané).

Fig. 1. Geological map of the vicinity of the Pernek-Pod Babou deposit (Maheľ and Cambel, 1972; modified after Plašienka, 1999). 1 – Quaternary (undivided); 2 – cherty limestone (Late Jurassic – Early Cretaceous); 3 – limestone (Jurassic, undivided); 4 – quartzite (Early Triassic); *Bratislava nappe*: 5 – metabasalts and metagabbros; 6 – actinolite schists; 7 – phyllites; 8 – gneisses; 9 – granitoids; 10 – settlements; 11 – faults and nappe overthrust planes (determined and supposed).

550 °C pri tlaku 300 – 350 MPa. V skúmanej oblasti intenzita metamorfózy stúpa v smere Z – V (Cambel, 1959). Západne od ložiska sa vyskytujú muskoviticko-biotitické a biotitické fylity (Maheľ a Cambel, 1972). Smerom na východ prechádzajú do biotiticko-granátických a staurolitických pararúl. Okrem toho z. a sz. smerom pribúda organickej prímеси alebo sa objavujú aj samostatné menšie polohy čiernych bridlíc (Cambel, 1959). Vek chladnutia biotitických fylitov až rúl v záreze cesty Baba – Pernek bol metódou K/Ar stanovený na 363 ± 6 mil. r. (Cambel et al., 1980). Cez plášť pararúl prenikajú žily granitových pegmatitov s monotónnym minerálnym zložením. Tvoria ich kusový kremeň, ojedinele muskovit a mikroklin (Koděra – ed., 1990).

Tab. 1
Elektrónové mikroanalýzy arzenopyritu a pyritu (hm. %)
Electron microprobe analyses of arsenopyrite and pyrite (wt.%)

	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	35,52	35,65	36,86	36,58	47,77	47,60	46,32	46,56
Ni	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,07	0,04	0,06	0,08	0,09	0,08	0,09	0,11
Cu	0,19	0,01	0,01	0,00	0,00	0,07	0,39	0,00
Au	0,00	0,00	0,12	0,01	0,00	0,06	0,03	0,02
Sb	1,40	1,18	0,92	1,59	0,02	0,00	0,39	0,06
Bi	0,00	0,00	0,46	0,24	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
As	45,87	45,73	40,31	41,93	0,10	0,14	0,94	0,92
S	18,86	19,30	22,37	21,74	53,69	53,49	52,73	52,73
Σ	101,91	101,94	101,14	102,17	101,67	101,43	100,88	100,40
prepočet vzorca na sumu atómov = 3 (arzenopyrit), 3 (pyrit) formula calculated on the basis of atom total = 3 (arsenopyrite), 3 (pyrite)								
Fe	1,03	1,03	1,04	1,03	1,01	1,01	1,00	1,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Au	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
As	0,99	0,98	0,85	0,88	0,00	0,00	0,02	0,01
S	0,95	0,97	1,10	1,07	1,98	1,98	1,98	1,98

1 – 4 – arzenopyrit, 1 – 2 – svetlá fáza, 3 – 4 – tmavá fáza, 5 – 8 – pyrit, n. a. – neanalyzované
1 – 4 – arsenopyrite, 1 – 2 – light phase, 3 – 4 – dark phase, 5 – 8 – pyrite, n. a. – not analysed

Pb-Zn mineralizáciu na lokalite Pernek-Pod Babou tvoria dve žily. Spodná rudná žila, zachytená štôľnou Mikuláš, prebieha približne v smere S – J. Má hrúbku 10 až 30 cm. Je nepravidelná, triešti sa a vyklinuje. Horná žila sa sledovala v rôznych horizontoch štyrmi krátkymi štôľničkami vo výškovom rozpätí asi 35 m (v blízkosti štôľne Gašpar, ktorá zachytila iba pegmatitový kremeň; obr. 1). Horná žila je v skutočnosti žilník s hrúbkou do 80 cm. Má strmý sklon a smer približne SSV – JJZ (Cambel, 1959).

Metodika

Preparáty sa pozorovali v prechádzajúcom a odrazenom svetle v polarizačných mikroskopoch. Vzájomné vzťahy minerálov sa študovali a snímali v spätne rozptýlených elektrónoch (BEI) a elektrónové mikroanalýzy sa vyhotovili metódou WDS na prístroji CAMECA SX 100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava). Podmienky merania (urýchľovacie napätie, vzorkový prúd) a použité štandardy boli takéto: *pre sulfidy*: 20 kV, 20 nA, PbS (PbL α), Zn (ZnK α), CuFeS₂ (CuK α , FeK α , SK α), FeS₂ (SK α), Ag (AgK α), Sb₂S₃ (SbL β), Bi₂Se₃ (BiL α), Cd (CdL α), HgS (HgL α), InSb (InL α), Mn (MnK α), FeAsS (AsK α), Ni (NiK α), Co (CoK α), Au (AuL α); *pre sulfosoli*: 20 kV, 15 nA, PbS (PbM α), Sb₂S₃ (SbL β), Ag (AgL α), CuFeS₂ (SK α , FeK α , CuK α), Bi₂Se₃ (BiL α), Cd (CdL α), NaCl (ClK α); *pre karbonáty a barit*: 15 kV, 20 nA, wollastonit (CaK α), MgO (MgK α), hematit, (FeL α), SrTiO₃ (SrL α), rodonit (MnK α), BaSO₄ (BaL α , SK α). Vzorce sulfosolí sú uvedené podľa práce Moëlo et al. (2008).

Fluidné inklúzie sa študovali v obojstranne leštených platničkách v transparentných mineráloch (kremeň, kalcit, barit a sfalerit) s hrúbkou 0,2 mm v prechádzajúcom

svetle v polarizačnom mikroskope. Termokryometrické merania sa robili na aparatúre Linkam THMSG 600 upevnenej na mikroskop Olympus BH-2 s objektívmi s veľkou pracovnou vzdialenosťou so zväčšením 10x a 40x (Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava). Ako chladiace médium sa použil kvapalný dusík (teplota varu –196 °C). Kalibrácia prístroja sa urobila pomocou čistého prírodného CO₂ s teplotou tavenia –56,6 °C a chemických zlúčenín so známou teplotou tavenia (K₂CrO₇, 398 °C). Chyba merania pri teplote od –100 do +100 °C je $\pm 0,1$ °C, pri teplote nižšej ako –100 °C a medzi +100 až +200 °C $\pm 0,2$ °C a pri vyššej ako +200 °C je $\pm 0,5$ °C. Fluidné inklúzie sa zmrazovali do –100 °C a zahrievali sa po dosiahnutí homogenizácie. Merali sa tieto fázové prechody: T_e – eutektická teplota (počiatok tavenia zmrazenej inklúzie), $T_{m,i}$ – teplota tavenia ľadu, $T_{m,hh}$ – teplota tavenia hydrohalitu, T_h – homogenizačná teplota (vymiznutie plynovej bublinky). Eutektická teplota sa porovnávala s experimentálnymi systémami voda – soľ (Borisenko, 1977, 1982; Davis et al., 1990; Spencer et al., 1990). Na výpočet parametrov uzavretých fluíd (salinita, hustota) a izochor sa použili stavové rovnice publikované v prácach Browna a Lamba (1989) v programe FLINCOR (Brown, 1989; Bodnar, 1993).

Výsledky

Mineralógia

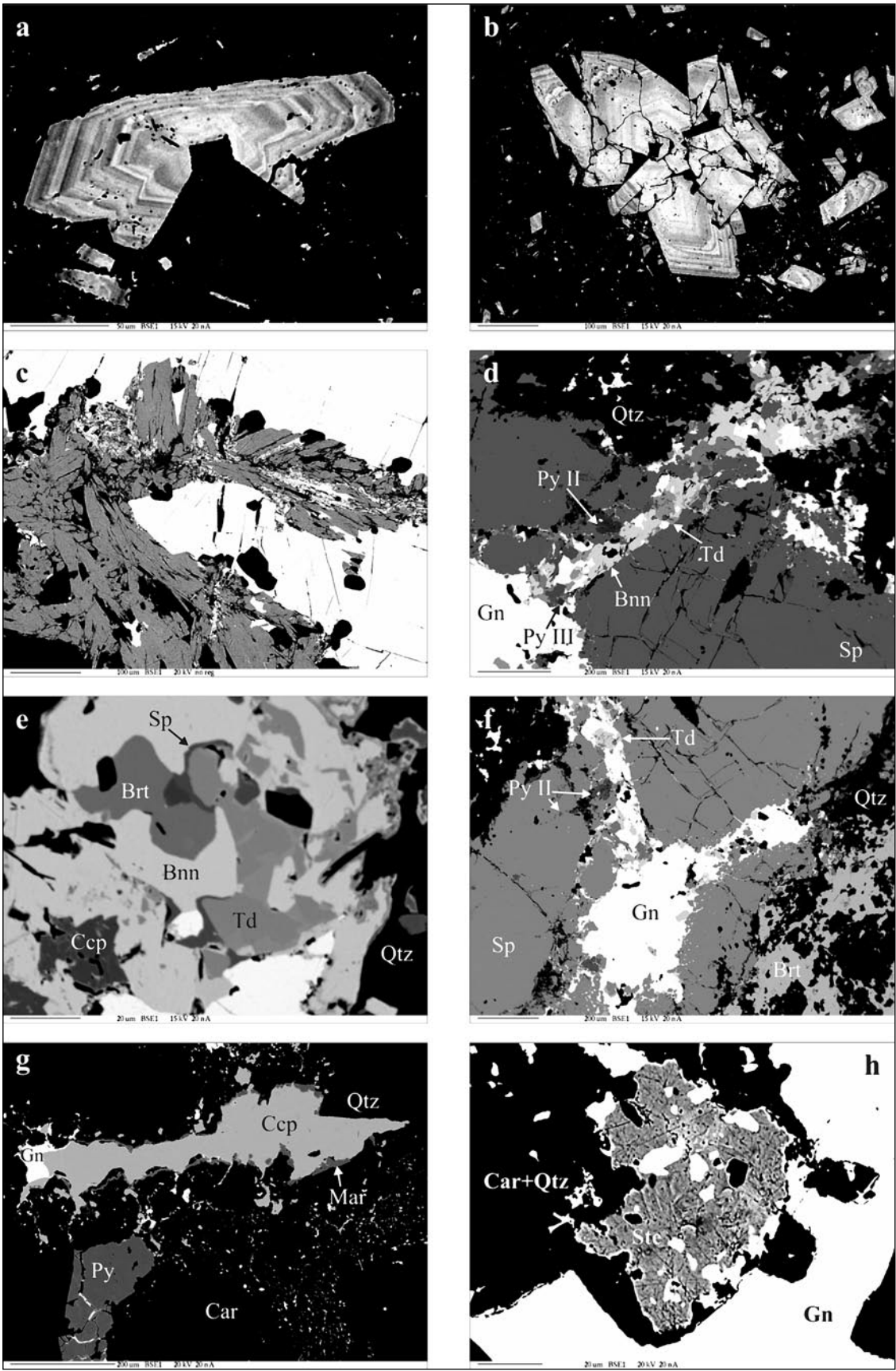
Rudné minerály

Arzenopyrit sa vyskytuje v prvom mineralizačnom štádiu na oboch žilách. Tvorí idiomorfne ohraničené

Tab. 2
Elektrónové mikroanalýzy sulfosolí (hm. %) s prepočtom na kryštalochemický vzorec
Electron microprobe analyses of sulfosalts (wt.%) with formula calculation

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pb	55,22	55,57	55,99	56,57	43,31	42,66	42,80	42,96	0,08
Cu	0,02	0,03	0,02	0,04	12,71	12,86	12,96	12,90	0,12
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	69,61
Bi	0,22	0,07	0,32	0,07	0,00	0,00	0,00	0,38	0,17
Sb	25,97	25,77	25,66	25,40	24,26	24,53	24,51	24,79	14,84
Cl	0,05	0,04	0,04	0,05	n. a.	n. a.	0,03	0,03	0,09
S	18,97	18,89	18,88	18,78	19,76	19,99	19,56	19,78	15,58
Σ	100,45	100,37	100,91	100,91	100,04	100,04	99,86	100,84	101,57
prepočet vzorca na sumu katiónov = 9 (boulangerit), 3 (bournonit), 6 (stephanit) formula calculated on the basis of cation total = 9 (boulangerite), 3 (bournonite), 6 (stephanite)									
Pb	4,98	5,02	5,04	5,09	1,03	1,01	1,01	1,01	0,00
Cu	0,01	0,01	0,01	0,01	0,99	1,00	1,00	0,99	0,01
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,03
Bi	0,02	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Sb	3,99	3,96	3,93	3,89	0,98	0,99	0,99	0,99	0,95
Cl	0,03	0,02	0,02	0,03	n. a.	n. a.	0,00	0,00	0,02
S	11,07	11,03	10,98	10,92	3,04	3,07	2,99	3,01	3,78

1 – 4 – boulangerit, 5 – 8 – bournonit, 9 – stephanit, n. a. – neanalyzované
1 – 4 – boulangerite, 5 – 8 – bournonite, 9 – stephanite, n. a. – not analysed



kosoštvorcové kryštály alebo kryštalické agregáty v sivom kremeň. Spolu s kremeňom býva arzenopyrit podrvený a uzatvorený v minerálnej asociácii mladšieho Pb-Zn štádia. Väčšie kryštály sú niekedy rozpadnuté na malé, idiomorfne ohraničené zrná. V späťne rozptýlených elektrónoch sú zrná arzenopyritu oscilačne zonálne (obr. 2a, b), pričom svetlé zóny sú obohatené o As a ochudobnené o S (tab. 1). Arzenopyrit má pomerne stály zvýšený obsah Sb (0,6 až 1,6 hm. %). Obsah ďalších mikroprvkov (Ni, Co, Bi a Cu) je variabilný (tab. 1).

Boulangerit sa vyskytuje v podobe všesmerne usporiadaných ihličkovitých kryštálov obrastajúcich galenitový agregát (obr. 2c), niekedy spolu s bournonitom. Chemické zloženie je blízke teoretickému (obr. 3a). Obsah mikroprvkov (Cu, Fe a Cd) sa, okrem Bi (max. 0,3 hm. %), pohybuje pod detekčným limitom elektrónového mikroanalýzátora (tab. 2). Priemerný vzorec boulangeritu z lokality Pod Babou prepočítaný na 9 katiónov možno napísať ako $(\text{Pb}_{5,03}\text{Cu}_{0,01})_{5,04}(\text{Sb}_{3,94}\text{Bi}_{0,02})_{3,96}\text{S}_{10,99}\text{Cl}_{0,03}$. Prepočty vzorcov reprezentatívnych analýz sú uvedené v tab. 2.

Bournonit sa vyskytuje na oboch žilách v podobe inklúzií oválneho tvaru v galenite, alebo niekedy vzájomne prerastá s boulangeritom, prípadne s chalkopyritom a tetraedritom (obr. 2d, e). Typické dvojčatné lamelovanie je zriedkavé. Chemické zloženie bournonitu je blízke teoretickému (obr. 3b) a obsah mikroprvkov (Fe, Cd, Ag a Bi) je nižší ako detekčný limit (tab. 2). Priemerný vzorec prepočítaný na 3 katióny má tvar $\text{Cu}_{0,99}\text{Pb}_{1,02}\text{Sb}_{0,99}\text{S}_{3,01}$.

Freibergit a **tetraedrit** sa vyskytujú zriedkavo na oboch žilách v podobe alotriomorfných zŕn v asociácii s galenitom, bournonitom a chalkopyritom. Spolu s nimi sa vyskytujú v žilkách v staršom sfalerite I (obr. 2d, f). Zrná minerálov tetraedritovej skupiny sú v späťne rozptýlených elektrónoch sektorovo zonálne (obr. 2e). Vyplýva to z rozdielov v obsahu Ag, ktorý sa pohybuje od 9,58 do 30,73 hm. % (tab. 3). Ide o pomerne plynulý prechod medzi Ag-tetraedritom a freibergitom (obr. 4). Obsah Fe sa pohybuje od 3,80 do 5,69 hm. % a Zn od 0,76 do 3,03 hm. %. Obsah As nepresahuje 0,5 hm. % (0,01 – 0,44) (tab. 3). Priemerný vzorec tetraedritu a freibergitu prepočítaný na sumu 16 katiónov má tvar $\text{Cu}_{6,00}[(\text{Cu}_{1,14}\text{Ag}_{2,73})_{3,87}(\text{Fe}_{1,39}\text{Zn}_{0,61}\text{Cd}_{0,05})_{2,05}](\text{Sb}_{4,00}\text{As}_{0,07}\text{Bi}_{0,01})_{4,08}\text{S}_{12,63}$, resp. $(\text{Ag}_{4,77}\text{Cu}_{1,23})_{6,00}[\text{Cu}_{3,84}(\text{Fe}_{1,82}\text{Zn}_{0,24}\text{Cd}_{0,07}\text{Hg}_{0,01})_{2,14}](\text{Sb}_{4,00}\text{As}_{0,01}\text{Bi}_{0,01})_{4,02}\text{S}_{12,05}$.

Tab. 3
Elektrónové mikroanalýzy tetraedritu (td) a freibergitu (fr) (hm. %) s prepočtom na kryštalochemický vzorec
Electron microprobe analyses of tetrahedrite (td) and freibergite (fr) (wt.%) with formula calculation

	1 (td)	2 (td)	3 (td)	4 (td)	5 (td)	6 (fr)	7 (fr)
Cu	31,45	27,25	25,70	23,17	22,58	19,51	16,09
Ag	9,58	14,77	17,52	21,19	21,42	26,09	30,73
Fe	4,10	4,64	4,85	4,87	3,80	5,52	5,69
Cd	0,18	0,24	0,31	0,37	0,36	0,41	0,48
Zn	2,79	2,25	1,66	1,66	3,03	0,94	0,76
Hg	0,00	0,13	0,00	0,00	0,02	0,02	0,18
As	0,16	0,38	0,44	0,28	0,23	0,01	0,08
Bi	0,01	0,25	0,17	0,00	0,10	0,01	0,29
Sb	28,50	28,30	27,94	27,52	27,31	26,99	26,78
S	23,64	23,13	23,40	23,02	22,91	21,76	20,91
Σ	100,41	101,34	102,00	102,09	101,76	101,26	101,98
prepočet vzorca na 16 katiónov formula calculated on the basis of 16 cations							
Cu	8,45	7,42	7,05	6,43	6,32	5,53	4,61
Ag	1,52	2,37	2,83	3,47	3,53	4,36	5,18
Fe	1,25	1,44	1,51	1,54	1,21	1,78	1,85
Cd	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,08
Zn	0,73	0,60	0,44	0,45	0,82	0,26	0,21
Hg	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
As	0,04	0,09	0,10	0,07	0,05	0,00	0,02
Bi	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03
Sb	3,99	4,02	4,00	3,99	3,99	4,00	4,00
S	12,58	12,48	12,72	12,67	12,71	12,23	11,87

Galenit je najčastejšie rozptýlený v kremeň v podobe drobných kryštálov alebo zhlukov. Kremeň vplyvom jeho prítomnosti nadobúda sivú farbu. V mikroskope je pozorovateľné prerastanie galenitu so sfaleritom, tetraedritom a bournonitom (obr. 2d, e). Zriedkavejšie prerastá s boulangeritom a stephanitom (obr. 2c, h). Z výsledkov elektrónovej mikroanalýzy vyplýva, že galenit neobsahuje striebro ani v prípade, ak vzájomne prerastá so stephanitom či freibergitom (tab. 4, an. č. 4). Niekedy má galenit zvýšený obsah Sb (max. 0,27 hm. %).

Chalkopyrit je zriedkavý a vyskytuje sa v podobe nepravidelných kryštálov spolu s galenitom, bournonitom, tetraedritom a freibergitom alebo ako tenké žilky vo sfalerite. V jednom prípade sa okolo chalkopyritovo-galenitového

◀ **Obr. 2a.** Arzenopyrit s oscilačnou chemickou zonálnosťou (BEI): **b** – rozdrvený zonálny arzenopyrit v kremeň (čierny) (BEI); **c** – ihličkovité kryštály boulangeritu (sivý) s galenitom (biely), čierny je kremeň (BEI); **d** – galenit (Gn), tetraedrit (Td), bournonit (Bnn), chalkopyrit a pyrit (Py) prenikajú cez starší sfalerit (Sp) a kremeň (Qtz) (BEI); **e** – zonálny Ag tetraedrit (Td) v asociácii s bournonitom (Bnn), galenitom (Ga), chalkopyritom (Ccp), sfaleritom (Sp), kremeňom (Qtz) a baritom (Brt) (BEI, detail z časti d); **f** – galenit (Gn), tetraedrit (Td), bournonit (Bnn), chalkopyrit, pyrit (Py) a barit (Brt) prenikajú cez starší sfalerit (Sp) a kremeň (Qtz) (BEI); **g** – chalkopyrit (Ccp) s retiazkovitým lemom markazitu (Mar) v asociácii s galenitom (Gn), pyritom (Py), kremeňom (Qtz) a karbonátmi (Car) (BEI); **h** – nepravidelné zrnó stephanitu (Ste) v asociácii s galenitom (Gn), kremeňom (Qtz) a karbonátmi (Car) (BEI).

Fig. 2a. Arsenopyrite with the oscillatory chemical zoning (BEI): **b** – the cataclased zonal arsenopyrite in quartz (black) (BEI); **c** – acicular boulangerite crystals (grey) with galena (white), quartz is black (BEI); **d** – younger galena (Gn), tetrahedrite (Td), bournonite (Bnn), chalcopyrite and pyrite (Py) fill the space between grains of older sphalerite (Sp) and quartz (Qtz) (BEI); **e** – zonal Ag-tetrahedrite (Td) in association with bournonite (Bnn), galena (Gn), sphalerite (Sp), quartz (Qtz) and barite (Brt) (BEI, detail from the part d); **f** – younger galena (Gn), tetrahedrite (Td), bournonite (Bnn), chalcopyrite and pyrite (Py) fill the space between grains of older sphalerite (Sp) and quartz (Qtz) (BEI); **g** – chalcopyrite (Ccp) with the rim of marcasite (Mar) grains in association with galena (Gn), quartz (Qtz), pyrite (Py), and carbonates (Car) (BEI); **h** – irregular grain of stephanite (Ste) in association with galena (Gn), quartz (Qtz) and carbonates (Car) (BEI).

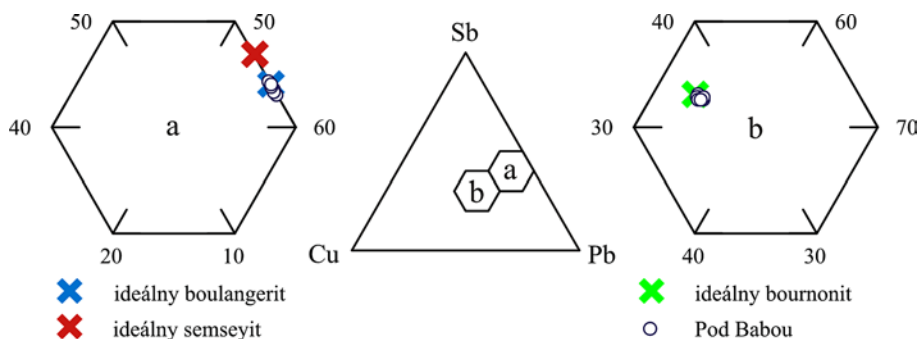
agregátu vyskytuje len markazitu (obr. 2g). Chalkopyrit obsahuje 0,5 hm. % Zn (tab. 4). Obsah ďalších prvkov (Sn, Sb, Ag a Ni) nedosahuje ani desatiny hm. %.

Markazit sme pozorovali mikroskopicky iba v jednom prípade v podobe drobných kosoštvorcových kryštálov tvoriacich retiazkovitý lem okolo chalkopyritovo-galenitového agregátu na hranici s karbonátom (obr. 2g). Bol určený opticky v odrazenom polarizovanom svetle.

Pyrit sa vyskytuje vo viacerých generáciách. Pyrit I sa vyskytuje v podobe kryštálických agregátov v asociácii s arzenopyritom a kremeňom. Býva rozdrvený (obr. 2g) a uzatvorený minerálmi mladších štádií. V Pb-Zn štádiu sa vyskytuje v podobe zhlukov nepravidelných zŕn v kremeňi a sfalerite (pyrit II, obr. 2d) aj izometrických, idiomorfne ohraničených zŕn spolu so sulfidmi (pyrit III, obr. 2d).

Zriedkavejšie tvorí tenké žilky v kremeňi. Bol identifikovaný elektrónovou mikroanalýzou. Obsah As v pyrite kolíše od 0,10 do 0,94 hm. %. Obsah ostatných mikroprvkov je, s malými výnimkami, nízky (tab. 1).

Sfalerit je najhojnejšie sa vyskytujúci rudný minerál na lokalite. Makroskopicky sa vyskytuje v podobe kryštálov až hniezd (s veľkosťou do niekoľko cm³) hnedej farby v kremeňi. Väčšie bývajú rozpukané a zvetrané, na povrchu povlečené hrdzavohnedými sekundárnymi minerálmi. V odrazenom svetle majú kryštály sfaleritu alotriomorfne ohraničenie. Niekedy sa vyskytujú samostatne. Častejšie prerastajú s galenitom, pyritom a ďalšími sulfidmi, pričom tie do nich prenikajú (obr. 2f). V prechádzajúcom svetle je sfalerit hnedožltej, hnedočervenej až tmavohnedej farby, priehľadný až nepriesvitný. Okrem puklín sú bežné tlakové



Obr. 3. Ternárny graf (Cu)-Pb-Sb sulfosolí (at. %).

Fig. 3. Ternary diagram of (Cu)-Pb-Sb sulfosalts (at. %).

Tab. 4

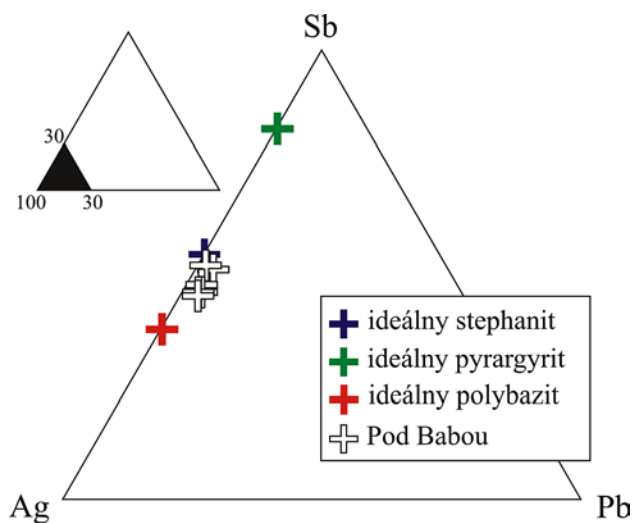
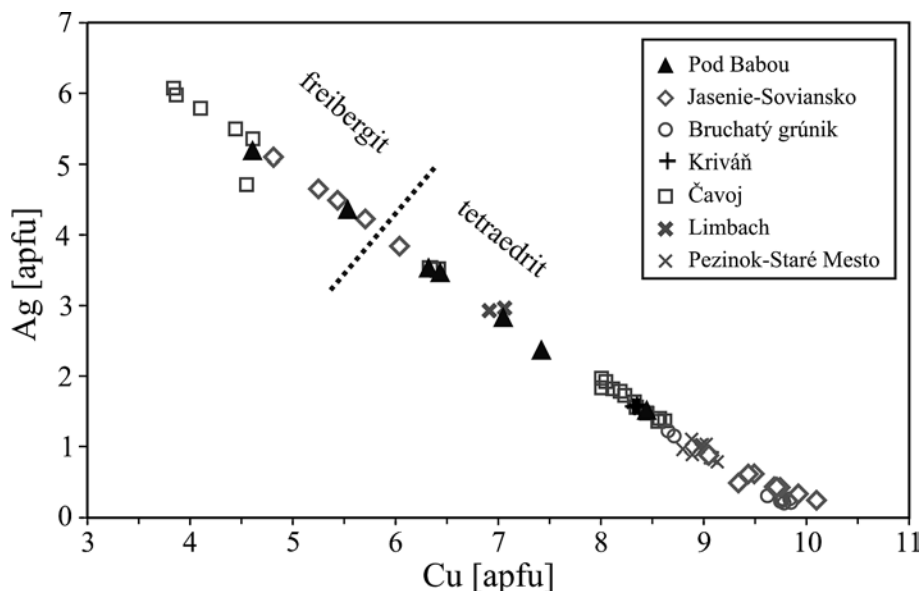
Elektrónové mikroanalýzy galenitu (Gn), chalkopyritu (Ccp) a sfaleritu (Sp) (hm. %) s prepočtom na kryštalochemický vzorec
Electron microprobe analyses of galena (Gn), chalcopyrite (Ccp) and sphalerite (Sp) (wt. %) with formula calculation

	1 (Gn)	2 (Gn)	3 (Gn)	4 (Gn)	5 (Gn)	6 (Ccp)	7 (Ccp)	8 (Sp)	9 (Sp)	10 (Sp)
Pb	86,65	87,03	86,41	85,58	85,28	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Fe	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	30,61	30,21	2,97	3,39	1,17
Ag	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	n. a.	n. a.	n. a.
Cd	0,02	0,04	0,07	0,00	0,00	n. a.	n. a.	0,15	0,21	0,18
Cu	0,00	0,00	0,40	0,00	0,03	34,51	34,69	0,00	0,00	0,00
Sb	0,27	0,26	0,06	0,06	0,10	0,00	0,00	n. a.	n. a.	n. a.
Bi	0,00	0,05	0,11	0,03	0,16	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Zn	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	0,52	0,50	64,51	63,50	65,64
In	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	0,05	0,05	0,07
S	13,80	13,76	13,66	13,73	13,54	35,10	34,25	33,22	33,41	33,34
Σ	100,78	101,17	100,71	99,42	99,11	100,74	99,65	100,90	100,56	100,40
prepočet vzorca na sumu atómov = 2 (galenit), 4 (chalkopyrit), 2 (sfalerit) formula calculated on the basis of atom total = 2 (galenite), 4 (chalcopyrite), 2 (sphalerite)										
Pb	0,98	0,99	0,98	0,98	0,99	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	0,05	0,06	0,02
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	n. a.	n. a.	n. a.
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	n. a.	n. a.	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,99	1,01	0,00	0,00	0,00
Sb	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	n. a.	n. a.	n. a.
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Zn	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	0,01	0,01	0,95	0,94	0,97
In	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	0,00	0,00	0,00
S	1,01	1,01	1,00	1,02	1,01	2,00	1,98	1,00	1,00	1,01

n. a. – neanalyzované/not analysed

Obr. 4. Závislosť obsahu Cu a Ag v členoch izomorfného radu tetraedrit – freibergit z lokality Pernek-Pod Babou a porovnanie s tetraedritmi z vybraných tatrických lokalít: Jasenie-Soviansko (Luptáková, 1999; Luptáková a Pršek, 2004), Vyšná Boca-Bruchatý grúnik (Ozdín a Chovan, 1999), Kriváň (Bakos a Chovan, 2006), Čavoj (Mikuš, 2001; Mikuš et al., 2003), Limbach (Andráš et al., 1990), Pezinok (Bakos et al., 2002).

Fig. 4. Relationship between Cu and Ag contents in members of tetrahedrite-freibergite isomorphous series from the Pernek-Pod Babou locality and comparison with Ag-tetrahedrites from selected localities of Tatric Unit: Jasenie-Soviansko (Luptáková, 1999; Luptáková and Pršek, 2004), Vyšná Boca-Bruchatý grúnik (Ozdín and Chovan, 1999), Kriváň (Bakos and Chovan, 2006), Čavoj (Mikuš, 2001; Mikuš et al., 2003), Limbach (Andráš et al., 1990), Pezinok (Bakos et al., 2002).



Obr. 5. Trojuholníkový graf Ag-Sb sulfosolí s analýzami stephanitu a priemety chemicky najbližších teoretických minerálov (at. %).

Fig. 5. Ternary plot of Ag-Sb sulfosalts with stephanite analyses (at.%).

lamely v dvoch smeroch, ktoré pri skrížených nikoloch spôsobujú anomálnu anizotropiu (obr. 9c, d). Sfalorit má zvýšený obsah Fe (na spodnej žile do 3,4, na hornej žile 1,2 hm. %) a Cd (do 0,2 hm. %) (tab. 4). Obsah Cu, Mn a In je nižší ako detekčný limit.

Stephanit sme pozorovali mikroskopicky len v jednej vzorke z haldy štôlne Mikuláš (spodná rudná žila). Vyskytuje sa v podobe alotriomorfne ohraničeného kryštálu v karbonáte v asociácii s galenitom, s ktorým navzájom prerastá (obr. 2h), a pyritom. Bol identifikovaný elektrónovou mikroanalýzou (tab. 2). Povrch zrna bol značne nerovný (poškriabaný, pórovitý), čo bolo pravdepodobne príčinou

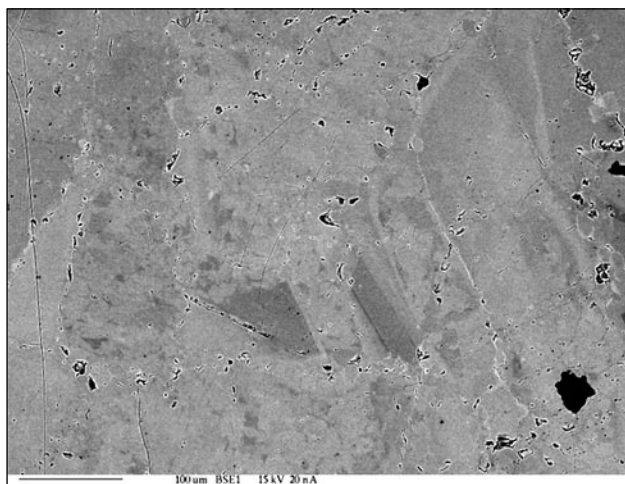
nižšej kvality analýz. Vidieť to aj z priemetov analýz oproti teoretickému stephanitu v ternárnom grafe Ag – Sb – Pb (obr. 5). Vzorec prepočítaný na 6 kationov možno uviesť ako $(Ag_{5.03}Cu_{0.01})_{5.04}(Sb_{0.95}Bi_{0.01})_{0.96}(S_{3.78}Cl_{0.02})_{3.80}$. Chemicky blízky polybazit má vyšší obsah Cu (min. 2,9 hm. %) (Bindi et al., 2007). Fázu, ktorú sme pozorovali, vzhľadom na nízky obsah Cu a priemet analýz v diagrame do blízkosti poľa stephanitu preto považujeme za stephanit.

Nerudné minerály

Barit sa vyskytuje iba na haldách bezmenných štôlničiek (horná žila) neďaleko štôlne Gašpar. Má bielu farbu. Je masívny, priesvitný, hrubokryštalický, ale značne rozpukávaný, cukrovitého vzhľadu. Je v sukcesii najmladší. Obsahuje úlomky hornín a minerálov starších štádií. V BEI je barit sektorovo zonálny, čo je spôsobené kolísavým obsahom Sr ($SrO = 0,1 - 1,6$ hm. %; tab. 5, obr. 6).

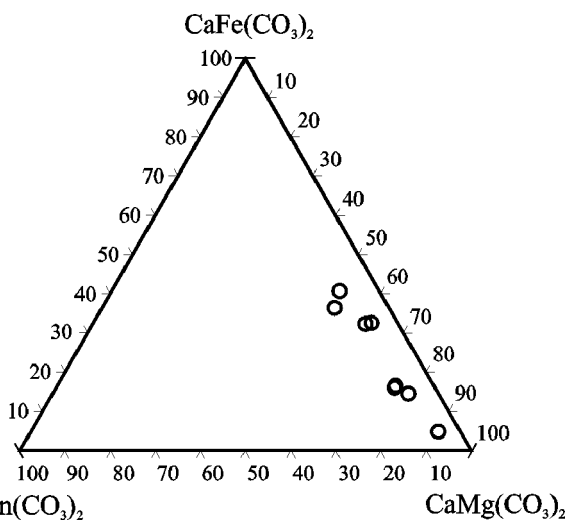
Kremeň sa vyskytuje vo viacerých generáciách. Na halde štôlne Mikuláš je najbežnejším minerálom. V prvom štádiu sa vyskytuje v asociácii s arzenopyritom a pyritom. Tento kremeň je jemnozrnný a má tmavosivú farbu. Býva uzatvorený v podobe úlomkov v mladšom kremeň a sulfidoch. Kremeň Pb-Zn štádia je bielej, sivastej alebo hrdzavohnedej farby. Je priesvitný až priehľadný. Obsahuje sulfidy, najmä sfalerit, menej galenit, pyrit a iné. Niekedy obsahuje úlomky hornín, na ktoré narastá v podobe kokardovej textúry. V menšom množstve sa kremeň vyskytuje aj v asociácii s karbonátmi.

Karbonáty sa vyskytujú len na halde štôlne Mikuláš (spodná žila). Tenké karbonátové žilky s hrúbkou 0,5 cm prenikajú cez kremeň so sulfidmi. Hrubšie žilky (do niekoľko cm) majú charakteristickú zonálnu stavbu. Okraje tvorí starší kremeň so sulfidmi. Smerom k stredu sa vyskytuje strednozrnný sivobiely dolomit. V BEI je zonálny



Obr. 6. Sektorová zonálnosť baritu. Tmavšie zóny sú obohatené o Sr (BEI).

Fig. 6. Barite aggregate showing sectorial zoning with darker zones enriched in Sr (BEI).



Obr. 7. Chemické zloženie dolomitu (mol. %).

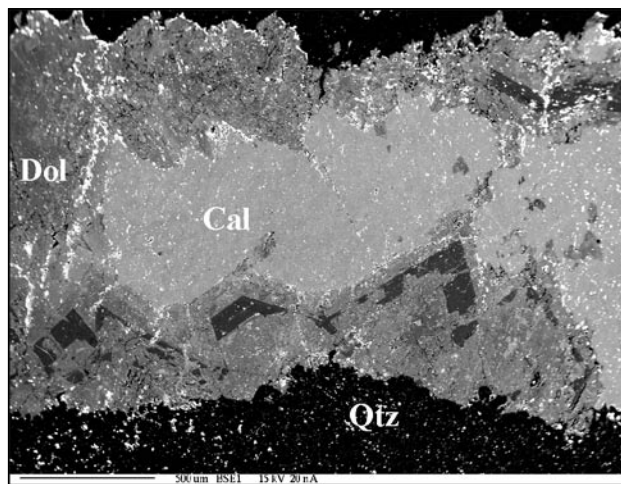
Fig. 7. Chemical composition of dolomite (mol.%).

(obr. 8). Tmavšie zóny sú obohatené o Mg. Centrálnu časť žíliek tvorí priesvitný hrubozrnný kalcit sivej farby s nízkym obsahom Fe (max. 0,02 apfu), Mg (max. 0,01 apfu) a Mn (max. 0,04 apfu) (tab. 6).

Fluidné inklúzie

Kremeň z kremeňovo-arzenopyritového štádia nie je transparentný, a preto sa na mikrotermometrický výskum nedá použiť. Kremeň z Pb-Zn štádia je bielej farby so sivým odtieňom, málo transparentný. Obsahuje dvojfázové (L + V) fluidné inklúzie, ktoré sa vyskytujú jednotlivo alebo v malých skupinách. Plynová bublinka zaberá približne 10 % z celkového objemu inklúzie. Tvar inklúzií býva nepravidelný (amébovité) (obr. 9a) a veľkosť sa pohybuje od 5 do 13 μm.

Sfalerit z Pb-Zn štádia je v prechádzajúcom svetle žltohnedý až hnedý, miestami červenohnedý, priehľadný



Obr. 8. Karbonátová žilka v kremeň (Qtz). Okraje tvorí dolomit (Dol). Tmavšie reliktujú majú vyšší obsah Mg. Stred vyplňa mladší kalcit (Cal) (BEI).

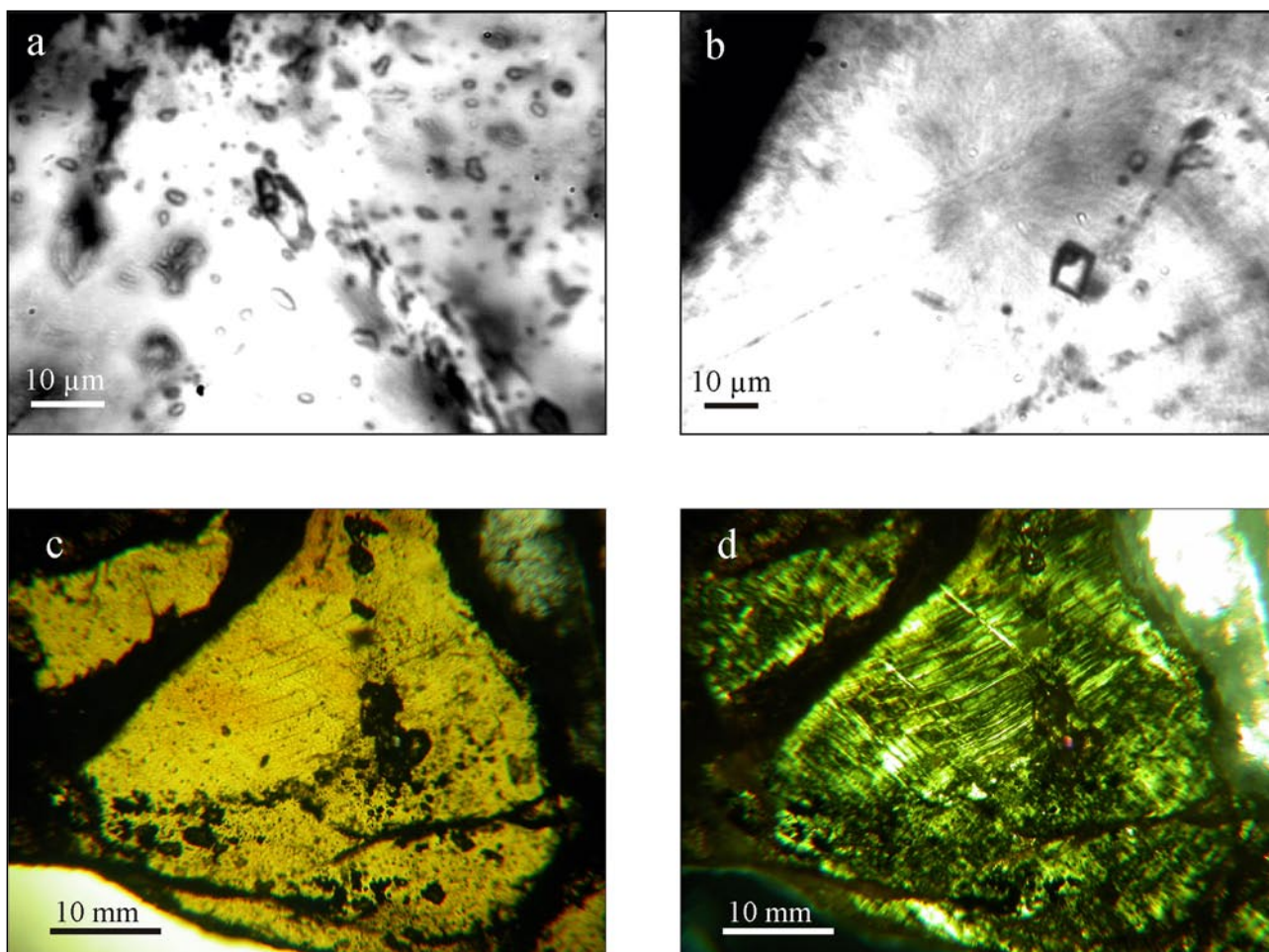
Fig. 8. Carbonate vein in quartz (Qtz) with dolomite (Dol) on the boundaries and calcite (Cal) in the central part. Dark dolomite relics have higher Mg content (BEI).

Tab. 5
Elektrónové mikroanalýzy baritu (hm. %)
Electron microprobe analyses of barite (wt.%)

	1	2	3	4
BaO	64,55	65,19	64,27	66,32
CaO	0,01	0,00	0,01	0,00
MgO	0,00	0,01	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,02	0,00
MnO	0,00	0,05	0,00	0,05
SrO	1,31	0,86	1,59	0,11
SO ₃	33,86	33,53	34,04	33,67
Σ	99,73	99,63	99,92	100,14
prepočet vzorca na základe 4 atómov kyslíka cation numbers on the basis of 4 oxygens				
Ba	0,99	1,01	0,98	1,02
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,03	0,02	0,04	0,00
S	0,99	0,99	0,99	0,99
Σ	2,01	2,02	2,01	2,02

až nepriesvitný. Je tlakovo postihnutý. Prejavuje sa to lamelovaním v dvoch smeroch a anomálnou anizotropiou (obr. 9c, d). Obsahuje jednofázové vodné inklúzie usporiadané v pásoch a plochách. Inklúzie sú priestorové a majú tmavé nepriesvitné okraje. Veľkosť meraných inklúzií je 6 až 20 μm.

Kalcit z karbonátového štádia je hrubozrnný, sivobielej farby, pomerne transparentný. Obsahuje dvojfázové (L + V) inklúzie, ktoré sa vyskytujú izolovane alebo v nepočítaných skupinách. Fluidné inklúzie majú



Obr. 9. Príklady fluidných inklúzií: **a** – dvojfázová (L + V) inklúzia nepravidelného tvaru v kremeni Pb-Zn štádia; **b** – inklúzia v tvare negatívneho kryštálu v kalcite karbonátového štádia; **c, d** – tlakovo postihnutý sfalerit v prechádzajúcom svetle, **c** – pri rovnobežných nikoloch, **d** – pri skrížených nikoloch.

Fig. 9. Examples of fluid inclusions: **a** – irregular shaped two-phased (L + V) inclusion in quartz from Pb-Zn stage; **b** – inclusion of negative crystal shape in calcite from carbonate stage; **c, d** – stress deformations in sphalerite in transmitted light, **c** – in parallel nicols, **d** – in crossed nicols.

najčastejšie tvar kryštálového negatívu, romboedrický, v dvojrozmernom priestore redukovaný na kosoštvorcový, resp. kosodĺžnikový (obr. 9b). Veľkosť inklúzií je okolo 6 μm. Objem plynnej fázy nepresahuje 10 % z celkového objemu inklúzie.

Barit z baritového štádia je rozpukaný. Platničky sú veľmi krehké a rozpadávajú sa na malé úlomky s veľkosťou približne 1 mm², čo komplikuje manipuláciu s nimi. Podarilo sa odmerať iba jednu dvojfázovú inklúziu s objemom plynnej fázy približne 10 % z celkového objemu. Priemer inklúzie bol 5,5 μm.

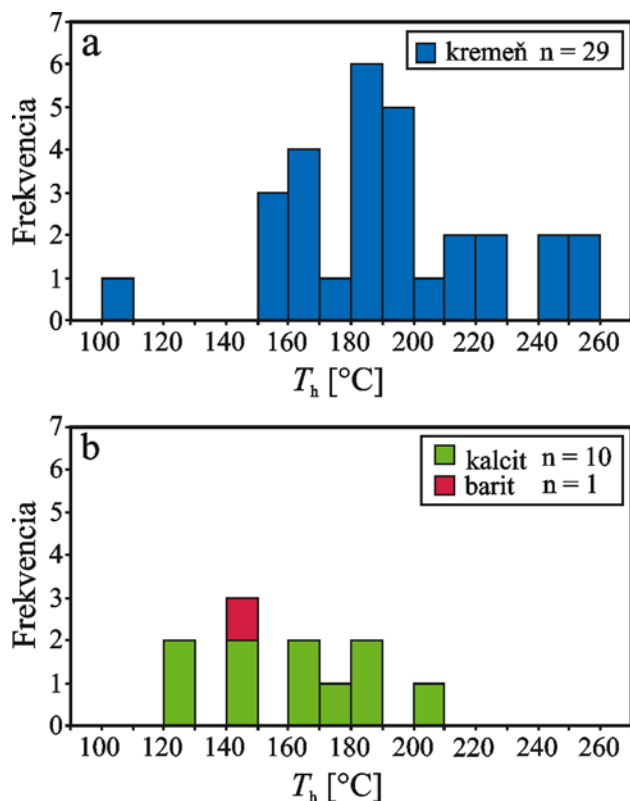
Inklúzie v kremeni z Pb-Zn štádia zamrzali pri teplote –36 až –59 °C. Dvojité vymrznutie sme nepozorovali. Eutektická teplota sa pohybuje od –39 do –19 °C. Ľad sa tavil v intervale –11,0 až –0,1 °C. Niekedy bol metastabilný. Prejavovalo sa to rôznymi hodnotami T_m pri opakovaných meraniach. V niekoľkých inklúziách vo vzorke zo spodnej žily sme pozorovali tavenie neznámej fázy pri teplote približne 14 °C. Poslednou fázovou zmenou pri zahrievaní

bola homogenizácia na kvapalnú fázu, ktorá prebiehala pri teplote od 110 do 260 °C, s maximom hodnôt v intervale 150 až 250 °C (obr. 10a).

Vo sfalerite boli odmerané iba dve eutektické teploty a tri teploty tavenia ľadu. Eutektická teplota má hodnotu –28 a –26, resp. –21,4 °C, keďže pri opakovaní merania boli namerané rôzne hodnoty (tab. 7). Ľad sa tavil pri teplote –5,8, –1,4 a –1,0 °C. Pri mrazení došlo k strečingu (rozťahnutiu) inklúzií. V dôsledku toho sa v dvoch inklúziách objavili bublinky plynnej fázy. Odmeraná teplota homogenizácie má hodnotu 83 a 168 °C.

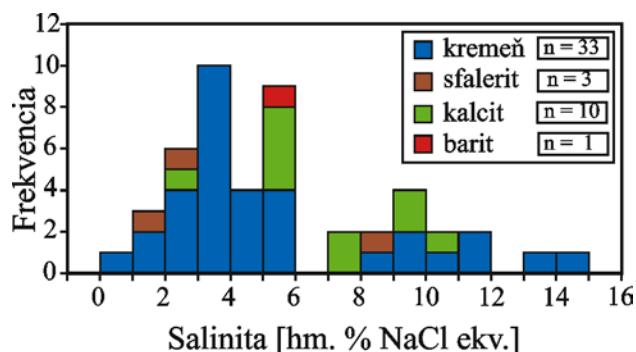
V kalcite sa eutektickú teplotu podarilo odmerať iba v dvoch inklúziách z desiatich. Kvapalná fáza sa v zmraznutých inklúziách objavila pri teplote –27 a –21,5 °C. Poslednou pevnou fázou v inklúziách bol ľad, ktorý sa tavil pri –7,2 až –1,3 °C (tab. 7). Homogenizácia na kvapalnú fázu prebiehala v intervale 122,8 až 204,9 °C (obr. 10b).

Vo fluidnej inklúzii v barite bola odmeraná teplota všetkých fázových zmien. Eutektická teplota je –22 °C



Obr. 10. Histogram teplôt homogenizácie fluidných inklúzií: a – v kremeň z Pb-Zn štádia, b – v kalcite a barite; n – počet meraní.

Fig. 10. Histograms of homogenization temperatures: a – in quartz from Pb-Zn stage, b – in calcite and barite; n – number of measurements.



Obr. 11. Histogram hodnot salinity vo fluidných inklúziách; n – počet hodnôt.

Fig. 11. Histogram of salinities of fluid inclusions; n – number of values.

a teplota tavenia ľadu $-3,3$ °C. Homogenizácia na kvapalnú fázu prebehla pri teplote $142,7$ °C.

Eutektická teplota fluidných inklúzií v kremeň z Pb-Zn štádia naznačuje, že inklúzie obsahujú systém $H_2O-NaCl$ + ďalší/ie kation/y. Identifikácia týchto kationov bola problematická, pretože sa získalo málo údajov s pomerne veľkým rozptylom (tab. 7). Zatiaľ čo teplota okolo -20 °C svedčí o prítomnosti systému $H_2O-NaCl$ ($\pm K^+$), teplota -39 °C poukazuje na prítomnosť kationu Fe^{2+} , resp. Fe^{3+}

Tab. 6
Elektrónové mikroanalýzy karbonátov (hm. %) s prepočtom na vzorec
Electron microprobe analyses of carbonates (wt.%) with formula calculation

	CaO	MgO	FeO	MnO	SrO	CO ₂	Σ
1	54,81	0,07	0,37	0,49	0,04	43,64	99,41
2	54,22	0,08	0,44	1,26	0,01	43,69	99,70
3	55,24	0,09	0,51	0,58	0,03	44,13	100,57
4	54,14	0,24	0,73	0,71	0,05	43,66	99,53
5	55,03	0,13	0,13	1,07	0,02	44,08	100,45
6	54,44	0,17	0,22	1,51	0,04	43,99	100,37
7	55,63	0,09	0,06	1,45	0,06	44,71	101,99
8	30,37	16,33	4,73	2,37	0,03	46,04	99,87
9	30,29	17,52	4,19	1,94	0,00	46,68	100,63
10	30,96	16,27	4,53	2,55	0,00	46,42	100,74
11	30,32	13,03	8,97	1,58	0,05	44,51	98,46
12	30,56	10,85	10,07	3,29	0,01	44,04	98,81
13	29,85	11,06	11,62	2,46	0,28	44,26	99,53
14	30,68	12,65	8,85	1,94	0,07	44,55	98,74
15	30,69	19,21	1,33	1,33	0,01	46,71	99,28

prepočet vzorca na sumu kationov = 1 (kalcit), 2 (dolomit)
formula calculated on the basis of cation total = 1 (calcite), 2 (dolomite)

	Ca	Mg	Fe	Mn	Sr
1	0,99	0,00	0,01	0,01	0,00
2	0,97	0,00	0,01	0,02	0,00
3	0,98	0,00	0,01	0,01	0,00
4	0,97	0,01	0,01	0,01	0,00
5	0,98	0,00	0,00	0,02	0,00
6	0,97	0,00	0,00	0,02	0,00
7	0,98	0,00	0,00	0,02	0,00
8	1,04	0,78	0,13	0,06	0,00
9	1,02	0,82	0,11	0,05	0,00
10	1,05	0,77	0,12	0,07	0,00
11	1,07	0,64	0,25	0,04	0,00
12	1,09	0,54	0,28	0,09	0,00
13	1,06	0,55	0,32	0,07	0,01
14	1,08	0,62	0,24	0,05	0,00
15	1,03	0,90	0,04	0,04	0,00

1 – 7 – kalcit, 8 – 15 – dolomit
1 – 7 – calcite, 8 – 15 – dolomite

(Borisenko, 1977). Z teploty tavenia ľadu sa počítala salinita, ktorá sa pohybuje od 0,2 do 15 hm. % NaCl ekv., so zvýšenou koncentráciou hodnôt medzi 2 – 6 hm. % NaCl ekv. (obr. 11). Fáza, ktorá sa tavia pri 14 °C, by mohla byť hydrát CO_2 , ale pravdepodobne s prímiesou iného plynu (CH_4 , NH_4^+ ?), pretože čistý hydrát CO_2 je stabilný iba do 10 °C (napr. Brown a Lamb, 1989). Hustota zachyteného fluida sa pohybuje od 0,81 do $1,00$ g/cm³.

Eutektická teplota v pôvodne jednofázových inklúziách vo sfalerite naznačuje, že inklúzie obsahujú systém $H_2O-NaCl$ s obsahom ďalšieho/ďalších kationu/ov ako Fe. Teplota tavenia ľadu zodpovedá salinite 1,7, 2,4 a 9,0 hm. % NaCl ekv. (obr. 11). Homogenizačná teplota (83 a 168 °C) nezodpovedá minimálnej teplote vzniku, ale zmene veľkosti objemu inklúzie pri mrazení.

Hodnoty eutektickej teploty fluidných inklúzií v kalcite poukazujú na systém $H_2O-NaCl$ + iný/é kation/y. Vzhľadom na rozmery inklúzií je možná určitá nepresnosť pri meraní eutektickej teploty (T_e). Nie je známy systém s T_e -27 °C.

Tab. 7
Reprezentatívne výsledky meraní a výpočtov fluidných inklúzií
Representative data of fluid inclusion measurements
and calculations

Kremeň	d [μm]	T_e [°C]	$T_{m,i}$ [°C]	T_h [°C]	S [hm. % NaCl ekv.]	ρ [g/cm ³]
1	7	-39?	-11,0	168,7	14,18	1,01
2	7,5		-6,3	249,3	9,58	0,891
3	7		-2,1	180,2	3,44	0,915
4	9,5		-3,5	217,1	5,62	0,893
5	7		-3,0	221,1	4,86	0,882
6			-2,6	195,3	4,23	0,904
7	12,5		-9,5	184,7	13,41	0,984
8	8,5		-2,9	193,5	4,70	0,909
9			-1,9	259,2	3,12	0,810
10			-2,2	248,2	3,60	0,833
11			-2,1	189,3	3,44	0,905
12			-1,9	194,6	3,12	0,896
13			-2,4	191,4	3,92	0,906
14	5		-3,1	185,5	5,01	0,920
15	5		-1,8	151,7	2,96	0,940
16	5		-1,5	163,5	2,47	0,925
17	7		-3,4	179,4	5,47	0,930
18	5		-1,6	163,0	2,63	0,927
19			-1,2	155,2	1,98	0,930
20			-1,2	155,4	1,98	0,930
21		-19	-1,9	258,3	3,12	0,812
22	5,5		-7,7	186,4	11,34	0,966
23	6		-7,6	215,1	11,22	0,939
24	5		-7,3	192,4	10,86	0,956
25	6,5		-1,7	200,9	2,79	0,888
26	7		-2,2	169,8	3,60	0,927
27		-27,2	-5,3	225,6	8,24	0,906

Sfalerit						
1	20	-28,5	-5,8	83*	8,92	
2	10	-26 (-21,4)	-1,0		1,74	
3	6		-1,4	168*	2,31	

Kalcit						
1			-3,6	163,9	5,78	0,947
2			-3,2	149,8	5,17	0,956
3		<-21,5	-3,5	122,8	5,63	0,982
4		-27	-7,2	146,5	10,73	0,998
5			-1,3	124,1	2,14	0,958
6			-3,2	188,2	5,17	0,918
7			-6,0	189,3	9,19	0,947
8	7,5		-5,9	204,9	9,05	0,933
9	5,5		-4,6	162,6	7,25	0,959
10	4,5		-4,8	176,3	7,54	0,948

Barit						
1	5,5	-22	-3,3	142,7	5,32	0,963

d – priemer fluidnej inklúzie, T_e – eutektická teplota, $T_{m,i}$ – teplota tavenia ľadu, T_h – teplota homogenizácie, S [hm. % NaCl ekv.] – salinita v hm. % ekv. NaCl, ρ – hustota, * – homogenizačná teplota reekvilibrovanej inklúzie
d – diameter of fluid inclusion, T_e – eutectic temperature, $T_{m,i}$ – ice melting temperature, T_h – homogenization temperature, S [wt. % NaCl eq.] – salinity in wt. % NaCl eq., ρ – density, * – homogenization temperature of reequilibrated inclusion

Tab. 8
Izotopové zloženie baritu, sfaleritu a kalcitu
Isotopic composition of barite, sphalerite and calcite

	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$
Kalcit		-4,64	-16,93	13,45
Barit	20,12		-17,29	13,08
Sfalerit	-1,99			
Sfalerit	-2,29			

Pravdepodobne ide o metastabilnú eutektickú teplotu v systéme $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$. Salinita vypočítaná z teploty tavenia ľadu sa pohybuje medzi 2,1 a 10,8 hm. % NaCl ekv., s mierne zvýšenou koncentráciou hodnôt medzi 5 – 6 hm. % NaCl ekv. (obr. 11). Hustota fluid sa pohybuje od 0,918 do 0,998 g/cm³.

Eutektická teplota vo fluidnej inklúzii v barite zodpovedá systému $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ (Davis et al., 1990). Salinita vypočítaná z teploty tavenia ľadu je 5,4 hm. % NaCl ekv. Hustota fluida v inklúzii je 0,963 g/cm³.

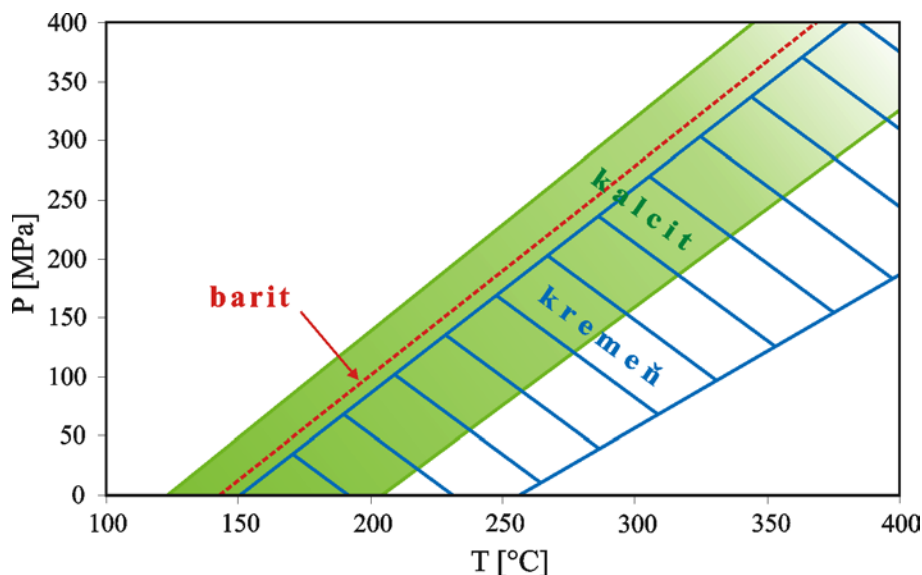
Konštantný pomer fáz vo fluidných inklúziách svedčí o zachytení fluid v homogénnom stave. Teplota homogenizácie teda predstavuje minimálnu teplotu vzniku. Teplota homogenizácie je v prípade kremeňa väčšinou vyššia ako v kalcite. To znamená, že vo väčšine prípadov majú nižšiu hustotu. Pole izochor inklúzií z kremeňa sa nachádza v oblasti nižšieho tlaku (a vyššej teploty) ako pole izochor inklúzií z kalcitu, hoci sa čiastočne prekrývajú (obr. 12). Salinita roztokov sa od staršieho (Pb-Zn) štádia po mladšie (karbonátové) výrazne nemení. Trend poklesu salinity a teploty homogenizácie naznačuje miešanie hydrotermálnych fluid s meteorickými (obr. 13). Je zjavný najmä v prípade kalcitu z karbonátového štádia. Parametre jednej inklúzie z baritu spadajú do intervalov v kalcite. Monofázové vodné inklúzie, ktoré sa zistili vo sfalerite, vznikajú pri nízkej teplote (~50 °C). S určitostou teda ide o sekundárne inklúzie. Aj vzhľadom na tektonické postihnutie sfaleritu zrejme vznikli v závere hydrotermálnej aktivity.

Stabilné izotopy

Získali sme dva údaje o izotopovom zložení S vo sfalerite, jeden údaj o S a O z baritu a jeden o C a O z kalcitu. Výsledky sú v tab. 8. Izotopové zloženie minerálu závisí od izotopového zloženia príslušného prvku a jeho špeciácie vo fluide a od izotopovej frakcionácie, ktorá závisí od teploty. Použitím teploty homogenizácie fluidných inklúzií (ako minimálnej teploty vzniku) a vhodných rovníc pre frakcionačné faktory sme počítali izotopové zloženie fluid. V prípade kalcitu sa použil frakcionačný faktor kalcit – voda (O'Neil et al., 1969) pre kyslík a kalcit – CO_2 (Ohmoto a Rye, 1979) pre uhlík a interval T_h v kalcite (123 až 205 °C). Izotopové zloženie fluida sa pohybovalo od 9,3 do 14,9 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ a od -7,16 do -4,33 ‰ $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$. V prípade baritu sa pre teplotu homogenizácie 143 °C a s použitím frakcionačného faktora barit-1m NaCl (Kusakabe a Robinson, 1977) vypočítala hodnota $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ fluida 3,07 ‰ (1m NaCl = 5,5 hm. % NaCl, salinita inklúzie je 5,3 hm. % NaCl ekv.). Dva údaje $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ zo sfaleritu dosahujú hodnotu -1,99, resp. -2,29 ‰. Keďže nie je k dispozícii údaj o teplote vzniku, môžeme len konštatovať, že koexistujúci H_2S vo fluide bol nepatrne ochudobnený o ^{34}S (<1 ‰) (Ohmoto a Rye, 1979).

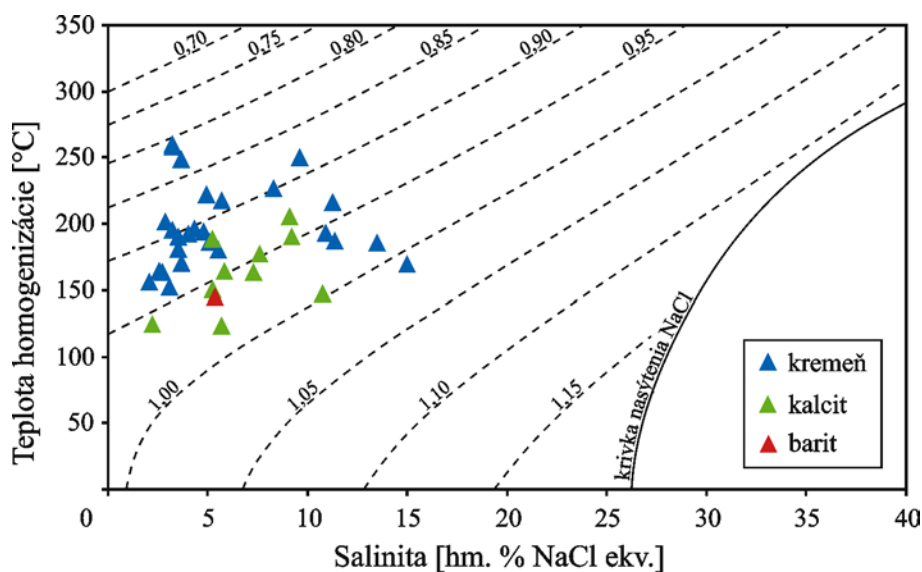
Diskusia

Hydrotermálna mineralizácia na lokalite Pod Babou vznikala počas štyroch štádií, ktoré sú oddelené tektonicky a navzájom sa líšia minerálnym zložením (obr. 14).



Obr. 12. Oblasť izochor fluidných inklúzií v kremeni (šrafované pole, obsahuje 27 izochor), kalcite (tieňované pole, obsahuje 10 izochor) a barite.

Fig. 12. Isochoric envelopes for fluid inclusions in quartz (hatched field, contains 27 isochores), calcite (shaded field, contains 10 isochores) and barite.



Obr. 13. Salinita vs. teplota homogenizácie vo fluidných inklúziách v kremeni Pb-Zn štádia, kalcite z karbonátového štádia a v barite z baritového štádia. Krivka nasýtenia NaCl a izolínie hustoty sa vypočítali pomocou rovníc publikovaných v prácach Bodnara (1993) a Sternera et al. (1988).

Fig. 13. Salinity vs. homogenization temperature in fluid inclusions from quartz from the Pb-Zn stage, calcite from the carbonate stage and barite from the barite stage. Density isolines and halite saturation curve were calculated after equations published by Bodnar (1993) and Sterner et al. (1988).

Kremeňovo-arzenopyritové a Pb-Zn štádium je vyvinuté na oboch žilách, zatiaľ čo karbonátové je prítomné iba na dolnej a baritové iba na hornej žile. Vzťah týchto štádií sme nepozorovali ani my pri našom výskume, ani starší autori (Cambel, 1959). Nedá sa jednoznačne povedať, či ide o dve časovo oddelené štádiá alebo vertikálnu zonálnosť ložiska. Prvé, kremeňovo-arzenopyritové štádium je tvorené tmavým kremeňom s arzenopyritom a pyritom. Minerály tohto štádia sú rozdrvené a uzatvorené minerálmi mladších štádií. Arzenopyrit je v spätne rozptýlených elektrónoch zonálny a má vysoký obsah prímies (najmä 1,5 hm. % Sb), a teda nedá sa použiť na arzenopyritovú termometriu. Na blízkej lokalite Kolársky vrch bola odvodená teplota vzniku arzenopyritu v paragenéze s löllingitom použitím termometra publikovaného v práci Kretschmara a Scotta (1976), resp. Sundblada et al. (1984) v intervale 320 – 410, resp. 350 – 450 °C (Andráš et al., 1999). Na mnohých výskytoch hydrotermálnych mineralizácií v tatriku, kde

arzenopyritové štádium tvorí počiatočnú časť sukcesie (napr. Dúbrava, Mlynná dolina, Medzibrod), sa stanovila teplota kryštalizácie (arzenopyritový termometer, fluidné inklúzie) v rovnakom intervale (Sachan a Chovan, 1991; Majzlan et al., 2001; Lalinská a Chovan, 2006). Preto aj pri kryštalizácii kremeňovo-arzenopyritového štádia na lokalite Pod Babou predpokladáme podobné teplotné podmienky.

Druhé, Pb-Zn štádium je tvorené starším kremeňom, sfaleritom a pyritom. Mladšie minerály galenit, bournonit, tetraedrit, freibergit, chalkopyrit a tiež mladší kremeň, pyrit a sfalerit v nich vyplňajú pukliny. Galenit sa v starších prácach uvádza ako striebornosý (Cambel, 1959). Elektrónovou mikroanalýzou sa zistilo, že galenit prakticky neobsahuje Ag (max. 0,04 hm. %), ani v prípade, keď vzájomne prerastá so stephanitom. Hlavným nositeľom Ag je – podobne ako na viacerých lokalitách v tatriku – tetraedrit a freibergit, prípadne ďalšie Ag minerály. Tetraedrit na skúmanej lokalite svojím zložením varíruje od tetraedritu

Štádium	Kremeňovo- arsenopyritové	Pb-Zn	Karbonátové (dolná žila)	Baritové (horná žila)
kremeň	████████	████████	—	
arsenopyrit	██			
pyrit	██	— —		
sfalerit		████████ —		
galenit		████████		
boulangerit		████		
bournonit		████		
tetraedrit		████		
freibergit		████		
stephanit		—		
chalkopyrit		—		
markazit		—		
dolomit			████	
kalcit			████	
barit				████

Obr. 14. Sukcesívna schéma hydrotermálnej mineralizácie na lokalite Pernek-Pod Babou.

Fig. 14. Paragenetic sequence of the Pernek-Pod Babou deposit.

po freibergit, pričom sa obsah Ag plynulo mení od 9,6 do 30,7 hm. % (obr. 4). Na podobných lokalitách v tatriku (Jasenie-Soviansko, Čavoj) boli pozorované dva typy tetraedritu, s nízkym a vysokým obsahom Ag (Luptáková a Pršek, 2004; Mikuš, 2001). Okrem freibergitu sa na lokalite Pod Babou zriedkavo vyskytuje stephanit. Cambel (1959) uvádza prítomnosť freieslebenitu a andoritu. Výskyt týchto sulfosolí sa pri neskorších prácach nepotvrdil (Cambel a Krištín, 1977; táto práca). Stephanit(?) sa spolu s polybazitom, akantitom, pyrrargyritom a zriedkavo s rýdzim Ag vyskytuje v asociácii s galenitom a tetraedritom na lokalite Čavoj (Mikuš, 2001; Mikuš et al., 2003; Šlepecký et al., 1992). Ďalšia sulfosol prítomná na lokalite je boulangerit. Táto sulfosol je typická pre tatrické Pb-Zn mineralizácie (Chovan et al., 2002; Pršek et al., 2006). Okrem študovanej mineralizácie sa vyskytuje na ložisku Čavoj, Jasenie-Soviansko a v Pb-Zn mineralizácii na lokalite Dve vody (Mikuš, 2001; Luptáková, 2007; Majzlan et al., 2001). Zo štúdia fluidných inklúzií vyplýva, že pri vzniku Pb-Zn štádia pôsobili nízko až stredne salinické fluídá s obsahom NaCl ($\pm$ Fe²⁺, K⁺), s minimálnou teplotou 150 – 260 °C. Vzhľadom na trend poklesu salinity a teploty homogenizácie naznačujúci riedenie hydrotermálnych fluíd a salinitu, ktorá je niekedy nižšia ako salinita morskej vody, je pravdepodobný vplyv meteorickej vody. Malé množstvo CO₂ $\pm$ CH₄(?) zistené na dolnej žile by mohlo pochádzať z čiernych bridlíc formácie Čertovho kopca (sensu Putiš et al., 2004), ktoré vykazujú chemické charakteristiky euxínskeho morského prostredia (Khun, 1985). Vplyv čiernych bridlíc pri tvorbe mineralizácií Malých Karpát podporujú aj záporné hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ blízke 0 ‰ vo sfalerite. Uvedené hodnoty sa interpretujú ako biogénny zdroj síry (napr. Kantor, 1947; Chovan et al., 1992), pričom pravdepodobne ide o bakteriálnu redukciu morského síranu v euxínskom prostredí.

Karbonátové štádium pozostáva z dvoch chemicky odlišných karbonátov, staršieho dolomitu a mladšieho kalcitu. Cambel (1959) uvádza iba prítomnosť kalcitu s obsahom Mg, Fe a Mn a bez bližších údajov sa uvádza

ankerit (Koděra – ed., 1990). Zo štúdia fluidných inklúzií vyplýva, že kalcit kryštalizoval z fluíd s nízkou salinitou (2,1 až 10,7 hm. % NaCl ekv.) s obsahom Na a K. Minimálna teplota vzniku inklúzií je 120 – 205 °C. Podobne ako pri kremeň z Pb-Zn štádia, trend poklesu salinity a teploty homogenizácie naznačuje riedenie hydrotermálnych fluíd meteorickými.

Baritové štádium tvorí biely jemnozrnný barit cukrovitého vzhľadu s variabilným obsahom SrO. V barite bola odmeraná jedna fluidná inklúzia, ktorá pri svojom vzniku zachytila fluidum so salinitou 5,3 hm. % NaCl ekv. a s obsahom jednomocných kationov (Na, K) pri teplote minimálne 143 °C. Tento údaj spadá do intervalu teplôt zistených meraním fluidných inklúzií v baritoch tatrika Západných Karpát (Chovan et al., 2006) a naznačuje pokles teploty od starších štádií, resp. od karbonátového štádia na úroveň 100 – 150 °C, keď nastalo vyzrážanie baritu z hydrotermálnych fluíd. Pravdepodobný je prínos povrchovej (meteorickej alebo morskej) vody.

Záver

Štúdiom Pb-Zn zrudnenia Pernek-Pod Babou sa zistilo, že mineralizácia na tomto výskyte vznikala v štyroch štádiách: 1. kremeňovo-arsenopyritovom, 2. Pb-Zn, 3. karbonátovom, 4. baritovom. Pri mineralogickom štúdiu sa zistila prítomnosť asociácie minerálov typickej pre Pb-Zn mineralizácie tatrika Západných Karpát. Hlavné minerály sfalerit, kremeň, galenit a pyrit dopĺňajú boulangerit, bournonit a minerály s obsahom Ag, najmä tetraedrit bohatý na Ag, freibergit a ojedinele stephanit. Z nerudných minerálov sú prítomné karbonáty (dolomit a kalcit) a barit. Výskyt antimonitu, zlata, andoritu a freieslebenitu sa nepotvrdil. Štúdiom fluidných inklúzií sa zistilo, že Pb-Zn a karbonátové štádium kryštalizovali z nízko salinických fluíd (1,98 – 14,18 hm. % NaCl ekv.) pri minimálnej teplote 150 – 250 °C. Vyzrážanie rozpustených zložiek prebiehalo pri poklese teploty a riedení fluíd.

Podakovanie. Autori ďakujú prof. M. Chovanovi a Dr. J. Pršekovi za cenné rady a pripomienky a pomoc pri terénnych prácach. Práca vznikla s finančnou podporou grantovej agentúry VEGA, úloha č. 1/4048/07, APVV, úloha č. 51-008305, a úlohy MŽP SR č. 0503 *Zdroje rudonosných flúid v metalogenéze Západných Karpát.*

Literatúra

- ANDRÁŠ, P., JELEŇ, S. & CAÑO, T., 1990: Paragenetické vzťahy zlato-kremenného zrudnenia s antimónovými rudami ložiska Pezinok. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 22, 429 – 435.
- ANDRÁŠ, P., DUBAJ, D. & KOTULOVÁ, J., 1999: Využitie arzenopyritového termometra na ložisku Pezinok. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 31, 322 – 324.
- BAKOS, F. & CHOVAN, M., 2006: Hydrotermálna Au-Sb mineralizácia v oblasti Kriváňa (Tatry). *Miner. Slov. (Bratislava)*, 38, 2, 83 – 98.
- BAKOS, F., PRŠEK, J. & TUČEK, P., 2002: Variscan granitoid hosted hydrothermal gold deposit Pezinok – Staré Mesto (Malé Karpaty Mts., Western Carpathians): Mineralogy, paragenesis, fluid inclusion study. *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, 8, 37 – 47.
- BINDI, L., EVAINE, M., SPRY, P. G. & MENCHETTI, S., 2007: The pearceite-polybasite group of minerals: Crystal chemistry and new nomenclature rules. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 92, 918 – 925.
- BODNAR, R., 1993: Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 57, 683 – 684.
- BORISENKO, A. S., 1977: Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method. *Geologija i Geofyzika*, 18, 16 – 27.
- BORISENKO, A. S., 1982: Analiz solevogo sostava rastvorov gazovo-židkikh vključenij v mineralach Metodom križimetrii. In: Laverov, N. P. (ed.): *Ispolzovanie Metodov termobarogeochimiji pri poiskach i iučeniji rudnykh mestoroždenij*. Moskva, Nedra, 37 – 46.
- BROWN, P. E., 1989: FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 74, 1 390 – 1 393.
- BROWN, P. E. & LAMB, W. M., 1989: P-V-T properties of fluids in the system H₂O ± CO₂ ± NaCl: New graphical presentation and implications for fluid inclusion studies. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 53, 1 209 – 1 221.
- CAMBEL, B., 1952: Rudné ložiská v okolí Častej. *Geol. Sbor. Slov. Akad. Vied Umení (Bratislava)*, 3, 3 – 4, 109 – 120.
- CAMBEL, B., 1959: Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralizácia a geochemia ich rúd. *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol. (Bratislava)*, 3, 234.
- CAMBEL, B. & KRISTIN, J., 1977: Contribution to the mineralogy of Malé Karpaty ores. *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, 28, 1, 121 – 136.
- CAMBEL, B. & KUPČO, G., 1952: Geochemické genetické a geologické pomery malokarpatských rudných ložísk. *Geol. Sbor. Slov. Akad. Vied Umení (Bratislava)*, 3, 3 – 4, 135 – 192.
- CAMBEL, B., BAGDASARJAN, G. P., VESELSKY, J. & GUKASJAN, R. Ch., 1980: To problems of interpretation of nuclear-geochronological data on the crystalline rocks of the West Carpathians. *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, 31, 1 – 2, 27 – 48.
- ČERNÝŠEV, B., CAMBEL, B. & KODÉRA, M., 1984: Lead isotopes in galenas of the West Carpathians. *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, 35, 3, 307 – 328.
- DAVIS, D. W., LOWENSTEIN, T. K. & SPENCER, R. J., 1990: Melting behaviour of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl–H₂O, NaCl–KCl–H₂O and NaCl–MgCl₂–H₂O and NaCl–CaCl₂–H₂O. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 54, 591 – 601.
- CHOVAN, M., HURAI, V., PRŠEK, J. & OZDÍN, D., 2002: Metalogenéza mineralizácií v kryštaliniku tatrika Západných Karpát. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*
- CHOVAN, M., HURAI, V., PUTIŠ, M., OZDÍN, D., PRŠEK, J., MORAVANSKÝ, D., LUPTÁKOVÁ, J., ZÁHRADNÍKOVÁ, J., KRÁL, J. & KONEČNÝ, P., 2006: Zdroje flúid a genéza mineralizácií tatrika a severného veporika. Čiastk. záver. spr. *Manuskript. Bratislava, archív Kat. miner. a petr. PriF UK*, 254 s.
- CHOVAN, M., ROJKOVIČ, I., ANDRÁŠ, P. & HANAS, P., 1992: Ore mineralization of the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians). *Geol. Carpath. (Bratislava)*, 43, 5, 275 – 286.
- KANTOR, J., 1974: Sulphur isotopes of the stratiform pyrite deposit Turecký vrch and stibnite deposit Pezinok, in the Malé Karpaty Mts. crystalline. *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, 25, 311 – 334.
- KANTOR, J. & RYBÁR, M., 1964: Isotopes of ore-lead from several deposits of West Carpathian crystalline. *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, 15, 2, 285 – 297.
- KHUN, M., 1985: Geochemical differentiation of black shales of the Harmónia Group from the crystalline basement in the Malé Karpaty Mts. *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, 36, 2, 17 – 27.
- KODÉRA, M. (ed.), 1990: Topografická mineralógia Slovenska 2. *Bratislava, Veda*, 577 – 1 098.
- KORIKOVSKIJ, S. P., CAMBEL, B., MIKLOŠ, J. & JANÁK, M., 1984: Metamorfizm kristalinikuma Malych Karpat: Etapy, zonalnosť, svjaz s granitoidami. *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, 35, 437 – 462.
- KRETSCHMAR, V. & SCOTT, S. D., 1976: Phase relations in the system Fe–As–S and their implications. *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 14, 363 – 368.
- KUSAKABE, M. & ROBINSON, B. W., 1977: Oxygen and sulphur isotope equilibria in the BaSO₄–HSO₄–H₂O system from 110 to 350 °C and applications. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 41, 1 033 – 1 040.
- LALINSKÁ, B. & CHOVAN, M., 2006: Hydrotermálna mineralizácia na lokalite Medzibrod a Sopotnická dolina. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 38, 3, 261 – 272.
- LUPTÁKOVÁ, J., 1999: Pb, Zn, Cu, Sb hydrotermálna mineralizácia na lokalite Jasenie – Soviansko (Nízke Tatry). [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK*, 74 s.
- LUPTÁKOVÁ, J. & PRŠEK, J., 2004: Sulfosoli z Pb–Zn mineralizácie na ložisku Jasenie–Soviansko (Nízke Tatry). *Miner. Slov. (Bratislava)*, 36, 286 – 290.
- LUPTÁKOVÁ, J., 2007: Hydrotermálna Pb–Zn mineralizácia v tatrickej tektonickej jednotke Západných Karpát. Dizertačná práca. *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK*, 201 s.
- MAHEL, M. & CAMBEL, B., 1972: Geologická mapa Malých Karpát 1 : 50 000. *Bratislava, GÚDŠ.*
- MAJZLAN, J., HURAI, V. & CHOVAN, M., 2001: Fluid inclusion study on hydrothermal As–Au–Sb–Cu–Pb–Zn veins in the Mlynná dolina valley (Western Carpathians). *Geol. Carpath. (Bratislava)*, 52, 5, 277 – 286.
- MIKUŠ, T., 2001: Mineralógia rudných výskytov v Malej Magure a Suchom. [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK*, 128 s.
- MIKUŠ, T., CHOVAN, M., PRŠEK, J. & ŠLEPECKÝ, T., 2003: Hydrothermal siderite – basemetals vein mineralization in the vicinity of Čavoj, Suchý Mts. *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, 9, 4, 207 – 216.
- MOËLO, Y., MAKOVICKÝ, E., MOZGOVA, N. N., JAMBOR, J. J., COOK, N., PRING, A., PAAR, W., NICKEL, E. H., GRAESER, S., KARUP-MØLLER, S., BALIC-ŽUNIC, T., MUMME, W. G., VURRO, F., TOPA, D., BINDI, L., BENTE, K. & SHIMIZU, M., 2008: Sulfosalt systematics: A review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral.*, 20, 7 – 46.
- OHMOTO, H. & RYE, R. O., 1979: Isotope of sulfur and carbon. In: Barnes, H. L. (ed.): *Geochemistry of Hydrothermal deposits*, John Wiley, 509 – 567.
- O'NEIL, J. R., CLAYTON, R. N. & MAYEDA, T. K., 1969: Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, 51, 5 547 – 5 558.
- OZDÍN, D. & CHOVAN, M., 1999: New mineralogical and paragenetic knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, 5, 4, 255 – 271.

- PLAŠIENKA, D., 1999: Tektochronológia a paleotektonický model jursko-kriedového vývoja centrálnych Západných Karpát. *Bratislava, Veda*, 125 s.
- PLAŠIENKA, D., MICHALÍK, J., KOVÁČ, M., GROSS, P. & PUTIŠ, M., 1991: Paleotectonic evolution of the Malé Karpaty Mts.: An overview. *Geol. Carpath. (Bratislava)*, 42, 4, 195 – 208.
- PLAŠIENKA, D. & PUTIŠ, M., 1987: Geological structure of the Tatricum in the Malé Karpaty Mts. In: *Structural development of the Carpathian-Balkan orogenic belt – Guide to excursion. Bratislava, GÚDŠ*, 47 – 82.
- POLÁK, S. & RAK, D., 1979: Olovené zrudnenie v spodnom triase pri Pezinku a jeho význam pre metalogenetickú interpretáciu. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 6, 537 – 542.
- PRŠEK, J., OZDÍN, D. & CHOVAN, M., 2006: Chemical composition of tetrahedrite-tennantite solid solution as the indicator of type of the hydrothermal mineralization: Examples from the Western Carpathians. *Mineral. pol., Spec. Pap. (Kraków)*, 28, 184 – 186.
- PUTIŠ, M., HRDLIČKA, M. & UHER, P., 2004: Litológia a granitoidný magmatizmus staršieho paleozoika Malých Karpát. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 36, 183 – 194.
- SACHAN, H. K. & CHOVAN, M., 1991: Thermometry on arsenopyrite-pyrite mineralization in the Dúbrava antimony deposit (Western Carpathians). *Geol. Carpath. (Bratislava)*, 42, 5, 265 – 269.
- SPENCER, R. J., MOLLER, N. & WEARE, J. H., 1990: The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na–K–Ca–Mg–Cl–SO₄–H₂O systems at the temperatures below 25 °C. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 54, 575 – 590.
- STERNER, S. M., HALL, D. L. & BORNAR, R. J., 1988: Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl–KCl–H₂O under vapor-saturated conditions. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 52, 989 – 1 005.
- SUNDBLAD, K., ZACHRISON, E., SMERS, S. H., BERGLUND, S. & ALINER, C., 1984: Sphalerite geobarometry and arsenopyrite geothermometry applied to metamorphosed sulfide ores in the Swedish Caledonides. *Econ. Geol. (New Haven)*, 1 660 – 1 668.
- ŠLEPECKÝ, T., SANDANUS, M. & KRIŠTÍN, J., 1992: Pb-Zn-Ag mineralizácia v Čavoji-Gápeľ v kryštaliniku Suchého. Ag asociácie v Československu, Donovaly. DT Ústí nad Labem, ČSVTS, 149 – 157.

Rukopis doručený 17.4.2008

Revidovaná verzia doručená 12.2.2010

Rukopis akceptovaný red. radou 17.2.2010

Hydrothermal vein Pb-Zn sulphide mineralization in the Pernek-Pod Babou locality, the Malé Karpaty Mts. (SW Slovakia): Minerals and fluid evolution

The Pb-Zn ore deposit Pernek-Pod Babou is situated 2.5 km SE of Pernek in the Malé Karpaty Mts. Hydrothermal ore veins are hosted by metamorphic rocks – gneisses, less phyllites of Paleozoic age, belonging to Limbach Formation (Putiš et al., 2004) and form the envelope of the Bratislava granitoid Massif.

The deposit consists of two main veins – the Upper and the Lower one, which were exploited probably at the end of the 19th century (Cambel, 1959).

Mineralization has evolved during four mineralizing events (Fig. 14). First, quartz-arsenopyrite (Qtz-Asp) stage consists of black quartz, arsenopyrite and pyrite I. Arsenopyrite has increased Sb (up to 1.6 wt.%) and rarely also Bi (up to 0.5 wt.%) content (Tab. 1). Arsenopyrite grains show zonality under the BEI caused by variable contents of As and S (Fig. 2a, b). Content of As in pyrite varies between 0.1 and 0.9 wt.% (Tab. 1). Minerals of the first stage are cataclased and enclosed in minerals of the younger Pb-Zn stage. The most abundant ore mineral of this stage is sphalerite. It is also the oldest mineral of this stage, together with quartz and pyrite II. Sphalerite is brown coloured, with Fe and Cd contents of 3.4 wt.% and 0.2 wt.%, respectively (Tab. 4). Later minerals of Pb-Zn stage fill the space between grains of sphalerite and quartz (Fig. 2d – f). This association encompasses galena, boulangerite, bournonite, tetrahedrite, stephanite, chalcopyrite, marcasite and also pyrite III, sphalerite and quartz. The most abundant features observed under reflected polarized light are intergrowths of

galena with tetrahedrite, bournonite, and sphalerite (Fig. 2e) or with boulangerite (Fig. 2c) and bournonite. Other minerals are scarce. Tetrahedrite is enriched by Ag. Its composition gradually proceeds from tetrahedrite (9.6 wt.%) to freibergite (30.7 wt.%; Tab. 3, Fig. 4). It is also enriched in Fe (up to 5.7 wt.%). Another Ag mineral is stephanite (Figs. 2h and 5, Tab. 2), which is present only in small amount. However, Ag contents in galena associating with Ag-bearing minerals do not exceed 0.04 wt.%. Contents of microelements in boulangerite and bournonite are negligible, except for Bi content, which reaches 0.3 wt.% (Tab. 2, Fig. 3).

Mineral composition of the latest stage of two main veins is different. In the case of the Lower vein it is the carbonate stage, and in the case of the Upper vein it is the barite stage. There is no evidence about relative age of these two stages. No relationship was observed during the field work. Carbonate stage consists of the little amount of quartz, older of the fine grained dolomite occurring along the vein boundaries and younger coarse grained calcite filling the vein centre (Fig. 8, Tab. 6). Barite stage consists of white fine-grained barite that encloses fragments of the older mineral associations. In BEI, barite aggregates reveal sectorial zoning (Fig. 6) due to variable content of SrO (0.1 to 1.6 wt.%). Content of other elements is negligible (Tab. 5).

Microthermometric measurements were performed on fluid inclusions in quartz of Pb-Zn stage and calcite from the carbonate stage. Only one inclusion was successfully measured in barite. All the inclusions were aqueous

two-phased with bubble volume lower than 10 % of the total volume. Eutectic temperatures in quartz in Pb-Zn phase are equal to or below the eutectic point of NaCl–H₂O which indicates the presence of other cations (K⁺, Fe⁺). The ice melting temperatures between –11.0 and –1.2 °C (Tab. 7) correspond to salinities from 1.98 to 14.18 wt.% NaCl eq. with maximum values between 2 – 6 wt.% NaCl eq. CO₂-clathrate occurred in few inclusions indicating the presence of small CO₂ ± CH₄(?) content. Inclusions homogenize to liquid in the temperature range of 150 – 260 °C (Fig. 10a). Fluid density ranges from 0.83 to 1.01 g/cm³. Inclusions in calcite have similar characteristics. The ice melts between –7.2 and –1.3 °C what corresponds to salinity range of 2.1 and 10.8 wt. % NaCl eq. (Fig. 11). Homogenization to

liquid occurs at 120 – 205 °C (Fig. 10b, Tab. 7). Density of fluids is in the range of 0.918 to 0.998 g/cm³. Inclusion in barite contains aqueous fluid with Na⁺ and K⁺, with salinity of 5.4 wt.% NaCl eq. It homogenizes to liquid at 142.7 °C. Calculated fluid density reaches 0.963 g/cm³.

Presented study provides new compositional data about the Pernek-Pod Babou locality Pb-Zn deposit. Moreover, previously unreported mineral species – boulangerite, tetrahedrite, freibergite, stephanite and dolomite – are described. The microthermometric measurements of fluid inclusions confirm that the Pb-Zn and carbonate stages were deposited from the low salinity fluids (1.98 to 14.18 wt.% NaCl eq.) at minimum temperature range of 150 to 250 °C.