42/1/2010
ISSN 0369 - 2086

Mineralia Slovaca

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Mineralia Slovaca

Časopis pre regionálnu a environmentálnu geológiu
a aktivity Slovenskej geologickej spoločnosti a geologických asociácií

Vedecký redaktor – Editor in Chief
ZOLTÁN NÉMETH
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Regionálne centrum Košice
Jesenského 8, 040 01 Košice
zoltan.nemeth@geology.sk

REDAKČNÁ RADA – EDITORIAL BOARD

Predseda – Chairman
ĽUBOMÍR HRAŠKO
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Vladimír Bezák, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Miroslav Bielik, Geofyzikálny ústav SAV Bratislava
Dušan Bodiš, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Igor Broska, Geologický ústav SAV Bratislava
Klement Fordinál, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Peter Hanas, Ministerstvo životného prostredia SR Bratislava
Martin Chovan, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Stanislav Jacko, Ministerstvo životného prostredia SR Bratislava
Juraj Janočko, Fakulta BERG TU Košice
Milan Kohút, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Patrik Konečný, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Ľudovít Kucharič, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Ján Madarás, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Peter Malík, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Jozef Michalík, Geologický ústav SAV Bratislava
Daniel Ozdín, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Ľubomír Petro, Štátny geologický ústav D. Štúra Košice
Dušan Plašienka, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Marián Putiš, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Martin Radvanec, Štátny geologický ústav D. Štúra Sp. N. Ves
Ján Soták, Geologický ústav SAV Banská Bystrica
Ladislav Šimon, Slovenská geologická spoločnosť Bratislava
Pavel Uher, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava

Zostavovatelia čísla – Editors of the issue
Martin Chovan & František Bakos

REDAKCIA – EDITORIAL STAFF

Vedúca redakcie – Managing editor
Gabriela Šipošová
gabriela.siposova@geology.sk

Jazykoví redaktori – Lingual editors
Janka Hrtusová – Zoltán Németh
janka.hrtusova@geology.sk

Technická redaktorka – Production editor
Alena Wolfová
alena.wolfova@geology.sk

Redaktorka – Editorial assistent
Mária Dryjová
maria.dryjova@geology.sk

Tlač – Printing
Ladislav Martinský
ladislav.martinsky@geology.sk

Mineralia Slovaca (ISSN 0369-2086), EČ 3534/09, vychádza štyrikrát ročne. Vydavateľ: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava. Tlač: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava.
Predplatné v roku 2010 vrátane DPH a poštovného pre jednotlivcov 15,03 €, pre členov SGS a geologických asociácií 12,65 €, pre organizácie 18,55 €. Cena jednotlivého čísla je 2,97 € + poštovné. Časopis možno objednať v redakcii a v knižnici regionálneho centra v Košiciach. Konverzný kurz: 1 € = 30,1260 Sk.
Adresa redakcie: Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice (Mineralia Slovaca), Jesenského 8, 040 01 Košice. Telefón: 055/625 00 46, 055/625 00 43; fax: 055/625 00 44, e-mail: mineralia.slovaca@geology.sk, e-mail knižnica: secretary.ke@geology.sk

Mineralia Slovaca (ISSN 0369-2086) is published quarterly by the State Geological Institute of Dionýz Štúr Bratislava. Subscription for 2010 calendar year: 29,63 €. Price of one number is 2,97 € plus postage. Claims for nonreceipt of any issue will be filled gratis. Order send to address of Editorial office: Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice (Library), Jesenského 8, SK-040 01 Košice, Slovakia. Phone: ++421/55/625 00 46, ++421/55/625 00 43; fax: ++421/55/625 00 44, e-mail: mineralia.slovaca@geology.sk, e-mail to library: secretary.ke@geology.sk.

© Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

www.geology.sk/mineralia

PÔVODNÉ ČLÁNKY – ORIGINAL PAPERS

Bakos, F., Fuchs, P., Hanes, R., Žitňan, P. & Konečný, V.
Au-porphyry mineralization in the mantle of the Štiavnica stratovolcano (Western Carpathians)
Au porfýrová mineralizácia v plášti štiavnického stratovulkánu 1

Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P. & Konečný, V.
Exploration results of Au porphyry mineralization in the Javorie stratovolcano
Výsledky prieskumu Au porfýrovej mineralizácie v stratovulkáne Javorie 15

Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A. & Žitňan, J.
Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia
Au mineralizácia a asociované alteračné zóny na Au porfýrovom ložisku Biely vrch 33

Žitňan, P., Bakos, F. & Schmiderer, A.
Importance of alluvial gold geochemistry for exploration: Examples from placers in the Western Carpathians
Význam geochémie aluviálneho zlata pre prieskum – príklady z vybraných rozsypov v Západných Karpatoch 57

Michňová, J. & Ozdín, D.
Primárna hydrotermálna mineralizácia na lokalite Polkanová
Primary hydrothermal mineralization in locality Polkanová (Špania Dolina, Slovakia) 69

Lalinská, B., Chovan, M., Kučerová, G., Šottník, P. & Petrák, M.
Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložisku Čučma
Processes of sulphides oxidation and As, Sb migration in the environment of tailing impoundment at abandoned Sb-Au deposit Čurma 79

Chovan, M., Lalinská, B., Šottník, P., Hovorič, R., Petrák, M. & Klimko, T.
Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod
Mineralogical and geochemical characterization of contamination sources at abandoned Sb-Au deposit Medzibrod 95

Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Fľaková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z. & Vaculík, M.
Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy
Abandoned Sb-deposit Poproč: Source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment 109

Snárska, B., Huraiová, M. & Chovan, M.
Mineralógia gabra a anortozitu z pohoria Tarvagatay nuruu (Centrálne Mongolsko)
Mineralogy of gabbro and anorthosite from Tarvagatay nuruu Mts. (Central Mongolia) 121

METODICKO-REŠERŠNÁ ČASŤ – METHODOLOGY AND SUMMARIES

Halmo, J., Šarkan, J., Gurský, S., Toma, S., Lalúch, I. & Bogdan, P.
11. ťažobný úsek Bane Nováky, nová ťažobná kapacita na Hornej Nitre
11th mining section of the Nováky mine: New exploitation capacity in the Horná Nitra region 133

OBÁLKA: Typická textúra Au porfýrovej rudy z ložiska Detva-Biely vrch (DVE-28/79 m). Foto R. Hanes.

COVER: Typical texture of Au porphyry ore from the Detva-Biely vrch deposit (DVE-28/79 m). Photo R. Hanes.

Bakos, F. & Ďurigová, L.
Nové výsledky prieskumu ložísk a moderné trendy v ťažbe rudných nerastných surovín v Západných Karpatoch – *konferencia venovaná Ing. L. Sombathymu*
New results in exploration and modern trends in mining in the Western Carpathians – *conference dedicated to Ing. L. Sombathy* 141

Sombathy, L.
Štiavnicko-hodrušský rudný rajón v 20. storočí
The Štiavnica-Hodruša ore district in the 20th century 147

Knésl, J.
Ako ďalej s baníctvom na Slovensku?
What is the future of Slovak mining? 151

Sombathyová, M.
Ladislav Sombathy, jeho prínos pre slovenské baníctvo a geológiu
Ladislav Sombathy: His contribution to Slovak mining and geology 154

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 1 – 14
ISSN 0369-2086

Au-porphyry mineralization in the mantle of the Štiavnica stratovolcano (Western Carpathians)

FRANTIŠEK BAKOS[1], PETER FUCHS[1], ROMAN HANES[1], PETER ŽITŇAN[1] and VLASTIMIL KONEČNÝ[2]

[1]Eastern Mediterranean Resources – Slovakia, s. r. o. (EMED),
Železničiarska 12, 969 01 Banská Štiavnica
fbakoss@yahoo.com
[2]State Geological Institute of Dionýz Štúr, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Abstract

Au-porphyry occurrences are bound to intrusions of andesite to diorite porphyry in the mantle of the Štiavnica stratovolcano. The most important mineralized body was verified at the locality Beluj. The overall potential of the low grade geological resource, of currently uneconomic ores, reaches 0.5 Moz Au. The rest of localities, in the vicinity of Župkov and Píla, represent mineralogical occurrences of Au porphyry mineralization. Quartz stockwork is the typical indicator of Au-porphyry mineralization. The correlation between quartz stockwork intensity and Au grade in the ore does not exist. Mineralization is related to Na- and K-silicate alteration, commonly overprinted by the intermediate argillic assemblages, especially in the uppermost parts of the zones with quartz stockwork. Magmatic-hydrothermal breccias are rare within the orebodies. The orebody is characteristic by the presence of Fe and Ti-oxides assemblage with minor content of Cu, Zn, Pb sulphides and Bi-Te minerals. Mineralized zones with increased Au grade over 0.1 ppm are accompanied by increased Cu and Zn grades. Au : Cu ratio is very low 1 : 0.08. Extremely low S and As values are probably caused by the lack of lithocap with advanced argillization. Pervasive pyrite rich phyllic alteration rimming the ore bodies and causing geophysical IP anomalies is barren. Au porphyry mineralization is accompanied by economically insignificant manifestations of disseminated Mo mineralization, stockwork-disseminated Pb-Zn mineralization, Bi-Te mineralization and fracture bound zeolite mineralization.

Key words: porphyry intrusions, geochemistry, metallogeny, Neogene volcanics, Beluj, Župkov, Western Carpathians

Introduction

There are several intrusive-hydrothermal centres in the peripheral part of the Štiavnica stratovolcano (Fig. 1). Though some of them were known in the past, they have never been treated by a separate scientific work or studied in detail. This study aims to be the summary of EMED exploration of porphyry style mineralization in this area. At Píla-Mačací vrch site the geochemical works were repeated with similar results as previous exploration (Knésl and Knéslová, 2004). Lithologically similar intrusions are known in Prochot and Šášovské Podhradie areas. Up to date results of stream sediment geochemistry were negative that is why the exploration did not follow up. The most important object with porphyry mineralization was detected at Beluj, therefore there is the highest level of knowledge. Another significant intrusive-hydrothermal centre was discovered in the Župkov area. There the results of preliminary geochemical works were not satisfactory enough for commencing the drilling exploration.

Methodology

Rock samples for mineralogical and geochemical study were collected from natural outcrops, debris, rock floats and drillcore. The drillcore was sampled by 2 meters intervals. Soil samples were collected in the field from the B horizon. Qualitative definition of Au content in selected samples was made by AAS method (fire assay) with detection limit 0.01 ppm in ALS CHEMEX laboratory Rosia Montana, Romania. The rest of elements were defined by ICP MS method (four acid digestion) in ALS CHEMEX Perth, Australia. Detection limits of used analytical method are as follows: Ag – 0.5 ppm, Al – 0.01 %, As – 5 ppm, Ba – 10 ppm, Be – 0.5 ppm, Ca – 0.01 %, Cd – 0.5 ppm, Co – 1 ppm, Cr – 1 ppm, Cu – 1 ppm, Fe – 0.01 %, Ga – 10 ppm, K – 0.01 %, La – 10 ppm, Li – 10 ppm, Mg – 0.01 %, Mn – 5 ppm, Mo – 1 ppm, Na – 0.01 %, Ni – 1 ppm, P – 10 ppm, Pb – 2 ppm, Rb – 10 ppm, S – 0.01 %, Sb – 5 ppm, Sc – 1 ppm, Sr – 1 ppm, Th – 20 ppm, Sr – 1 ppm, Th – 20 ppm, Ti – 0.01 %, Tl – 10 ppm, U – 10 ppm, V – 1 ppm, W –

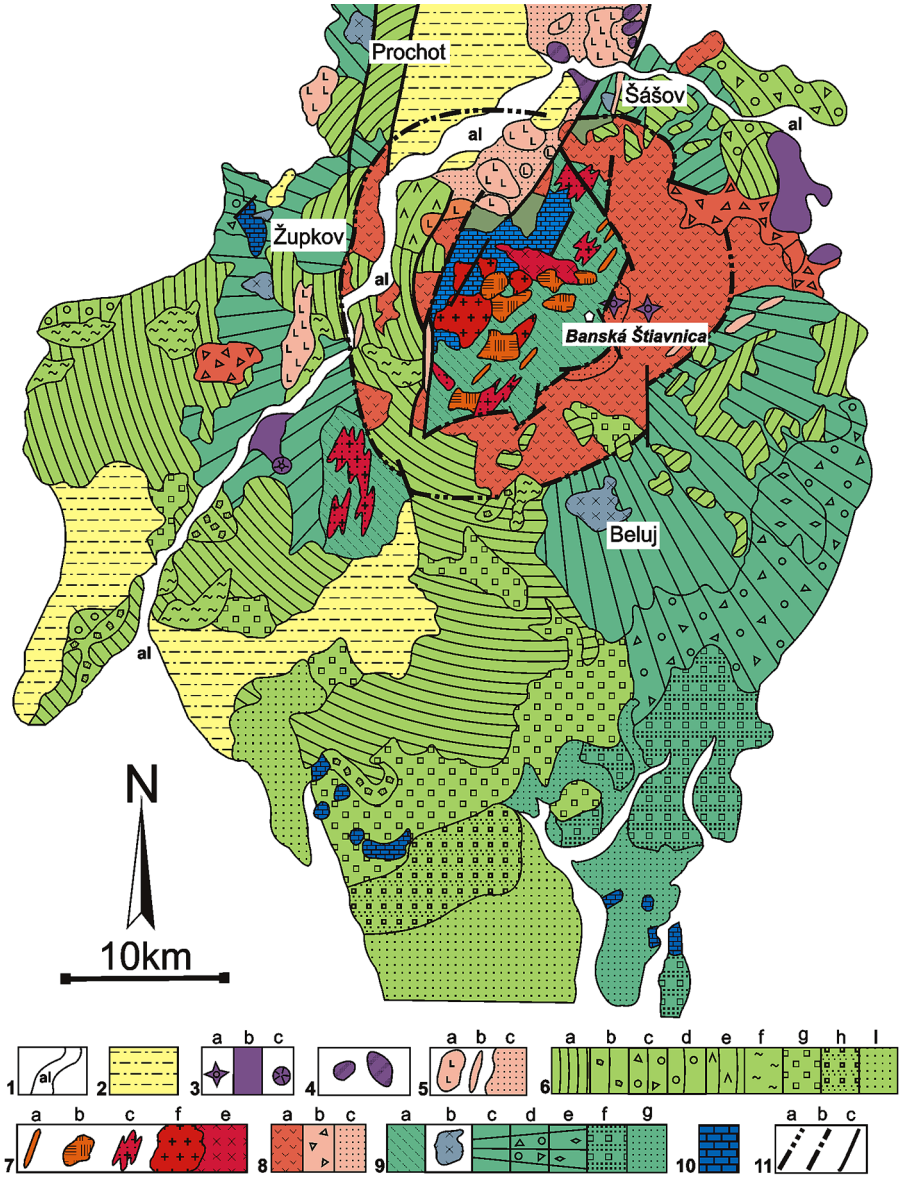
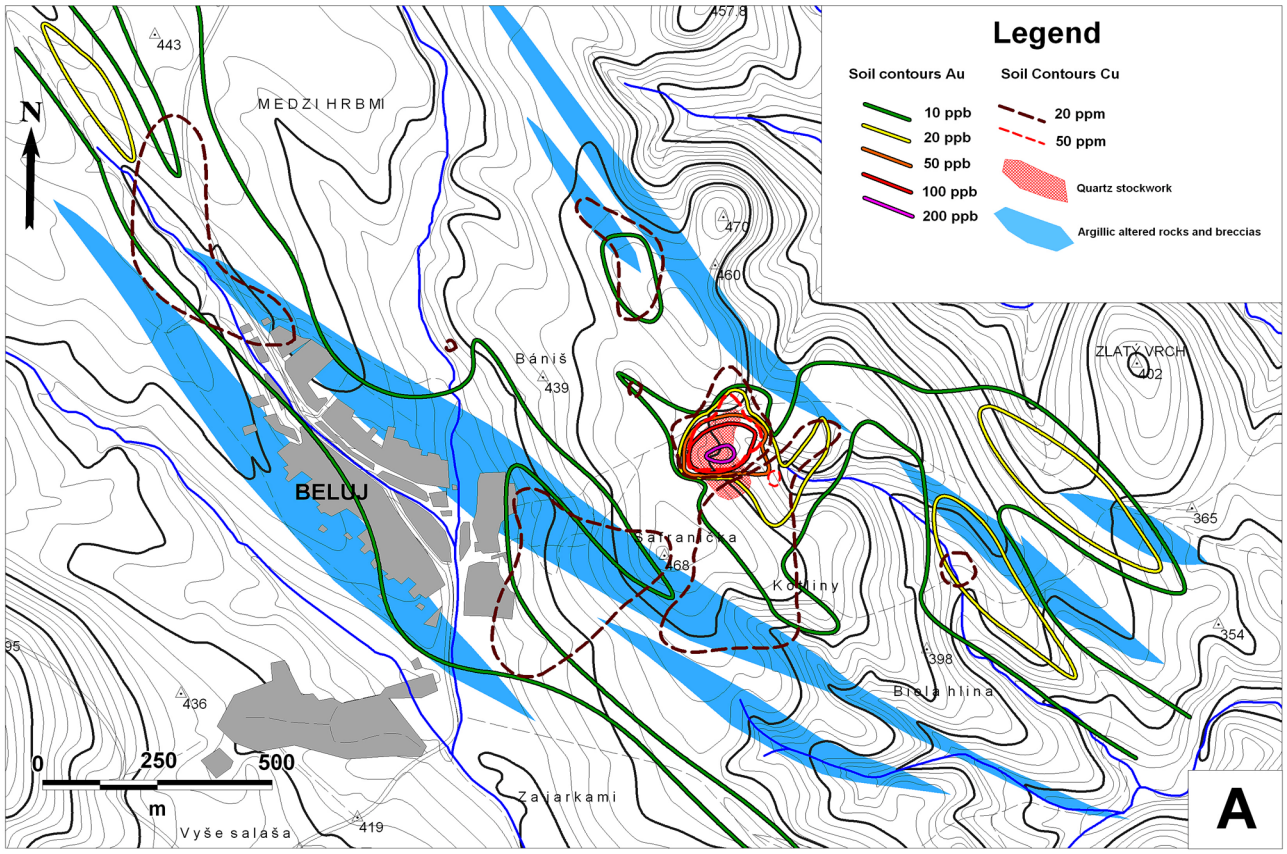


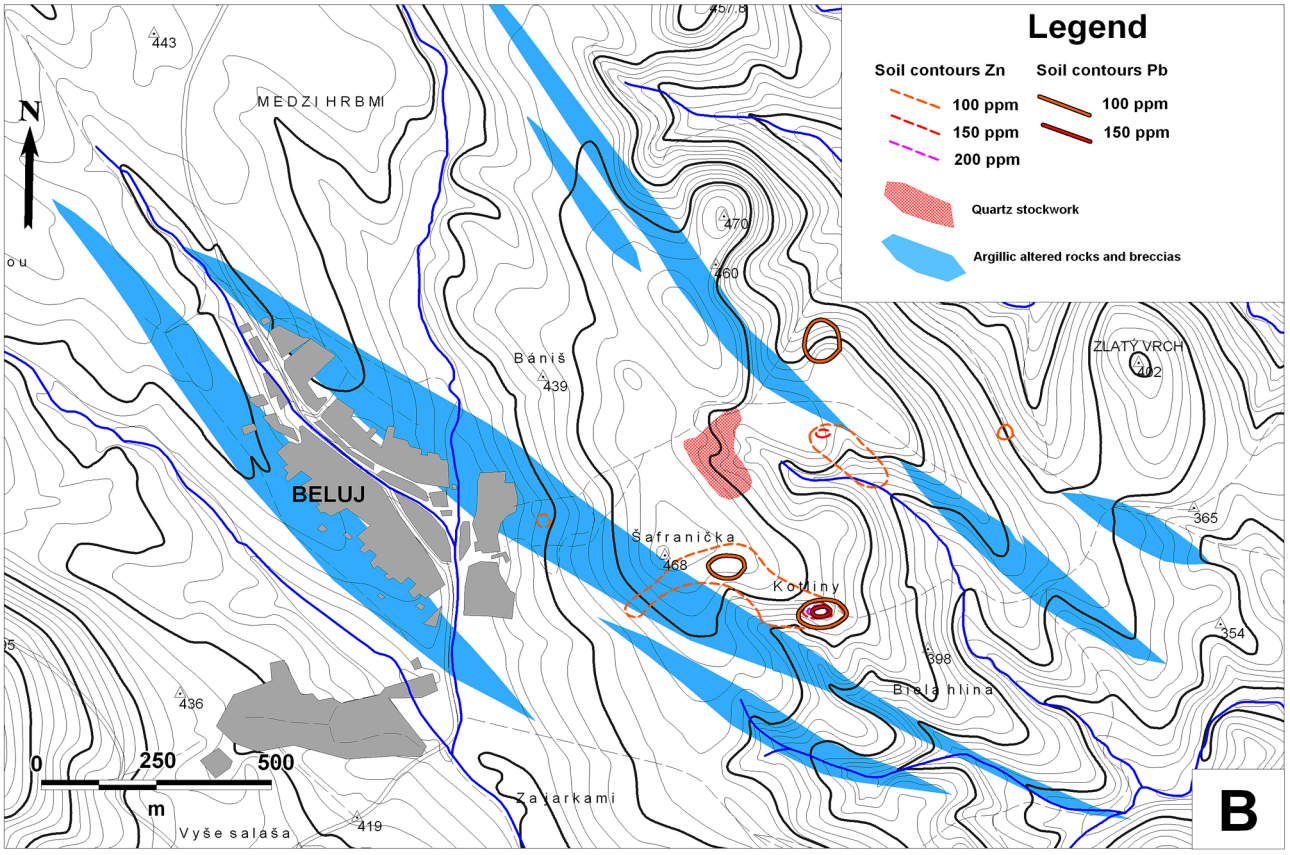
Fig. 1. Schematic geological map of the Štiavnica stratovolcano with localization of Au-porphyry mineralization occurrences (modified after Konečný et al., 1998). 1 – Quaternary alluvial deposits; 2 – Pannonian to Pliocene postvolcanic sediments; 3. Pannonian to Quaternary alkali basalts (a – beck, b – lava flows, c – cinder cone); 4 – Pannonian basaltic andesite lava flows; 5 – Late Sarmatian rhyolites (a – extrusive domes, b – dykes, c – tuffs and epiclastic volcanic rocks); 6 – Upper structural level – post caldera stage (Sarmatian): a – effusive complex of pyroxenic andesites (± amphibole, ± biotite), b – hyaloclastite breccias, c – epiclastic volcanic breccias – conglomerates, d – epiclastic volcanic conglomerates, e – extrusive domes, f – welded tufs, ignimbrites, g – pumice tufs, h – epiclastic volcanic sandstones and reworked pumice tufs, i – tuffitic sandstones and siltstones; 7 – Subvolcanic intrusions: a – quartz diorite porphyry dykes, b – quartz diorite porphyry sills, c – granodiorite porphyry stocks and dyke clusters, d – granodiorite, e – diorite; 8 – Middle structural level – caldera stage (Late Badenian): a – biotite-amphibole andesite dome/flow complex, b – epiclastic volcanic breccias, c – caldera lake sediments; 9 – Lower structural level – pre-caldera stage (Early to Middle Badenian): a – complex of undivided propylitised andesite lava flows and andesite porphyry sills and laccolites, b – pyroxene and amphibole pyroxene andesite effusive complex, c – stratovolcanic complex, lava flows, block and ash pyroclastic flows and epiclastic volcanic breccias, d – epiclastic volcanic breccias and conglomerates, e – pumice tuffs, f – epiclastic volcanic conglomerates and sandstones, g – epiclastic volcanic sandstones; 10 – Basement outcrops; 11 – a – caldera fault, b – marginal faults of the resurgent horst, c – other faults.

10 ppm, Zn – 2 ppm and Zr – 5 ppm. Chemical composition of minerals was randomly tested by EDX method by CAMECA SX 100 device in the State Geological Institute of Dionýz Štúr in Bratislava. Photodocumentation of minerals was done in backward dispersed electrons (BSE) at the same device.

Regional geological setting

The Štiavnica stratovolcano is the largest stratovolcano in the Carpathian volcanic arc. Evolution of the stratovolcano took place in five stages during the Middle Badenian to Early Pannonian time (Konečný, 1971; Lexa et al., 1999). The 1st stage represents the construction of an extensive andesitic stratovolcano. During this stage, several stock-like intrusive bodies of andesite to diorite porphyry were formed on the slopes of the stratovolcano. Some of them show signs of porphyry mineralization, accompanied by hydrothermal mineralization halo. The 2nd stage is represented by interruption of volcanic activity and massive denudation of the uppermost part of the volcanic structure. During this stage, an extensive granodiorite intrusion was emplaced in the subvolcanic level, being accompanied by diorite stock-like body at the northern side. The younger stage of intrusive activity is represented by granodiorite porphyry stock-like intrusions and dykes


Legend
Soil contours Au
10 ppb
20 ppb
50 ppb
100 ppb
200 ppb
Soil Contours Cu
20 ppm
50 ppm
Quartz stockwork
Argillic altered rocks and breccias
N
MEDZI HRBMI
BELUJ
Bániš
Šafranička
Kotliny
Biela hlina
Zajarkami
Vyše salaša
ZLATÝ VRCH
0
250
500
m
A


Legend
Soil contours Zn
100 ppm
150 ppm
200 ppm
Soil contours Pb
100 ppm
150 ppm
Quartz stockwork
Argillic altered rocks and breccias
N
MEDZI HRBMI
BELUJ
Bániš
Šafranička
Kotliny
Biela hlina
Zajarkami
Vyše salaša
ZLATÝ VRCH
0
250
500
m
B

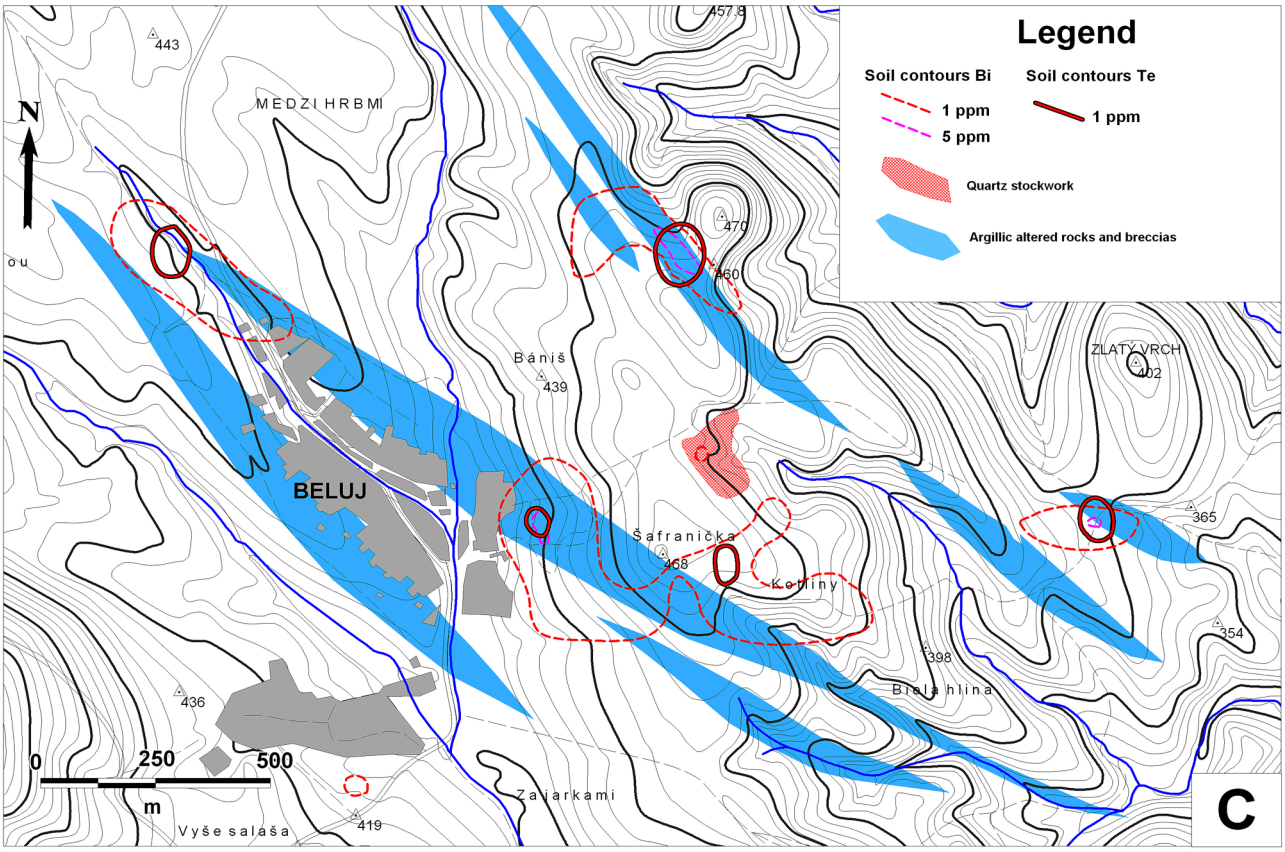


Fig. 2. Map of Beluj intrusive-hydrothermal centre with soil geochemistry anomalies. **A** – Au, Cu; **B** – Pb, Zn (previous page); **C** – Bi, Te.

in the peripheral zone of the granodiorite body. Intrusion activity was accompanied by Fe-skarn mineralizations (Vyhne – Klokoč), Cu-Au skarn-porphyry mineralizations (Zlatno, Šementlov, Sklené Teplice – Vydričná dolina, Pukanec), as well as stockwork-disseminated base metal mineralization. The 3rd stage represents the subsidence of caldera of great dimensions (18 x 24 km), filled by lava flows, extrusive bodies and pyroclastic rocks of total thickness about 350 – 500 m. During the caldera formation the precious metals veins of Rozália style mineralization were formed, followed by sills and dykes of quartz diorite porphyry, emplaced in subvolcanic level and also within the collapsed complex (Koděra et al., 2002). During the 4th stage of renewed explosive and effusive activity of less differentiated andesites, several small stratovolcanoes were formed within the caldera and stratovolcanic slopes (Sitno stratovolcano). The 5th stage represents the uplift of the central block of caldera and formation of resurgent horst structure. Uplifting of the horst was accompanied by rhyolite volcanism and intermediate to low sulphidation epithermal precious to base metal mineralization (Lexa et al., 1999). The latest product of calc-alkaline volcanism took place during the Pliocene and Quaternary and formed small scoria cone Putikov vŕšok with lava flows and two lava necks near Banská Štiavnica (Konečný et al., 1995).

This paper is devoted to porphyry intrusions occurring at a few locations within the stratovolcano slopes, emplaced during the first stage of formation of the Štiavnica stratovolcano (Konečný et al., 1998). The Beluj intrusive centre represents a massive stock-laccolith andesite porphyry body in the S part of the Štiavnica stratovolcano. The Píla – Župkov zone in the proximity of Nová Baňa – Kľak volcano-tectonic zone represents the series of andesite and diorite porphyry intrusions – sills, dykes and small stocks. The Prochot intrusive centre is situated along N – S tectonic zone at the western margin of the Žiarska kotlina depression. Andesite and diorite porphyry intrusion of stock shape was identified here by drillhole MEB-1 (Brlay et al., 1980). Series of andesite to diorite porphyry dykes also occur N of the caldera fault near Šášovské Podhradie. The dykes follow the NNW – SSE fault system.

Beluj intrusive-hydrothermal centre

History of exploration of porphyry targets

Though the Beluj intrusion outcrops very poorly, on the surface it typically forms a rugged topography accompanied by a large area of alteration. In the late Middle Ages, kaolinite clays were locally extracted at several spots in the area for the so-called “Beluj” pottery. Beluj intrusive centre was identified during regional geological mapping of the Štiavnica stratovolcano (Konečný and Lexa, 1977). The Beluj intrusion forms andesite porphyry body of stock

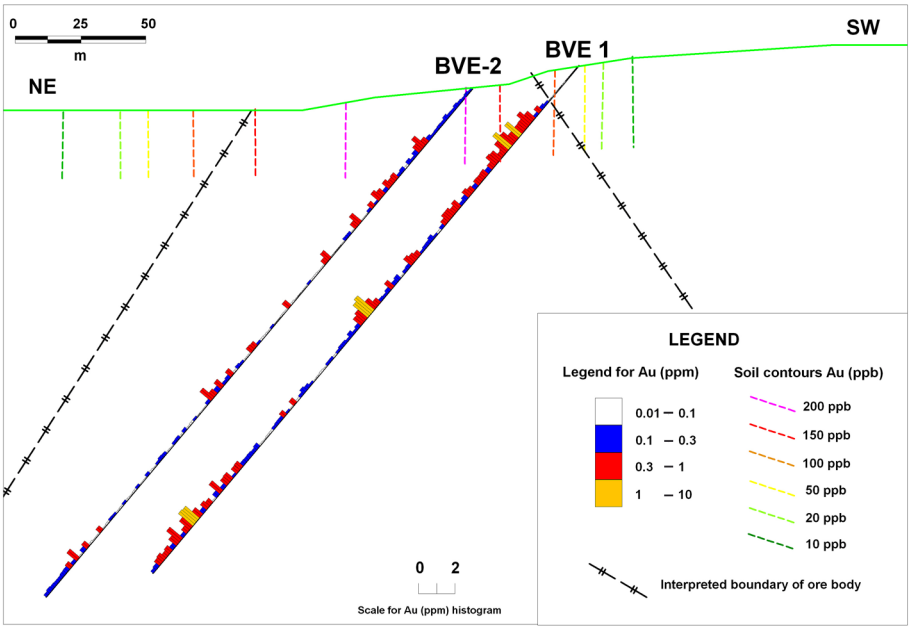


Fig. 3. Section through Beluj Au porphyry orebody with position of scout drillholes and projection of soil geochemistry anomalies to depth.

to laccolith shape. Host rocks represent effusive complex of pyroxene andesites and the complex of extrusions and pyroclastics of hornblende-pyroxene andesites. Both rock types, intrusion itself and overlying unaltered volcano--sedimentary complex of the Sebechleby Formation belong to 1st period of the Štiavnica stratovolcano formation. The concentric aeromagnetic anomaly (Mag high) was traced with diameter 500 to 800 m (Filo et al., 1980). Historical vertical drillhole KB-1/330.3 m was set in the very middle of intrusion and stopped within it. The intrusion is reported to be the stock body of hornblende--hypersthene andesite porphyry with quartz and garnet with quite high level of alteration. The drillhole KB-1 intercepted incipient epithermal mineralization represented by galena impregnations within quartz-carbonate veinlets (Konečný and Lexa, l. c.).

Results of exploration

The Beluj area was tested by the regional stream sediment geochemistry sampling. The series of low grade Au anomalies (around 5 ppb Au, maximum 15 ppb) in the creeks draining the Beluj intrusive centre indicated some metallogenic potential. Altered rock with porphyry style veining was recognized in the road-cut in the central part of the intrusive-hydrothermal centre. The central part was covered by soil geochemistry survey in the grid 100 x 100 m and the outer zone in the 200 x 200 m grid. On the basis of one anomalous soil sample 149 ppb in the central zone, 8 additional infill soil samples were collected in the grid 50 x 50 m to refine the soil anomaly extent. The result was 200 ppb anomaly covering the area of 1 200 m^2 (Fig. 2) with the maximum value 253 ppb. The coverage of 200 ppb anomaly zone corresponds with the extent of porphyry style quartz stockwork and Au positive rock-chips over 0.1 ppm. Maximum grade in rock-chips samples collected from the anomaly reach up to 0.7 ppm Au. 100 ppb anomaly covers the area 100 x 200 m approximately. Two new inclined drillholes BVE-1/253.7 m and BVE-2/254.0 m were drilled in the section oriented SW – NE (Fig. 3).

During the reconnaissance exploration one rock sample of epithermal quartz vein was discovered from the rock pile bordering agricultural fields at Beluj with rich galena impregnations. The sample contained 5.45 ppm Au, 8.9 ppm Ag and 1 % Pb. In a rock sample (argillized silica block) collected W from the intrusive centre Bi anomalous content was detected (356 ppm). Increased Bi values strongly correlating with Te were identified in the soil geochemistry samples of the peripheral zone as well.

K- and Na silicate alteration overprinted by intermediate argillization is typical for the ore body at Beluj. Total biotitization, actinolitization and magnetitization of mafic minerals are dominant. The alteration style is completed by veinlets and nests of K-feldspar. Na-metasomatosis of plagioclase is preserved in relics and the youngest growth zones of inhomogenic plagioclase are enriched in Ba. Plagioclase and the porphyry matrix are usually sericitized, chloritized and smectitized. Intermediate argillic alteration is widespread within the intrusive centre, affecting the intrusion itself and the host rocks. Barren (up to 0.05 ppm Au) post-mineralization advanced argillic altered rocks occur in relics within the elongated NW – SE trending zones. The thickness of zones varies from several meters to several tens of meters. The very centre of these zones is locally formed by argillized and silicified magmatic-hydrothermal breccias with vuggy texture. Blocks of massive silica occur sporadically as floating boulders but never in outcrops. The phyllic alteration occurs in isolated spots only, on the margins of the intrusive centre. The broad surrounding of the intrusive centre is propylitized. The most common accessory minerals in porphyry are monazite, apatite, allanite, thorite, xenotime and zircon.

The marginal zones of the andesite porphyry intrusion are formed by magmatic-hydrothermal breccias. They are probably post-mineralization breccias. In the drillholes BVE-1 and BVE-2 inter-mineralization to post-mineralization breccias occur only locally, in the form of narrow dykes and/or pipes 0.1 to 1 m thick. The brecciation occurred in the initial stage only, or as initial breccia transitions to fully developed breccias with a short transport of the clasts keeping their angular shape. Locally, the post--mineralization breccias of "pebble dykes" type are present (Fig. 4A), with rounded clasts and the rock flour as the matrix.

The Au-porphyry mineralization in the Beluj intrusive centre is expressed, besides the typical alteration patterns, by the presence of quartz stockwork (Figs. 4B, C). At least 3 generations of Qtz veinlets can be recognized on the base of drillcore logging. Though the stockwork outcrops on the surface in a small area only, it is quite widespread in the drillholes, sometimes weak (1 – 2 veinlets/meter of core), with transitions (3 – 5 veinlets/meter of core), to rich stockwork (over 10 veinlets/meter of core) to hydrothermal breccias (veinlets reaching over 30 % of rock volume). Locally, spectacular examples of older A-type (hairlike magnetite-quartz) and second generation of B-type (banded quartz) veinlets were recognized. There is no straight relation between the Au grade and the density of quartz stockwork. Quartz stockwork is crosscut by the very common younger calcite and zeolite (chabasite?) veinlets. Typical are the clay and chlorite veinlets (Fig. 4D). Yet undetermined clay minerals of illite-smectite order filling cracks and small structures have sometimes pink or brown--green colour.

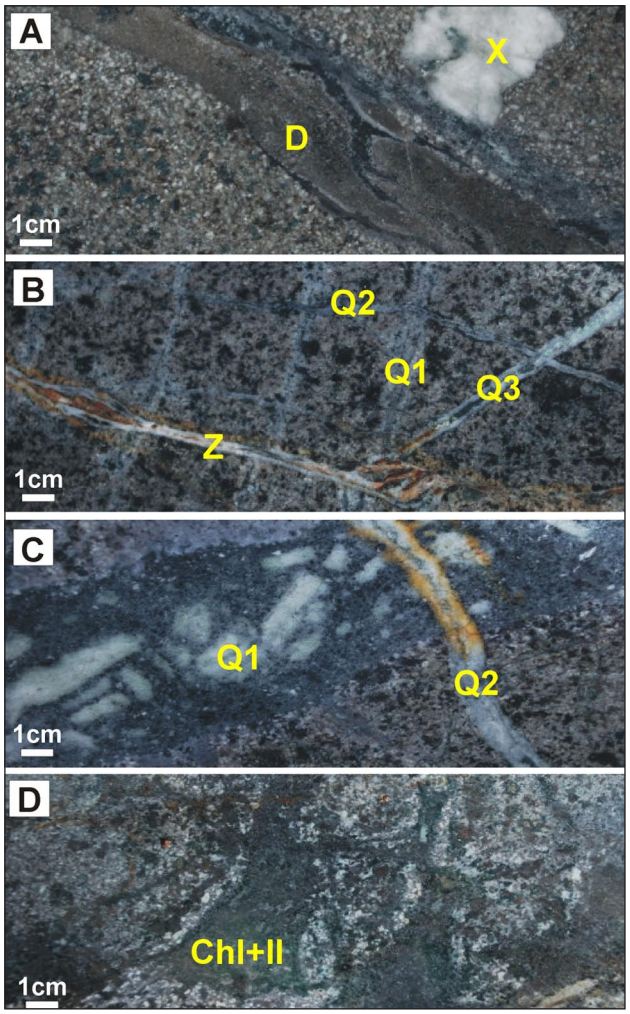


Fig. 4. Typical textures of Au porphyry ore from the BVE-1 drill hole, Beluj. **A** – Chloritized rock with basement xenolith (X), cut by the dyke of fine-grained breccia – pebble dyke (D). **B** – Biotitized and chloritized rock cut by 3 generations of banded quartz veinlets (Q1, Q2, Q3) with magnetite and by the youngest zeolite veinlet (Z). **C** – Inter-mineralization breccia dyke with fragments of earlier quartz veinlets (Q1) in biotitized and chloritized rock cut by later quartz veinlet (Q2). **D** – Chloritization and argillization (Chl + Il) following the crack.

Within the altered rock some sulphides (Figs. 5A, C, E, F, G) occur quite infrequently: chalcopyrite, Cu-S phase (chalcotite, digenite?), Cu-Fe-S phase with different Cu/Fe ratio than chalcopyrite (bornite?), molybdenite, galena, sphalerite and pyrite. The largest grains form pyrite (up to 1 mm), but from the point of frequency chalcopyrite and Cu-S phase are more abundant. Sphalerite is earlier and replaced by chalcopyrite. Sulphides form isolated grains up to 10 μm in size. Molybdenite is very common in the form of micron size impregnations in the altered rock. It locally contains increased Re concentrations. Separate irregular grains of Te-Bi minerals occur locally, sometimes abundantly. Their size reaches maximum 5 μm. Gold forms isometric grains (up to 5 μm) or grains clusters (up to 10 μm) in the altered rock (Fig. 5D). Quartz veinlets contain very often magnetite, rarely chalcopyrite, pyrite and pyrrhotite (Fig. 5H). Relatively common scheelite (up to 10 μm) occurs on the rim of the quartz veinlets. Similarly, monazite forms clusters of isometric rounded grains alined in narrow 0.1 mm thick zones.

An indistinctive geochemical correlation was identified between Au – Cu grades and Au – Zn grades. Cu and Zn contents are constantly increased, reaching 200 ppm Cu and 170 ppm Zn in average (Fig. 10). Mo content is mostly negligible, on the edge of detection limit (1 ppm). Only by the end of the BVE-2 drillhole the Mo content reaches higher values in the range of first tens of ppm. An exception is the sample from the KB-1 drillhole (interval 94.3 – 94.4 m) with 181 ppm Mo. Ag grade is constantly

Tab. 1
Results of scout drilling at Beluj prospect

Drillhole	Interception	Interval	Average Au grade
BVE-1	Entire hole	254 m	0.32 ppm
	20 – 142 m	122 m	0.4 ppm
	26 – 50 m	24 m	0.7 ppm
	26 – 80	54 m	0.51 ppm
	118 – 132 m	14 m	0.67 ppm
	190 – 254 m	64 m	0.4 ppm
	224 – 240 m	16 m	0.67 ppm
BVE-2	Entire hole	254 m	0.17 ppm
	24 – 70 m	46 m	0.3 ppm
	142 – 156 m	14 m	0.38 ppm
	228 – 252 m	24 m	0.26 ppm

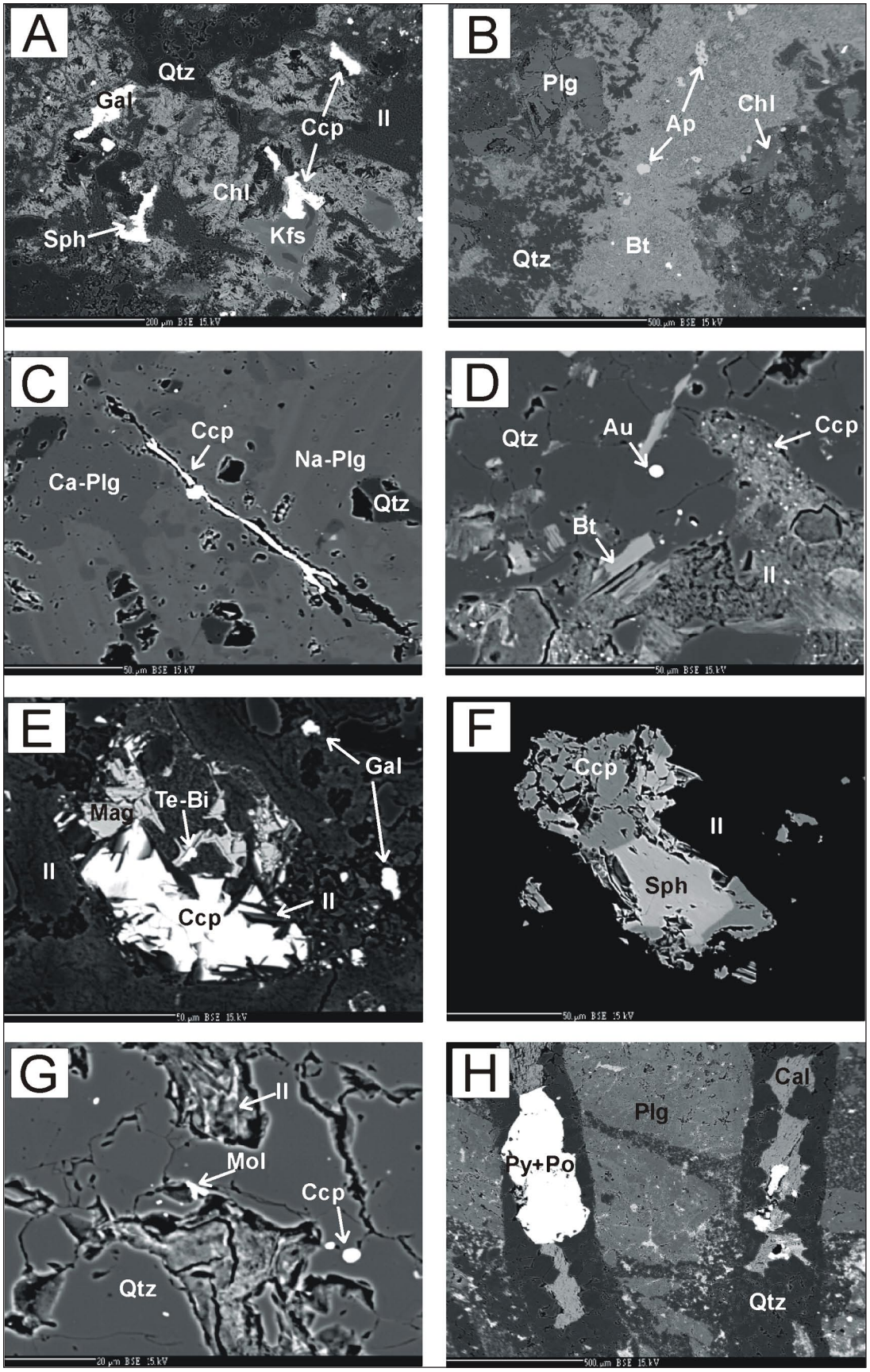


Fig. 5. Alteration mineralogy assemblage from the Beluj Au porphyry ore body. **A** – Typical alteration minerals assemblage: quartz (Qtz), K-feldspar (Kfs), chlorite (Chl) and unspecified clay mineral (Il) accompanied by chalcopyrite (Ccp), galena (Gal) and sphalerite (Sph) impregnations in BVE-1/229.1 m. **B** – Typical alteration minerals assemblage: relics of plagioclase (Plg), quartz (Qtz), biotite (Bt), chlorite (Chl) and apatite (Ap) in BVE-1/226.6 m. **C** – Veinlet of chalcopyrite (Ccp) in inhomogeneous plagioclase (Plg) with quartz (Qtz) in BVE-1/193.3 m. **D** – Gold (Au) on the rim of quartz veinlet accompanied by subtle chalcopyrite (Ccp) impregnations. The veinlet rim is lined by biotite (Bt) crystals and unspecified clay mineral (Il) in BVE--1/226.6 m. **E** – Chalcopyrite (Ccp) and magnetite (Mag) in association with unspecified clay mineral (Il) accompanied by galena (Gal) and Te-Bi mineral (Te-Bi) in a cluster of unspecified clay mineral (Il) in BVE-1/229.1 m. **F** – Sphalerite (Sph) replaced by chalcopyrite (Ccp) in BVE-1/229.1 m. **G** – Impregnations of molybdenite (Mol) and chalcopyrite (Ccp) in the quartz veinlet (Qtz) with unspecified clay mineral (Il) in BVE-1/226.6 m. **H** – Quartz (Qtz) – calcite (Cal) veinlets with pyrite (Py) and pyrrhotite (Po) nests in altered rock with relics of plagioclase (Plg) in BVE-1/193.3 m.

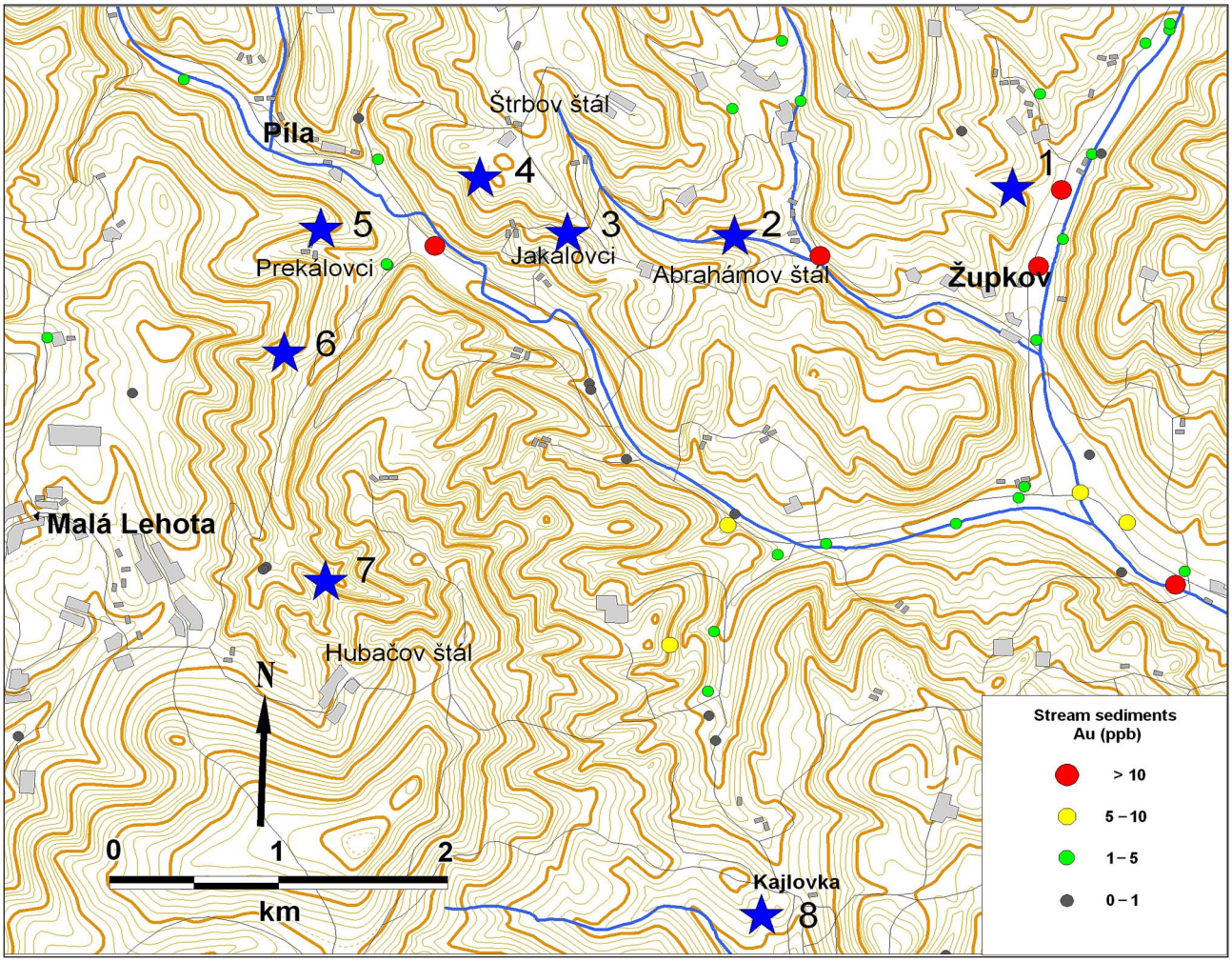


Fig. 6. Map of Žarnovica surroundings with localization of Au-porphyry mineralization occurrences: 1 – Župkov-Bačovci; 2 – Župkov-Hricov štál; 3 – Župkov-Jakalovci; 4 – Župkov-Štrbov štál; 5 – Píla-Mačací vrch; 6 – Píla-Prekálovci; 7 – Malá Lehota-Hubačov štál; 8 – Nová Baňa--Kajlovka.

under detection limit (0.5 ppm) except of an interval 122 to 130 m in BVE-1 where Ag grade is slightly increased in the range 0.6 – 0.9 ppm. Pb grade was constantly low (27 ppm) in average, maximum value was 224 ppm Pb. Average K content is 1.1 %, average Na content 1.2 %.

Mineralization in Beluj drillholes BVE-1 and BVE-2 is of low and irregular grade. Maximum thickness of Au 0.4 ppm interception is 122 m. The average grade of 0.7 ppm Au would result in maximum intercept 24 m (Tab. 1, Fig. 3). The grade varies from 0.01 ppm to 1.19 ppm Au. Au grade from four re-assayed samples of the discarded drillhole KB-1 achieved 0.2 ppm (330.2 – 330.3 m), 0.31 ppm (94.3 – 94.4 m), 0.22 ppm (73.3 – 73.4 m), and 2.55 ppm (57.7 – 57.8 m). Ag and Pb values in this sample are not increased, which indicates that the porphyry was not affected by epithermal overprint. There was identified only minor volume of post-mineralization intrusive activity (young porphyry dykes or breccias which could not act as the Au mineralization depleting or disintegrating factor. The grade irregularity in Au distribution is caused by primary conditions, probably unequal propagation of mineralizing fluids.

A section across the centre of 200 ppb soil anomaly was tested by drilling exploration. 100 ppb anomaly was the outline of the potential deposit presumed on the bases of soil and rock geochemistry and geological mapping. Given mineralization started in 20 m of BVE-1, and BVE-2 did not reach out of the mineralization. We can consider the 50 ppb soil line as more realistic to outline the mineralized body. Four assayed samples from the KB-1 vertical drillhole are all mineralized. As the sample from the interval 330.2 – 330.3 m had still 0.2 ppm Au, we can consider the mineralization opened to the depth (minimum down to 350 m). Given the substantial part of mineralization reach to the depth 350 m from the surface and given the bulk density 2.5 t/m^3, it would represent 58.4 Mt of 0.3 ppm Au ore, which means some 17.5 t of Au as the very rough estimation. Mineralized zones also contain increased but uneconomic Cu and Zn concentrations.

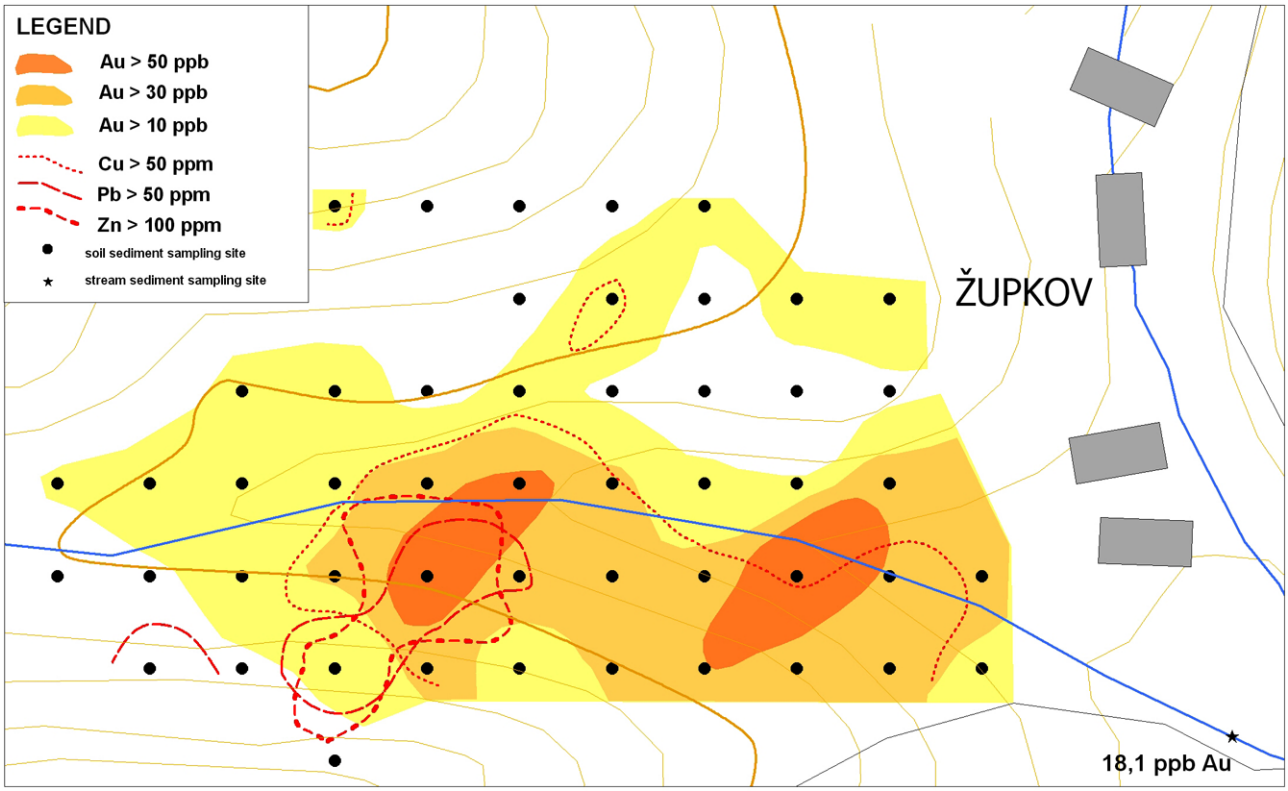


Fig. 7. Soil geochemistry map of the Župkov-Hricov štál intrusive-hydrothermal centre.

Župkov intrusive-hydrothermal centre

History of exploration of porphyry targets

Sills, laccoliths and dykes of pyroxene andesite porphyry were reported from the proximity of Nová Baňa – Kľak tectonic line, for example Nová Baňa-Kajlovka, Malá Lehota and Píla (Konečný et al., 1998). The geological prospection works carried out by Geotechnic Consulting in 2002 confirmed the presence of Au mineralization bound to the andesite porphyry intrusion at Mačací vrch hill (Knésl et al., 2006). 100 ppb 100 x 50 m anomaly with maximum around 400 ppb was identified and verified by 19 shallow drillholes. The mineralization, which appeared to be related to the weak quartz stockwork, started from the surface and quickly died out with depth. The best intercepts from the drillholes include: PLV-1B 31.4 m @ 0.58 ppm Au, 11 m @ 1.29 ppm Au; PLV-1C 20.6 m @ 0.7 ppm Au, 10.6 @ 1 ppm Au. On the basis of J. Lexa information, the andesite porphyry bodies discovered during geological mapping in the Hubačov štál and Prekálovci area S from Píla were verified in the field. Any traces of Au porphyry mineralization were noticed.

Results of exploration

In 2008, the whole Veľké Pole exploration area was tested by the stream sediments geochemistry. Up to 50 ppb Au anomaly was identified near Píla and three 10 – 20 ppb Au anomalies in the Župkov area. During the reconnaissance exploration, several Au-porphyry mineralization occurrences were discovered in this zone (Fig. 6).

In the area delimited by the triangle Nová Baňa – Župkov – Píla, a few intrusive centres were identified. The most important intrusive – hydrothermal centre with signs of Au-porphyry mineralization is located in the Župkov vicinity (Hricov štál). Two types of intrusive rocks were macroscopically recognized at the locality. Fine grained andesite to diorite porphyry forms the E part of the mineralized area with the most intense quartz stockwork. Porphyric diorite forms W part of the locality. It contains weak quartz stockwork and is characteristic by the weak alteration. The intrusive centre is traceable in the area of about 400 x 200 m (Fig. 7). Intrusive breccias are developed on the margins of the intrusion. Host rock is represented by the contact metamorphosed andesites set on Permian to Lower Triassic sediments. Strong contact metamorphism is distinctive as far as 200 to 500 m from the intrusion. Garnet, amphibole and carbonate veinlets, locally pyrite impregnations are very common in the affected rocks. Quartz stockwork (Fig. 8), the typical feature of Au porphyry mineralization, is identified on the surface of entire intrusive centre. It extends locally to surrounding rocks, mainly to andesite. Quartz veinlets have never been identified within the diorite intrusive body.

K- and Na-silicate alteration is typical for Župkov-Hricov štál intrusive–hydrothermal centre. Typical alterations are

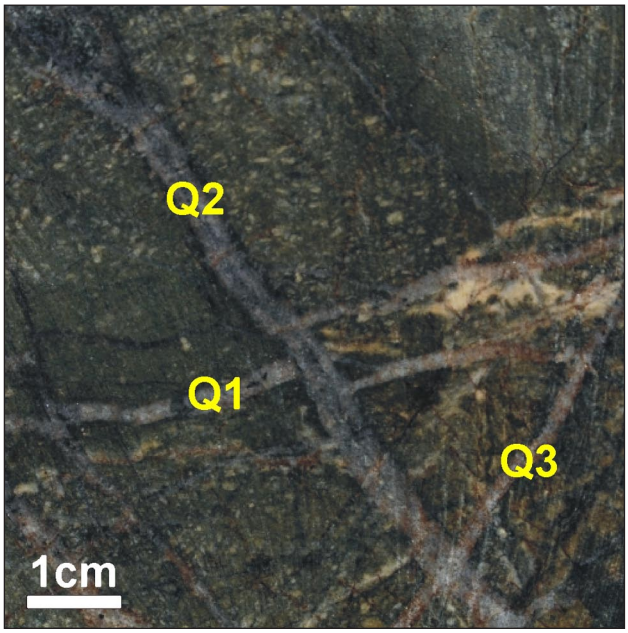


Fig. 8. Typical sample of strongly altered rock with quartz stockwork (3 generations of quartz – Q1, Q2, Q3) from the locality Župkov--Hricov štál locality.

represented by the dominant biotitization, actinolitization and magnetitization, less by K-feldspar nests and veinlets (Figs. 9A, C, F). Chloritization, scarce sericitization and intermediate argillic alteration represent younger overprint (Fig. 9E). Monazite and thorite were detected as common accessory minerals, scheelite is more rare (Fig. 9B). Sulphides, such as chalcopyrite, galena and pyrite, occur rarely within the altered rocks, forming isolated grains up to 10 µm in diameter (Figs. 9C, F). Gold was not identified in the studied samples. Magnetite and ilmenite are common within quartz veinlets, chalcopyrite and pyrite are rare. Fluorite occurs locally in the form of clusters up to 0.5 mm big in quartz veinlets (Fig. 9D). The mineralization typically shows increased Au, Cu and Zn grades. Au grade in rock chips samples from Župkov-Hricov štál locality is very low, while only some 15 % of the samples had Au grade higher than 0.1 ppm. Average Au grade in 42 samples reach 0.05 ppm Au, max. 0.4 ppm. Cu grade varies in the range from a few ppm up to 807 ppm, 140 ppm in average. Zn grade ranges between a few ppm and 577 ppm, 105 ppm in average. Pb is typically low, mostly tens of ppm, max. 571 ppm. Maximum Mo grade reaches 13 ppm, Bi 3 ppm, and Ag 0.6 ppm. K average concentration reaches 1.19 %, max. 4.4 %, Na average concentration reaches 1.65 %. Other elements do not reach increased concentrations.

If we would estimate the potential of Au resource taking as a base 200 x 400 m 50 ppb Au anomaly up to the depth of 200 m and specific weight set 2.5 t/m^3 and considering 15 % of the volume having grade 0.1 ppm Au we would come to conclusion of 6 Mt of 0.1 ppm ore, which means 0.6 t Au. These numbers are far from being economic and thus the locality Župkov-Hricov štál represents a small mineralogical occurrence only and its potential is none.

Two other smaller intrusive centres occur in the surroundings of the Hricov štál locality, between Abrahámov štál and Jakalovci settlements and near Štrbov štál. Host rocks and the character of alteration are similar to Hricov štál occurrence. The size of both objects reach max. 100 x 100 m. Au grade reaches only 0.0X ppm and from the point of view of geological prospecting these objects represent only mineralogical occurrences of Au-porphyry mineralization.

The Au-porphyry mineralization manifestations and characteristic alterations were detected at the locality Nová Baňa-Kajlovka as well. On the surface of almost 1 km^2, intermediate argillic alteration, magnetitization and pyritization are developed in the environment of andesite. Scarce quartz stockwork was identified in the rock floats. Strong argillization, character of topography and scarcity of the floats disable a more detailed description of the locality. Au grade in lithogeochemical samples reached only 0.0X ppm.

Erosive remnants of upper parts of the porphyry system were identified in the material of Pleistocene gravels from the small basin between Hrabičov and Župkov. Gravels represent paleoplacer with clasts of argillites, vuggy silica and intermediate argillic altered rocks with quartz stockwork. Au grade in channel samples in gravel outcrops reached 0.0X ppm Au, max. 0.1 ppm Au in selected clasts.

Discussion

Though the Beluj intrusive centre was verified only by one line of drillholes, it runs across the centre of the highest soil anomaly. There are evident signs of the ore body continuation to depth. Though a further drilling might enlarge the extent of Au porphyry mineralized body, verified grades are too low from being economic. One sample of 2.55 ppm Au from KB-1/57.7 – 57.8 m indicates the possibility of higher grade zones within the mineralized body. One float rock sample at Beluj was the sample of epithermal quartz vein with visible galena impregnations. It raises the question of possible unknown epithermal mineralization occurrence in Beluj intrusive centre and its surroundings.

Signs of geochemical zonation can be traced in the Beluj intrusive centre. Whilst Au and Cu anomalies form the central zone, Mo anomaly forms the proximal and Zn and Pb anomalies form the distal zone. This is in coincidence with the geochemical model of Au-porphyry deposits (Sillitoe, 2000). One of the typical geochemical features of the Beluj intrusive centre is Bi-Te mineralization occurrence, which is located in the distal zone. Its presence is confirmed by correlation of BiTe contents in soil samples, Bi anomalous value in the argillized vuggy silica rock sample as well as by the presence of common Bi-Te minerals in the drillcore.

All interpreted regional faults in the Beluj intrusive centre are oriented NW – SE to NNW – SSE. Field observations, such as magmatic – hydrothermal brecciation and zones of argillic alteration along these structures, are supported by the soil geochemistry showing increased Au grade (up to 32 ppb). NW – SE orientation of local

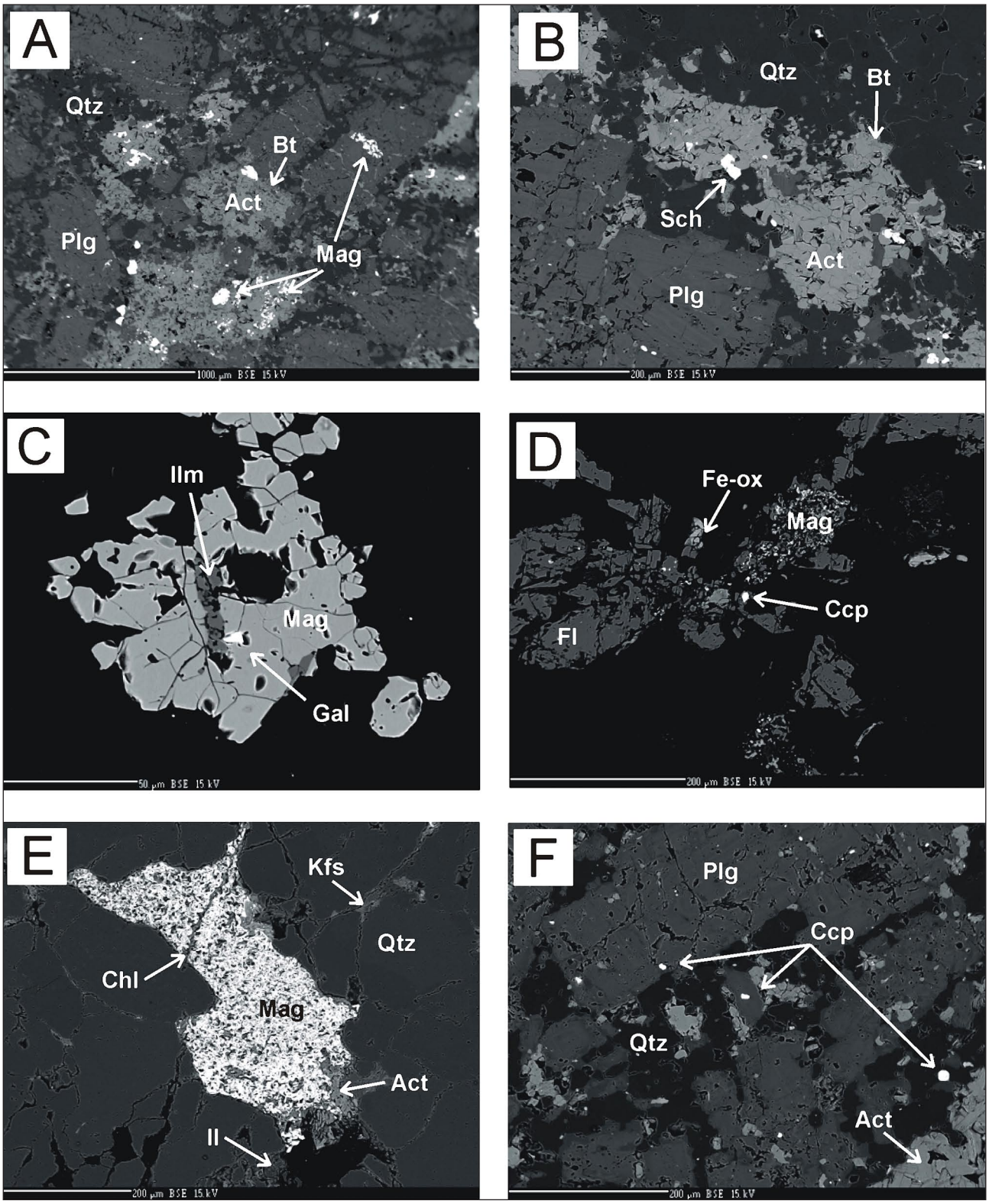


Fig. 9. Typical alteration minerals assemblages from the locality Župkov-Hricov štál locality: **A** – Quartz (Qtz), plagioclase (Plg), actinolite (Act), biotite (Bt), accompanied by magnetite (Mag) impregnations. **B** – Scheelite (Sch), actinolite (Act) and biotite (Bt) on the rim of quartz veinlet (Qtz) in altered rock with plagioclase phenocrysts (Plg). **C** – Galena (Gal) in magnetite (Mag) and ilmenite (Ilm) cluster. **D** – Nest of fluorite (Fl), magnetite (Mag), Fe-oxide/hydroxide and rare chalcopyrite (Ccp) in the quartz veinlet (black). **E** – Centre of quartz veinlet with nest of magnetite (Mag), actinolite (Act) and unspecified clay mineral (Il) crosscut by veinlets of chlorite (Chl) and K-feldspar (Kfs) in the cluster. **F** – Impregnations of chalcopyrite (Ccp) in altered rock composed mainly of quartz (Qtz), plagioclase (Plg) and actinolite (Act).

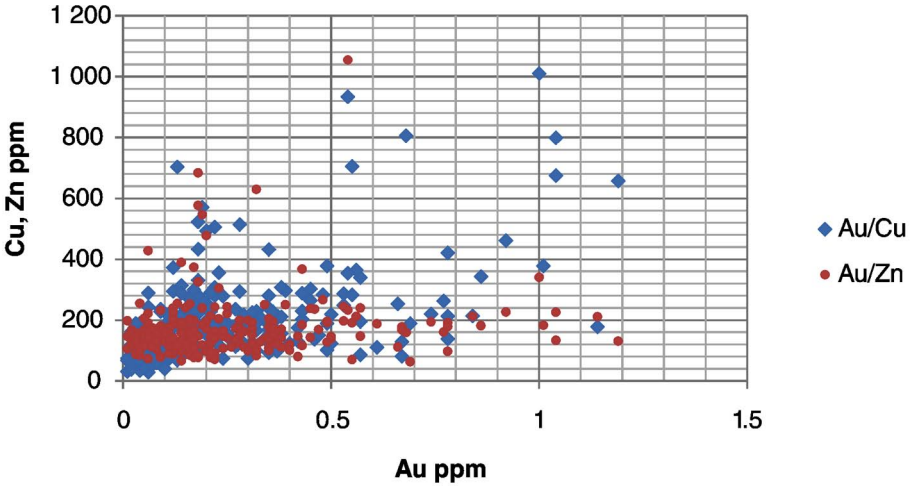


Fig. 10. Relationships between Au vs. Cu and Au vs. Zn in the drillcore assays from the Beluj intrusive--hydrothermal centre.

tectonics corresponds to pre-Tertiary tectonics trend of the basement. This fault system was juvenilized by radial fault tectonics, perpendicular to the central zone of the Štiavnica stratovolcano (Konečný et al., 1998).

Considering the facts that the only remnants of advanced argillic alteration zone are preserved, the erosion level at Beluj intrusive centre could be estimated as deeper than the erosion level in the central zone of the Javorie stratovolcano, but shallower than in the Župkov intrusive centre. Within the Píla – Župkov zone the erosion level can be considered as very deep. This theory is supported by the fact of very low volume percentage of the rocks affected by advanced argillization in paleoplacers between Župkov and Hrabičov. Another option is a possibility that intrusions did not preserved communication with their magmatic chamber. The hydrothermal systems were small and short living, which corresponds to the minor extent of alterations. This theory is supported by several times lower volume of magmatic-hydrothermal breccias on studied ore bodies in the mantle of Štiavnica stratovolcano in respect to Au porphyry mineralization occurrences in the Javorie stratovolcano.

Geochemical works at Píla-Mačací vrch prospect provided similar results as presented by Knésl et al. (l. c.). If comparing logging and Au grades, it becomes clear, that the mineralization does not correlate with the degree of porphyry style alteration. Mineralized body at Píla locality is characteristic by 5 times lower average Cu grade (22 ppm) than the rest of occurrences of porphyry mineralization in the Central Slovakian Volcanic Field (>100 ppm). That is why we came to conclusion, that the Píla-Mačací vrch prospect probably does not represent a typical Au-porphyry mineralization.

Increased Au grades over 0.1 ppm within Beluj and Župkov porphyry ore bodies in the Štiavnica stratovolcano are always accompanied by increased Cu and Zn grades. This fact corresponds with the results of porphyry mineralization lithogeochemistry in the Javorie stratovolcano (Hanes et al., 2010). There is no correlation between Au vs. Cu or Au vs. Zn grades. Au/Cu ratio is very low (1 : 0.08). Increased Zn grade correlates with Cd grade. Ag, Bi, Sb, Ni, Co, Cr, W, REE grades are typically low, mostly below their detection limits.

Au porphyry ore bodies at Beluj and Župkov are typical by very low sulphides content (average S 0.06 %, As 7 ppm), and the lowest Ba, P and V contents compared to porphyry mineralization occurrences in the Javorie stratovolcano (Hanes et al., l. c.). Low sulphide content within the orebody in the South American Au porphyry deposits is in relation with the lithocap absence, which distal parts are usually pervasively pyritized (Vila et al., 1991; Sillitoe, 2000). Increased Na content in comparison with depletion in K indicates slight dominance of Na-silicate alteration over K-silicate alteration, especially at Župkov intrusive-hydrothermal centre.

Correlation of Bi and Te values in soil geochemistry at Beluj witnesses the presence of Bi-Te mineralization within the distal zone of the intrusion. Mineralization is related to the zones of argillization and magmatic-hydrothermal brecciation in the distance 0.1 – 1.5 km from the intrusion. Bi-Te minerals, not studied in detail, were detected in the orebody itself. Bi-Te mineralization at the Župkov-Angletovci locality (Sejkora et al., 2004) was described in argillized zone within the andesites about 1 km from the Župkov--Hricov štál intrusive centre. On the basis of an analogy with Beluj locality we consider Bi-Te mineralization in Župkov genetically related to Au-porphyry mineralization.

Comparing the geochemical features of porphyry mineralization occurrences of the Štiavnica stratovolcano, porphyry mineralization within the stratovolcanic mantle is bound to andesite to diorite porphyry intrusions yielding typical Au-porphyry type with Au/Cu ratio about 1 : 0.08, while mineralizations bound to more acid granodiorite porphyry intrusions in the central zone of the stratovolcano represent transitional Au-Cu (Mo) porphyry type of mineralization with Au/Cu ratio between 1 : 0.4 and 1 : 1

in the sense of Sillitoe (1979). Typical alteration zonation within Au-porphyry bodies is from inner Na- and K-silicate zone through retrocedent intermediate argillic altered zone to outer propylitic zone with local phyllic altered spots. Au-Cu porphyry zonation starts as Na-Ca and K-silicate alteration zone in the depth overprinted by albite and epidote alteration. Outer well pronounced phyllic zone transits to external propylitic zone (Marsina et al., 1995).

Conclusion

Results of systematic exploration of porphyry mineralization in the mantle of the Štiavnica stratovolcano can be summarized as follows:

• Au-porphyry mineralization occurs in the mantle of the stratovolcano bound to intrusions of andesite to diorite porphyry. Central stratovolcanic zone contains Au-Cu skarn-porphyry deposits and occurrences bound to intrusions of granodiorite porphyry.

• There were not identified any economic and currently exploitable ore bodies. The locality Beluj can be classified in the category of subeconomic deposit occurrences. The rest of the localities represents only mineralogical occurrences of Au porphyry mineralization.

• Au-porphyry mineralizations are expressed in stream sediments by weak anomalies in the range of 5 – 20 ppb.

• Porphyry objects are present in various levels of erosion cut. Barren lithocap with advanced argillization is preserved only at Prochot locality. Advanced argillic root zones are present at Beluj locality, while at Župkov locality it is only present in form of clasts in paleoplacers.

• Mineralization is associated with Na- and K-silicate alteration overprinted by intermediate argillic assemblages, especially in the uppermost parts of quartz stockwork zones.

• Qtz stockwork is the typical indicator of Au-porphyry mineralization. There is no correlation between Qtz stockwork intensity and Au grade in the ore.

• Magmatic-hydrothermal breccias are rare within the orebodies and small in size, forming maximum 1 vol. % of rock.

• Mineralization in the orebodies is characteristic by the presence of Fe, Ti-oxide assemblage (5 – 10 vol. %) with minor content of Fe, Cu, Zn, Pb sulphides (totally up to 0.05 vol. %).

• Increased Au grade over 0.1 ppm within the mineralized zones is always accompanied by increased Cu and Zn grades. There is no correlation between Au vs. Cu or Au vs. Zn. Au/Cu ratio is very low (1 : 0.08). Ag grade is typically low, mostly under the detection limit.

• Pervasive pyrite-rich phyllic alteration rims on the side of the ore bodies are barren, causing geophysical IP anomalies.

• Au porphyry mineralization is accompanied by economically insignificant manifestations of disseminated Mo mineralization, stockwork – disseminated Pb-Zn mineralization, Bi-Te mineralization and crack-filling zeolite mineralization.

Acknowledgement. We gratefully acknowledge J. Lexa and P. Koděra for consultation on metallogenesis of porphyry mineralization. Thanks to EMED Slovakia company for providing of samples material and for the financial support of this work.

References

Brlay, A., Forgáč, J., Mihaliková, A. & Dovina, V., 1980: Structural drillhole MEB-1 (Prochot) – partial final report. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Filo, M., Bárta, R., Kollár, Ľ., Kováčiková, M. & Pospíšil, Ľ., 1980: Geophysical survey of "Beluj" intrusive complex, Central Slovakian volcanics. *Final report for 1978 – 1980 period. Manuscript. Bratislava, archive of ŠGÚDŠ, 13 p. (In Slovak).*

Koděra, P., Lexa, J., Rankin, A. H. & Fallick, A. E., 2005: Epithermal gold veins in a caldera setting: Banská Hodruša, Slovakia. *In: Mineralium Deposita, 39, 921 – 943.*

Knésl, A., Koděra, P., Lexa, J. & Michňová, J., 2006: Results of exploration for gold at the locality Píla, Rázdiel part of the Tribeč mountain range. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 38, 202 – 214 (In Slovak).*

Knésl, J. & Knéslová, A., 2004: Final report from geological Tribeč-Rázdiel (Au mineralization), situation by 31. 5. 2004. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Konečný, V., 1971: Evolutionary stages of Banská Štiavnica caldera and its post-volcanic structures. *In: Bull. Volc. Tome (Napoly), 35, 1, 95 – 116.*

Konečný, V. & Lexa, J., 1977: Basic geological exploration and mapping at a scale 1 : 25 000, sheet Prenčov. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Konečný, V., Lexa, J. & Hojstričová, V., 1995: The central Slovakian Neogene Volcanic Field: A review. *In: Downes, H. & Vaselli, O. (eds.): Neogene and related magmatism in the Carpatho--Pannonian region. Acta Volcanol., 7, 63 – 78.*

Konečný, V., Lexa, J., Halouzka, J., Hók, J., Vozár, J., Dublan, L., Nagy, A., Šimon, L., Havrila, M., Ivanička, J., Hojstričová, V., Mihaliková, A., Vozárová, A., Konečný, P., Kováčiková, M., Filo, M., Marcin, D., Klukanová, A., Liščák, P. & Žáková, E., 1998: Explanations to the geological map of the Štiavnické vrchy and Pohronský Inovec Mountains (Štiavnica stratovolcano). I. and II. part. *Bratislava, GS SR, Publish. D. Štúr, 473 p. (In Slovak).*

Lexa, J., Štohl, J. & Konečný, V., 1999: Banská Štiavnica ore district: Relationship among metallogenetic processes and geological evolution of the central volcanic zone. *In: Mineralium Deposita, 34, 639 – 654.*

Marsina, K., Hojstričová, V., Konečný, V., Konečný, P., Lexa, J., Rojkovičová, Ľ. & Žáková, E., 1995: Comparison of skarn – Cu-porphyry objects in the central zone of the Štiavnica stratovolcano and their evaluation. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ, 124 p. (In Slovak).*

Sejkora, J., Litochleb, J., Černý, P. & Ozdín, D., 2004: Bi-Te mineral association from Župkov (Vtáčnik Mts., Slovak Republic). *In: Miner. Slov. (Bratislava), 36, 303 – 315 (In Slovak).*

Sillitoe, R., 1979: Some thoughts on gold-rich porphyry copper deposits. *In: Mineralium Deposita, 14, 161 – 174.*

Sillitoe, R., 1993: Gold-rich porphyry copper deposits: Geological model and exploration implications. *In: Kirkham, R. V., Sinclair, W. D., Thorpe, R. I. & Duke, J. M. (eds.): Mineral deposit modelling. Geol. Assoc. Canada, Spec. Pap., 40, 465 – 478.*

Sillitoe, R., 2000: Gold-rich porphyry deposits: Descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery. *In: SEG reviews, 13/2000, 315 – 345.*

Vila, T., Sillitoe, R., Betzhold, J. & Viteri, E., 1991: The porphyry gold deposit at Marte, Northern Chile. *In: Econ. Geol. (New Haven), 86, 1 271 – 1 286.*

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 11. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Au porfýrová mineralizácia v plášti štiavnického stratovulkánu

Oblasť štiavnického stratovulkánu bola v rokoch 2006 – 2009 predmetom systematického geologického prieskumu spoločnosti EMED. Pomocou geochémie aluviálnych sedimentov sa zistili doteraz neznáme anomálie Au (5 – 20 ppb). Pri terénnej rekognoskácii sa overilo, že tieto anomálie sú spôsobené výskytmi Au porfýrovej mineralizácie. Au porfýrová mineralizácia v študovanej oblasti bola známa len na lokalite Píla-Mačací vrch (Knésl et al., 2006). Nové výskyty sa zistili v Beluji, na viacerých lokalitách v okolí Župkova (Hricov štál, Štrbov štál, Jakalovci atď.) a mineralogické indície v Prochote a Šášovskom Podhradí (obr. 1, 6). Predmetom podrobnejšieho prieskumu boli lokality Beluj a Župkov-Hricov štál, kde sa v litogeochemických vzorkách potvrdil systematicky zvýšený obsah Au vyšší ako 0,1 ppm. Na obidvoch výskytoch sa urobila pôdna metalometria. Pozitívne výsledky na lokalite Beluj umožnili aj realizáciu 2 vrtov.

Mineralizácia sa viaže na štokové intrúzie andezitových až dioritových porfýrov v plášti stratovulkánu. Typickým indikátorom je kremenný žilník (obr. 2A), porfýrové alterácie (Na metasomatóza, K metasomatóza, stredná argilitizácia a v malej miere vyvinutá pokročilá argilitizácia). Ďalšou črtou mineralizácie je multištadiálna brekciácia. Asociáciu primárnych vysokoteplotných alteračných minerálov tvoria aktinolit, biotit, K živec, kremeň a Fe-Ti oxidy. Hornina je často postihnutá retrográdnou strednou argilitizáciou reprezentovanou chloritom, kremeňom a ílovými minerálmi. Rudnú mineralizáciu tvoria mikroskopické impregnácie, zriedkavo aj hniezda chalkopyritu, bližšie neurčeného Cu-S minerálu, molybdenitu, sfaleritu, galenitu, pyritu, pyrotitu, zlata a ojedinele aj bližšie neurčených Bi-Te minerálov. Zóny pokročilej argilitizácie, ktorej relikty lemujú rudné teleso na lokalite Beluj, sprevádzala intenzívna brekciácia. Lokalita Župkov sa nachádza v hlbšom erozívnom zreze. Úlomky hornín s pokročilou argilitizáciou vystupujú v materiáli pleistocénnych štrkov v lokálnej panvičke medzi Župkovom a Hrabičovom.

Au porfýrová mineralizácia v pôdach sa geochemicky prejavuje zvýšenou Cu, Zn a Pb anomáliou (obr. 2B, 7). Zvýšený obsah Bi a Te viazaný na zóny argilitizácie je typický pre okrajové časti porfýrových systémov (obr. 2C). Charakteristickým znakom je veľmi nízky pomer Au : Cu (1 : 0,08). Obsah Au v rudných telesách na dvoch najvýznamnejších lokalitách (Beluj a Župkov-Hricov štál) dosahuje priemerne spodné desatiny ppm. Obsah Au na ostatných lokalitách len ojedinele dosahuje 0,1 ppm. Najväčší potenciál má lokalita Beluj. Je tam možné do hĺbky 350 m odhadnúť približne 58,4 Mt prognóznych zdrojov Au porfýrovej rudy s priemerným obsahom 0,3 ppm Au, čo predstavuje 17,5 t Au.

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 15 – 32
ISSN 0369-2086

Exploration results of Au porphyry mineralization in the Javorie stratovolcano

ROMAN HANES[1], FRANTIŠEK BAKOS[1], PETER FUCHS[1], PETER ŽITŇAN[1] and VLASTIMIL KONEČNÝ[2]

[1]Eastern Mediterranean Resources – Slovakia, s. r. o. (EMED), Železničiarska 12, 969 01 Banská Štiavnica
[2]State Geological Institute of Dionýz Štúr, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Abstract

Au-porphyry mineralization occurrences in the Javorie stratovolcano are related to intrusions of andesite to diorite porphyry. Overall potential of low grade (0.5 ppm Au) geological resources are estimated to 100 tons of Au. The most important mineralized orebody was verified in the northeastern part of the stratovolcano at Detva-Biely vrch locality. The other localities represent only mineralogical occurrences of Au porphyry mineralization. Quartz stockwork is the typical indicator of Au-porphyry mineralization. Mineralization is associated with Na- and K-silicate alteration, commonly overprinted by intermediate and advanced argillic assemblages. Multistage brecciation is a characteristic feature of the orebodies. The porphyry system at Kráľová is characteristic by the presence of Na- and K-silicate alteration overprinted by intermediate argillic alteration and Fe-oxide assemblage with minor content of Fe, Cu, Zn and Pb sulphides. Advanced argillic alteration has remobilization character. Pervasive pyrite–pyrrhotite rich phyllic alteration rimming the ore bodies and causing the geophysical IP anomalies is barren. Mineralized zones with increased Au grade over 0.1 ppm are accompanied by the increased Cu and Zn grades. The Au : Cu ratio is very low 1 : 0.02 to 0.09. Au porphyry mineralization is accompanied by economically insignificant occurrences of disseminated Mo mineralization, stockwork-disseminated Pb-Zn mineralization, Bi-Te mineralization and fracture-related zeolite mineralization.

Key words: Au porphyries, porphyry style alterations, porphyry intrusions, geochemistry, metallogeny, Detva-Biely vrch deposit, Central Slovakian Neogene Volcanic Field, Western Carpathians

Introduction

In the beginning of the 1990s the Javorie stratovolcano (Fig. 1) was considered to be insignificant metallogenetic province in terms of ore deposits. The discovery of epithermal high sulphidation Au mineralization in Podpolom quarry started a new exploration period which continues until today with a short break after gold price has plunged. This paper represents a summary of exploration results of EMED Mining Ltd. carried out in 2006 – 2009. The central zone of Javorie was covered by the stream and soil geochemical sampling (Fig. 2) using 200 by 200 m grid, hydrothermal-intrusive centres in 100 by 100 m grid. A new map with alteration and mineralization occurrences was compiled in 1 : 5 000 scale. Detailed petrology of rocks, mineralogical studies of alterations and genetical aspects of different breccia types were not subject of the study because the exploration nature of the works. Therefore we cannot make reasonable conclusions regarding the character of intrusions. References to the various types of alterations are only informative and all types of breccias are hereafter referred only as "breccias". Advanced exploration and drilling were realized at Detva-Biely vrch (total 44 drillholes), Zvolen-Kráľová (total 6 drillholes), Slatinské Lazy-Výboškovo (total 8 drillholes) and Pstruša--Garáty (total 3 drillholes). Only one hydrothermal-intrusive centre at the Biely vrch locality represents an economic accumulation of gold. The resource estimation made in 2009 stands at 140.2 Mt geological resources (JORC inferred category) of porphyry ore with the average grade 0.57 ppm Au using 0.3 ppm cut off. That represents 80 tons of gold (Chapman, 2009). Petrology, style of alterations and metallogeny of the mineralization at Biely vrch were studied in detail by Lexa et al. (2007).

Geological setting

The Javorie stratovolcano, situated in the eastern part of the Central Slovakian Volcanic Field is a relatively large compound volcano involving a volcano-tectonic graben and subvolcanic intrusive complex, formed by several stages of volcanic activity during Badenian to Sarmatian (Fig. 1).

The lower structural level (Stará Huta Complex) represents remnants of a large andesite stratovolcano of assumed Early to Middle Badenian age. The central zone contains a stratovolcanic complex of alternating lava flows

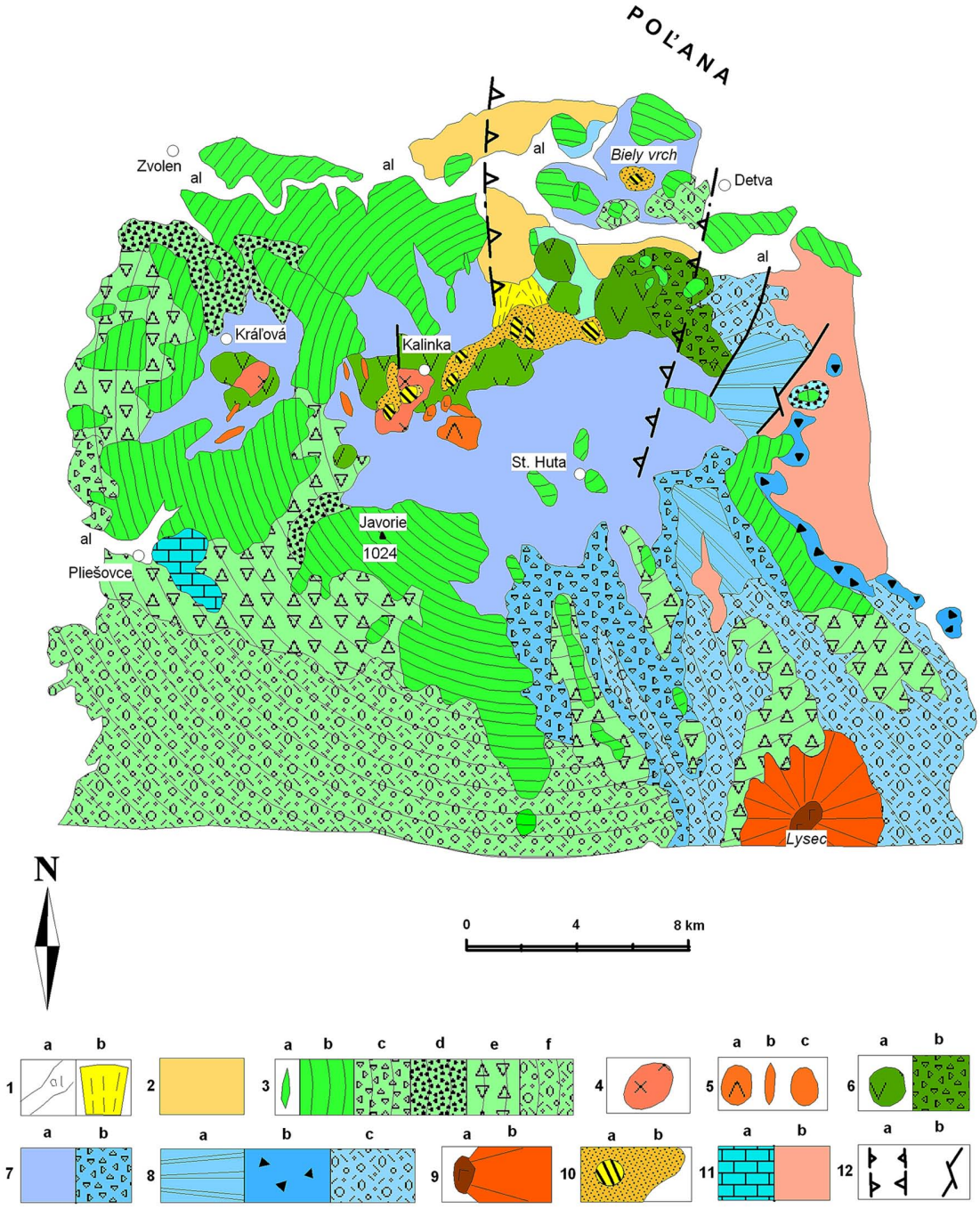


Fig. 1. Structural scheme of the Javorie stratovolcano (modified after Konečný et al., 1998). 1 – Quaternary: a – alluvial, b – proluvial deposits; 2 – Pliocene sediments (gravels, sands and silts); 3 – Upper structural level – Javorie Formation (Sarmatian): a – andesite dykes, b – effusive complex of proximal zone lava flows of pyroxene and amphibole-pyroxene andesites, c – hyaloclastite breccias, d – stratovolcanic complex of proximal zone (lava flows, block and pyroclastic flows), e – coarse to blocky epiclastic volcanic breccias, f – epiclastic volcanic breccias, conglomerates and sandstones of distal volcanic zone. Middle structural level (Upper Badenian): 4 – Kalinka and Kráľová intrusive complexes (diorite, quartz diorite and andesite porphyry stocks); 5 – Lohyňa intrusive-extrusive complex: a – amphibole-biotite-hypersthene dacite extrusion, b – hypersthene-amphibole andesite dyke, c – rhyodacite extrusion; 6 – Siroň Formation: a – extrusive domes (pyroxene-amphibole and amphibole pyroxene andesites), b – coarse epiclastic volcanic breccias; 7 – Blýskavica Formation: a – pyroxene andesite and basaltic andesite lava flows and hyaloclastite breccias, b – reworked hyaloclastites. Lower structural level (Middle Badenian): 8 – Stará Huta Formation: a – stratovolcanic complex (lava flows, pyroclastic and epiclastic volcanic breccias), b – block and ash pyroclastic flows, c – epiclastic volcanic breccias, conglomerates and sandstones of distal volcanic zone; 9 – Lysec volcano: a – pyroxene-amphibole andesite tholoids, b – pyroclastic and epiclastic cone complex of proximal zone; 10 – a – advanced argillic alteration, b – intermediate argillic alteration; 11 – Pre-Tertiary basement: a – Mesozoic rocks, b – crystalline rocks; 12 – Faults: a – faults limiting volcanotectonic depression, b – faults.

and subordinate pyroclastic rocks subsided downward at the base of the graben. It is exposed along the eastern margin of the volcano, where it is formed by pyroxene and hornblende-pyroxene andesite lava flows alternating with epiclastic breccias. The middle structural level represents filling of the volcanotectonic graben in the central and northern sectors of the volcano. Early stage of the graben subsidence was accompanied by activity of differentiated pyroxene-hornblende andesites to dacites, forming extrusive domes with related coarse breccias and epiclastic volcanic breccias/conglomerates in the distal zone (Siroň Formation). The late stage of the graben subsidence during the Upper Badenian was accompanied by effusive activity of olivine-bearing basalts, basaltic andesites and pyroxene andesites that due to a limnic environment formed a complex of lava flows and hyaloclastite breccias (Blýskavica Formation). The late stage of the graben subsidence during the Middle Badenian was accompanied by the activity of differentiated pyroxene-hornblende andesites to dacites, forming extrusive domes accompanied by proximal coarse reworked breccias and by distal epiclastic breccias and conglomerates (Rohy Formation). The subsided complexes of the graben filling were subsequently intruded by stocks of quartz-diorite porphyry that grade downward into diorites and monsodiorites. The emplacement of intrusions resulted in generation of hydrothermal systems and related alteration at Kráľová, Zaježová, Banisko, Skalka, Podpolom, Stožok and Biely vrch localities. Rare rhyodacite dykes postdate subvolcanic intrusions. The Sarmatian upper structural level is represented by a stratovolcanic complex of pyroxene to hornblende-pyroxene andesites (Javorie Formation), accumulated especially along former valleys on the volcanic slopes. In the proximal zone the lava flows alternate with pyroclastic flow deposits and coarse epiclastic volcanic breccias (Konečný et al., 1995).

Prevolcanic basement in north-eastern part of the Javorie stratovolcano is formed by crystalline rocks (granodiorites, tonalites, migmatites and gneisses) and south-western part is formed also by the envelope Mesozoic sediments of the Veporic tectonic unit (Konečný et al., 1998).

Metallogeny and history of exploration

The Javorie region belongs among the most explored areas in Slovakia. The history of exploration activities can be split into several exploration periods. First exploration and research is connected with sulphur mines at Kalinka, exploited in the 18th century. The exploitation of native sulphur dates back to 1810. During the peak of sulphur mining in 1840 – 1860 about 300 tons of native sulphur was extracted. Data and information about mining works, location and structure of sulphur bodies and geological setting in close proximity can be found in works of Adler (1873), Zipser (1847) and Szontagh (1885).

After the second world war the exploration works were renewed on the locality Sírna baňa (Sulphur Mine) Kalinka by Geologický prieskum, n. p. during 1952 – 1954 (Klubert, 1955), but without positive results. Kuthan (1956) in his study of sulphur deposits in Kalinka assumed the origin of sulphur from solfatara, related to a one of the lateral craters of the Javorie volcano. During prospections for raw materials accompanied with mapping in 1 : 10 000 scale the small intrusions of variable petrographic composition were discovered in the vicinity of Vígľašská Huta-Kalinka village (Valach, 1966). Geochemical anomalies with increased content of Pb, Zn, Cu, Sn, Mo and Bi were detected and their relationship to the position of intrusive bodies was established too.

Structural drillhole KON-1 near Kalinka village in the whole profile down to 2 020 m confirmed a stock-like intrusive body of variable composition from diorite porphyry and quartz-diorite porphyry in the upper part and diorite to monzodiorite in the deeper part. The upper part of intrusion is strongly affected by advanced argillic alteration with abundant pyrite down to 370 m depth. The deeper part of the intrusion is characterized by prevailing actinolitization and biotitization. Zones of alterations show telescoping pattern. The weak porphyry type mineralization was confirmed in the form of veinlets and impregnations of galena, sphalerite, chalcopyrite, covellite and molybdenite (Konečný et al., 1977; Konečný and Mihaliková, 1981). The discovery of porphyry style mineralization initiated metallogenetic research project in the central volcanic zone of the Javorie stratovolcano (1977 – 1980). The project included geological mapping of the central volcanic zone in broader areas of Vígľašská Huta-Kalinka, Klokoč, Stožok localities at a scale 1 : 10 000, application of various geophysical methods, number of shallow drillholes to 30 – 50 m depth and some deep drillholes to 650 m depth. As a result 5 centres of hydrothermal activity have been discovered. These are related to the emplacement of the stock-like intrusive bodies of diorite to quartz-diorite porphyry as confirmed by drilling. Intrusive bodies are accompanied by the zones of advanced argillic alteration with scarce silica bodies (Štohl and Konečný, 1981). Two stages of mineralization were defined: first stage – high temperature porphyry type with Pb, Zn, Cu and Mo mineralization and the second stage – lower temperature mineralization with enargite, pyrite and sphalerite (Štohl et al., 1985).

The presence of several genetic types of magmatic-hydrothermal and hydrothermal-explosive breccias was discovered by drilling (Konečný and Štohl, 1991). The native sulphur deposit near Kalinka represents an accumulation within breccia fill in a hydrothermal-explosive breccia pipe. Breccias with limonite cement represent the youngest stage of hydrothermal-explosive activity. Material after explosive destruction of breccia pipe was after a short transport deposited in a local limnic basins around Stožok intrusive center (Konečný et al., 1998). The ferruginous breccias were subjected to local mining in the past.

New insight into metallogeny of the Javorie stratovolcano was brought by exploration of Rhodes Mining NL with gold discovery in Klokoč-Podpolom silica quarry (Štohl et al., 1999). Au mineralization was described from limonitized zones in advanced argillic altered rocks. The epithermal high sulphidation style of Au-mineralization is hosted by massive, locally friable sacharoidal silica and

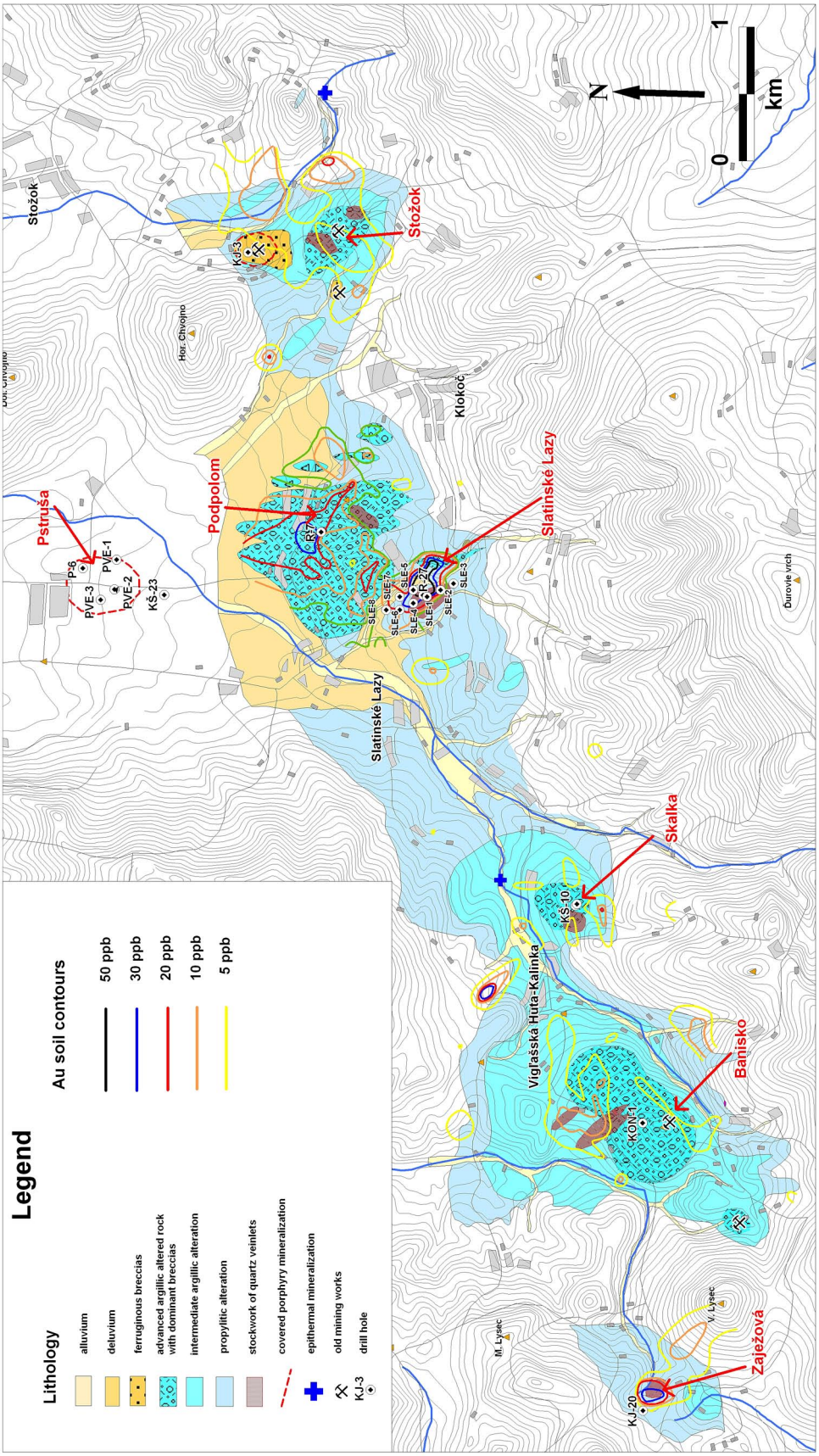


Fig. 2. Alteration and soil geochemistry map of the Javorie central zone.

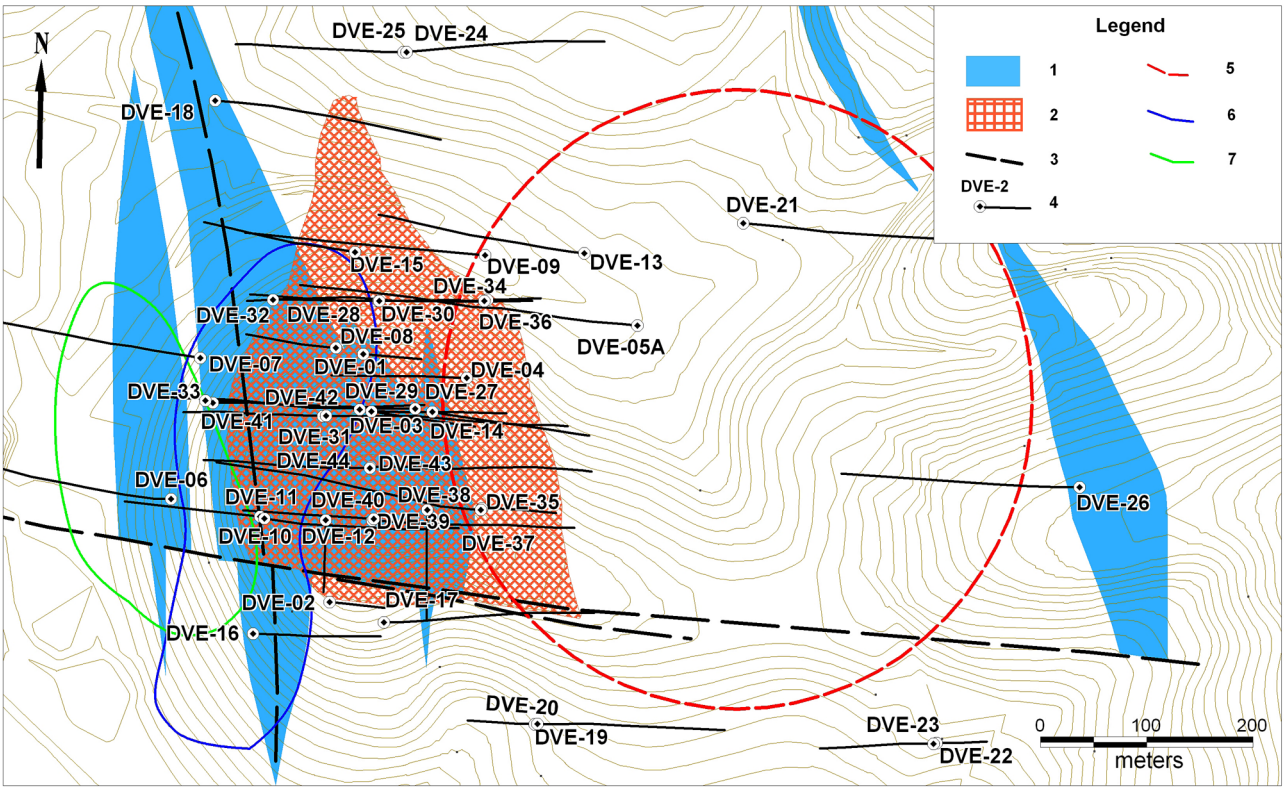


Fig. 3. 1 – Zones of the most intensive advanced argillic alteration, 2 – quartz stockwork, 3 – interpreted fault, 4 – drillhole, 5 – magnetic high anomaly, 6 – resistivity anomaly >300 Ωm at 350 m elevation (modified after Onescu et al., 2006), 7 – IP anomaly >40 mV/V at 350 m elevation (modified after Onescu et al., 2006).

hydrothermal-explosive breccias with impregnations of limonitized pyrite and pyrrhotite. Locally the zones with intensive advanced argillic alteration with kaolinite, illite, diaspore, alunite and pyrophyllite are present. Galena, sphalerite, enargite, luzonite, covellite, realgar, cinnabarite and stibnite occur rarely in association with pyrite and pyrrhotite. Au grades depend on the oxidation level. Maximum grades up to 22 ppm were identified in oxidized supergene enriched rocks; however, grades in non-oxidized parts of the deposit vary from 0.1 to 1 ppm. Preliminary resource estimates are around 1 – 1.5 Mt at 1.5 – 2 ppm Au. Au mineralization is related to stock-type diorite intrusion with features of Cu porphyry and related generation of large amount of hydrothermal-explosive breccias that allowed ascent of hydrothermal fluids (Štohl et al., 1999).

The local occurrence of Au mineralization with Au content up to 0.2 ppm was recorded in silicified, argillized and pyritized diorite porphyry north from Banisko intrusive--hydrothermal centre in road cut between Kalinka and Zaježová. The drillhole (R-25/46.3 m) drilled by Rhodes Mining intersected mineralization with average Au grade 0.09 ppm only (Štohl – verbal communication).

Another Au porphyry mineralization is located in Slatinské Lazy-Výboškovo south from Klokoč-Podpolom hydrothermal centre, discovered in drillhole R-27 with average grade in entire hole (50.3 m) 0.52 ppm Au (Rojkovič and Rojkovičová, 1999). Maximum Au grade 2.02 g/t Au was identified at 15.5 m depth. Cu and Zn concentrations reached anomalous values as well (up to 549 ppm Cu and Zn – 1 097 ppm).

Another independent centre of intrusive and hydrothermal activity – Kráľová was discovered by geological mapping on the western slopes of the Javorie stratovolcano (Konečný et al., 1985). The exploration focused on Cu--porphyry mineralization recognized the presence of tetradymite, gold and base metal mineralization. Canadian company Keylock Resources explored Kraľová in the period 1997 – 2000. Geochemical soil sampling revealed 300 by 600 m wide and 1 km long N-S trending altered zone with soil anomaly up to 440 ppb Au in the Požiar area (692 m). The tenement was abandoned due to unsatisfactory results (Pástor, 2000).

The data on geological structure of the Javorie stratovolcano and its evolution were summarized in the geological map of Javorie at scale 1 : 50 000 and in explanations to the map (Konečný et al., 1998).

Based on geological mapping by Dublan et al. (1997) the Biely vrch area was considered to be older stratovolcano in the basement of the Poľana stratovolcano. The presence of the Biely vrch intrusive-hydrothermal centre was not published yet. The first exploration results in the vicinity of Detva are mentioned by the Canadian company SloGold Resources Ltd. (Pomorský et al., 1999). The Au assays from stream sediment samples vary from 20 to 28 ppb and rock-chip samples contained up to 29 ppb of Au. The source of Au anomalies was considered to be

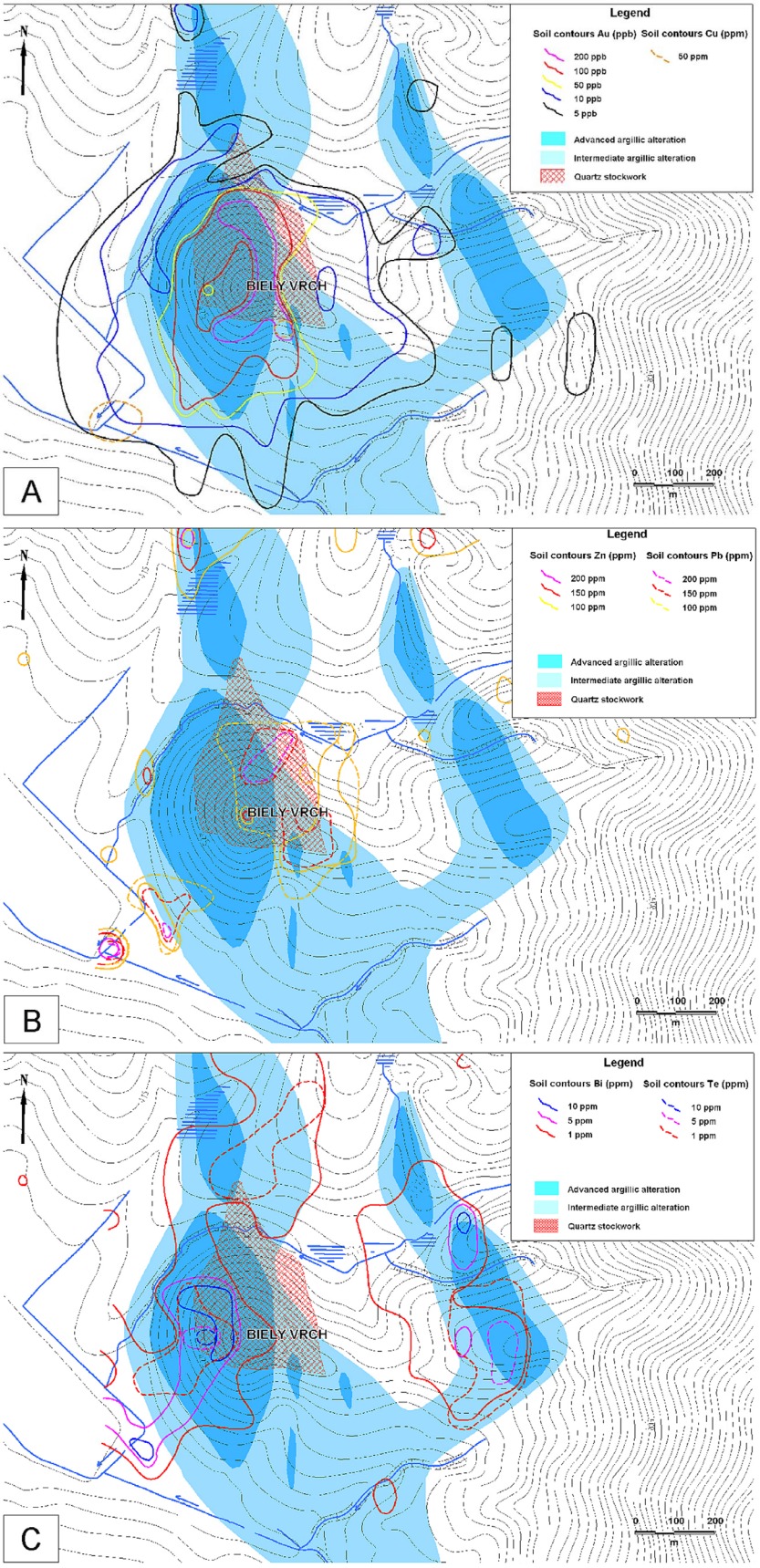


Fig. 4. Alteration and soil geochemistry maps of the Biely vrch intrusive-hydrothermal centre: A – Au-Cu, B – Pb-Zn, C – Bi-Te.

the propylitized and silicified andesite of the Rohy Formation. Potential of the Biely vrch prospect (as possible high sulphidation type epithermal gold occurrence similar to Klokoč-Podpolom) has been recognized by Konečný et al. (2002) and referred to by Lexa et al. (2002) in evaluation of the ore potential of Slovakia. The mapping of area north of Rohy (657 m) and west of Detva at a 1 : 10 000 scale during 2000 – 2001 confirmed the continuation of the Javorie volcanic structures to the north up to southern slopes of the Poľana stratovolcano. This mapping outlined at Biely vrch a centre of hydrothermal activity with zones of advanced argillic alteration. Detailed petrographic study and reinterpretation of DV-24 drillhole resulted in identification of apophysis of diorite porphyry intrusion. Rock chip assays from the Biely vrch area returned Au grades up to 1.11 ppm. Subsequently in the framework of consultations provided by the State Geological Institute of Dionýz Štúr to Mediterranean Minerals Ltd., Lexa (2005) has recommended the Biely vrch prospect as well as Au porphyry type mineralization for further exploration.

Since 1986 the hydrothermal--intrusive centres with advanced argillic alteration were explored for industrial minerals (pyrophyllite, alunite), however, their accumulations are minor and not of economic interest (Galko, 1998).

Methodology

Samples were collected from outcrops, floats and drillcores. Drill core (diameter HQ, NQ) was split to halves, diameter PQ to quarters using diamond saw. Samples were weighted, dried and milled with at least 70 % to pass 2 mm sieve. Later samples were split to 250 g and finally pulverized that >85 % of the sample was less than <0.075 mm. Samples of 30 g weight were used for assaying of Au using AAS (fire assay) in laboratory ALS CHEMEX Rosia Montana in Romania. Detection limit of this method is 0.01 ppm of Au. Splits of the remaining sample were assayed using ICP MS

(four acids digestion) at ALS CHEMEX Perth in Australia. Detection limits of this analytical method are: Ag – 0.5 ppm, Al – 0.01 %, As – 5 ppm, Ba – 10 ppm, Be – 0.5 ppm, Bi – Ca – 0.01 %, Cd – 0.5 ppm, Co – 1 ppm, Cr – 1 ppm, Cu – 1 ppm, Fe – 0.01 %, Ga – 10 ppm, K – 0.01 %, La – 10 ppm, Li – 10 ppm, Mg – 0.01 %, Mn – 5 ppm, Mo – 1 ppm, Na – 0.01 %, Ni – 1 ppm, P – 10 ppm, Pb – 2 ppm, Rb – 10 ppm, S – 0.01 %, Sb – 5 ppm, Sc – 1 ppm, Sr – 1 ppm, Th – 20 ppm, Ti – 0.01 %, Tl – 10 ppm, U – 10 ppm, V – 1 ppm, W – 10 ppm, Zn – 2 ppm, Zr – 5 ppm. Soil samples were collected from B horizon sieved to 2 mm fraction in the field later through a <0.18 mm screen in the lab. The fine fraction was retained for analysis using ICP MS (four acids digestion) method. The quality of assays was regularly checked by adding of certified reference materials from GEOSTATS PTY LTD to the set of samples. In addition to this about 5 % of the pulps have been sent to OMAC Laboratory in Ireland for assay. Third verification was repetition of assays of randomly selected samples. The standard deviation was 3.45 %.

Exploration results

Intrusive-hydrothermal centre Detva-Biely vrch

Detailed geochemical and technical works were realized by EMED Mining Ltd. in 2006 – 2008. Au soil anomaly >100 ppb extends on 350 x 300 m area. Exploration was followed by testing of the soil anomaly with 4 inclined drillholes to the depth 250 m in first stage (2006). The second stage of exploration in 2007 was focused on eastern boundary of the ore body and IP anomaly in the western part of the prospect. IP anomaly was caused by pervasive pyritization with no Au grade. Further exploration program continued with infill drilling. This stage was finished by testing of the southern boundary of the deposit. The first drillhole in 2008 confirmed northern boundary of the deposit. Drilling of aeromagnetic anomaly was negative. Only a small mineralized zone with Au content up to 0.5 ppm was identified 250 m E from the deposit in about 350 m depth. The last exploration stage comprised infill drilling in 100 by 100 m grid (Fig. 3).

The orebody at Biely vrch is located at western boundary of the intrusive centre with circular to slightly elliptic shape on the surface. The intrusion forms stock of andesite to diorite porphyry cca 300 m in diameter on the surface. Younger inter- to post-mineralization intrusion was detected in the drillhole DVE-41/453 – 456 m as a 3 – 4 m thick dyke (Fig. 6A). The younger porphyry is only slightly altered and contains weak barren quartz stockwork. Western boundary of the intrusion was intersected by drillhole DVE-6. Contact zone between the intrusion and andesite are superseded by breccias bodies. Andesite is locally cut by porphyry dykes, which are causing increased Au grade in the andesites up to lower 0.X ppm Au. The intrusion continues to north-west direction under the Zlatý vŕšok hill in the form of sill, where it was intersected by the drillhole DV-24 (Konečný et al., 2002). Au content in the sill reached maximum 0.2 ppm.

Soil geochemistry reveals anomalies over 400 ppb of Au associated with central parts of advanced argillic altered zones (Fig. 4A). Au anomaly correlates with Pb and Mo, however Zn creates patchy halos around the ore body (Fig. 4B). Cu anomalies reached only 50 ppm and create only small spots in the central part and in the area south of the orebody. Zones with advanced argillization, presence of magmatic-hydrothermal brecciation and pervasive pyritization are characterized with significant Bi and Te anomalies (Fig. 4C).

Occurrence of basement mega-xenoliths (granodiorite to tonalite) is a specific feature of the Biely vrch deposit (Figs. 5, 6B and C). Three such bodies were identified at the deposit. Xenoliths of small size (up to 0.5 m) are rare. The boundaries of mega-xenoliths are not apparent. The contact zone between basement xenoliths and porphyry intrusion is 2 to 10 m thick and generally strongly altered and enriched in gold. The presence of mega-xenoliths within the orebody probably served as a geochemical barrier. Several meters to several tens of meters of drillcore from the contact zone were assayed from 1 to 3 ppm Au, locally with even higher Au content. The central parts of bigger mega-xenoliths are generally depleted in Au; the grade reaches up to 0.5 ppm Au only.

Another typical feature of the deposit is the presence of breccias. At least 4 generations were identified. Breccias are mostly related to early stage of porphyry mineralization development. They represent at least 50 % of the overall ore body volume. Inter-mineralization breccias occur locally and in small scale. Post-mineralization breccias do not contain primary quartz stockwork, this can be observed only locally in clasts (Fig. 6d). They are developed mainly in W part of the locality out of the orebody, where they form 50 to 80 % of the total rock volume. The youngest generation of breccias (pebble dykes) occurs as fine grained rock flour filling some cracks, crosscutting even post-mineralization breccias. Greater thickness of the pebble dykes than 1 m has not been observed at Biely vrch.

The mineralization is accompanied by typical alterations. Their exact nature is described by Koděra et al. (2010). The primary K-silicate alteration occurs within E part of the deposit in subsurface zone. In the other parts this alteration is typical for deeper parts of the deposit (below 200 m depth). Zones with the high temperature alteration are generally retrogradely overprinted by the intense intermediate argillic alteration. Intermediate argillic alteration dominate in S and N parts of the deposit, preserved in the space between advanced argillic altered zones down to 200 – 300 m depth. Centers of advanced argillic altered zones are characteristic by the intense silicification and massive to vuggy silica bodies. Advanced argillic altered zones are associated with about N-S trending tectonic zones and disappear in a wedge-like form in the depth. In 300 – 400 m depth from the surface they appear only as 0.5 – 3 m thick ledges. The pervasive pyritization and pyrrhotitization are typical for the zone located W from the orebody. Broader area up to about 0.5 – 1 km from the Biely vrch intrusive center is affected by propylitization.

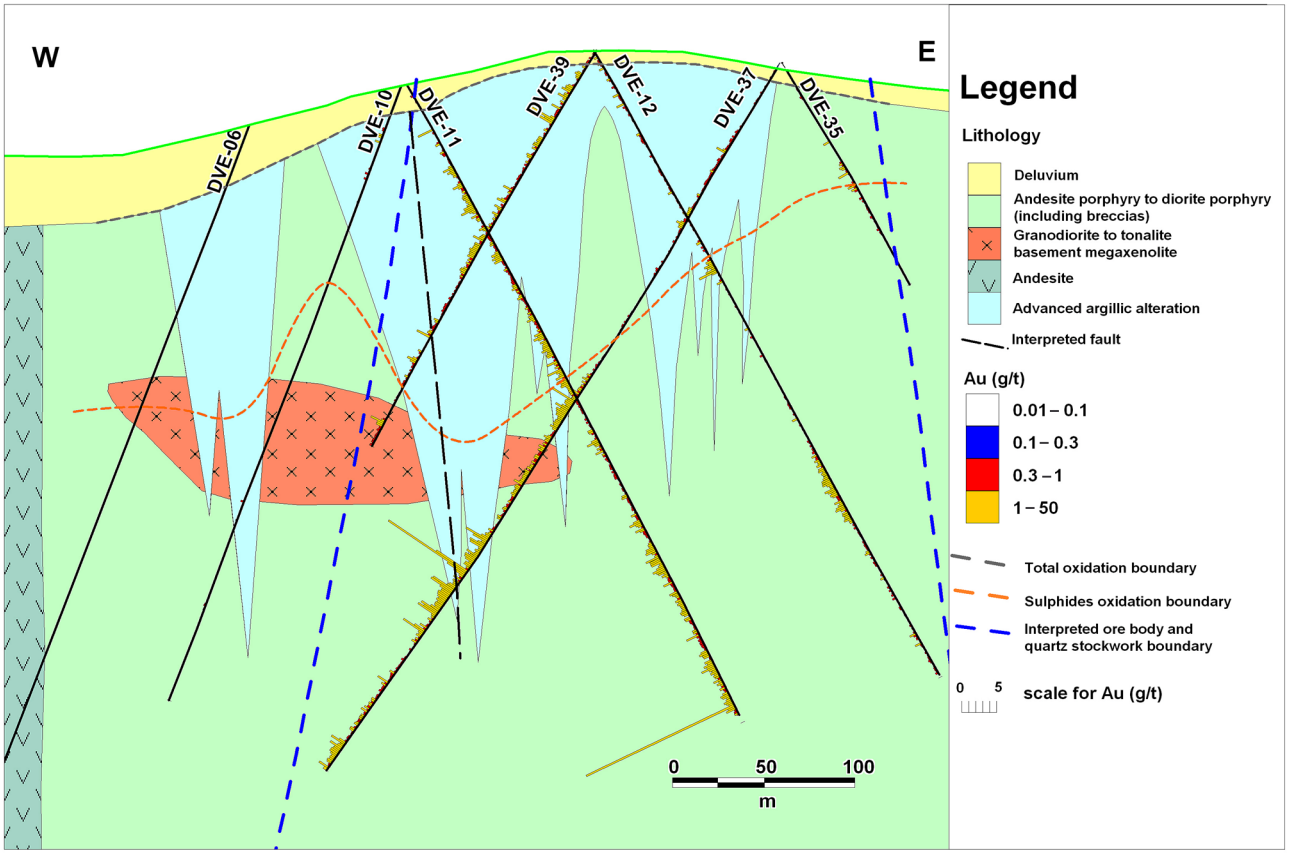


Fig. 5. Cross section through the Biely vrch deposit.

Au-porphyry mineralization at Biely vrch deposit is typical by the presence of quartz stockwork (Fig. 6E). It is the main macroscopic indicator of the mineralization and its presence outlines the orebody. The presence of the quartz stockwork is not the evidence of Au grade in the ore, but only the indicator of the mineralization. The quartz stockwork zone follows vertical to subvertical setting similar to the shape of the intrusion. Its vertical extent is unknown; exploration drilling confirmed its presence down still about 400 m below the surface. The orebody is delimited neither by lithology, nor by tectonics. The limits of the mineralization in all directions can be defined as gradual transition from the high through moderate to low Au grade ores. Geochemical boundaries correspond very well with geological indicators, such as decreasing density of quartz stockwork towards the outline of the deposit. The Au grade at the border of the deposit decreases from 0.3 to 0.05 ppm. Southern part of the deposit is delimited by a thick tectonic zone of E-W to ESE-WNW trend with probably subvertical dip.

Gold is the only economic mineral in the deposit. It was detected in macroscopic form in only one sample (Fig. 6F), where it fills out the crack of intermediate argillic altered rock (DVE-11/394.3 m). Maximum Au grade in one meter sample of the drillcore reached 45.2 ppm. The richest mineralized intercepts with the Au grade ranging 2 to 8 ppm were identified in the centre of advanced argillic altered zone. This zone is 5 to 30 m thick with max. length 100 m in the N-S direction. These high grade accumulations represent probably a product of remobilization of Au porphyry mineralization by the fluids responsible for advanced argillic alteration. Au grade in the other parts of the orebody varies between 0.3 to 2 ppm. Average Au grade within the superficial part of deposit is 0.79 ppm. The oxidation zone extends to the depth of 30 to 50 m, in the central zone to about 120 m depth. No relationships between Au grade and oxidation zone have been observed. Mineralized zones are typical by increased Cu and Zn grades, but correlations between Au and Cu (Fig. 10), or Au and Zn do not exist. Summary of other elements is shown in Tab. 1.

The pyrite content in the orebody is low and generally does not exceed 0.1 %. Locally, in S and N parts pyrite content reaches several %, up to 1 % in average in the intermediate argillic altered rocks. The western zone, typical with the presence of pervasive pyritization outside of the deposit, contains as much as 10 % of pyrite and pyrrhotite. Magnetite content in the orebody reaches in parts as much as 10 %. It is completely missing in the zones of advanced argillic alteration. It disappears on the margins of the orebody (except of E). From the other ore minerals chalcopyrite and molybdenite are relatively common. Macroscopic chalcopyrite is rare, maximum sizes of aggregates reach 1 mm. Molybdenite forms impregnations of up to 2 mm aggregates within the altered rock, or the filling of young, predominantly open cracks.

The Biely vrch intrusive center is also typical by the weak signs of younger mineralization. Thin carbonate veinlets with drusy galena and sphalerite were detected inside and outside of the deposit. Their presence is not systematic, rare and without economic importance. Eastern part of the deposit with absence of advanced argillic zones is characteristic by abundant zeolite stockwork. Zeolites (at least 3 species) occur in open cracks of tectonic zones from the surface down to the maximum depth verified by drilling (up to 400 m). The drillhole DVE-21 located in NE part of the intrusive centre intersected number of open cracks filled with drusy calcite. Geological mapping in this part of the intrusive centre defined zone of drusy quartz veinlets. The assays of these samples did not return any Au grades.

Intrusive-hydrothermal centre Stožok

Soil sampling revealed three main low grade anomalies (up to 19 Au ppb). Anomalies are located in the area south from Stožok-Šakovci on a small ridge between Stožok and Klokoč villages (Fig. 2). Their position reflects the presence of intermediate and advanced argillic altered zones (NW-SE trend), however, the central strongly silicified zone remains barren. In the last century the zones with sacharoidal silica were a subject of occasional exploitation (small quarries, adits, shafts) for construction purposes. Re-assayed advanced argillic to intermediate argillic rock with quartz veinlets from historical drillhole KJ-3 (80 to 110 m) returned Au grades in the range 0.1 – 0.27 ppm. The local dark-grey quartz veinlets found in the clasts of breccias in outcrops indicate the presence of porphyry style mineralization, however the rock samples had no Au grades. The epithermal mineralization has been found around Stožok-Pastorkovci area. Mineralization represents fragments and blocks of massive, cavernous to drusy white quartz without any metal content. The Stožok intrusive--hydrothermal centre is also typical by the presence of limonite breccias (epiclastic breccias with limonite cement), covering advanced argillic to intermediate argillic rocks, but with no Au content. Limonite breccias were in the past occasionally mined as a low quality Fe-ore.

Intrusive-hydrothermal centre Pstruša

According to suggestion of J. Štohl the locality Pstruša--Garáty was indicated as a highly prospective porphyry system. Higher contents of Cu and Zn (over 100 ppm) in historical assays from 160 – 360 m interval in the drillhole P-6 (Fig. 2) were considered to be the indicators of Au--porphyry mineralization. Relogging and reassaying of the historical core confirmed higher content of Au in the range from 0.02 to 1.22 ppm. The average Au grade in this section (29 samples in 5 – 10 metres interval) is 0.21 ppm. Mineralization in the drillhole P-6 is hosted by argillic altered andesites forming finger-like sections of the drillhole. Alteration varies from a weak propylitization, through phyllic alteration, intermediate argillic alteration up to strong advanced argillization. The mineralization is represented by the dark-grey quartz stockwork. Basement of sedimentary cover was intercepted in 90 m depth by the P-6 drillhole, where relatively fresh andesite in the hanging wall of the mineralization did not have any evidence of porphyry type alteration. Exploration philosophy was based on assumption that shallow ore body is developed on endocontact of diorite porphyry intrusion south from the drillhole P-6 towards drillhole KŠ-23. Three new drillholes were drilled at the locality. The drillhole PVE-1/101 m intersected the intrusion at depth 87 metres, drillhole PVE-2/112 m at depth 69 metres. The northeast drillhole PVE-3/99 m, situated closest to the drillhole P-6, has intersected andesite in the depth 78 m.

The exploration results indicate that thickness of sediments is decreasing gradually to south, but the basin boundaries are faulted. The northern part of the diorite porphyry intrusion is barren whereas very low grade mineralization is developed on exocontact. Phyllic to weak intermediate argillic alteration are present mostly. The average Au grade in drillholes PVE-1, 2, 3 reached 0.02 – 0.05 ppm. Maximum Au grade was 0.29 ppm in drillhole PVE-3 at depth 82 – 84 m. Porphyry type of quartz veinlets were identified only locally. Increased Au content in upper sediments is caused by clasts of altered rocks from mineralized systems in Javorie.

Intrusive-hydrothermal centre Klokoč-Podpolom

Soil sampling has confirmed several extensive Au anomalies starting from Slatinské Lazy intrusive centre, continuing to Klokoč-Podpolom finally disappearing towards north to Quaternary sedimentary basin (Fig. 2). The Podpolom anomaly (up to 52 ppb of Au) is 800 m wide and from the north to south it is 200 – 400 m long. Outline of the anomaly suggests probably structural control of Au mineralization. Significant Au anomaly was also recognized 800 m south from the Podpolom in the area around Sliačkovci. The rock chip sampling confirmed an anomaly with Au grade up to 0.18 ppm.

The channel samples collected from southern wall in Podpolom quarry have not confirmed high Au grades. The rock is strongly argillic altered with different degree of limonitization. The rock texture changes in profile from friable, sacharoidal or massive silica into the more clayous advanced argillic altered rock. Limonitization vary from slightly limonitized to pervasively strongly limonitized. Au grades on the southern wall vary from 0.1 to 1.12 ppm. Lack of the oxidized supergene enriched zones is possibly responsible for low grade values compared to the Rhodes data from the northern part of the quarry. Only five samples had grade higher than 0.6 ppm Au. Higher Au grades correspond roughly to more clayous samples whereas almost pure silica has lower Au grades. Relationship between intensity of limonitization and contents of Au has not been clearly confirmed. The highest value 1.12 ppm belongs to a sample of clayous silica within strongly limonitized zone of small thickness. The re-logging of drill cores from the Podpolom quarry (e.g. R-7/87 m) has identified porphyry style quartz stockwork in deeper levels

of advanced argillic zones. The same type of stockwork is sporadically present in the wall of the Podpolom quarry.

Intrusive-hydrothermal centre Slatinské Lazy

Slatinské Lazy intrusive-hydrothermal centre neighbours closely with extensive Klokoč-Podpolom intrusive-hydrothermal centre in the north. Significant soil anomaly (59 ppb) extends on 200 m by 450 m area oriented in NW-SE direction (Fig. 2). Anomaly has sharp boundaries in comparison with other anomalies.

The intrusive centre is formed by andesite porphyry as well as by typical breccias. At the site at least 3 generations of breccias, similarly as in other localities in the Javorie stratovolcano can be identified. These can be distinguished primarily by their age relative to the mineralization and secondarily by their lithology. The first pre-mineralization breccias precede Au mineralization,

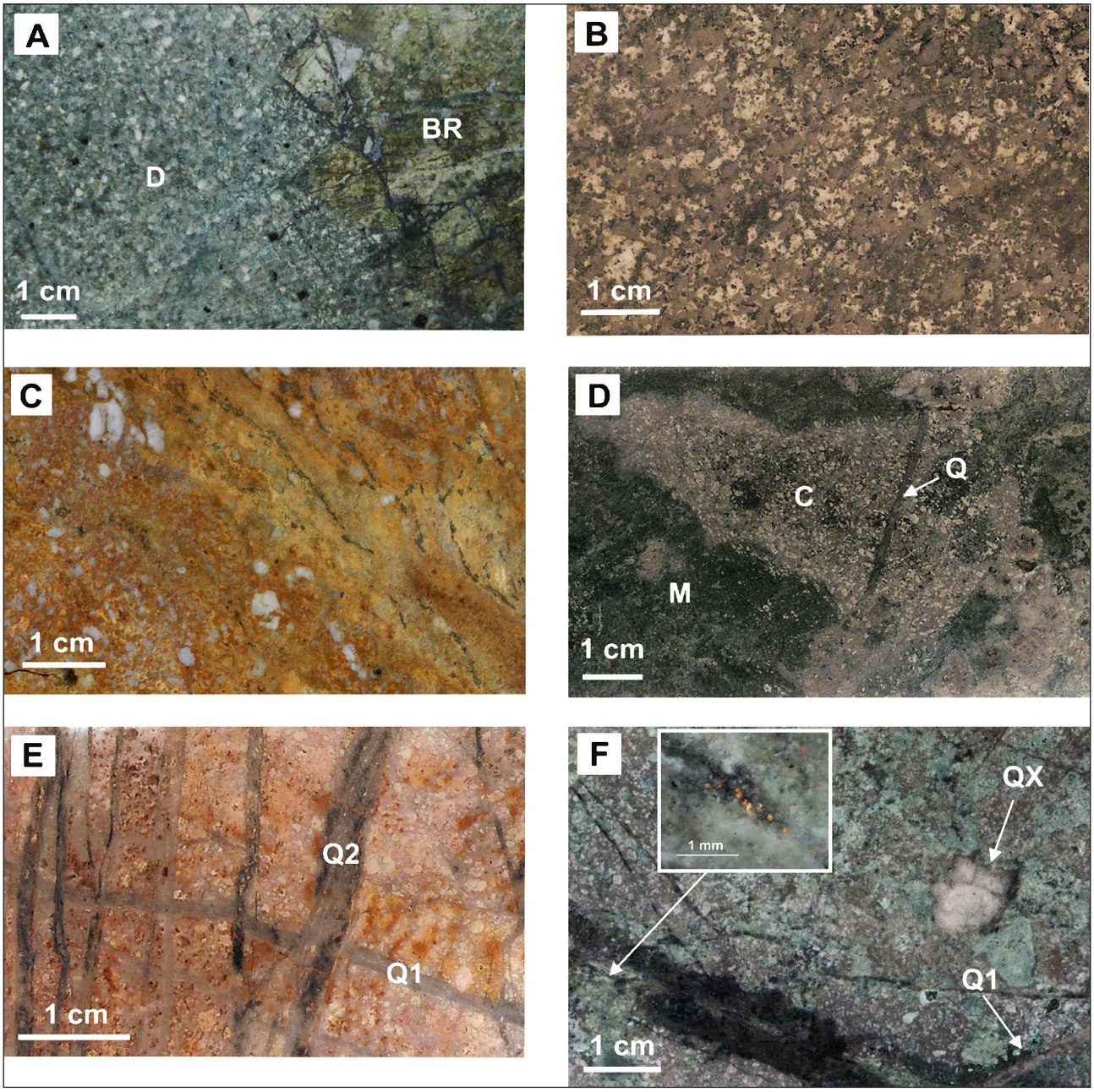


Fig. 6. Typical textures related to Au-porphyry mineralization in the Biely vrch intrusive-hydrothermal centre: A – contact of fresh younger porphyry dyke (D) and potassic altered breccia (BR) (DVE-41/451.8 m), B – intermediate argillic altered granodiorite to tonalite from the basement (DVE-31/437.3 m), C – brecciated oxidized intermediate argillic altered megaxenolith of the basement (DVE-6/160.2 m), D – post-mineralization breccia with the dark quartz vein (Q) in clast (C), (M) chloritized matrix (DVE-36/445.2 m), E – advanced argillic altered rock with two generation of Au-porphyry type of quartz veinlets (float), F – pre-mineralization breccia with quartz xenolith (QX), quartz veinlets (Q1) and visible gold related to young crack with intermediate argillic mineral assemblage.

but locally the brecciation can be observed even simultaneously with Au mineralization (inter-mineralization breccias). The thickness of the pre-mineralization breccias as well as inter-mineralization breccia zones reaches tens of meters. Later stage of intrusive activity is accompanied by the post-mineralization breccias. The process of post--mineralization brecciation was repeated during the evolution of intrusive-hydrothermal centre and resulted in at least two generations of post-mineralization breccias. The youngest generation has only local character and does not affect the Au mineralization. The thickness of these breccia dykes or pipes does not exceed 0.5 m. The older generation of post-mineralization breccias has strong destructive effect on Au mineralization. The thickness of this zones outreaches 50 m. Constructive effect of post--mineralization breccias has been observed in two sections of SLE-6 drillhole (108 – 110 m and 102 – 103 m). The post-mineralization brecciation introduced high grade fragments into the zone of relatively low grade ore (0.2 ppm Au) and Au content was increased to 2.5 – 4.2 ppm.

The intrusive-hydrothermal centre is characterized by massive alterations. A continuous zone with one type of alteration is not possible to determine. Older K-silicate altered zones accompanied by strong magnetitization are overprinted by later intermediate argillic alteration. Intensive sericitization, pyritization, chloritization and silicification are widespread in the surrounding area.

Mineralization at the Slatinské Lazy locality has been tested by 8 drillholes. The main orebody extents in 200 x 130 m area. Generally, it is formed by several mineralized zones elongated in NW-SE direction. Maximum thickness of mineralized zone with grade over 1 ppm Au is approximately 50 m, however, the other zones are only several metres thick. Quartz stockwork is a typical feature of the porphyry mineralization (Fig. 9A). At least four generations of quartz veinlets can be distinguished. Irregular impregnations of chalcopyrite, molybdenite, and base metal mineralization are present locally. The occurrence of zeolites at Slatinské Lazy prospect is very rare. Average Au grade within mineralized zones is estimated to be in the range 0.2 to 0.4 ppm, however, average grade of all drillholes is only 0.13 ppm. The higher content of Au is concentrated in few enriched mineralized zones (Tab. 2). The average chemical composition in selected mineralized drillholes is 0.27 ppm Au, Cu is 115 ppm, Zn 347 ppm, Mo 4.3 ppm. Maximum content of metals are 4.75 ppm Au, 0.32 % Cu, 0.70 % Zn and 0.06 % Mo. Analyses show no correlation between Au and Cu (Fig. 10), very weak correlation between Cu and Zn (0.64) and no correlation between Mo and Au, Cu or Zn.

According to the exploration results the resources of low grade porphyry ore down to 200 m depth could be estimated at 0.2 – 0.4 ppm average Au grade to 2.5 – 5 t Au.

Intrusive-hydrothermal centre Skalka

Intrusive rocks with the high sulphidation type of alterations at Skalka intrusive-hydrothermal centre extend over the area of approx. 800 x 1 200 m. The rock-

Tab. 1
Summary of the concentrations of selected elements in Detva-Biely vrch deposit

Element	Average content	Max. content
Ag	0.082 ppm	50.2 ppm
Cu	133 ppm	0.333 %
Zn	111 ppm	1 %
Pb	105 ppm	1 %
Mo	11 ppm	1 680 ppm
Fe	4.4 %	28 %
S	0.25 %	5.26 %
As	18 ppm	880 ppm
Bi	<2 ppm	136 ppm
Cd	1 ppm	387 ppm
Ni	2 ppm	380 ppm
Sb	<5 ppm	46 ppm

Tab. 2
Results of scout drilling in Slatinské Lazy-Výboškovo prospect

Drill hole	From (m)	To (m)	Length (m)	Au grade (ppm)
SLE-1	0	250	250	0.1
SLE-2	0	251	251	0.06
SLE-3	0	250.4	250.4	0.01
SLE-4	0	250	250	0.31
Including	99	150	51	1.21
SLE-5	0	250.5	250.5	0.27
Including	35	149	114	0.53
Including	81	98	17	0.93
Including	121	137	16	1.26
SLE-6	0	254.6	254.6	0.21
Including	103	139	37	0.80
SLE-7	0	250	250	0.03
SLE-8	0	250.2	250.2	0.07

Tab. 3
Results of scout drilling in Zvolen-Kráľová prospect

Drill hole	From (m)	To (m)	Length (m)	Au grade (ppm)
KVE-1	0	250.3	250.3	0.25
Including	0	65	65	0.55
Including	123	156	33	0.45
KVE-2	0	250.4	250.4	0.42
Including	95	133	38	1.03
KVE-3	0	247.4	247.4	0.33
Including	136	188	52	0.82
KVE-4	0	251	251	0.35
Including	60	85	25	0.83
KVE-5	0	250	250	0.23
KVE-6	0	250.1	250.1	0.16
Including	189	220	31	0.64

Tab. 4
Rough resource estimation of Au porphyry ore body according to drilling results in Zvolen-Kráľová prospect

Au grade (ppm)	Percentage of ore	Resources Mt	Total Au (t)
up to 0.1	–	over 100	up to 5
0.29	100	47.8	13.9
0.35	40	19.1	6.7
over 1	5	2.4	2.5

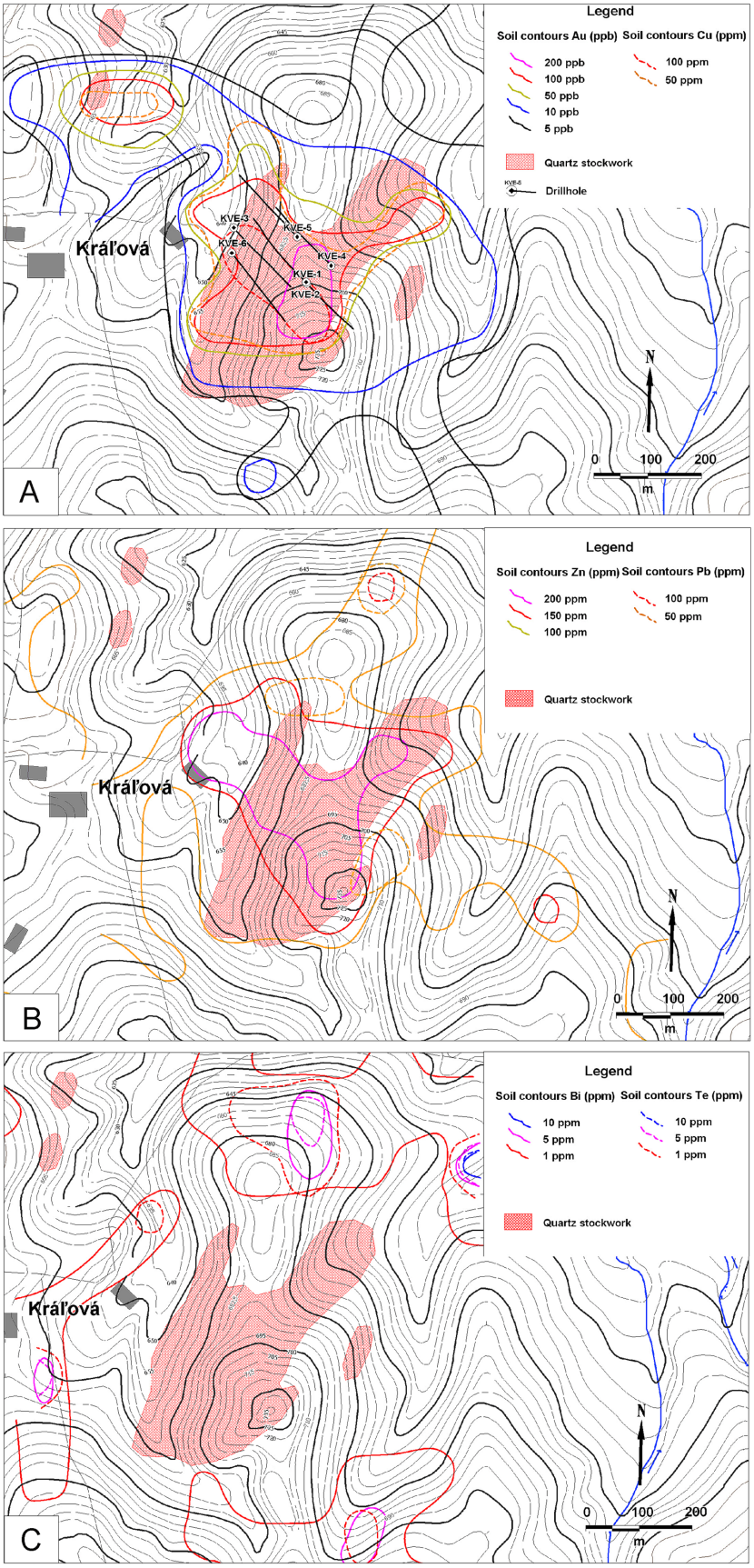


Fig. 7. Soil geochemistry maps of the Kráľová intrusive-hydrothermal centre: A – Au-Cu, B – Pb-Zn, C – Bi-Te.

-chip sampling from different types of rocks was carried out, but results were negative. Locally a stockwork or porphyry style veining was found, however, with no Au grade (Fig. 2). Re--logging and reanalysing of historical core from KŠ-10 and KŠ-10A drillholes show the presence of porphyry quartz stockwork but with no Au grade. Epithermal drusy quartz with pyrite is present in KJ-8 drillhole but with no Au grade as well. Soil sampling results from Skalka area show only a few very low grade anomalies (5 – 10 ppb Au). Anomalies are located concentrically in intermediate argillic rocks, whereas the central strongly silicified zone within advanced argillic lithocap is barren.

Intrusive-hydrothermal centre Banisko

Banisko intrusive-hydrothermal centre is approx. 2.5 km long and 1.5 km wide and is hosted by propylitic altered andesites and volcaniclastics. The central part is represented by extensive strongly silicified, locally limonitized breccias. All the porphyries are affected by propylitization, locally by intermediate argillic alteration. Advanced argillic and intermediate argillic rocks surround the centre concentrically with decreasing level of alteration towards the edges of the centre.

Soil sampling reveals similar trend as at other intrusive-hydrothermal centres where the central silicified zone is barren and surrounding intermediate argillic zone shows low grade anomalies (Fig. 2). Three low grade anomalies have been identified but only two exceed 10 ppb of Au. The largest anomaly is located north from Banisko hill and covers approx. 400 m by 600 m at the surface and reaches highest value of 17 ppb with approximate NW-SE trend. Another local low grade anomaly (up to 13 ppb) is located SE from Banisko, 400 m by 200 m in size, oriented to NE-SW.

Two mineralized zones with porphyry style quartz stockwork, oriented to NW-SE, have been identified in the central part of the intrusive-hydrothermal centre. Southern zone is approx. 450 m

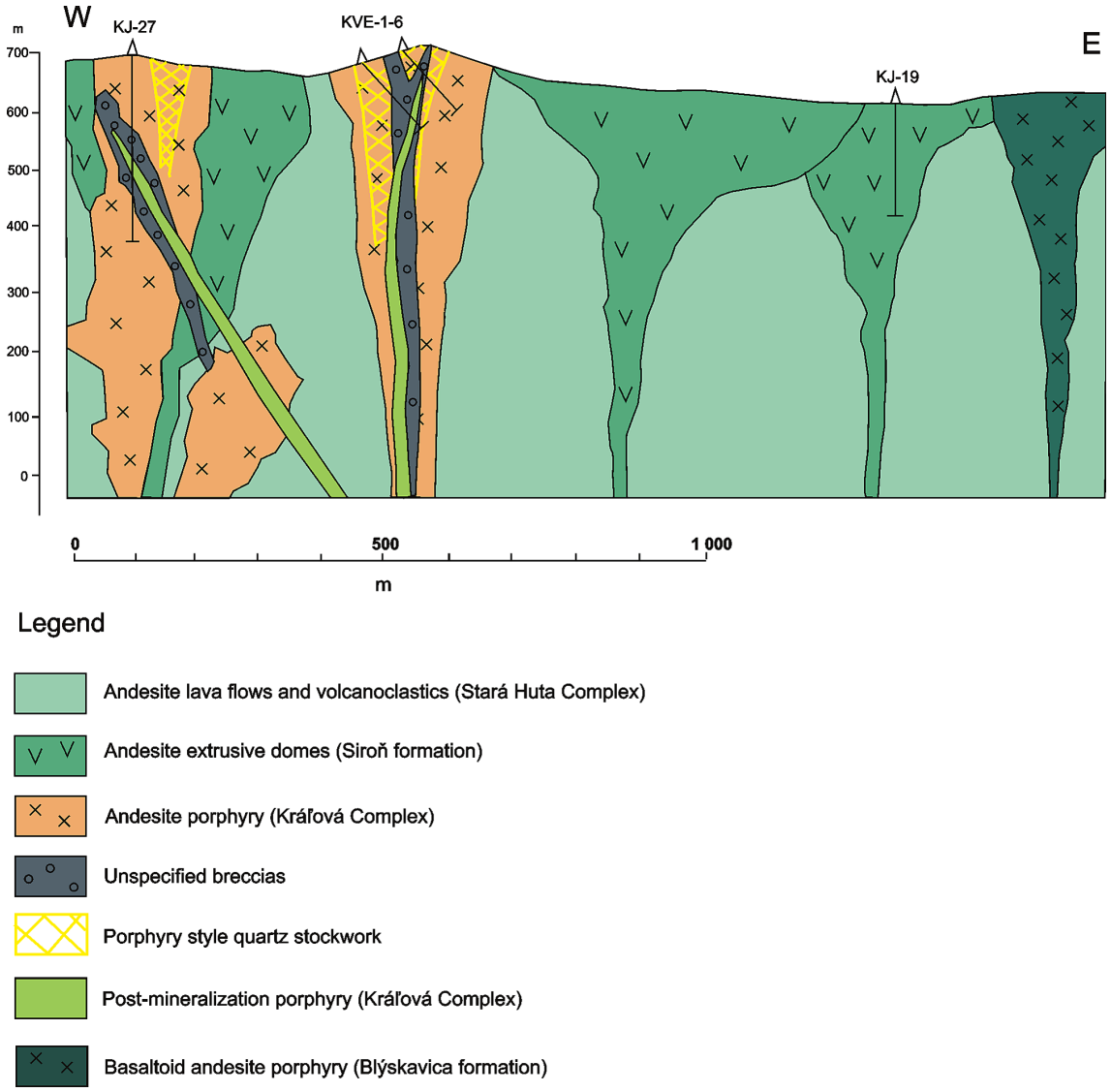
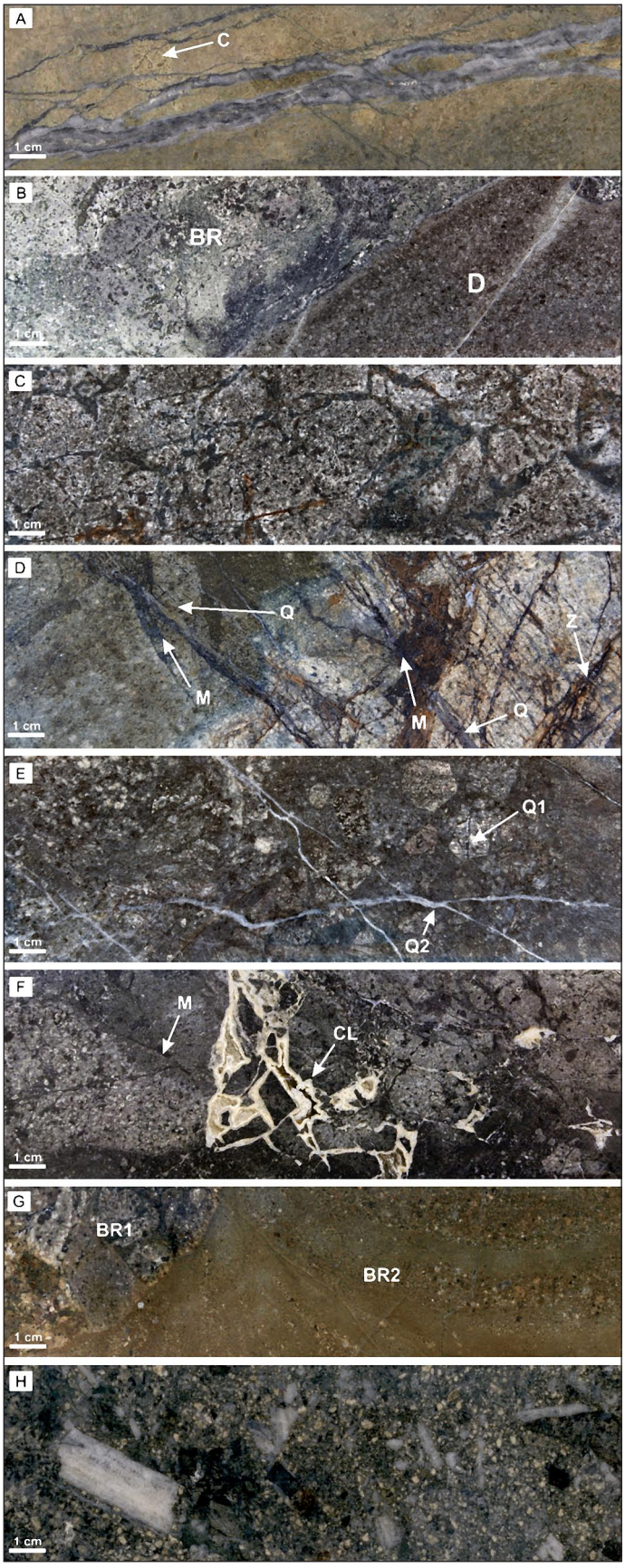


Fig. 8. Schematic section of Kráľová intrusive complex including the Au-porphyry deposit (modified after Konečný et al., 1998).

long and 150 m wide and it is well exposed in the small Banisko quarry beside the road from Kalinka to Zaježová. Dark quartz veinlets are hosted in advanced argillic altered diorite porphyry with small amount of breccias. The northern zone is 250 m long and 50 m wide and can represent continuation of the southern zone. Both zones represent low grade Au-porphyry mineralization. Rock chip samples collected in the quarry and in the surrounding area vary from 0.1 up to 1.95 ppm Au. Additional channel sampling of total 86 m (2 m assay interval) showed the average grade only 0.1 ppm Au, including 24 m interval with 0.19 ppm Au. The highest grade was 0.27 ppm Au. The data from channel sampling correspond quite well with the low grade soil anomaly. We assume that the high grade rock samples represent local enriched zones. Recent assays of Cu porphyry style mineralization from historical drillcore KON-1 (830 – 1 650 m) returned no Au and Cu grades.

Intrusive-hydrothermal centre Zaježová

The Zaježová intrusive-hydrothermal centre belongs to smallest intrusive-hydrothermal centres of the Javorie stratovolcano. It is approx. 1 km long and 100 to 400 m wide zone. It is formed mainly by propylitized to intermediate argillic altered rocks but mostly covered by andesite debris. A small intrusion of diorite porphyry outcrops in northern part of the area. The intrusion has no signs of mineralization and it is only slightly propylitized. Porphyry style mineralization was recognized in exocontact of the intrusion. Propylitized andesite with hairlike thin quartz--magnetite veinlets was found on the northern slope of Zaježová-Podlysec saddle close to the spring of Ľubica creek. Au grades from the collected rock samples were slightly increased varying from 0.01 to 0.08 ppm Au. This mineralization occurrence corresponds to the soil anomaly (up to 48 ppb Au), but the anomaly is only of a small extent.



Another weak anomaly (up to 16 ppb of Au) is located on north-western slopes of the Veľký Lysec hill (886 m). The recent re-assaying and re-logging of the drill core from KJ-20 shows increased content of Au (up to 0.1 ppm), Cu (up to 126 ppm) and Zn (up to 77 ppm). The sampled rock is strongly affected by intermediate argillic alteration, however, it is poor in porphyry style veinlets.

Intrusive-hydrothermal centre Kráľová

Detailed geochemical and technical works were carried out by EMED Mining Ltd. in 2006 – 2007. According to results of soil geochemistry Au anomaly extends over the area 350 by 300 m. Average content of Au in rock chip samples reached 0.9 ppm, maximum up to 5 ppm in outcrops. Exploration followed by 6 inclined drillholes to the depth of 250 m.

Soil geochemistry identified anomaly over 400 ppb of Au (Fig. 7A) which correlates approximately with Cu, Pb and Zn anomalies (Fig. 7B) whereas Bi and Te anomalies (Fig. 7C) create halos around the ore body.

Au-porphyry mineralization is hosted by stock-like intrusion of garnet-bearing andesite porphyry (Fig. 8). The ore body is locally cut by younger porphyry dykes (Fig. 9B). Thickness of dykes varies from few tens of cm up to several m. Intrusive breccias are present at boundaries of dykes. The presence of multistage breccias is typical for the porphyry mineralization. At least three generations of breccias have been recognized. Pre-mineralization and inter-mineralization breccias (Fig. 9E) of andesite porphyry are the most abundant rock types in the ore body (minimum 30 % of total volume). Initial breccias with no or very short distance transport of the material are also common (Fig. 9C). Considering their volume and size, breccia bodies are probably of the chimney shape. Older of the post-mineralization breccias are less developed in smaller volume with thickness from 0.1 m up to 35 m. Clasts are more rounded due to transport on longer distance, however angular fragments of quartz veins

Fig. 9. Slatinské Lazy-Výboškovo: A – porphyry style quartz veinlets in pre-mineralization breccia with rounded clasts (C) (SLE-1/110.3 m), Zvolen-Králová: B – contact of fresh younger porphyry dyke (D) with intermediate argillic altered pre-mineralization breccia (BR) (KVE-6/161.8 m), C – strongly intermediate argillic altered initial breccia with no transport of clasts (KVE-6/89.4 m), D – intensive quartz veinlets (Q) in pre-mineralization breccia cutting earlier magnetite veinlets and nests (M); the youngest are zeolite veinlets (Z) (KVE-4/105.5 m), E – inter-mineralization breccia with the first generation of quartz veinlets in clast (Q1) cut by younger generation of quartz veinlets (Q2) (KVE-6/126.3 m), F – angular clasts of hydrothermal breccia cemented with clay veinlets (CL) (KVE119.1 m), G – younger post--mineralization breccia (pebble dyke) with "gradational" layered psammitic to pelitic matrix (BR2) cutting older post-mineralization breccia (BR1) (KVE-1/183.2), H – post--mineralization breccia with fragments of porphyry style banded quartz veinlets (KVE-6/237.6 m).

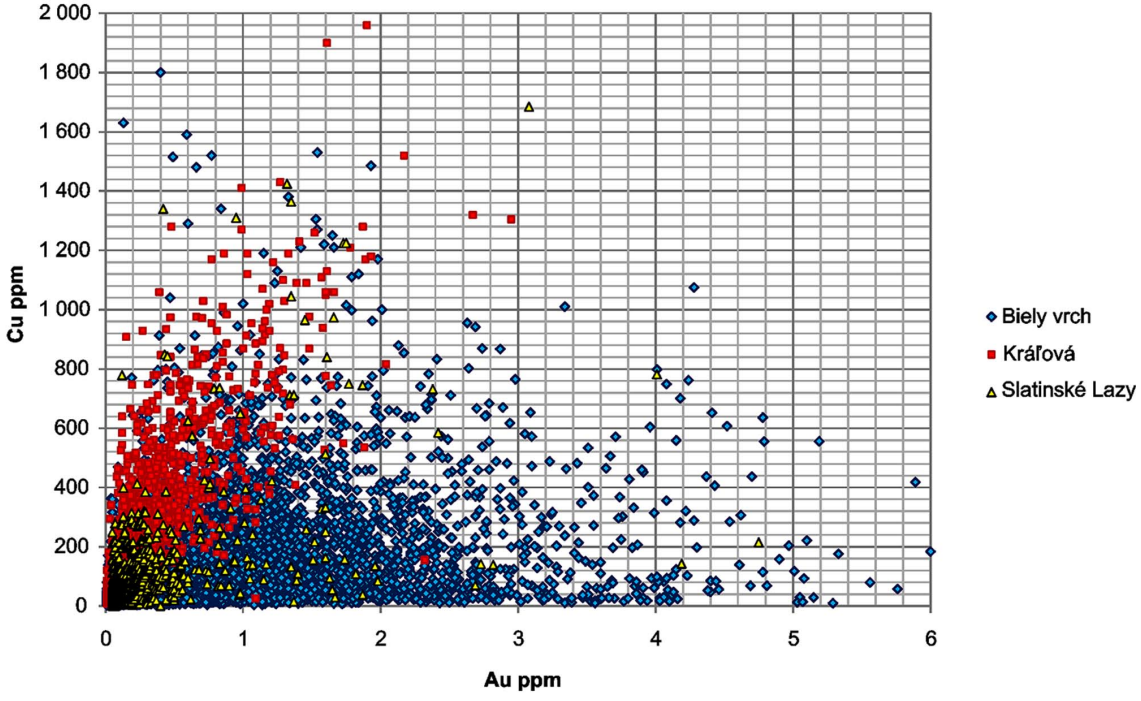


Fig. 10. Relationship between Au vs. Cu in the drill-core assays from Detva-Biely vrch (10 084 assays), Slatinské Lazy-Výboškovo (901 assays) and Zvolen-Kráľová (1 501 assays) intrusive-hydrothermal centres. Extreme values has been removed (Au >6 ppm, Cu >2 000 ppm).

can be also preserved (Fig. 9H). According to their size they probably form dykes. Younger generation of the post--mineralization breccias (pebble dykes) is characterized by fine-grained matrix with psammitic to pelitic fraction with signs of gradational layering (Fig. 9G). They represent filling of cracks with thickness from few cm up to several tens of cm.

Au porphyry mineralization is characterized by pervasive strong intermediate argillic alteration accompanied by Fe-oxide assemblage. Clay minerals and Fe-oxides form veinlets as well. The most abundant are magnetite veinlets (Fig. 9D, F), veinlets and hydrothermal breccias cemented by clay minerals are less common (Fig. 9F). The content of pyrite is very low (0.05 % in average). The advanced argillic alteration has not been recognized. Quartz stockwork shows at least four generations of quartz veinlets (Fig. 9D). Their succession has not been studied in detail however there is no correlation between density of veining and Au grade. For example, the continuous high grade ore with average grade 0.5 – 1 ppm Au (KVE-2/99 to 132 m) matches with low or very low density of quartz veining. The maximum thickness of the mineralized zone with average Au content approximately 1 ppm reached only 22 metres. Other mineralized zones with the same average content are only from 1 to 10 metres wide. Fragments and xenoliths of mineralized porphyry caused weak increase of Au content in brecciated boundaries of younger andesite porphyry dykes and post-mineralization breccias. The summary of Au grades in the drillholes is shown in Tab. 3.

Positive weak correlation between Au and Cu (0.74) (Fig. 10) and no correlation between Cu and Zn have been found at Kráľová Au porphyry system. The high grade ore with approximate content of Au around 0.8 – 1 ppm contains 0.05 – 0.1 % Cu. Zn varying from 0.08 % to 0.12 % is increased in the mineralized zone with high Au and Cu grades. Thickness of this zone reaches 20 – 30 m. Zn comes from fine-grained impregnation of yellow sphalerite. Content of Zn never drops below 100 ppm within the entire ore body. That indicates the general enrichment of Zn in Kráľová intrusive-hydrothermal centre while Au and Cu are increased only in local zones. The average content of metals in all drillholes are Au 0.29 ppm, Cu 0.026 %, Zn 0.053 % and Mo 0.001 %. Maximum contents of the metals are Au 2.95 ppm, Cu 0.41 %, Zn 0.96 % and Mo 0.04 %. No other metals present in remarkable concentrations have been found in the deposit. No correlation between Mo and Au, Cu or Zn has been found. Molybdenite is present in quartz veins, or forms impregnations in altered rock as well as in breccias.

Exploration drilling has been performed in the area 150 m x 300 m, covering approximately 60 % of prospective area with soil anomaly above 100 ppb. Drilling has determined that only 5 % of prospective area contains ore with average grade 1 ppm Au. If considering the average grade 0.29 g/t Au, density 2.55 t/m^3 and minimum vertical range 250 m, the ore body contains 47.8 Mt of the low grade porphyry ore with total content of Au 13.9 t. The rough resource estimation is shown in Tab. 4. Mineralized zones are subeconomic with increased contents of Cu and Zn.

Discussion

The discovery of Au porphyry style mineralization brought new ideas to metallogenesis of the Javorie

stratovolcano. Types of alteration as well as the other features of mineralization are similar to other Au porphyries in the world (Sillitoe, 2000; Muntean and Einaudi, 2000; Seedorff et al., 2000). The presence of mineralization can be traced in stream sediments (up to 32 ppb Au), however, no longer transport of Au has been noticed. For instance, stream sediment anomaly at Zvolen-Kráľová disappears after few hundred meters of transport. Au mineralization can be also recorded in soils with ranges of up to 400 ppb Au. Except of Biely vrch, Klokoč-Podpolom, Slatinské Lazy and Kráľová intrusive-hydrothermal centres the other localities show only low grade soil anomalies (up to 50 ppb Au) associated with intermediate argillic alteration usually concentrically surrounding strongly silicified barren breccias. Generally, Cu, Pb, Zn soil anomalies overlap approximately with Au, whereas Bi and Te are usually associated with advanced argillic alteration zones. The most remarkable example of Bi-Te association with advanced argillic alteration assemblage shows the Biely vrch deposit and Beluj in Štiavnica stratovolcano (Bakos et al., 2010). However, Bi-Te anomaly rim around Au porphyry ore body was also found at Kráľová, where the advanced argillic lithocap is absent. According to Sillitoe (2000), Mo tends to define a partial geochemical halo, Pb and Zn form patchy outer halos. No outer halo of Mo was recognized in Javorie. Mo usually matches with Au anomalies, while Zn creates patchy halo anomaly at Biely vrch only.

The multistage development of mineralization with different types of intrusion is known from Au and Cu--Au porphyries worldwide (Sillitoe, 2000; Muntean and Einaudi, 2000). According to Sillitoe (2000) three stages of intrusive activity can be usually recognized on Au porphyry deposits in respect to mineralization; pre-mineralization, inter-mineralization and post-mineralization porphyry intrusions. The porphyry mineralization in Javorie is usually related to andesite or diorite porphyry. Identification of different types of intrusions within ore body is difficult due to strong alteration overprints. Small amount of younger porphyry dykes crosscutting older porphyry stock were recorded at Kráľová and Biely vrch. Second generation of porphyries (Biely vrch, Kráľová) contains the porphyry style quartz veinlets that indicate their inter-mineralization age. However content of Au in dykes reached only up to 0.05 ppm Au. Multistage intrusive centre has been possibly recognized especially also at Banisko system. Low mineralized diorite porphyry stock occurs on the surface (roadcut from Vígľašská Huta-Kalinka – Zaježová), while barren diorite to monzodiorite intrusion is located at depth >1 000 m (Konečný et al., 1977, 1998). However, due to lack of information it is not possible to distinguish whether the intrusion in depth represents the same body which is located on the surface or it represents a different post-mineralization event.

A unique phenomena represented by large mega-xenoliths of the basement (tens of metres) were found at the Biely vrch system in depth from 140 to 220 m. Megaxenoliths represent a partial geochemical barrier for Au precipitation from fluids as Au grades are increased on boundaries xenoliths. Variscan basement was intersected by DV-24 borehole at depth 472 m about 500 m north from the Biely vrch locality (Mihaliková, 1985). It follows, that megaxenoliths were uplifted at least 200 m.

Typical alteration such as the primary potassic alteration overprinted by advanced argillization and retrograde intermediate argillic alteration were recognized in the intrusive-hydrothermal centres. However not every centre has all types of alteration preserved. The Biely vrch intrusive-hydrothermal centre shows medium erosion with only root zones of advanced argillic lithocap preserved as a N-S trending ledge zone. In the Kráľová intrusive--hydrothermal centre, located outside of the Javorie central zone no advanced argillic assemblage was developed. This fact can be interpreted as a deep erosion level or independent origin of intrusive centre without association to central zone of the Javorie stratovolcano. This intrusive--hydrothermal centre is developed in the deepest part of the volcanotectonic depression in Javorie. Sarmatian volcanic rocks are preserved in the surroundings of Kráľová, representing the youngest volcanic period of the stratovolcano (Konečný et al., 1998). It indicates that erosion level at Kráľová is very shallow. The possible local uplift of the central part of the intrusive centre could not exceed 100 – 200 m. Based on these interpretations we suggest that the intrusive-hydrothermal centre communicated with adjacent magmatic reservoir on the western edge of the Javorie stratovolcano. Compared to the central zone of Javorie there is no rhyodacite, dacite and only the andesite porphyry from Kráľová contains garnet.

Minimum three generations of porphyry type quartz veinlets have been recognized. Locally, there seems to exist a correlation with gold grades in the rock but generally, there is no consistent correlation between density of veinlets and gold grades. Even in some parts, there are no quartz veinlets and the rock still contains relatively high Au grade. World deposits have a good correlation between gold and banded quartz veinlets (Sillitoe, 2000; Muntean and Einaudi, 2000).

The intrusive-hydrothermal centres are also typical by a large amount of different types of breccias indicating multistage development. The origin of pre- and inter-mineralization breccias is related to porphyry mineralization development during emplacement of intrusions and release of fluids. The post-mineralization breccias had destructive character to Au grades. Locally, mineralized clasts are present in post-mineralization breccias therefore some Au grade can be preserved. The youngest stage of brecciation is represented by the narrow magmatic-hydrothermal breccias (pebble dykes).

Correlation of Au grades in soil anomalies with location of zones with advanced argillic alteration has been recognized at the Biely vrch and Klokoč-Podpolom systems only. Other localities show significant negative correlation. Strongly silicified central parts of intrusive-hydrothermal centres are characteristic by the strong leaching and removal of Au. At the locality Biely vrch, systematic high Au grades are associated with central N-S oriented strongly tectonized structure with intensive advanced argillic alteration. Nevertheless, the local narrow strongly silicified

parts on Biely vrch are leached with rapid decrease of Au content. Advanced argillic alteration at Klokoč-Podpolom was considered to contain epithermal high-sulphidation Au mineralization (Štohl et al., 1999, 2000). However, Au mineralization could have been remobilized trough large pipes of breccias and fault zones from possible Au porphyry at depth.

According to classification of porphyry deposits based on Au/Cu ratios (Sillitoe, 2000), the Biely vrch system and other systems within the Javorie stratovolcano represent the Au porphyry mineralization. According to Seedorff et al. (2000) Au porphyry mineralization is associated with the diorite or syenite intrusions whereas Cu-Au and Cu deposits are likely associated with more acidic intrusions.

Within the Au porphyry ore bodies in Javorie neither native sulphur nor the anhydrite/gypsum were found with one exception. Native sulphur from the Vígľašská Huta-Kalinka locality is related to advanced argillic assemblage (Konečný and Štohl, 1991). The similar case is at Stožok and Skalka. The native sulphur at Pstruša is located in argillic rock at depth below 450 m (Pulec, 1965) in interpreted footwall of Au porphyry mineralization. However, according analogy from other localities in Javorie, advanced argillization is developed at maximum depth 300 to 370 metres. Due to significant depth of the native sulphur at Pstruša, we assume that this occurrence is related not only to the advanced argillic assemblage.

Conclusions

Results of systematic exploration of the Javorie stratovolcano can be summarized as follows:

• The central zone of the Javorie stratovolcano belongs to the most important gold provinces in the Western Carpathians. The total potential of geological resource exceeds over 100 tons of Au.

• Only Au porphyry mineralization has economic significance. Economic mineable deposit is present at Detva-Biely vrch only. Discoveries at Zvolen-Kráľová and Slatinské Lazy represent only subeconomic occurrences of low grade Au porphyries. Other localities such as Stožok – south from Šakovci, Pstruša-Garáty, Vígľašská Huta--Kalinka – Banisko, Zaježová-Podlysec belong to mineral occurrences of Au porphyry mineralization only.

• Important localities are associated with internal parts of intrusions, the exocontacts host only mineralogical occurrences of Au porphyry mineralization.

• Spatially the mineralization is associated with K-silicate alteration, magnetitization and intermediate argillic alteration.

• Quartz stockwork is a characteristic indicator of the Au-porphyry mineralization. There is no correlation between the intensity of quartz veinlets and Au grade.

• Direct impact of brecciation on the origin of Au porphyry mineralization is not clear. However minimum 50 % of the volume of high grade ore with the Au content over 1 ppm is hosted by the initial pre- to inter-mineralization breccias. Late stage of breccias, related probably to advanced argillic alteration, has moderate destruction effect on Au mineralization.

• The presence of megaxenoliths of basement has been recognized at Detva-Biely vrch deposit. Megaxenoliths represented partial geochemical barrier for Au precipitation from fluids.

• Advanced argillic alteration has remobilization character. However, massive, vuggy or sacharoidal silica shows significant decrease in Au content.

• Mineralized zones with Au content above 0.1 ppm are always accompanied by elevated contents of Cu, Zn, Pb, Mo and Cd. However, there is no correlation between Au and these elements except of Au porphyry system at Kráľová. Average Cu and Zn contents in the most Au porphyry systems in the Western Carpathians exceed 100 ppm; the average content of Pb varies in the range 10 to 100 ppm, Mo 1 – 10 ppm and Cd 0.1 – 2 ppm.

• Au porphyry mineralization is accompanied by economically unimportant presence of stockwork--disseminated Mo mineralization, stockwork Pb-Zn mineralization, Bi-Te mineralization and fracture-related zeolite mineralization.

• Fracture related zeolite mineralization is developed entirely outside of zones of advanced argillic alteration.

Acknowledgement. We gratefully acknowledge R. Sillitoe, J. Lexa, P. Koděra and J. Štohl for consultation on metallogenesis of porphyry mineralization in Javorie. Thanks to EMED Slovakia company for providing of the samples material and for the financial support of this work.

References

Adler, K., 1873: Suggestions about sulphur mines in Kalinka. *In: Földt. Közl. (Budapest) (In Hungarian).*

Bakos, F., Fuchs, P., Hanes, R., Žitňan, P. & Konečný, V., 2010: Au-porphyry mineralization in the mantle of the Štiavnica stratovolcano. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 42, 1 – 14.*

Dublan, L., Bezák, V., Biely, A., Bujnovský, A., Halouzka, R., Hraško, Ľ., Köhlerová, M., Marcin, D., Onačila, D., Scherer, S., Vozárová, A., Vozár, J. & Žáková, E., 1997: Explanations to the geological map Poľana 1 : 50 000. *Bratislava, GS SR, Vyd. D. Štúra, 238 p. (In Slovak).*

Chapman, E., 2009: EMED: Biely vrch porphyry gold resource estimation, Slovakia, Resource Estimate. *Internal report EMED Slovakia, Snowden, Vancouver, 69 p.*

Galko, I., 1998: Vígľašská Huta-Kalinka – Stožok, ceramic raw materials. *Bratislava, ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Klubert, J., 1955: The final report on research Kalinka – native sulphur. Turčianske Teplice. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A. & Žitňan, J., 2010: Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 42, 33 – 56.*

Konečný, V., Mihaliková, A. & Rojkovičová, Ľ., 1977: Structural borehole KON-1. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Konečný, V. & Mihaliková, 1981: Intrusive complex of the Javorie Mts. *In: Geol. Zbor. Geol. Carpath. (Bratislava), 32, 247 – 268.*

Konečný, V., Mihaliková, A., Halouzka, R., Pulec, M., Miko, O., Dovina, V. & Planderová, E., 1985: Explanation to the geological map 1 : 25 000 (36-341) Krupina-1. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Konečný, V. & Štohl, J., 1991: Magmato-hydrothermal and hydrothermal-explosive breccias in the central zone of the Javorie stratovolcano. *In: Zapad. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Metalogen. (Bratislava), 14, 61 – 94 (In Slovak).*

Konečný, V., Lexa, J. & Hojstričová, V., 1995: The Central Slovakia Neogene Volcanic Field: A review. *In: Acta Volcanol., 7/2, 63 – 78.*

Konečný, V., Bezák, V., Halouzka, R., Konečný, P., Mihaliková, A., Marcin, D., Iglárová, Ľ., Panáček, A., Štohl, J., Žáková, E., Galko, I., Rojkovičová, Ľ. & Onačila, D., 1998: Explanation to the geological map of Javorie 1 : 50 000. *Bratislava, GS SR, Vyd. D. Štúra, 304 p. (In Slovak).*

Konečný, V., Lexa, J. & Žáková, E., 2002: Hydrothermal center Biely Vrch-Detva. Partial Report. *In: Lexa, J. et al., 2002: Metallogenetic assesment of the Slovak Republic. Final report. Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Kuthan, M., 1956: Postvolcanic activity in Vígľašská Huta (before Kalinka). *In: Geol. Práce, Spr. (Bratislava), 3 (In Slovak).*

Lexa, J., Koděra, P., Biroň, A. & Bakos, F., 2007: Metallogenetic model of the Biely vrch Au porphyry deposit, Slovakia. *Internal report of EMED, Banská Štiavnica, 87 p.*

Marsina, K., Hojstričová, V., Konečný, V., Konečný, P., Lexa, J., Rojkovičová, Ľ. & Žáková, E., 1995: Comparison of skarn--Cu-porphyry objects in the central zone of the Štiavnica stratovolcano and their evaluation. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ, 124 p. (In Slovak).*

Muntean, J. L. & Einaudi, M. T., 2000: Porphyry gold deposits of the Refugio District, Maricunga Belt, Northern Chile. *In: Econ. Geol. (New Haven), 95, 1 445 – 1 472.*

Mihaliková, K., 1985: Structural borehole DV-24, Zlatý Vŕšok – Poľana. Diploma thesis. *Manuscript. Bratislava, archive PriF UK (In Slovak).*

Pastor, J., 2000: Tenement Pliešovce Au, Ag. Final report on exploration carried out in 1997 – 1998. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ, 5 p. (In Slovak).*

Pomorský, F., Antonická, B. & Piovarcsy, K., 1999: Golden program of Canadian company SloGold Resources Ltd. in Slovakia. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 31, 199 – 202 (In Slovak).*

Pulec, M., 1965: Report on discovery of native sulphur deposit south of Pstruša village. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ.*

Rojkovič, I. & Rojkovičová, Ľ., 1999: Porphyry copper mineralization with gold near Slatinské Lazy. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 31, 263 – 268.*

Sillitoe, R. H., 2000: Gold-rich porphyry deposits: Descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery. *In: SEG Rev., 13, 315 – 345.*

Seedorff, E., Dilles, J. H., Proffett, J. M. Jr., Einaudi, M. T., Zurcher, L., Stavast, W. J. A., Johnson, D. A. & Barton, M. D., 2005: Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *In: Econ. Geol., 100th Anniver. Vol. (New Haven), 251 – 298.*

Szontagh, T., 1885: Petrography of rocks in Zvolen district. *In: Földt. Közl. (Budapest), (In Hungarian)*.

Štohl, J., Konečný, V., Mihaliková, A., Žáková, E., Marková, M. & Rojkovičová, Ľ., 1981: Metallogenetic investigation in Javorie. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Štohl, J., Határ, J., Mihaliková, A. & Žáková, E., 1985: Final report on the structural borehole KŠ-33 in Javorie. *Manuscript. Bratislava, archive ŠGÚDŠ (In Slovak).*

Štohl, J., Žáková, E. & Lexa, J., 1999: High-sulphidation epithermal gold deposit at Klokoč – Podpolom. *In: Molnár, F., Lexa, J. & Hedenquist, J. W. (eds.): Epithermal mineralization of the Western Carpathians. In: SEG, Guidebook Ser., 31, 197 – 202.*

Štohl, J., Lexa, J., Földessy, J., Konečný, P., Konečný, V., Kollárová, V., Onačila, D., Rojkovičová, Ľ. & Žáková, E., 2000: High-sulphidation epithermal gold mineralization at Podpolom, Javorie Mts., Slovakia. *In: Jacko, S., Janočko, J., Lexa, J. (eds.): Geology and prospecting in the Carpathians. In: Miner. Slov. (Bratislava), 32, 3, 257 – 262.*

Valach, J., 1966: A new results of geological-petrographic relations in the area of Vígľašská Huta-Kalinka. *In: Geol. Práce, Spr. (Bratislava), 38 (In Slovak).*

Vila, T. & Sillitoe, R. H., 1991a: Gold-rich porphyry systems in the Maricunga belt, Northern Chile. *In: Econ. Geol. (New Haven), 86, 1 238 – 1 260.*

Vila, T., Sillitoe, R. H., Betzhold, J. & Viteri, E., 1991b: The porphyry gold deposit at Marte, Northern Chile. *In: Econ. Geol. (New Haven), 86, 1 271 – 1 286.*

Zipser, F., 1847: Few notes on sulphur mines in Kalinka. *In: Hungarian doctors and naturalists, Sopron (In Hungarian).*

Onescu, F., Negrea, S. & Catrina, F., 2006: Electric survey, IP sources delineation, Biely vrch exploration project – Slovakia. *Internal report of EMED, Banská Štiavnica, 4 p.*

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 15. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 33 – 56
ISSN 0369-2086

Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia

PETER KODĚRA[1], JAROSLAV LEXA[2], ADRIAN BIROŇ[3] and JURAJ ŽITŇAN[1]

[1]Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Department of Geology of Mineral Deposits, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovakia; kodera@fns.uniba.sk, jzitnan@gmail.com
[2]Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovakia; Jaroslav.Lexa@savba.sk
[3]Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica, Slovakia; biron@savbb.sk

Abstract

The Biely vrch deposit is a new economic Au-porphyry mineralization discovered in Slovakia. The deposit is located in the central zone of the Neogene Javorie stratovolcano, and shares many properties typical for Au-porphyry deposits. Parental intrusion of diorite to andesite porphyry and its andesitic volcanic host rocks are affected by extensive alteration, dominated by intermediate argillic (IA) alteration represented mostly by I-S, illite, chlorite, epidote and pyrite. It variably overprints earlier high-T K-silicate (K-feldspar, biotite, magnetite) and Ca-Na silicate (basic plagioclase, actinolite) alteration in deeper levels of the system, respectively. Propylitic alteration (illite-smectite, chlorite-smectite, chlorite, quartz, pyrite) represents outer zone of the system. Ledges of advanced argillic (AA) alteration (kaolinite, dickite, pyrophyllite, vuggy quartz) correspond to the youngest stage of alteration, probably related to younger intrusive event. Alterations are accompanied by hydrothermal-explosive breccias and by several generations of veinlets including the oldest early biotite-magnetite (EB-type) and quartz-biotite-magnetite veinlets (A-type) associated with K-silicate alteration, later widespread quartz veinlets often with banded texture, younger pyrite veinlets (± rare chalcopyrite, marcasite, galena, sphalerite, molybdenite) and coeval IA veinlets affiliated to IA alteration and the youngest carbonate-zeolite and AA veinlets. Gold grains are of high fineness (875 – 994) and occur in the vicinity of quartz veinlets, in altered rock with clays (illite, I-S), chlorite and K-feldspar, sometimes attached to sulphides or Fe-Ti minerals. Crystallization of quartz and precipitation of Au was influenced by fluid decompression in a shallow level of the system and reaction of Au-bearing fluids with favourably altered rocks. Acid fluids forming the AA type of alteration caused locally remobilization of gold and its increase in fineness.

Key words: Au-porphyry, gold, alteration, veinlets, geochemistry, Javorie stratovolcano, Western Carpathians

Introduction

Porphyry gold deposits are a relatively new type of porphyry-type deposits, becoming increasingly important in the world. Classical Au-porphyry deposits are located in the Maricunga belt in northern Chile (Vila and Sillitoe, 1991; Muntean and Einaudi, 2001), but reported examples are also known from Peru, Nevada and California (Seedorf et al., 2005). In addition, Turkish Au-porphyry deposit Kisladag belongs nowadays to largest gold deposits in Europe with 10.4 Moz Au (www.eldoradogold.com).

Despite the Central Slovakian Volcanic Field was known to host Cu-Au skarn-porphyry and porphyry type of deposit and occurrences for a long time (Burian and Smolka, 1982; Marsina et al., 1995; Konečný et al., 1977; Štohl et al., 1981, 1986), the Au-porphyry represents here a new type of ore mineralization. It was discovered recently by the EMED Mining, Ltd. on several localities in the Javorie and Štiavnica stratovolcanoes, however only Biely vrch deposit reaches economic accumulation of the gold ore (Hanes et al., 2010). It is the largest and best explored Au porphyry system with economic mineralization extending to a depth of at least 450 m. Initial Mineral Resource estimate totals 42 Mt at 0.8 g/t Au (www.emed-mining.com). Previous works leading to the discovery of the deposit are summarized by Hanes et al. (l. c.).

The Biely vrch deposit shares many properties typical for Au-porphyry deposits in general, including the lowest Cu/Au ratio within porphyry type deposits (<0.04 % Cu ppm Au at the Biely vrch locality) and association with diorite porphyry intrusions (Sillitoe, 2000; Seedorf et al., 2005). The main aim of this paper is to describe details

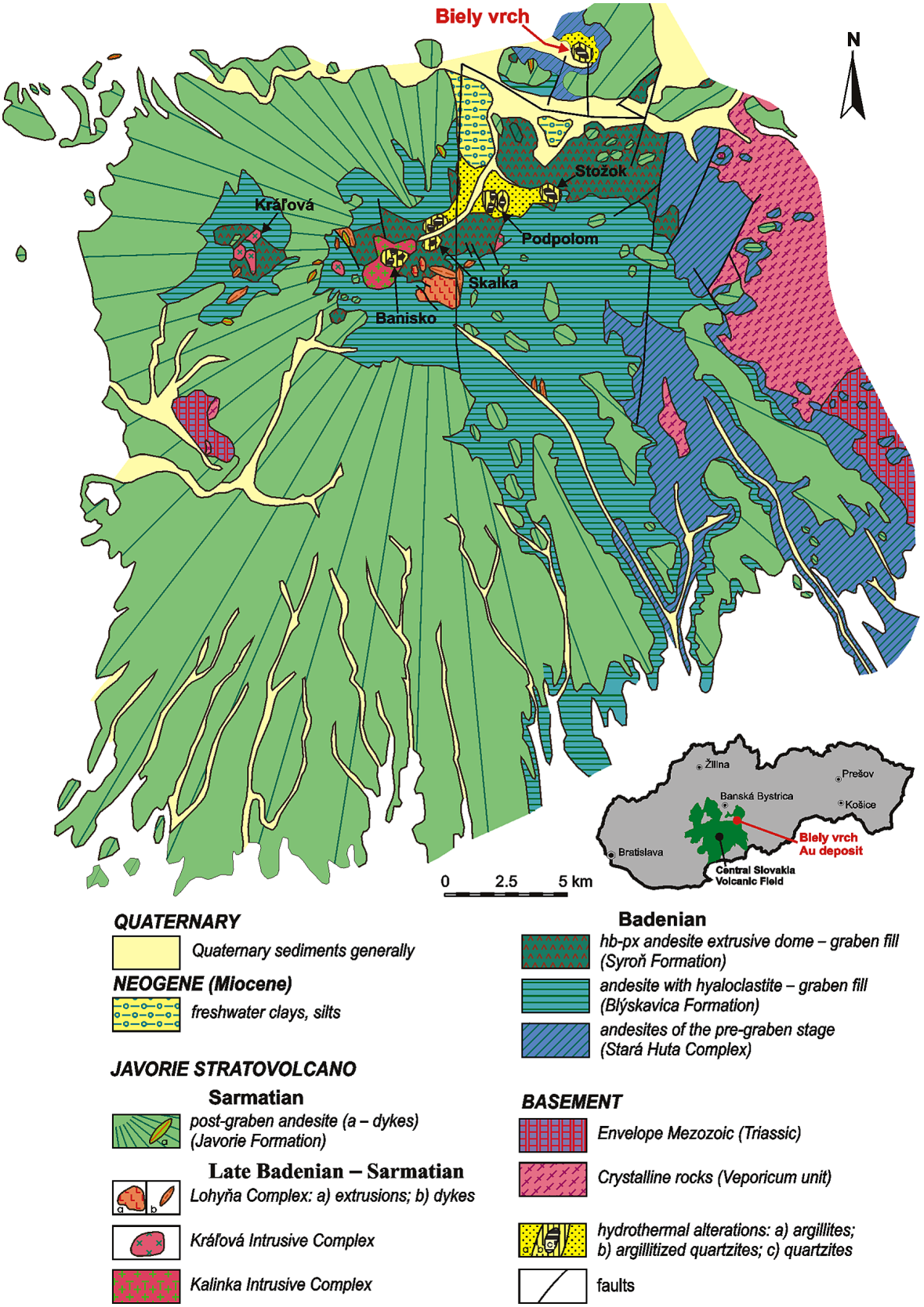


Fig. 1. Localization of the Biely vrch Au-porphyry deposit and other magmatic-hydrothermal systems in the structural scheme of the Javorie stratovolcano (modified after Konečný et al., 1998).

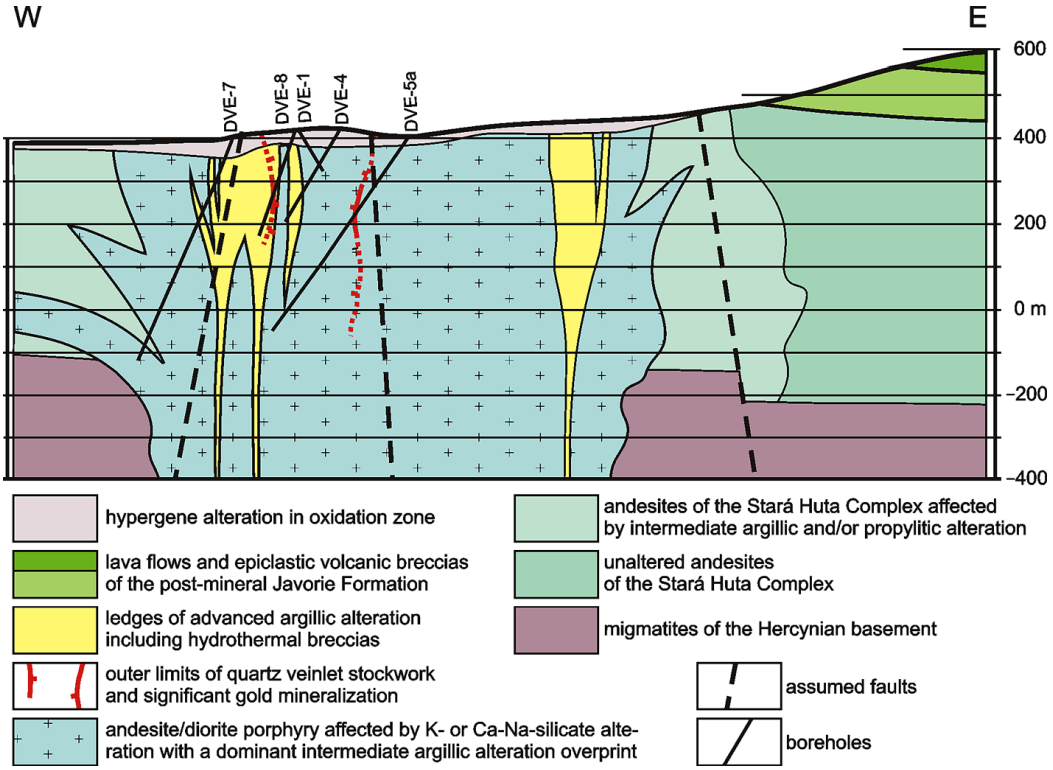


Fig. 2. Schematic geological section of the Biely vrch magmatic-hydrothermal system.

of alteration pattern and veinlets appearing at this deposit, including their typical mineral assemblages and relative age, as well as the main characteristics of associated Au mineralization.

Geological setting

The Biely vrch Au-porphyry deposit is hosted by the Middle Miocene Javorie andesite stratovolcano in the NE part of the Central Slovakia Volcanic Field (Fig. 1). The large compound stratovolcano involving a volcanotectonic graben and subvolcanic intrusive complex evolved in several stages of volcanic/magmatic activity (Konečný et al., 1998): (1) pre-graben stage – pyroxene and amphibole-pyroxene andesite effusive and explosive activity gave rise to a large andesite stratovolcano (Stará Huta Complex) formed by lava flows and subordinate pyroclastic breccias in the central zone and alternating lava flows with epiclastic breccias in the proximal zone; (1a) break in volcanic activity – erosion; (2) graben stage – subsidence of volcanotectonic graben in the central zone of the stratovolcano was accompanied first by effusive volcanic activity of olivine-bearing basalts, basaltic andesites and pyroxene andesites, that due to the limnic environment formed a complex of lava flows and hyaloclastite breccias (Blýskavica Formation), later by activity of differentiated pyroxene-hornblende andesites to dacites, forming extrusive domes with related coarse breccias and epiclastic volcanic breccias/conglomerates (Siroň Formation); (3) intrusive stage – emplacement of andesite porphyry, quartz-diorite porphyry and monsodiorite stocks (Kalinka and Kráľová intrusive complexes) into subsided complexes of the graben filling accompanied by the evolution of magmatic-hydrothermal systems (including the Biely vrch system); rare rhyodacite dykes (Lohyňa Complex) postdate porphyry intrusions and related mineralization; (3a) break in volcanic activity – erosion; (4) post-graben stage – pyroxene and amphibole-pyroxene andesite effusive and explosive volcanic activity gave rise to stratovolcanic complex of the Javorie Formation, dominantly effusive complex in the central zone passes outward into the complex of lava flows and coarse epiclastic volcanic breccias in the proximal zone and epiclastic volcanic breccias, conglomerates and sandstones in the distal zone.

Altogether 6 magmatic-hydrothermal systems are related to subvolcanic andesite and diorite porphyry intrusions of the Kráľová and Kalinka intrusive complexes in the central zone of the Javorie Stratovolcano (Fig. 1). The Biely vrch Au deposit is hosted by the northernmost system located in a relatively shallow NE part of the volcanotectonic graben. It is situated in the central part of the down-faulted block, with estimated depth of basement around 500 m (Konečný et al., 1988). The historical borehole DV-24 northwest of the prospect reached basement in the depth of 472 m (Mihaliková, 1985), while some of the recent boreholes have detected the presence of large pendants in various depths. Basement is represented by Hercynian tonalite and subordinate migmatite with frequent zones of shearing. Especially along shear zones they are affected by hydrothermal alteration related to the porphyry system.

Volcanic rocks that rest on the Hercynian basement in thickness around 500 m belong to the Stará Huta Complex (Fig. 2). They extend around parental intrusion of the magmatic-hydrothermal system. Massive pyroxene-

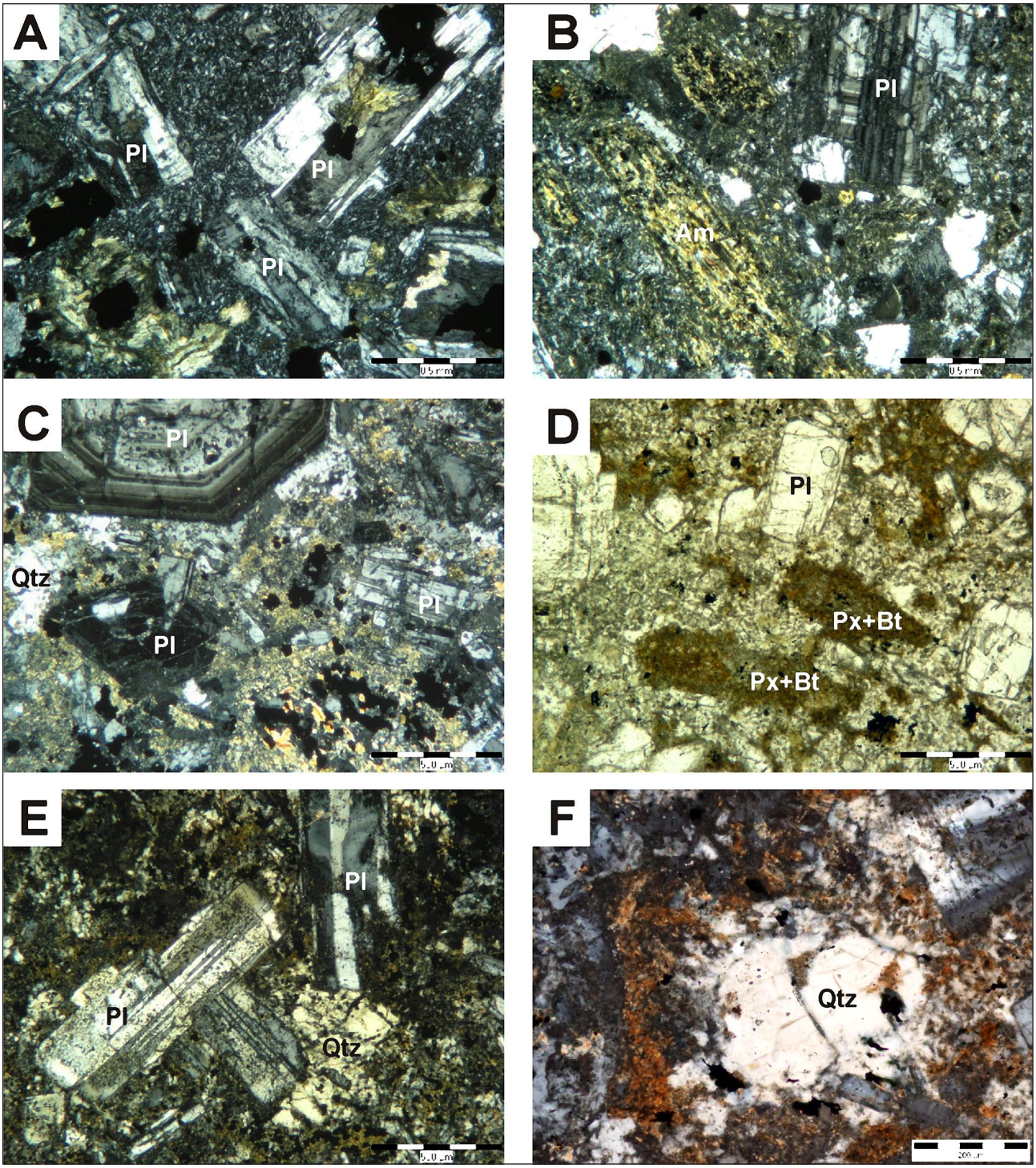


Fig. 3. Microphotographs of primary rocks of the Stará Huta Complex and diorite porphyry (parental intrusion): **A** – pyroxene andesite with phenocrysts of zonal plagioclase in pilotaxitic/trachytic groundmass (DVE-7/536.2 m, XN); **B** – biotite-amphibole-pyroxene andesite – altered amphibole next to a zonal plagioclase phenocryst in microlitic groundmass (DV-24/105.5 m, XN); **C** – zonal plagioclase phenocryst in holocrystalline groundmass with poikilitic quartz (DVE-5a/57.4 m, XN); **D** – pyroxene phenocrysts replaced by biotite in allotriomorphic granular groundmass (DVE-5a/42.5 m, IIN); **E** – "quartz eye" showing poikilitic relationship to plagioclase phenocrysts (DVE-5a/118.3 m, XN); **F** – "quartz eye" showing overgrowth during groundmass crystallization (DVE-5a/42.5 m, XN).

-amphibole, amphibole-pyroxene and pyroxene andesite lava flows alternate with block-lava type and/or hyaloclastite breccias (Konečný et al., 2002). Closer to the center the rocks are affected by argillic and propylitic/chloritic alteration that fades out with increasing distance.

The parental intrusion of the Biely vrch Au-porphyry deposit is situated in the central part of the magmatic--hydrothermal system (Fig. 2). It is hosted primarily by the rocks of the Stará Huta Complex and extends downward into rocks of the Hercynian basement. Extensive alteration obscures primary nature of rocks. Consequently, the form and petrography of the intrusion remain at least partially hypothetical. Variability in groundmass texture implies a probable transition from diorite porphyry in the central part of the intrusion to andesite porphyry close to contacts and in apophyses. As far as the form of the intrusion is concerned facts are rather scarce. We assume a stock-like form with deep roots (Fig. 2), but the extent of the stock could not be defined exactly enough and outer limits are set just by recognized andesites of the Stará Huta Complex. There are two pieces of evidence pointing to the presence of apophyses at the level of the Stará Huta Complex: (1) diorite porphyry makes up a sill in the interval 299.6 – ~390 m in the borehole DV-24 (Mihaliková, 1985; reinterpretation in Konečný et al., 2002); (2) occurrence of andesite among diorite porphyries in the borehole DVE-7 (536.2 m).

Rocks of the "post-mineralization" Javorie Formation build up upper parts of ridges south and east of the magmatic-hydrothermal system. They rest on eroded surface of altered and unaltered rocks of the Stará Huta Complex in thickness up to 100 m. Fine to coarse epiclastic volcanic breccias/conglomerates of pyroxene and amphibole-pyroxene andesites in the lower part of the formation are covered by amphibole-pyroxene andesite lava flows.

Methodology

Description of rocks, alteration patterns and mineralogy is based on macroscopic core observations, core logs and geochemistry data especially from boreholes DVE-1, DVE-4, DVE-5a, DVE-7 and DVE-8a along the E–W section of the deposit (Figs. 2 and 4), provided kindly by the EMED Slovakia, s. r. o., and published with their permission (for analytical details see Hanes et al., 2010 in this issue). The laboratory evaluation of samples also included transmitted and reflected light optical microscopy, XRD and microprobe analyses, including the cathodoluminiscence study. Analyses of gold presented below were performed at the State Geological Institute of Dionýz Štúr on the electron microprobe CAMECA SX 100.

Mineral abbreviations used in this paper: actinolite – Act, allanite – Aln, alunite – Alu, amphibole – Am, apatite – Ap, augelite – Agl, biotite – Bt, calcite – Cal, diaspore – Dsp, epidote – Ep, fluorite – Fl, galenite – Gn, chalcopyrite – Ccp, chlorite – Chl, illite – Ill, illite-smectite – I-S, ilmenite – Ilm, kaolinite – Kln, K-feldspar – Kfs, magnetite – Mag, marcasite – Mrc, molybdenite – Mo, plagioclase – Pl, pyrrhotite – Po, pyrite – Py, pyrophyllite – Prl, pyroxene – Px, quartz – Qtz, rutile – Rt, smectite – Sme, sphalerite – Sp, titanite – Ttn, woodhousite – Wod, zeolite – Zeo.

Primary rocks

Rocks hosting the Biely vrch Au-porphyry deposit are mostly altered beyond their recognition. Either they are metasomatites without any remnants of the former texture, or they show only obscured remnants of the porphyritic texture not allowing assignment of the rock to one of the primary rock types. Despite this fact, in several thin sections of less altered rocks we have managed to identify their original nature.

Andesites belong to the Stará Huta Complex and represent host rocks of the parental intrusion. Three types of andesite have been recognized in samples from outskirts of the deposit: (1) pyroxene andesite with pilotaxitic/trachytic groundmass (in DVE-7/536.2 m; Fig. 3A); (2) pyroxene andesites with microlitic groundmass (in DV-24/286.5 m, 432.7 m); (3) pyroxene-amphibole andesite with accessory biotite (or biotite-pyroxene-amphibole andesite) with microlitic groundmass (in DV-24/93.8 – 213.5 m; Fig. 3B).

Andesite/diorite porphyry parental intrusion does not seem to represent multiple emplacements. Observed variability in groundmass textures corresponds to variability in the cooling rate rather than to several phases of magma emplacement. No significant changes in phenocryst assemblage have been observed and alterations and their zoning represent a simple succession corresponding to the one act of magma emplacement. However, late stage ledges of advanced argillic alteration point to the emplacement of a new portion of magma in greater depth (see arguments in discussion). A rare post-mineralization dyke has been identified in the borehole DVE-41/453 to 456 m (Hanes et al., 2010).

The parental intrusion is represented by amphibole--pyroxene diorite porphyry with accessory biotite (Figs. 3C and 3D). A variety with fine-grained holocrystalline groundmass close to contacts and in apophyses may be termed as andesite porphyry. The phenocrysts assemblage is dominated by zonal plagioclase. Pyroxenes, subordinate amphibole and rare biotite make up mafic phenocrysts. Groundmass shows variability in grain-size (0.05 to 0.2 mm, 0.3 mm in the case of poikilitic quartz) as well as a slight variability in mineral composition. Its texture varies from allotriomorphic-granular, composed predominantly of quartz and K-feldspar, to hypidiomorphic-granular or even micropoikilitic with substantial presence of plagioclase (quartz makes poikilitic grains in that case).

In some parts of the diorite porphyry intrusion sporadic larger quartz grains have been observed that are usually termed as "quartz eyes" (Figs. 3E and 3F). They are formed by single or several quartz grains, showing sometimes slight undulosity. They post-date phenocrysts as they show features of poikilitic overgrowth in respect to zonal plagioclase (Fig. 3E). On the other hand, they show additional growth during the groundmass crystallization, or recrystallization (Fig. 3F). So, the "quartz eyes" are

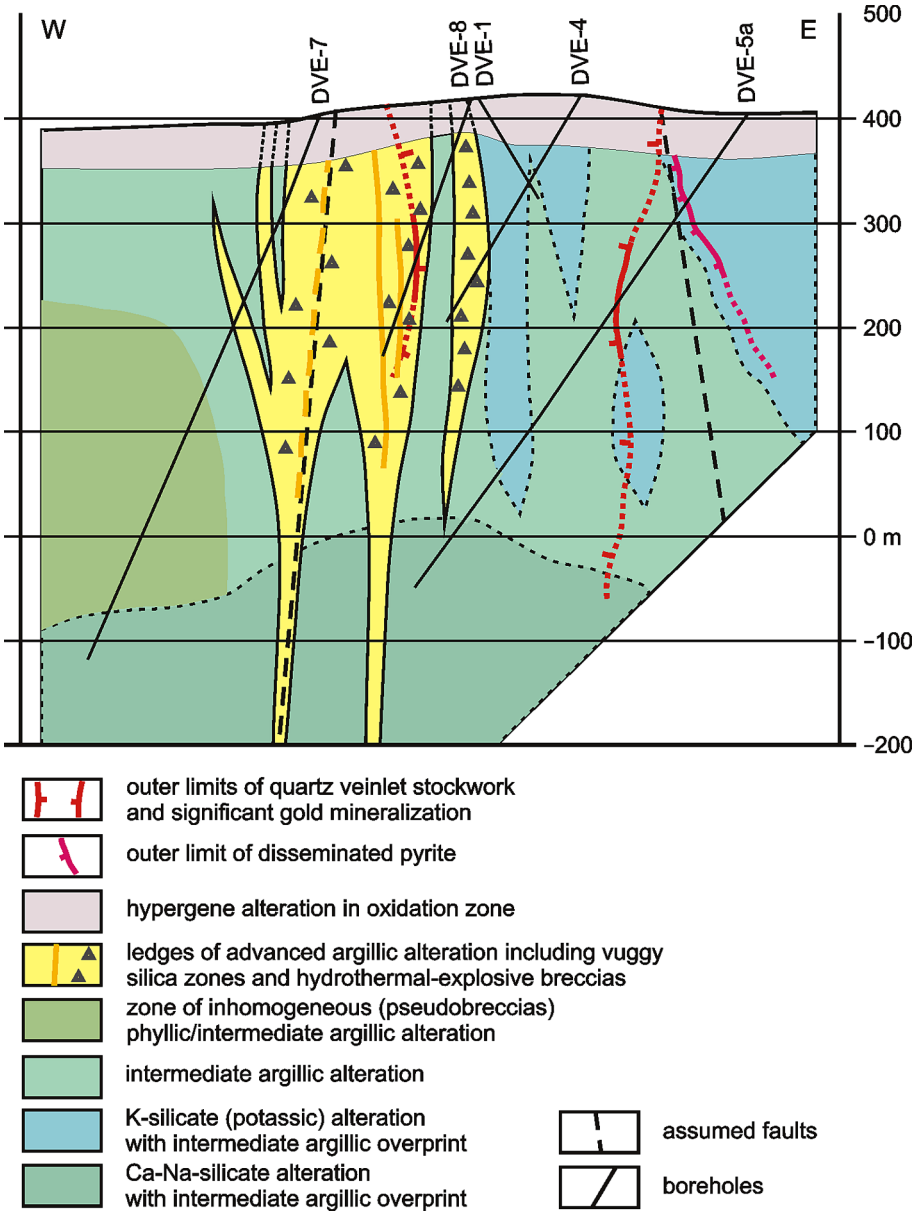


Fig. 4. Alteration pattern of the Biely vrch magmatic-hydrothermal system.

a late magmatic or early subsolidus feature. Vasyokova et al. (2008) relate quartz eyes to the process of in situ segregation of SiO_2- and H_2O-rich fluids.

Alterations and their succession

Parental intrusion of the Biely vrch Au-porphyry deposit and its host rocks are affected by intensive as well as extensive alteration. Most of the rocks are in reality metasomatites with no or limited extent of primary minerals and/or features. Alterations took place during several stages with changing PTX properties of fluids, resulting in overprinting of earlier mineral associations. Resulting assemblages of secondary minerals are very complex and mineral associations characteristic of individual alteration types were in practice difficult to determine. Coming from the environment of fresh rocks outside of the magmatic--hydrothermal system the following essential alteration zones could be recognized (Fig. 4): (1) outer zone of propylitic/chloritic alteration; (2) inner zone of intermediate argillic alteration, variably overprinting earlier higher temperature alteration types (K-silicate in the shallower level and Ca-Na-silicate in the deeper level of the system); (3) quartz veinlet stockwork locally accompanied by hydrothermal breccias in the center of the system – its extent corresponds roughly to the extent of significant gold mineralization and in that sense it represents the ore deposit itself; (4) younger ledges of advanced argillic alteration including hydrothermal-explosive breccias and zones of vuggy silica in their center.

Ca-Na-silicate alteration

This type of early high-temperature alteration occurs only in lowermost parts of deeper boreholes DVE-5a and DVE-7 (Fig. 4). It is represented by homogeneous plagioclase of intermediate to basic composition (An_{65} – An_{85}) replacing former zonal plagioclase phenocrysts (Figs. 5A and 5B) or occurring in newly--formed aggregates. Actinolite and magnetite are also characteristic minerals. Actinolite replaces former mafic phenocrysts (Fig. 5C) and shows a variable Fe/Mg ratio and Si-content. Frequent association of these minerals with biotite and K-feldspar points to a hybrid Ca-Na silicate/K-silicate alteration type (Sillitoe, 2000). Biotite and magnetite appear also as short irregular veinlets. Minerals of the Ca-Na-silicate alteration are variably accompanied by chlorite, illite, smectite and pyrite that represent an intermediate argillic alteration overprint. Its intensity increases in segments with a higher degree of fracturing and late stage carbonate veinlets.

Whole-rock geochemistry data show increased Ca and decreased K concentrations in deeper drillholes DVE-5a and DVE-7 starting from depth 420 m and 300 m, respectively (Fig. 6). Sodium content is not affected.

K-silicate alteration

Early high-temperature K-silicate type of alteration affected the upper part of the andesite/diorite porphyry stock above the zone of Ca-Na-silicate alteration (Fig. 4). However, due to a strong intermediate and/or advanced argillic overprint K-silicate mineral assemblages have been preserved only locally. Elsewhere the former K-silicate alteration mineral assemblage was replaced completely by mineral assemblages of the intermediate or advanced argillic type.

K-feldspar (orthoclase with 8 – 15 % albite component), Mg-rich biotite and magnetite are typical K-silicate alteration minerals. K-feldspar is replacing plagioclase phenocrysts (Figs. 5F and 5G) and forming irregular aggregates in groundmass, especially in the vicinity of biotite-magnetite-quartz veinlets. Biotite and magnetite replace former mafic phenocrysts (Figs. 3D and 5E) and groundmass (Fig. 5D) and occur in irregular aggregates and short irregular veinlets. Apatite, ilmenite, rutile, monasite and chalcopyrite appear as minor constituents. Alteration of higher intensity resulted in the origin of aggregates and veinlets of secondary minerals that entirely destroy the former porphyritic texture.

K-silicate alteration mineral assemblage is always associated with chloritic and/or intermediate argillic overprint of variable intensity, represented at least by chlorite with magnetite (Fig. 5F). More often illite, illite/smectite, smectite, apatite, rutile, pyrite, quartz and carbonate are also present.

Geochemical data demonstrate that all studied drillholes above the zone of Ca-Na alteration show roughly similar potassium content (~2 – 4 % K), except of sections strongly affected by advanced argillic alteration (Fig. 6).

Chloritic alteration

Chloritic alteration is not an individually recognized alteration type in porphyry systems, as the chlorite-rich assemblages are often described as parts of phyllic or intermediate argillic types of alteration. Also in the case of the Biely vrch magmatic-hydrothermal system chlorite occurs most often associated with the intermediate argillic mineral assemblage. However, locally chlorite, interlayered chlorite/smectite and magnetite replace former mafic minerals or secondary biotite, without other minerals of the intermediate argillic mineral assemblage (Fig. 5H). Rare chlorite and/or chlorite-magnetite veinlets have been observed too. Sporadic chloritic alteration represents probably a transitional stage between the K-silicate and intermediate argillic alteration stages.

Intermediate argillic alteration

Intermediate argillic (IA) alteration is the most widespread type of alteration, overprinting partially or completely mineral assemblages of the Ca-Na- and K-silicate alterations. Intensity of the alteration is highly variable on the meter scale. Higher intensity of alteration associates usually with a higher density of contemporaneous veining and/or increased tectonic fracturing of the parental porphyry. Quartz, chlorite, chlorite/smectite, illite, illite/smectite, smectite, pyrite, chalcopyrite, marcasite, apatite, rutile, ilmenite and carbonate are characteristic minerals. Minor magnetite, sphalerite, galena, K-feldspar poor in albite component and/or kaolinite might be present too (Figs. 7B and 7D). At lower intensity of alteration secondary minerals respect former minerals and porphyritic texture of the host rock is preserved as phantoms (Fig. 7D). At higher intensity of alteration secondary minerals loose the former mineral shape and instead they form irregular aggregates with no relationship to former porphyritic texture (Figs. 7B and 7C). There are several veinlet types that accompany intermediate argillic alteration: quartz veinlets with chlorite, clay minerals and/or pyrite accompanied by argillic halos, pyrite veinlets and intermediate argillic veinlets with chlorite and/or clay minerals (described below).

Mineral assemblage of intermediate argillic alteration is usually not uniform and its variability is expressed by changing colors (Fig. 7A). Inhomogeneous rocks or even pseudobreccias composed of pale and dark greenish domains are quite frequent. For instance, in large parts of boreholes DVE-5a (304 – 319 m, 376 – 406 m, 448 – 475 m) and DVE-7 (from 330 m downward) inhomogeneously altered parental diorite porphyry passes into breccia-like texture of dark “fragments” in gray, pale or even almost white “matrix” (Figs. 7E and 7F). At few places “fragments” show angularity and the rock might be interpreted as altered hydrothermal-explosive breccia or volcaniclastic rock. However, the “fragments” are mostly round, elliptical, irregular or even amoeba-like, showing shapes that could not result from brecciation or volcanic/sedimentary processes (Figs. 7E and 7F). No textures characteristic of volcaniclastic rocks (bedding, sorting, large fragments, porous fragments etc.) have been observed. However,

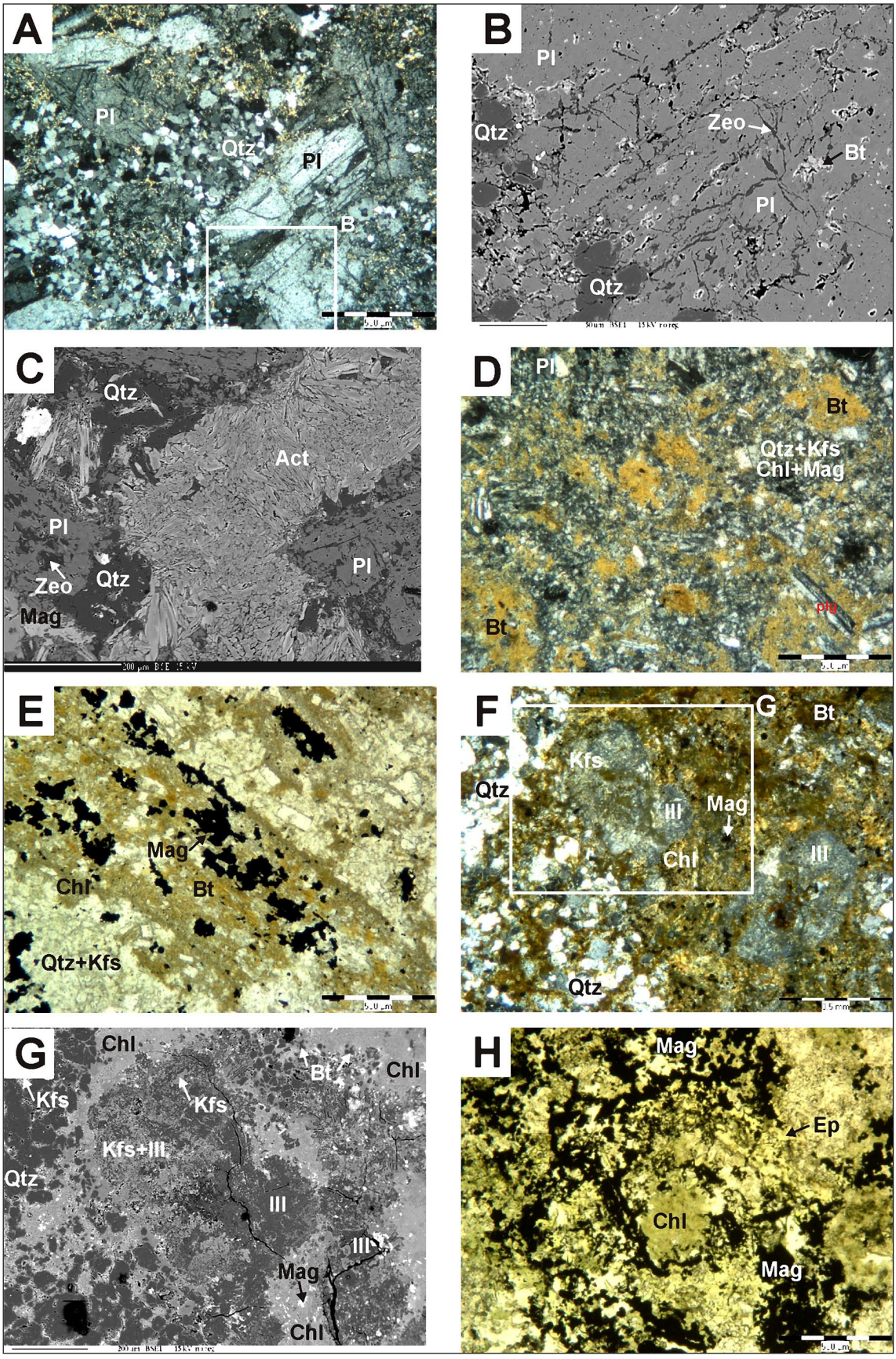


Fig. 5. Microphotographs of Ca-Na silicate, K-silicate and chloritic alteration at the Biely vrch magmatic-hydrothermal system: **A** – plagioclase phenocrysts replaced by homogeneous basic plagioclase (DVE-5a/495.5 m, XN); **B** – BSE image of detail from A showing homogeneous plagioclase (An_{65}) replacing former zonal phenocryst; **C** – homogeneous secondary plagioclase (An_{65}) with actinolite aggregate and quartz (DVE-7/567.0 m, BSE image); **D** – secondary biotite (brown) replacing mafic minerals and groundmass of diorite porphyry (DVE-7/424.4 m, XN); **E** – secondary biotite and magnetite replacing amphibole phenocryst (DVE-5a/57.4 m, IIN); **F** – K-silicate assemblage (Kfs, Bt, Mag) affected by chloritic/intermediate argillic alteration (chlorite, magnetite, illite, Na-rich, K-feldspar, quartz) (DVE-1/58.5 m, XN); **G** – BSE image – detail of the picture F; **H** – aggregate of chlorite, magnetite and minor epidote replacing former mafic minerals (DVE-5a/314.3 m, IIN).

the nature of pseudobreccias in the borehole DVE-5a is different from those in the borehole DVE-7. In the borehole DVE-5a in dark domains ("fragments") the porphyry is replaced by epidote, chlorite, zeolite, smectite and magnetite and in pale domains ("matrix") the quartz and K-feldspar dominate over minor chlorite, illite and magnetite/pyrite. In the borehole DVE-7 in dark domains the porphyry is affected by intermediate argillic alteration with Mg-rich chlorite, smectite, carbonate, zeolite and pyrite as secondary minerals (Fig. 7H). Pyrite and pyrrhotite accumulate also at

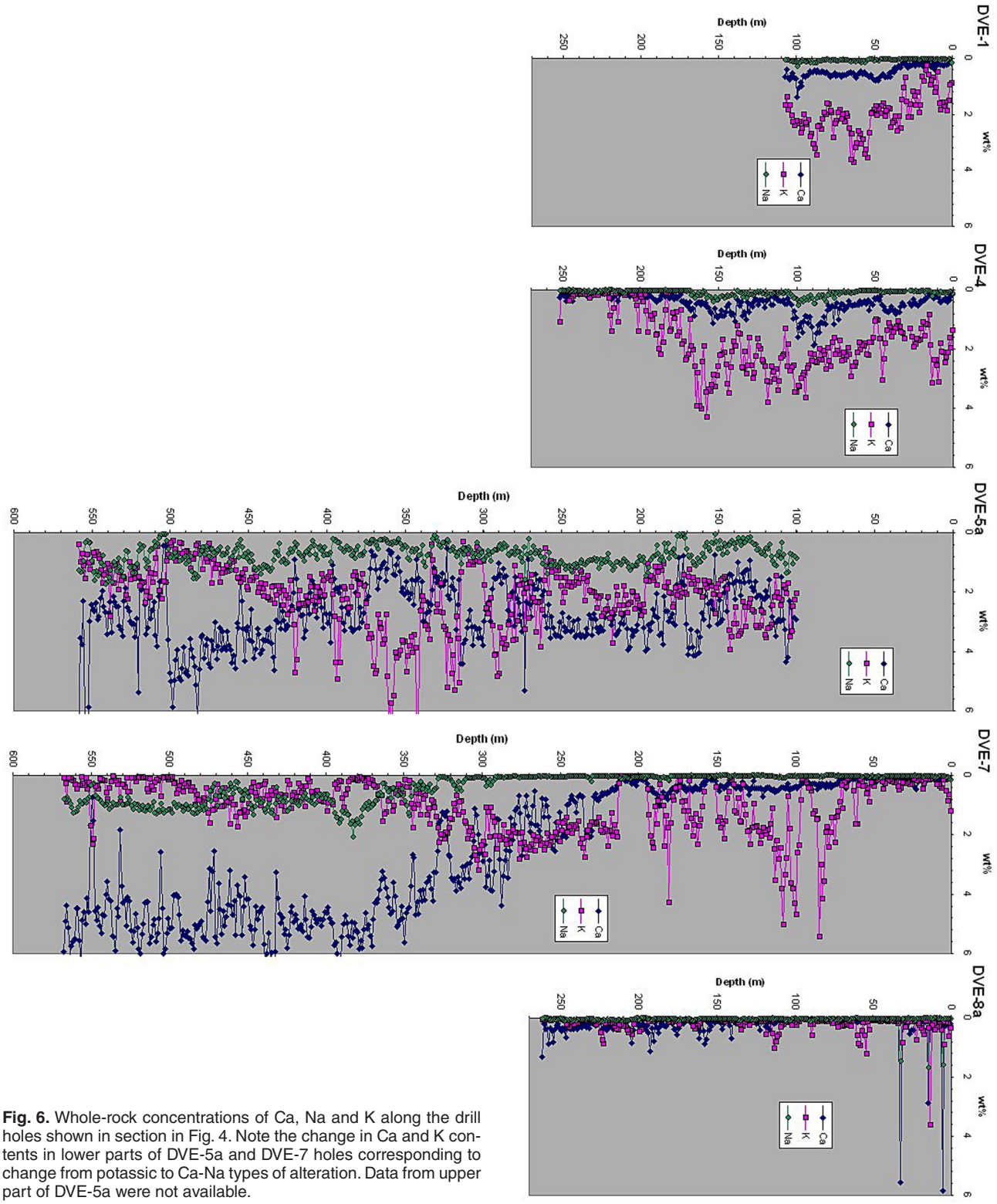


Fig. 6. Whole-rock concentrations of Ca, Na and K along the drill holes shown in section in Fig. 4. Note the change in Ca and K contents in lower parts of DVE-5a and DVE-7 holes corresponding to change from potassic to Ca-Na types of alteration. Data from upper part of DVE-5a were not available.

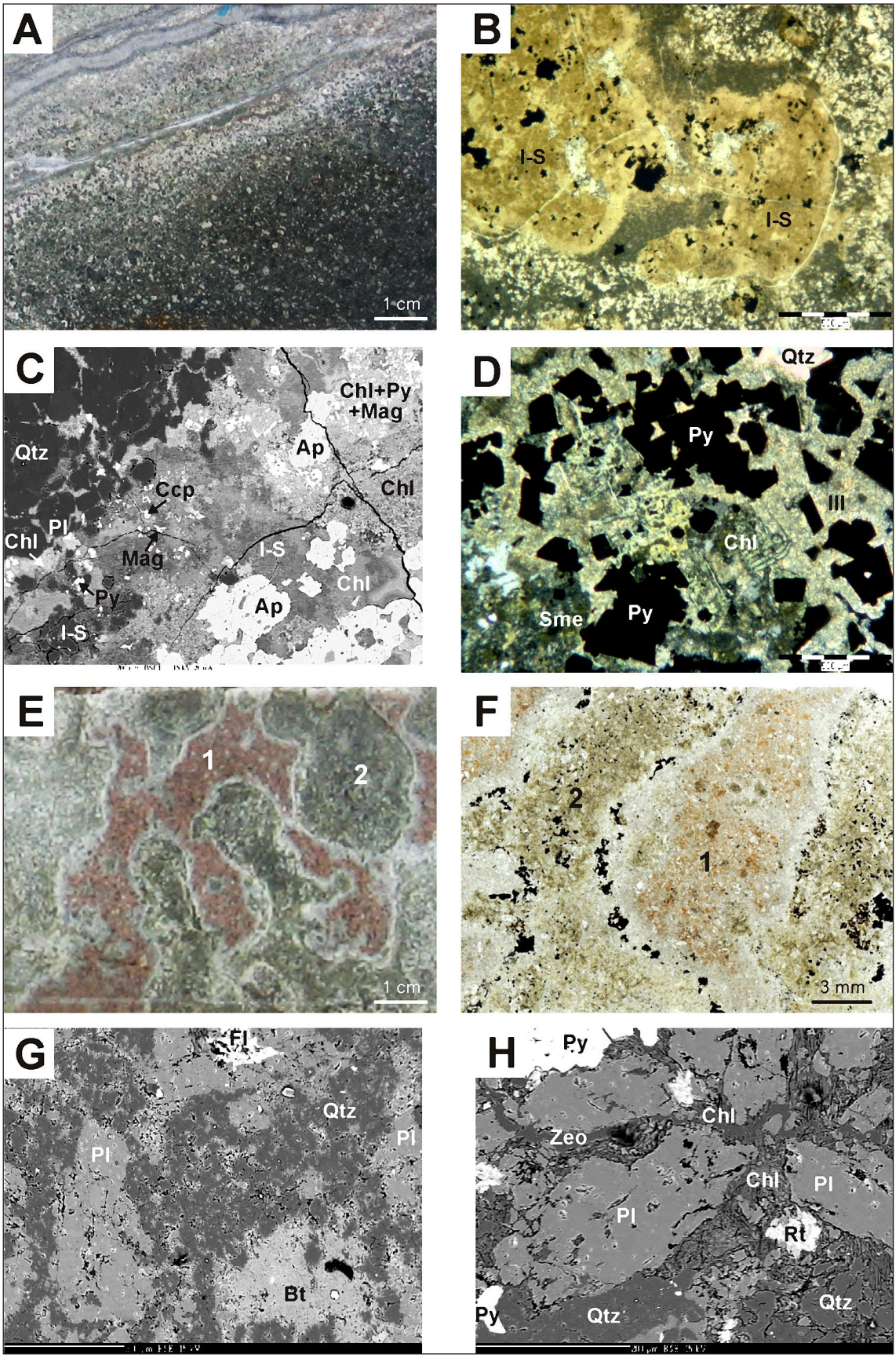


Fig. 7. Microphotographs of intermediate argillic alteration and associated pseudobreccias at the Biely vrch magmatic-hydrothermal system: **A** – porphyry affected by intermediate argillic alteration – note alteration halo next to veinlets (DVE-5a/180.7 m); **B** – aggregate of illite/smectite and pyrite replacing a former mafic phenocryst (DVE-5a/143.7 m, IIN); **C** – assemblage of intermediate argillic alteration minerals next to a quartz veinlet (DVE-4a/140.3 m, BSE image); **D** – aggregate of chlorite, smectite, illite and pyrite replacing former mafic phenocrysts (DVE-5a/90.5 m, XN); **E** – pseudobreccias formed of pale brownish domains (1) and dark greenish domains (2) – their shape excludes origin due to brecciation (DVE-7/424.4 m); **F** – two types of domains in thin section, note reaction rim with pyrite and pyrrhotite and absence of Fe-containing minerals next to it in the pale domain (DVE-7/424.4 m); **G** – BSE image of the pale domain 1; **H** – BSE image of the dark domain 2.

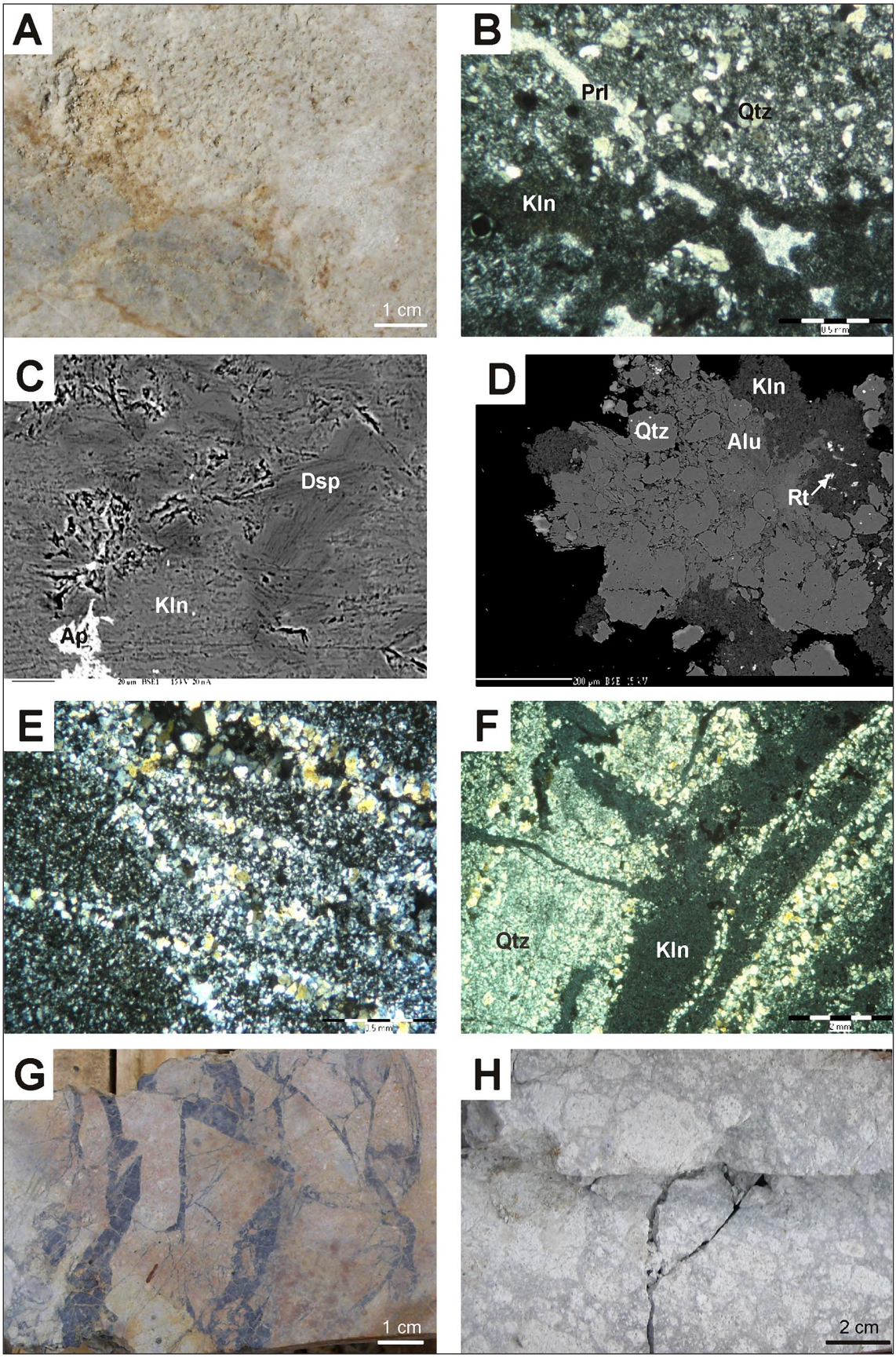


Fig. 8. Microphotographs of advanced argillic alteration and silicification at the Biely vrch magmatic-hydrothermal system: **A** – residual vuggy silica with alunite and pyrophyllite next to an older quartz vein (DVE-8a/224.0 m); **B** – quartz-kaolinite-pyrophyllite assemblage (DVE-6/217.1 m, XN); **C** – aggregate of kaolinite and diaspore with minor apatite (DVE-4/206.7 m, BSE image); **D** – kaolinite, alunite and rutile filling spaces among quartz grains in heavily silicified and argillized rock (DVE-8a/206.7 m, BSE image); **E** – silicification in association with a set of quartz veinlets in rock affected by intermediate argillic alteration (DVE-1/106.5 m, XN); **F** – silicification in association with kaolinite veinlets in rock affected by advanced argillic alteration (DVE-8a/43.7 m, XN); **G** – hydrothermal breccia associated with grey quartz veinlets (DVE-4/48.0 m); **H** – hydrothermal-explosive breccia with fragments of kaolinitic argillite (DVE-6/170.4 m).

the contact with pale domains as a reaction rim (Fig. 7F). Pale to brownish domains show earlier Na-Ca silicate and potassic alteration (homogenized basic plagioclase, biotite, magnetite; Fig. 7G) and later recrystallization with quartz and minor illite. The inhomogeneous to breccia-like texture is probably a result of variable alteration of the intermediate argillic type overprinting earlier Na-Ca/K-silicate alterations, perhaps due to incomplete replacement or less likely due to heterogenization of fluid or mixing of two types of fluids with contrasting properties.

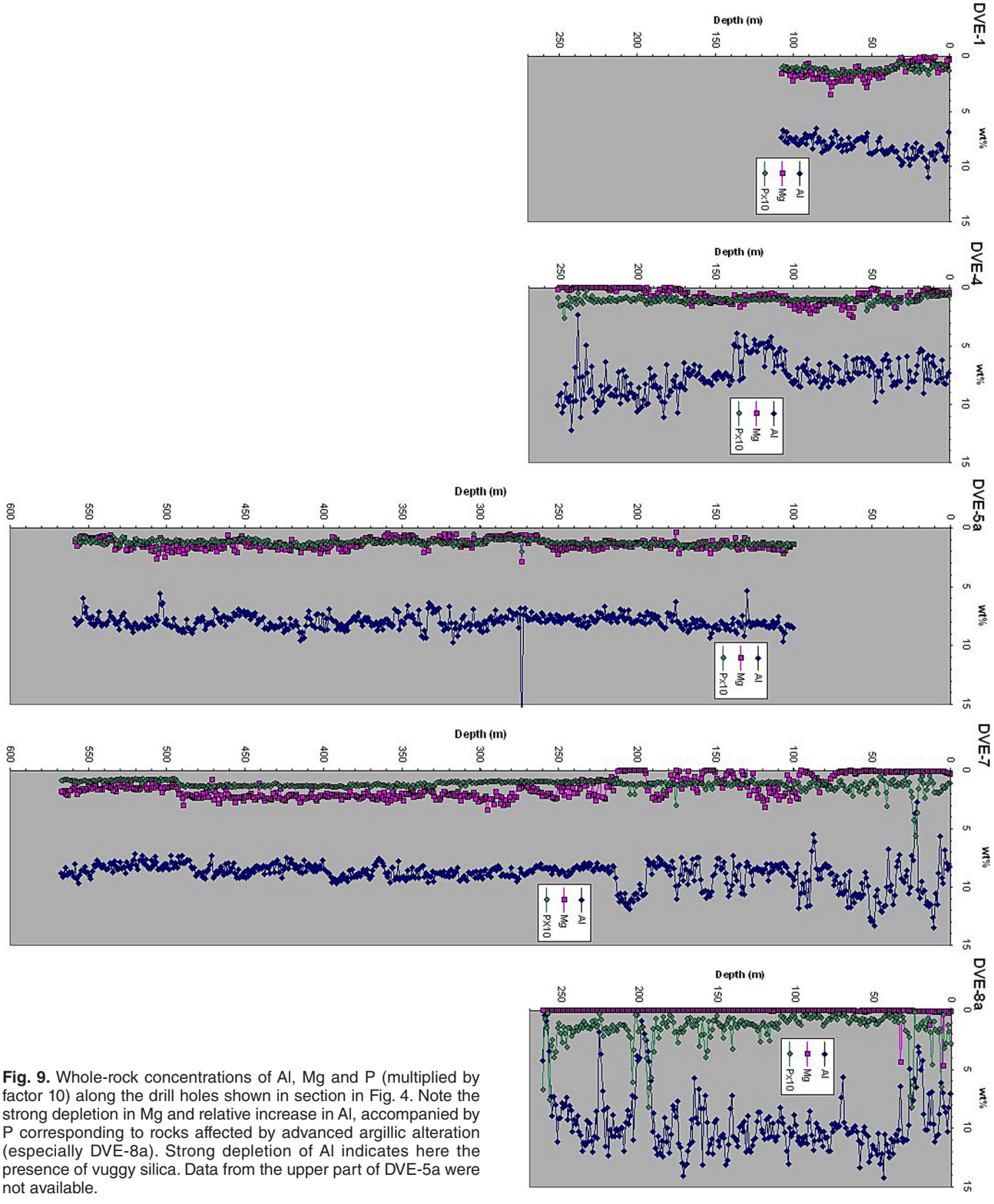


Fig. 9. Whole-rock concentrations of Al, Mg and P (multiplied by factor 10) along the drill holes shown in section in Fig. 4. Note the strong depletion in Mg and relative increase in Al, accompanied by P corresponding to rocks affected by advanced argillic alteration (especially DVE-8a). Strong depletion of Al indicates here the presence of vuggy silica. Data from the upper part of DVE-5a were not available.

As the Au porphyry systems are generally relatively depleted in sulphur, the quartz-sericite-pyrite (phyllic) alteration is usually not described from this type of deposits as an individual type of alteration (e.g. Muntean et al., 2001). However, zones enriched in pyrite/pyrrhotite exist on the Biely vrch deposit in its W part, as proven by some drill holes and an IP anomaly (Hanes et al., 2010). The increased amount of sulphur in this part of the system is also documented by whole-rock geochemistry data from the drill hole DVE-7 (Fig. 10), in some parts exceeding

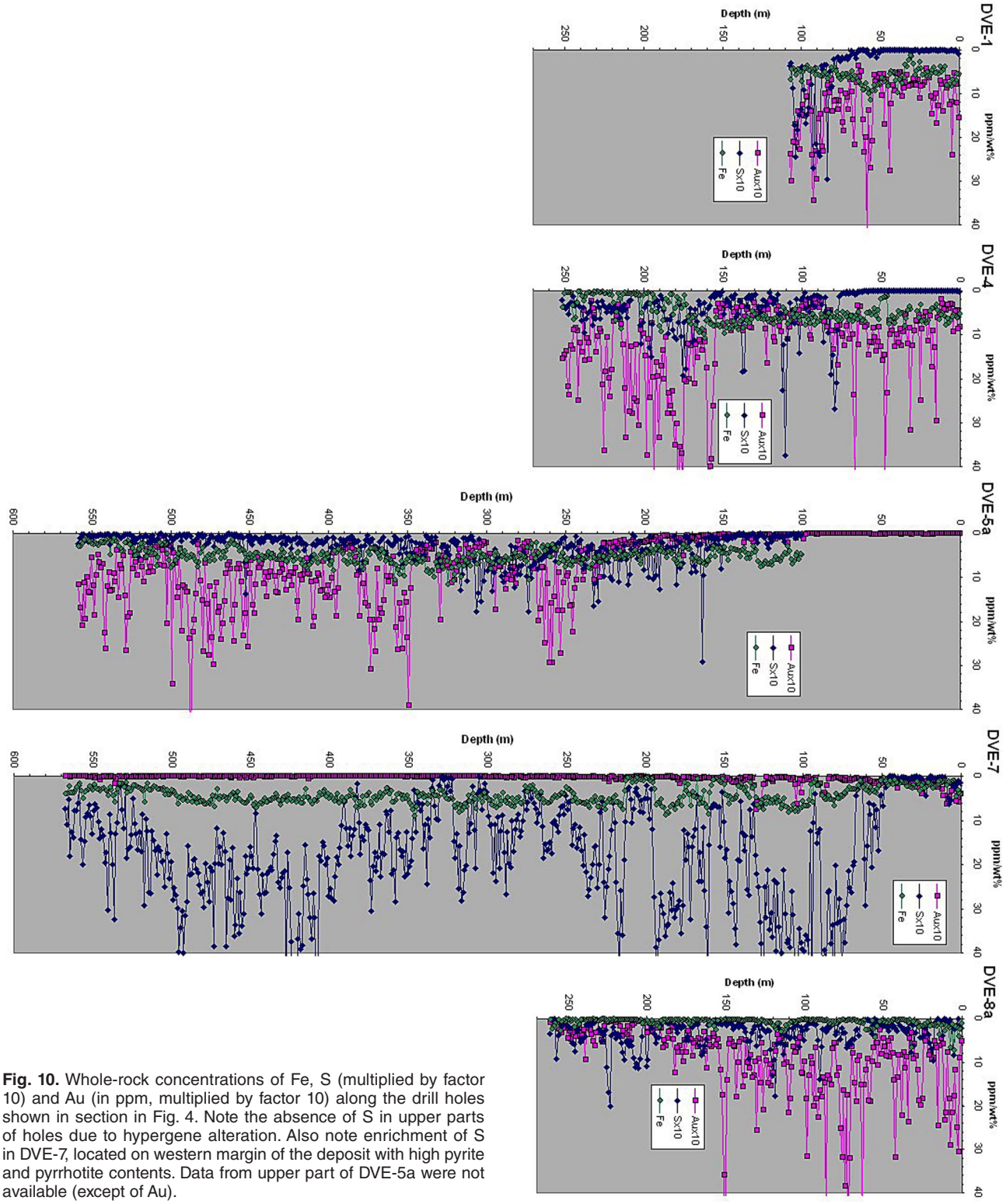


Fig. 10. Whole-rock concentrations of Fe, S (multiplied by factor 10) and Au (in ppm, multiplied by factor 10) along the drill holes shown in section in Fig. 4. Note the absence of S in upper parts of holes due to hypergene alteration. Also note enrichment of S in DVE-7, located on western margin of the deposit with high pyrite and pyrrhotite contents. Data from upper part of DVE-5a were not available (except of Au).

4 wt.% of S. However, it is not accompanied by an increase in Fe content, which has just changed from its oxidized to reduced form (i.e. magnetite to pyrrhotite/pyrite). In detail, this part of the deposit is represented by inhomogeneous intermediate argillic alteration (pseudobreccias with pyrite/pyrrhotite rims), described above.

Propylitic alteration

Propylitic alteration has been observed only in andesites from the externally situated borehole DV-24. Their porphyritic texture is well preserved. Plagioclase phenocrysts are either unaltered or replaced by a clay mineral (smectite?). Mafic phenocrysts are replaced by chlorite ± sericite and pyrite. Groundmass is recrystallized to fine aggregate of quartz, chlorite, interlayered chlorite/smectite and illite/smectite, pyrite and minor carbonate with rare pyrite and quartz-pyrite veinlets. Compared to typical propylitic mineral assemblages (e.g. Seedorf et al., 2005) the alteration is not complete – albite, epidote and carbonate are mostly missing. Consequently, the alteration of andesites in this borehole shows some affinity to the chloritic and/or intermediate argillic types of alteration.

Advanced argillic alteration

Advanced argillic alteration at the Biely vrch deposit forms two broad zones at the surface, several hundred meters long. These zones are structurally controlled, almost vertical (ledges), wedging out with increasing depth, where they are represented just by narrow zones decimeters to a few meters thick. Alteration overprints earlier alteration types described above (Fig. 4). In thicker ledges the hydrothermal-explosive breccias often occur, while in their center there is sometimes present a narrow zone of vuggy silica (Fig. 8A) resulting from leaching by fluids with the lowest pH. Based on XRD and microprobe analyses the mineral assemblage of the advanced argillic alteration includes kaolinite and/or dickite, pyrophyllite, alunite, diaspore, andalusite, augelite, dumortierite, millosevichite, topaz, rutile/leucoxene and a number of various unidentified Al-P-S-phases (Figs. 8B to 8D). Quartz, pyrophyllite, dickite, kaolinite and/or pyrite appear also as a matrix of hydrothermal-explosive breccias and veinlets.

The presence of advanced argillic alteration is clearly documented in the geochemistry pattern of the studied drill holes, especially the DVE-8a, which was running in rock strongly affected by this type of alteration. Typically, most major elements (Ca, Na, Mg, K and Fe) are strongly depleted, while aluminum content is relatively increased (Figs. 6, 9 and 10). In some narrow zones in DVE-8a even Al is strongly depleted, which indicates the presence of zones with residual vuggy silica (centered around 200 m, 228 m, 260 m). These zones apparently mark the location of faults introducing low pH fluids. In addition, the presence of phosphorus-bearing minerals accompanying this type of alteration corresponds to increased P contents, especially along zones with vuggy silica.

Silicification

Silicification does not represent an independent alteration type. It always associates with intermediate argillic or advanced argillic alterations. As a rule it occurs in surroundings of quartz veinlets (Fig. 8E) and associates with kaolinite/pyrophyllite veinlets (Fig. 8F). Typical are tile--like pattern of quartz grains and variability in grain size. At a low degree of silicification quartz only appears, forming discrete aggregates among other alteration minerals.

Hypergene alteration

Hypergene alteration corresponding to the extent of the oxidation zone is thanks to the presence of pyrite, magnetite and other easily altered minerals strong and deeply--reaching. Intense chemical weathering resulted in clay

Tab. 1
Summary of veinlet types at the Biely vrch deposit and their succession

	Bt-Mt-Qtz (EB-type, A-type)	Quartz	Pyrite (sulphide)	Intermediate argillic	Carbonate-zeolite	Advanced argillic
Major minerals	biotite, magnetite, quartz	quartz	pyrite	illite-smectite, illite, chlorite	calcite, zeolites	kaolinite, pyrophyllite
Minor minerals	K-feldspar, apatite	magnetite, chalcopyrite, pyrite, gold	chalcopyrite galena, sphalerite, tetrahedrite, pyrrhotite, Fe-Ti oxides	epidote, apatite Fe-Ti oxides, pyrite, chalcopyrite, molybdenite, tourmaline, xenotime, allanite, calcite, zeolite	chlorite, epidote, marcasite, pyrite, K-feldspar, apatite, illite-smectite, Fe-Ti oxides, tourmaline, allanite	dickite, alunite, woodhousite, augelite, pyrite, rutile
Associated alteration	potassic	intermediate argillic?	intermediate argillic	intermediate argillic	propylitic?	advanced argillic
Succession	1	2	3a	3b	4	5

and limonite rich regolith, whose thickness varies between 7 and 20 m on the top of the Biely vrch hill and its slopes (eluvial and deluvial deposits) and reaches down to 37 m in morphological depressions surrounding the Biely vrch (prolluvial deposits). Hypergene alteration extends from the surface down to the depth 30 – 50 m, in the central zone to about 120 m (Hanes et al., 2010). Pyrite and magnetite are completely or partially oxidized, other minerals with exception of quartz are affected variably by bleaching and kaolinization. Limonite occurs as pigment, aggregates and in veinlets (Fig. 12d). According to geochemical data the hypergene alteration is clearly demonstrated by complete removal of S and variably by depletion in K, Na, Ca, Mg contents of altered rocks (Fig. 10).

Hydrothermal-explosive breccias

Several types of hydrothermal-explosive breccias have been observed in the deposit. They are associated either locally with the origin of quartz veinlets (Fig. 8G), with intermediate argillic alteration, or most often with the late stage advanced argillic ledges (Fig. 8H). Rock fragments are usually cemented by argillized rock flour and/or vein-type material. Open spaces in brecciated rocks are sometimes filled with young carbonate-zeolite veinlets (outside the AA ledges). Breccias are mostly the result of mechanical disintegration due to hydrothermal-explosive processes that represent an extreme case of hydraulic fracturing with involvement of expanding vapor due to suddenly lowered pressure. Further studies are required to understand their nature (magmatic-hydrothermal vs. hydrothermal-explosive), succession, association with alteration types and relationship to mineralization.

Vein types and their succession

Altered rocks at the Biely vrch porphyry deposit contain several generations of veinlets of variable relative age (Tab. 1). Most of them are closely associated with the alteration patterns presented above, containing similar mineral assemblages.

Biotite-magnetite-quartz veinlets (EB- and A-types)

The oldest type of veinlets associates with K-silicate alteration and is represented by biotite, magnetite and quartz, rarely also K-feldspar (Figs. 11A, 12A and 12B). Generally, these veinlets are quite rare, but they were found in several boreholes in various depths (42 to 488 m). They are always quite narrow, mostly < 0.2 mm in diameter, rarely up to 0.5 mm. Typically, they are short, irregular in shape and lack internal symmetry. Sometimes, only magnetite is present forming short asymmetric veinlets, rarely accompanied by K-feldspar. Biotite-magnetite veinlets occasionally contain apatite and K-feldspar in their central parts, representing later stage of mineralization (Fig. 12A). If present, quartz is always older than biotite.

Biotite-magnetite-quartz bearing veinlets are found only in rocks affected by pervasive potassic alteration. They are always older than all other types of quartz veinlets and carbonate-zeolite veinlets (Fig. 11G). Based on their appearance, mineral content, relative age and association with potassic alteration they can be classified as EB--type and A-type of veinlets, based on the terminology of Gustafson and Hunt (1975) and Gustafson and Quiroga (1995), widely used in current literature. EB-type veinlets are defined as irregular streaky veinlets of biotite alone or with magnetite. A-type veinlets are defined as sugary, mostly discontinuous quartz veinlets with biotite, magnetite and/or chalcopyrite (Sillitoe, 2000; Muntean and Einaudi, 2001; Seedorf et al., 2005). Typically, these veinlets either have no alteration halos or halos with K-feldspar and/or biotite.

Quartz veinlets

Quartz veinlets are the most common type of veinlets at the deposit, forming a distinct stockwork zone within the porphyry intrusion ~500 x 300 m in diameter, roughly corresponding to the extent of gold mineralization. The zone with quartz veinlets starts from the surface down to at least ~450 m of depth, which is the lowermost explored part of the deposit. Quartz veinlets are younger then A- and EB-types of veinlets but older than various other types of veinlets.

Several generations of quartz veinlets have been recognized with clear crosscutting relationships of at least 3 generations in some samples (Fig. 11C). Their average thickness is about 0.2 – 0.5 cm, but some of them reach up to 1.5 cm. Veinlets are of grey to white colours, while some grey veinlets show clear banding. Banded quartz veinlets are younger than non-banded ones (Fig. 11C). Banding of quartz usually results from the high content of vapor-rich fluid inclusions and locally also from micrometer--sized magnetite and rare chalcopyrite and pyrite grains (Figs. 12C and 12E). Dark bands locally show botryoidal texture that is continuous along quartz veinlets (Fig. 12C), suggesting that the quartz recrystallized from silica gel (Ramdohr, 1980; Muntean and Einaudi, 2000). Botryoidal texture occurs either in the entire thickness of veinlets, or only in some bands, located in their central part, or on their margins. In some cases, the former botryoidal texture is completely destroyed by recrystallization, but the former texture can be still recognized by continuous bands of vapor-rich inclusions that do not respect quartz grains boundaries (Fig. 12D).

Central part of some quartz veinlets is filled by various later-stage minerals, elsewhere forming individual younger veinlets. They include: sulphides – mostly pyrite and chalcopyrite (Fig. 12G), variably also with marcasite, Fe-Ti oxides, galena, sphalerite (Fig. 12H); clay minerals (Figs. 13C and 13D) – mostly illite-smectite and/or chlorite, variably also with apatite, epidote, K-feldspar, tourmaline, xenotime; calcite and zeolite (Fig. 12G). These minerals either occur disseminated in cavities among individual quartz grains, in discontinuous clusters or in individual bands within the quartz veinlets (Fig. 12G). Quartz veinlets are spatially associated with increased concentrations of

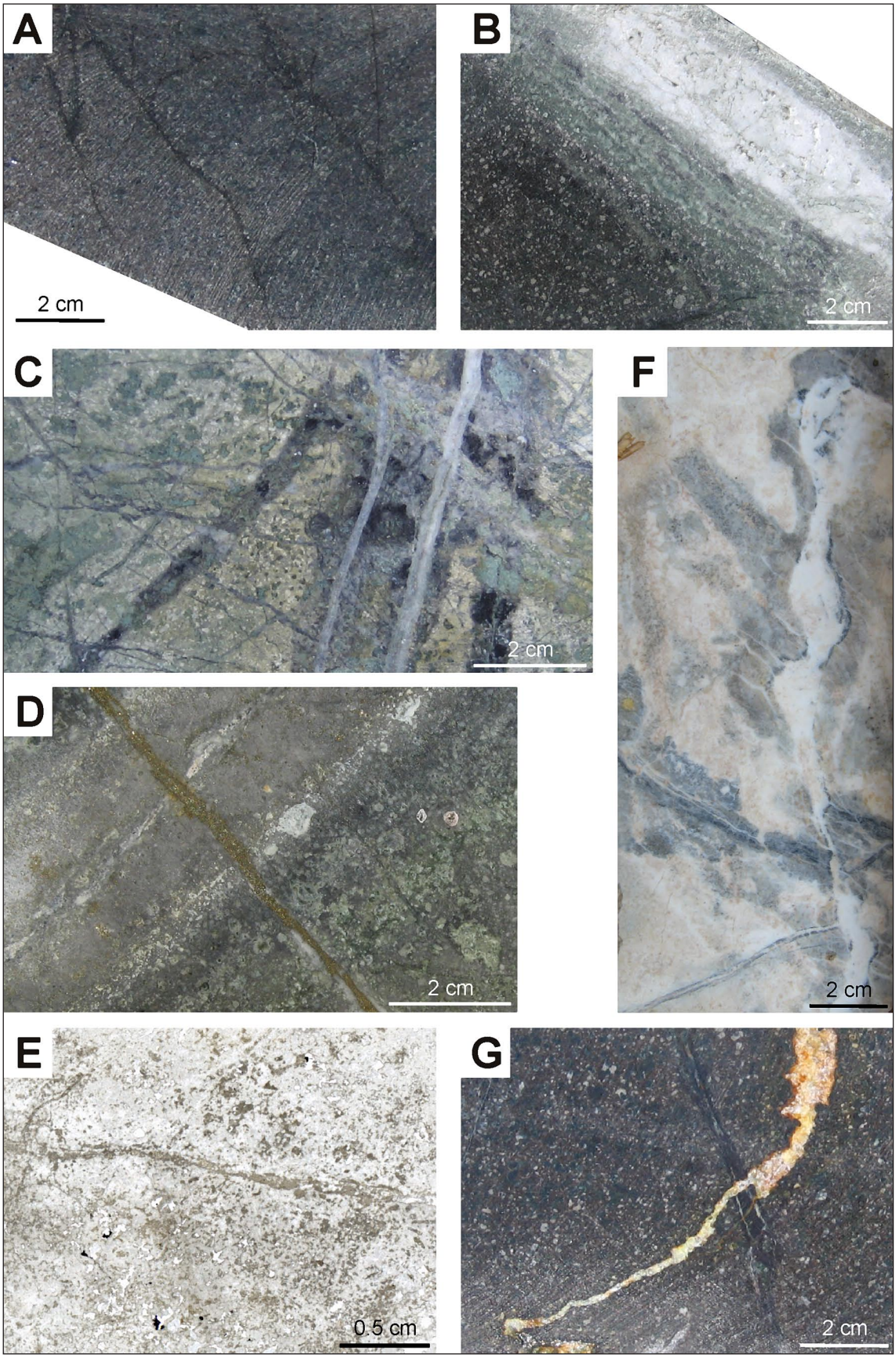


Fig. 11. Typical veinlet types at the Biely vrch deposit. **A** – biotite-magnetite veinlets (EB-type) hosted by altered diorite porphyry, affected by potassic and intermediate argillic alteration (DVE-5a/42.5); **B** – thick cluster of hydrothermal quartz in altered diorite porphyry, interpreted as xenolith of metamorphic hydrothermal quartz from the Hercynian crystalline basement, overgrown by porphyry-related hydrothermal quartz (DVE-5a/104.6); **C** – several generations of quartz veinlets in heavily silicified and argillized porphyritic rock (DVE-5a/455.2); **D** – pyrite ± quartz veinlet in argillized and silicified porphyritic rock (DVE-11/394.4); **E** – illite veinlet and aggregates in silicified and argillized porphyritic rock (DVE-1/91.5); **F** – kaolinite veinlet (white) cutting quartz veinlets in rock heavily altered by advanced argillic alteration (DVE-8a/43.7); **G** – carbonate-zeolite veinlet cutting A-type veinlet in altered diorite porphyry (DVE-5a/56.8).

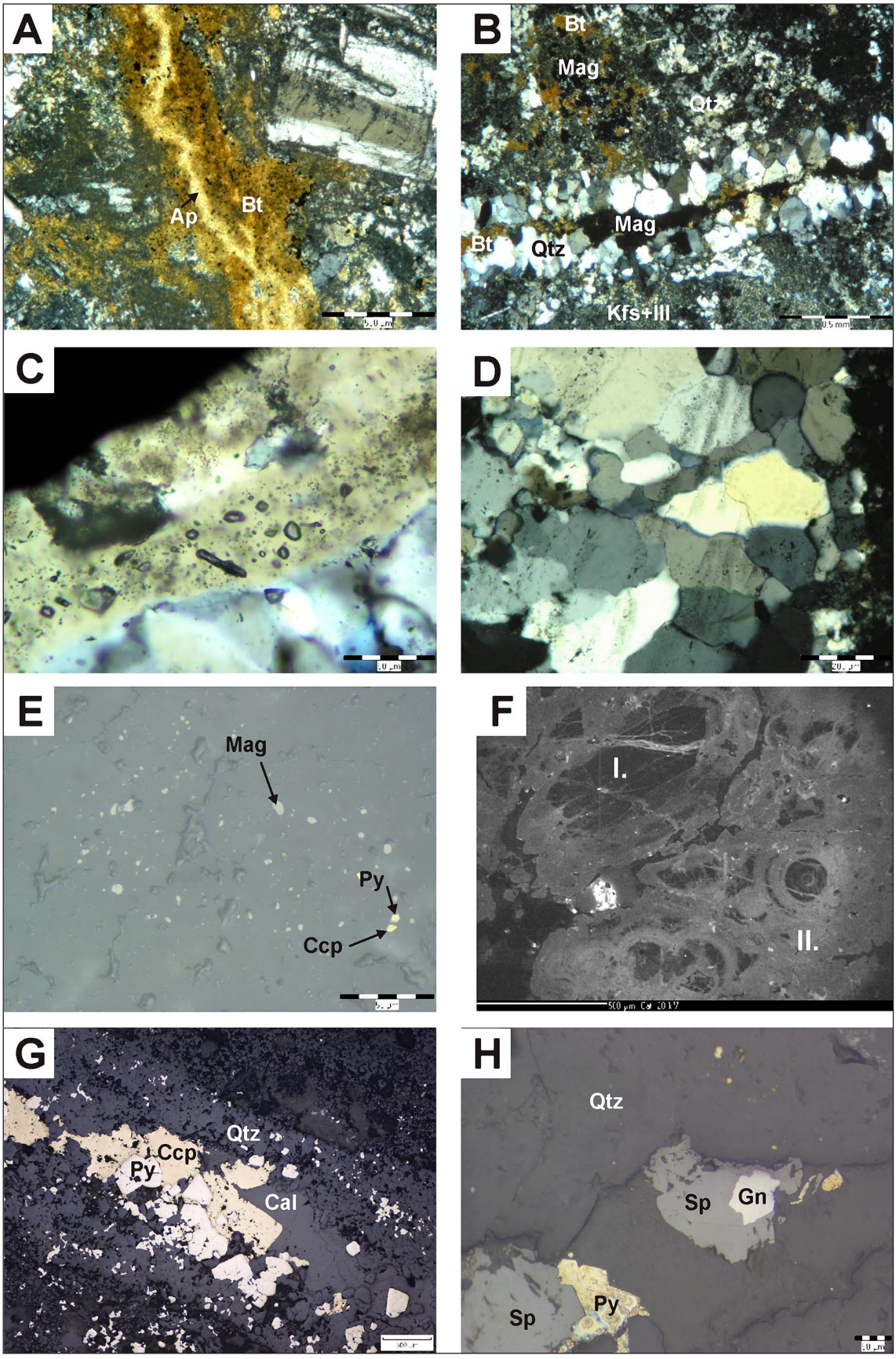


Fig. 12. Microphotographs of veinlets from the Biely vrch deposit. **A** – biotite-magnetite (EB-veinlet) with later stage apatite in its central part (DVE-5a/42.5; XN); **B** – quartz-biotite-magnetite veinlet (A-type) in porphyry affected by K-silicate alteration (DVE-1/72.6 m, XN); **C** – banded quartz veinlet with a band rich in vapour monophase type of inclusions (DVE-5a/369.6; XN); **D** – detail of bands of vapor-rich inclusions that do not respect quartz grains boundaries in a quartz veinlet (DVE-5a/417.6; XN); **E** – inclusion of magnetite and rare pyrite and chalcopyrite disseminated in quartz veinlets (DVE-5a/495.5; reflected light); **F** – cathodoluminiscence image of a thick cluster of hydrothermal quartz from Fig. 11B. Note the presence of two different generations of quartz, early nonluminiscent crystals probably of metamorphic hydrothermal origin (I.) and late quartz with strong luminiscence and preserved colomorph texture (II.) (DVE-5a/104.6); **G** – pyrite, younger chalcopyrite and calcite filling central part of a quartz veinlet (DVE-11/394.7; reflected light); **H** – galena enclosed in sphalerite and overgrown by pyrite or marcasite in a quartz veinlet (DVE-1/100.5; reflected light).

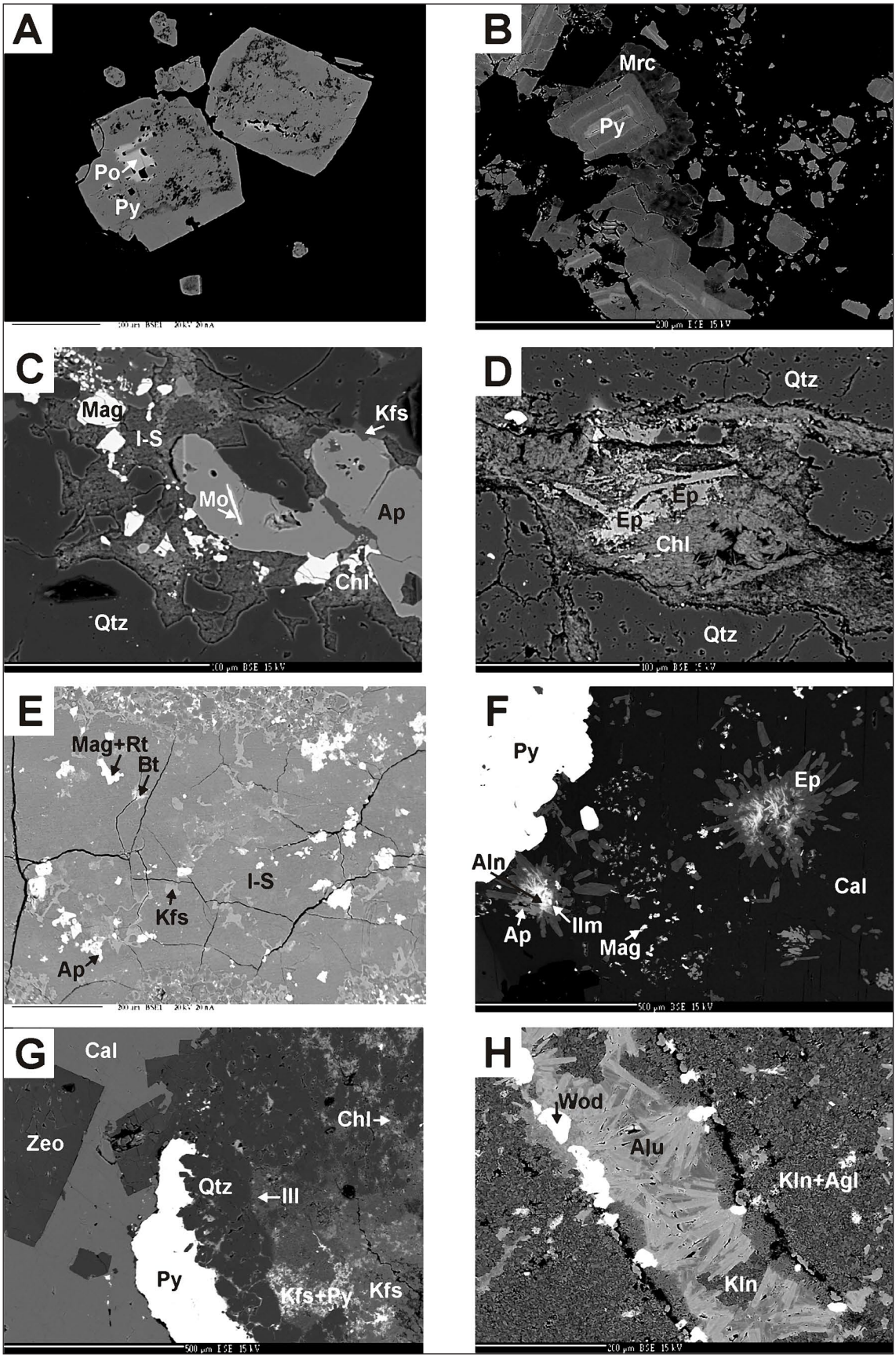


Fig. 13. Backscattered electron micrographs of mineralization in veinlets from the Biely vrch deposit. **A** – pyrite crystals enclosing pyrrhotite fragments (DVE-4/112.4); **B** – pyrite crystals overgrown by marcasite (DVE-5a/357.3); **C** – illite-smectite, chlorite, apatite, K-feldspar and magnetite filling central part of a quartz veinlet. Apatite encloses a tiny molybdenite crystal (DVE-3/163.0); **D** – chlorite with epidote filling central part of a quartz veinlet (DVE-5a/253.5); **E** – detail of intermediate argillic veinlet with dominant illite-smectite, enclosing biotite, K-feldspar, apatite, magnetite and rutile (DVE-4/66.4); **F** – calcite veinlet with pyrite clusters on its margins. Calcite hosts clusters of epidote with allanite in their centre and tiny magnetite and ilmenite grains (DVE-5a/310.7); **G** – complex vein filling with quartz overgrown by pyrite and later refilled by zeolite associated with calcite. Altered rock on the margin of the veinlet includes chlorite, illite, K-feldspar and pyrite representing intermediate-argillic alteration (DVE-5a/357.3); **H** – advanced argillic veinlet filled by woodhousite, alunite and kaolinite in strongly altered rock with kaolinite and augelite (DVE-8a/129.0).

gold at the deposit; however, vein quartz contains gold grains only rarely. Alteration halo in their vicinity is not always present, but sometimes silicification and increased amount of intermediate argillic alteration minerals have been observed (Figs. 7A, 8E and 11C).

Hydrothermal quartz also rarely occurs in big clusters, several centimeters in diameter (Fig. 11B). According to optical and cathodoluminiscence study quartz the clusters consist of several generations of quartz, including big zonal quartz crystals, overgrown by younger generation of more fine-grained quartz grains. Remnants of former colomorph (botryoidal) quartz have been also recognized, now disintegrated and recrystallized (Fig. 12F). Rare carbonate with zeolite and marcasite are filling gaps and forming short veinlets in some quartz clusters. The origin of quartz clusters is still not entirely understood, but probably the cores of the quartz grains represent metamorphic hydrothermal quartz enclosed as xenoliths in the porphyry and later overgrown by porphyry-related hydrothermal quartz, found elsewhere in veinlets. This interpretation is indicated by the presence of big blocks of Hercynian crystalline basement that were discovered by some drill holes at the deposit (Hanes et al., 2010).

Pyrite (sulphide) veinlets

Stand-alone sulphide veinlets are usually thin (<0.1 mm), short and discontinuous, with pyrite as the most common sulphide mineral. Pyrite-bearing veinlets are always younger than quartz veinlets, but are older than carbonate-zeolite veinlets. The same generation of sulphides also occurs in bands and clusters in the central part of quartz veinlets, while the clusters are up to 1 mm thick, probably filling former cavities in the veinlets (Figs. 12G and 12H). Less frequently, sulphides are also present in carbonate-zeolite veinlets or in clay veinlets (Figs. 13F and 13G).

Pyrite is variably accompanied by other sulphides, mostly chalcopyrite, galena, sphalerite, marcasite and rare tetrahedrite. Infrequent galena and sphalerite are often earlier than pyrite (Fig. 12H), while common chalcopyrite is always younger than pyrite (Fig. 12G). Tetrahedrite was found representing the single tiny inclusion in chalcopyrite. Marcasite is also a common but the youngest sulphide mineral, replacing earlier sulphides (Fig. 13B). Magnetite, Fe/Ti oxides and rare pyrrhotite are also sometimes present (Fig. 13A and 13F); however, they are always older than pyrite.

The pyrite-bearing veinlets in porphyry deposits usually associate with sericite alteration and are known as D-type veins (c.f. Gustafson and Hunt, 1975). However, within the studied samples from the Biely vrch locality, no association of pyrite veinlets with sericite alteration has been observed, thus they probably can not be classified as the D-veins. Their common association with the base metal minerals and clay minerals more likely indicates affiliation to intermediate-argillic alteration and/or propylitic alteration in marginal parts of the system (Seedorf et al., 2005).

Chlorite/intermediate argillic veinlets

Despite the widespread presence of chloritic and intermediate argillic alteration at the Biely vrch deposit, these alteration minerals only rarely form individual veinlets. If present, they are short, discontinuous, 1 mm to 0.1 mm thick and younger than quartz veinlets (Fig. 11E). Bands or clusters dominated by these minerals can be also found in quartz veinlets, mostly in their central parts (Fig. 13C and 13D).

There is not a clear difference between the chlorite and intermediate argillic veinlets (illite to illite-smectite) and sometimes both minerals occur together and appear to be coeval (Fig. 13C). However, chlorite-dominated veinlets are often accompanied variably by epidote (often REE-enriched), magnetite, sulphides (mainly pyrite and chalcopyrite) and overprinted by zeolite and calcite (Fig. 13D). Clay-dominated veinlets are variably accompanied by apatite, magnetite, rutile, K-feldspar and sulphides (Fig. 13E). Rare presence of micrometer-sized sphalerite, molybdenite, tourmaline, xenotime, allanite has been also observed. Rare solitary molybdenite also occurs within the late fissures (Fig. 13C).

Calcite-zeolite veinlets

This type of veinlets is relatively common, except of areas affected by advanced argillic alteration. Carbonate--zeolite veinlets are of variable thickness reaching often up to 1 cm, but common are also veinlets just 10 μm thin. They occur as individual veinlets cutting all other types of veinlets (Fig. 11G) except of advanced argillic ones.

Carbonate was identified as calcite and it is the most common mineral in these veinlets. Very often calcite is accompanied by various zeolite minerals (Fig. 13G) that rarely also form monomineral veinlets. Calcite-dominated veinlets also contain variably chlorite, epidote, K-feldspar, apatite, illite-smectite, pyrite, marcasite, magnetite, titanite, rutile, tourmaline, alanite on their margins and are clearly older than both calcite and zeolites (Fig. 13F). Zeolites are always older than calcite (Fig. 13G).

Carbonate-zeolite veinlets never occur in contact with advanced argillic veinlets, thus their mutual relationship is unclear. However, calcite veinlets are probably older, missing in areas of advanced argillic alteration due to leaching by corresponding low pH fluids. Carbonate-zeolite veinlets represent late, low-temperature veins related to final stages of porphyry systems (Seedorf et al., 2005).

Advanced argillic veinlets

In places affected by advanced argillic alteration veinlets with corresponding minerals are frequently present. They are always younger than quartz veinlets (Fig. 11F) and younger than intermediate argillic and pyrite veinlets (based on the succession of alteration discussed above).

Most common are veinlets with kaolinite and/or pyrophyllite. They are up to 2 mm thick, accompanied by broad alteration haloes with kaolinite (Fig. 11F). Veinlets are either nearly monomineral or represent mixtures of both

clays, accompanied variably by alunite, woodhousite and augelite that sometimes occur on margins of clay veinlets (Fig. 13H). Woodhousite is always the oldest in the mineral assemblage, but alunite is the most common. Locally, kaolinite veinlets also contain dickite, pyrite and rutile.

Gold mineralization

The extent of Au mineralization at the Biely vrch deposit roughly corresponds to the extent of quartz veinlets (Fig. 14). Grains visible in optical microscope we were able

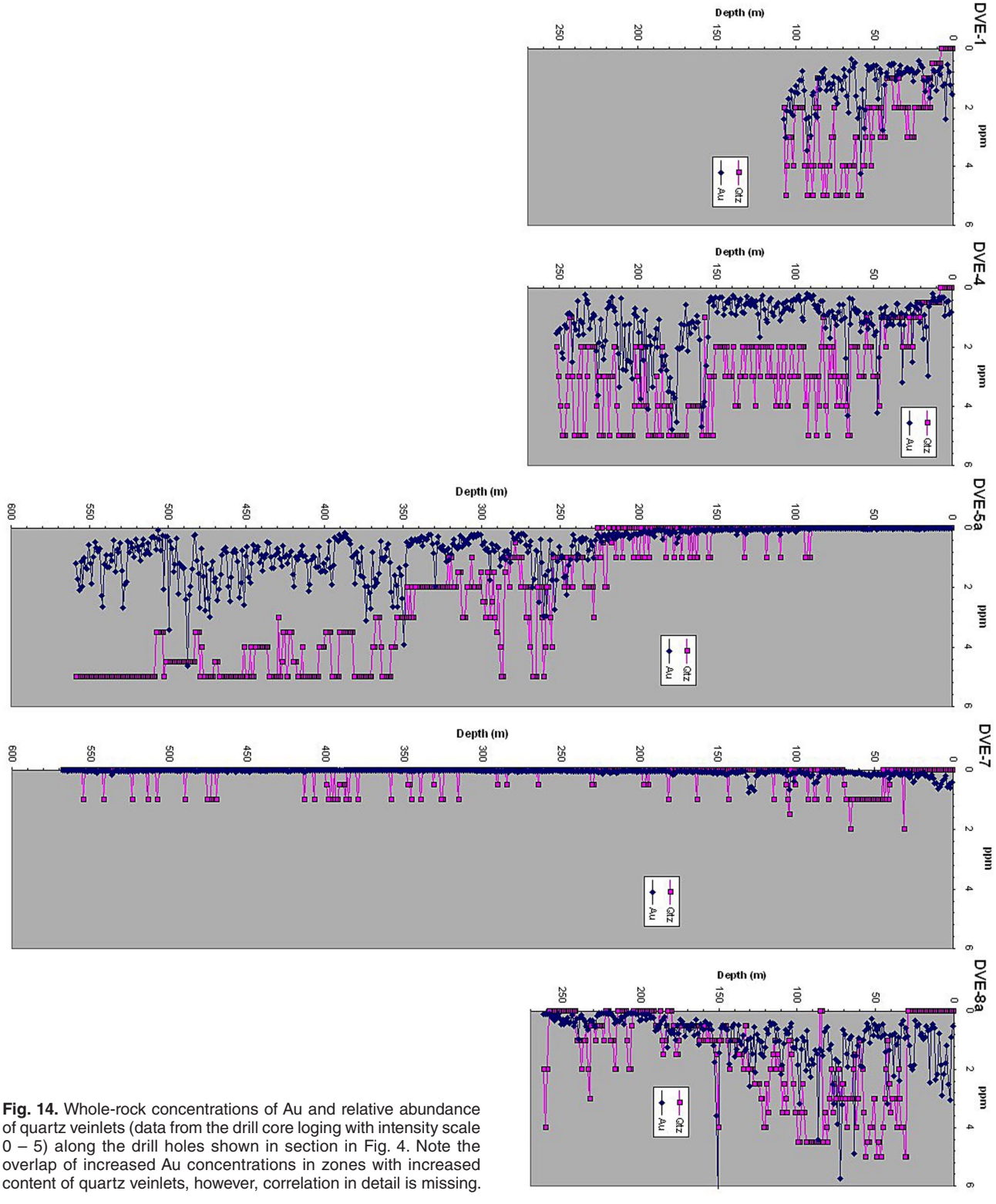


Fig. 14. Whole-rock concentrations of Au and relative abundance of quartz veinlets (data from the drill core loging with intensity scale 0 – 5) along the drill holes shown in section in Fig. 4. Note the overlap of increased Au concentrations in zones with increased content of quartz veinlets, however, correlation in detail is missing.

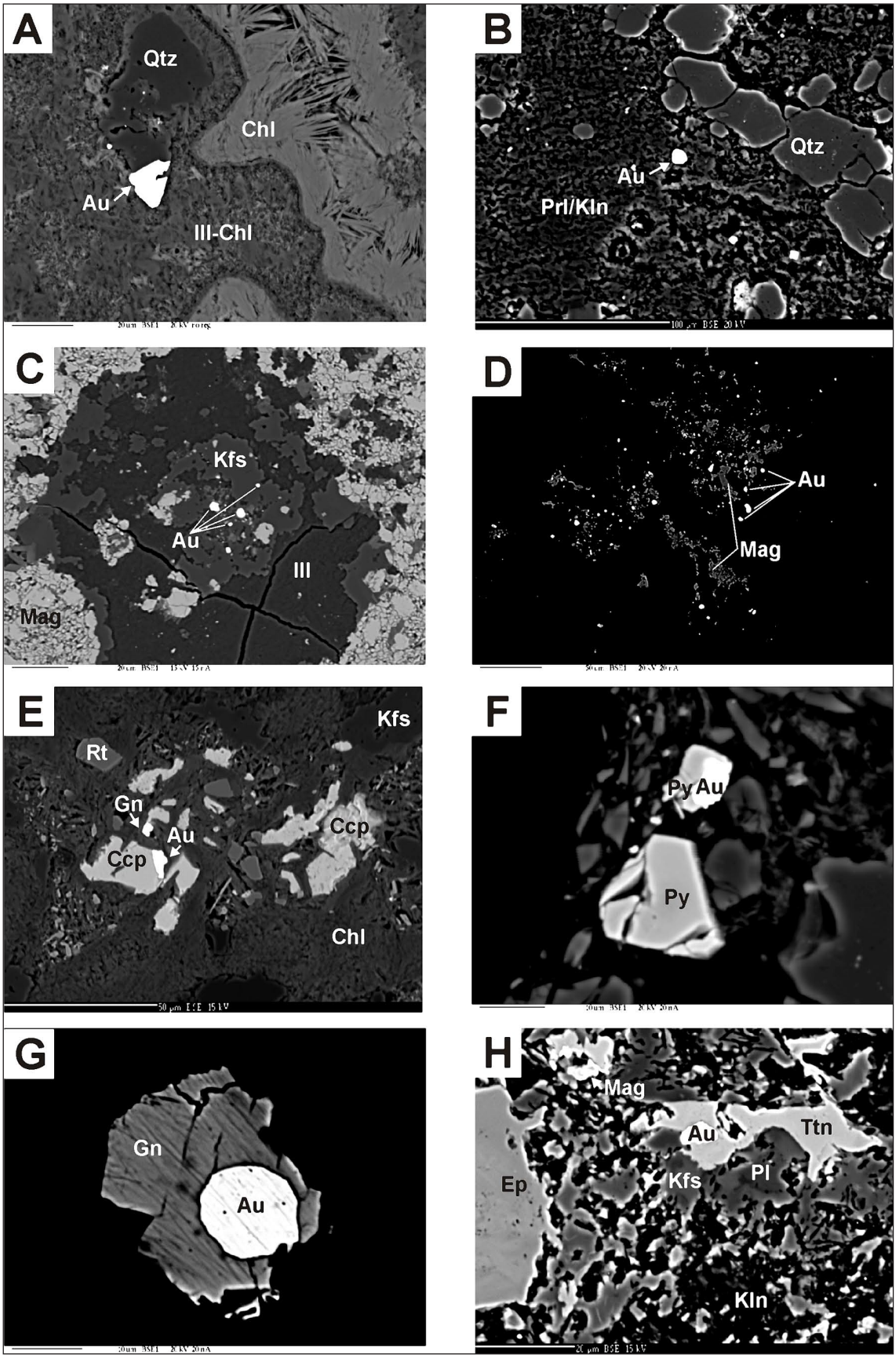


Fig. 15. Backscattered electron micrographs of Au mineralization from the Biely vrch deposit. **A** – gold grain attached to quartz in argillized rock with illite and chlorite close to a chlorite veinlet (DVE-5a/502.4); **B** – gold grain hosted by pyrophyllite/kaolinite in the vicinity of a small quartz veinlet (DVE-4/214.0); **C** – cluster of several small gold grains in illite associated with K-feldspar and magnetite (DVE-1/58.5); **D** – numerous tiny gold grains associated with magnetite in argillized rock with illite-smectite and kaolinite (DVE 4/188.6); **E** – gold grain attached to chalcopyrite and associated with rutile and galena hosted by altered rock with chlorite and K-feldspar (DVE-5a/349.5); **F** – gold grain enclosed in pyrite in silicified rock with illite-smectite (DVE-1/106.5); **G** – large isometric gold grain enclosed in galena (DVE-1/106.5); **H** – gold grain enclosed in titanite in altered rock with K-feldspar, kaolinite, epidote, plagioclase and magnetite (DVE-5a/478.2).

Tab. 2
Representative WDS analyses of gold from the Biely vrch deposit

Anal. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hole	DV-1/100.5	DVE-1/106.5	DVE-4/66.4	DVE-4/188.6	DVE-4/206.7	DVE-5A/487.7	DVE-5A/487.7	DVE-5A/529.0	DVE-8A/72.5
Au	88.28	96.13	93.11	85.90	99.29	95.85	98.39	98.47	97.49
Ag	12.59	3.41	7.73	12.36	0.15	3.97	2.69	2.11	0.57
Cu	0.03	0.05	0.09	0.02	0.04	0.02	0.03	0.06	0.00
Hg	0.00	0.28	0.05	0.00	0.00	0.08	0.16	0.03	0.05
Total	100.90	99.86	100.98	98.28	99.48	99.92	101.26	100.66	98.10

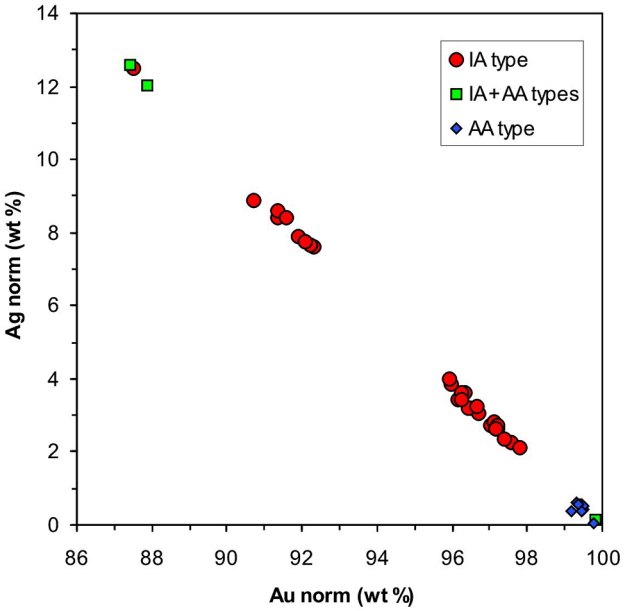


Fig. 16. Correlation between normalized Au and Ag concentrations of gold grains from the Biely vrch deposit based on microprobe data. Grains are hosted either by intermediate argillic (IA) or advanced argillic (AA) alteration mineral assemblages or a mixture of both (IA + AA).

to find only where gold grades were > 0.5 g/t. The grain size of gold is variable, generally 2 – 15 μm in diameter, rarely up to 40 μm. However, significant proportion of gold is probably also distributed in the form of submicroscopic grains (< 2 μm) as seen in detailed SEM images (Figs. 15C and 15D) and preliminary LA ICPMS work.

Most of the observed gold grains are not hosted by quartz veinlets, but they occur in their broad vicinity within altered rock variably associated with clays (illite, illite/smectite, kaolinite), chlorite, K-feldspar, plagioclase, epidote, zeolite (Figs. 15A, 15C, 15E and 15H). Sometimes some ore minerals are also associated, usually chalcopyrite, magnetite, pyrite and rutile (Figs. 15D and 15E). Rarely gold is directly attached to pyrite, chalcopyrite or included in galena, titanite, rutile (Figs. 15E and 15H). As the gold is not generally present in veinlets there is not a direct correlation between the gold grades and the amount of quartz veinlets, neither with the presence of particular generation of quartz veinlets (e.g. banded or not banded, Fig. 14).

The microprobe analyses of 28 individual gold grains (42 analyses in total) showed that most of the gold grains are very pure, homogeneous, with small but variable concentrations of Ag (0.05 to 12.6 wt.%; Tab. 2). Correlation between normalised Au and Ag contents of gold shows three distinct clusters of Au/Ag ratios, probably indicating the presence of multiple generations of gold at the deposit (Fig. 16). Other components (Hg and Cu) are present just in the very small concentrations (Hg < 0.4 wt.%, Cu < 0.3 wt.%). Gold in zones overprinted by advanced argillic alteration shows generally higher fineness (992 to 994 with the exception of one sample) compared to gold in rocks affected by intermediate argillic alteration only (875 – 978). This can be interpreted as the result of remobilization of gold by these late stage fluids, resulting in loss of Ag. Furthermore, gold grains hosted by kaolinite are sometimes accompanied by the dense clusters of tiny (< 2 μm) gold grains which might indicate the local dissolution and quick

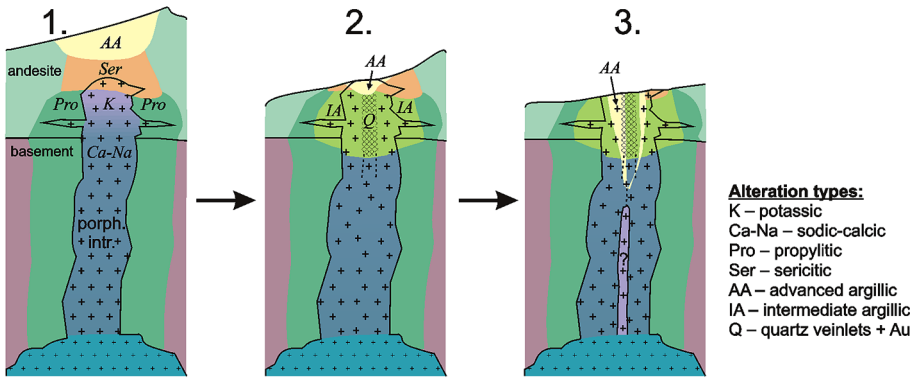


Fig. 17. Schematic model showing succession of alteration patterns at the Biely vrch Au-porphyry deposit, assuming a shallow emplacement of the parental intrusion (not to scale). See text for arguments defending the model.

reprecipitation of gold due to neutralization at wall rocks, which corresponds to a very low ability of acid fluids to transport Au complexes (Heinrich, 2005).

Discussion

Detailed study of alterations and mineral assemblages of the Biely vrch deposit further confirmed the classification of the deposit as a typical Au-porphyry deposit. Compared to other Au-porphyry systems worldwide, in addition to low Cu/Au ratio and association with diorite porphyry intrusions it also shares some other specific features. They include enrichment in magnetite, the presence of banded quartz veinlets with vapour-rich inclusions and the occurrence of related advanced argillic alteration (Muntean and Einaudi, 2000; Sillitoe, 2000; Seedorf et al., 2005).

The sequence of alteration patterns determined in this study enables to reconstruct the possible evolution of this magmatic-hydrothermal system (Fig. 17). First stage of evolution includes emplacement of the parental porphyry intrusion and alteration patterns developed by the early high temperature fluids (K alteration in upper parts, Ca--Na alteration in deeper parts). In agreement with porphyry systems evolution models, there is highly probable the simultaneous evolution of lithocap with advanced argillic alteration close to the surface due to condensation of magmatic gases rich in acid-forming components (mainly SO_2). The presence of transitional quartz-sericite-pyrite (phyllic) alteration is also assumed below the lithocap.

Second stage of evolution is marked by the development of network of quartz veinlets, probably associated with input of the main portion of magmatic fluids exsolved from the underlying magma chamber into the partially cooled intrusive body. Shallow emplacement of the veinlets corresponds to the observed presence of banded and botryoidal textures, resulting from local crystallization from the silica gel, induced probably by rapid fluid decompression and cooling (Fournier, 1985). Note, that at this time some paleosurface degradation is assumed of the soft argillized material, which enabled the observed high degree of telescoping of younger alteration over older ones. Widespread intermediate argillic alteration, that is also supposed to have originated during this stage, is overprinted on K and Ca-Na alterations down to the lowest explored parts of the deposit (~400 m). Precipitation of IA alteration is related to nearly neutral pH fluids, linked to progressive cooling of the system with initial meteoric water incursion (Sillitoe, 2002) and/or influx of late-stage, low temperature, low salinity magmatic fluid (Hedenquist et al., 1998). Despite the fact that quartz veinlets sometimes have a clear alteration halo of IA type, it is still not clear if the widespread IA type of alteration is coeval or postdates the emplacement of veinlets. High degree of telescoping and evidence of quick decompression within quartz veinlets enables to speculate even about a possible gravitationally induced catastrophic sector-collapse of volcanic edifice and sudden removal of overbunded, which is suggested to explain these features on Au-porphyry deposits (Sillitoe, 2000).

Third stage of the model corresponds to the origin of zones and ledges of advanced argillic alteration that generally result from condensation of magmatic vapour enriched in acidic volatiles. These fluids are likely related to a new portion of magma emplaced at depth, that experienced strong structural fluid focusing at fluid--dominated conditions.

Distribution of gold shows spatial association of Au mineralization with the presence of quartz veinlets. However, the quartz veinlets themselves rarely host gold grains and gold occurs in altered rock in their vicinity. Thus, it is likely that most of the gold was introduced into the system during the emplacement of quartz veinlets due to reaction with the favourably altered surrounding rock. The associated low density fluid inclusions indicate transport of Au in bisulfide complexes. Their efficient destabilization (leading to gold precipitation) was probably induced by focusing of Au-bearing fluids into favourably altered rocks (potassic) with enough feldspar for effective H^+ sink and enough Fe-oxides for effective de-sulfidation of the fluid by iron in the wall rocks rich in magnetite (Heinrich, 2005). Furthermore, rapid depressurization indicated by the presence of botryoidal quartz and large--scale telescoping could have steepened the gradients of chemical disequilibrium and quick destabilization of Au--complexes. The associated low-density vapour-like fluid probably results from brine-vapour fluid phase separation deeper in the system, while Au partitioned strongly into the vapour phase (Williams-Jones and Heinrich, 2005).

In detail, however, the history of gold precipitation is most likely more complicated as suggested by several generation of gold with different fineness (Fig. 16). Some of the gold might have been already introduced together with potassic alteration as suggested by Sillitoe (2000) for genesis of Au in Au-rich porphyry systems. For instance, at the Cerro Casale Au-rich deposit gold deposited during potassic alteration has high abundances of Ag (8 – 28 wt.% Ag), but gold deposited during intermediate argillic alteration has much lower Ag content (1 – 9 wt.% Ag). If the same feature is applied on the Biely vrch Au data, most of the gold was clearly precipitated during the intermediate argillic alteration stage. Furthermore, apparent gold enrichment in zones of advanced argillic alteration overprinting quartz veinlet stockwork indicates remobilization of gold. This corresponds to a very high fineness of this gold, related to loss of Ag during the process of remobilization. As elsewhere at Biely vrch and most other localities within the Javorie stratovolcano the AA type of alteration is barren (Hanes et al., 2010), introduction of primary Au during the third stage of evolution is highly unlikely.

Conclusions

The Biely vrch deposit is a typical Au-porphyry system, sharing all major characteristics of this type of porphyry deposits, but it was not known previously in the Central Slovakian Volcanic Field. Within the identified types of alterations the intermediate argillic alteration clearly dominates, variably overprinting earlier high-temperature

K-silicate and Ca-Na silicate alterations in deeper levels of the magmatic-hydrothermal system. Chloritic alteration appears locally as transitional stage between K-silicate and IA alteration stages. Propylitic alteration represents an outer zone of the system. Crosscutting subvertical ledges of advanced argillic alteration correspond to the youngest stage of hypogene alteration, probably related to a younger intrusive event. Alterations are accompanied by corresponding veinlets, including early EB- and A-types, widespread quartz, younger pyrite and IA/chloritic and final zeolite-carbonate and AA veinlets.

Quartz veinlets mark the area of economic Au mineralization and are supposed to be associated with input of magmatic fluids exsolved from the underlying magma chamber up to shallow levels of the system and influenced by a quick decompression. Low density fluids entered into the partially cooled intrusive body during or prior to the origin of IA alteration. Gold of microscopic to submicroscopic size is present in the vicinity of quartz veinlets in altered rock typically with clays, chlorite, K-feldspar and Fe-Ti oxides, and is sometimes attached to sulphide minerals. Most of the gold was introduced into the system in bisulphide complexes in vapor during the emplacement of quartz veinlets and precipitated due to reaction of fluid with K-feldspars (effective H^+ sink) and Fe-oxides (effective for de-sulphidation of the fluid) in the regime of fluid decompression. Several generations of gold with variable fineness point to multiphase introduction of gold into the system and significant role of its remobilization especially during penetration of fluids responsible for advanced argillic alteration.

Acknowledgements. Support by EMED Mining, Ltd. and VEGA grant 1/0311/08 is acknowledged.

References

Burian, J. & Smolka, J., 1982: Geology of the porphyry copper deposit Zlatno. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 14, 517 – 538 (In Slovak).*

Fournier, R. O., 1985: The behaviour of silica in hydrothermal solutions. *In: Rev. Econ. Geol., v. 2, 45 – 60.*

Gustafson, L. B. & Hunt, J. P., 1975: The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. *In: Econ. Geol. (New Haven), 70, 857 – 912.*

Gustafson, L. B. & Quiroga, G., 1995: Patterns of mineralization and alteration below the porphyry copper orebody at El Salvador, Chile. *In: Econ. Geol. (New Haven), 90, 2 – 16.*

Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P. & Konečný, V., 2010: Exploration results of Au porphyry mineralization in the Javorie stratovolcano. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 42, 15 – 32.*

Heinrich, C. A., 2005: The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study. *In: Mineralium Deposita, 39, 864 – 889.*

Hedenquist, J. W., Arribas, A., Jr. & Reynolds, T. J., 1998: Evolution of an intrusion-centred hydrothermal system: Far Southeast--Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *In: Econ. Geol. (New Haven), 93, 373 – 404.*

Konečný, V., Mihaliková, A. & Rojkovičová, L., 1977: Structural drill hole KON-1. Open file report. *Manuscript. Bratislava, archive State Geol. Inst. D. Štúr, 185 (In Slovak).*

Konečný, V., Miko, O., Straka, P., Panáček, A. & Šefara, J., 1988: Geological structure and morphostructures of basement of the eastern part of the Central Slovakian Volcanic Field (Krupinská planina – Zvolen) at a scale 1 : 100 000. Open file report. *Manuscript. Bratislava, archive State Geol. Inst. D. Štúr (In Slovak).*

Konečný, V., Lexa, J., Halouzka, R., Hók, J., Vozár, J., Dublan, L., Nagy, A., Šimon, L., Havrila, M., Ivanička, J., Hojstričová, V., Mihaliková, A., Vozárová, A., Konečný, P., Kováčiková, M., Filo, M., Marcin, D., Klukanová, A., Liščák, P. & Žáková, E., 1998: Explanations to the geological map of the Štiavnické vrchy and Považský Inovec mountain ranges (Štiavnica stratovolcano). *Bratislava, GS SR, 473 (In Slovak with English summary).*

Konečný, V., Lexa, J. & Žáková, E., 2002: Hydrothermal center Biely Vrch near Detva. Partial final report. *In: Lexa, J. et al., 2002: Metallogenetic evaluation of the territory of Slovak Republic. Open file report. Manuscript. Bratislava, archive State Geol. Inst. D. Štúr (In Slovak).*

Marsina, K., Lexa, J., Rojkovičová, Ľ., Konečný, V., Žáková, E., Hojstričová, V., Konečný, P. & Káčer, Š., 1995: Comparison of porphyry/skarn objects in the central zone of the Štiavnica stratovolcano and their resource assessment. Open file report. *Manuscript. Bratislava, archive State Geol. Inst. D. Štúr, 119 (In Slovak).*

Mihaliková, K., 1985: Structural drill hole DV-24, Zltý Vŕšok, Poľana. Unpublished graduation thesis. *Bratislava, Archive Fac. Nat. Sci. Comenius Univ. (In Slovak).*

Muntean, J. L. & Einaudi, M. T., 2000: Porphyry gold deposits of the Refugio district, Maricunga belt, northern Chile. *In: Econ. Geol. (New Haven), 95, 1 445 – 1 472.*

Muntean, J. L. & Einaudi, M. T., 2001: Porphyry-epithermal transition: Maricunga belt, northern Chile. *In: Econ. Geol. (New Haven), 96, 743 – 772.*

Ramdohr, P., 1980: The ore minerals and their intergrowths. Second edition. *New York, Pergamon, 1 207.*

Seedorff, E., Dilles, J. H., Phoffett, Jr., J. M., Einaudi, M. T., Zurcher, L., Stavast, W. J. A., Johnson, D. A. & Barton, M. D., 2005: Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *Littleton, Economic Geology 100th Anniv. Vol., Soc. Econ. Geol., 251 – 298.*

Sillitoe, R. H., 2000: Gold-rich porphyry deposits? Descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery. *In: Hagemann, S. G. & Brown, P. E. (eds.): Gold in 2000. Rev. Econ. Geol., 13, 315 – 315.*

Štohl, J., Konečný, V., Mihaliková, A., Žáková, E., Marková, M. & Rojkovičová, L., 1981: Metallogenetic exploration of Javorie. Open file report. *Manuscript. Bratislava, archive State Geol. Inst. D. Štúr (In Slovak).*

Štohl, J., Dublan, L., Hojstričová, V., Marková, M., Marsina, K., Mihaliková, A., Mihaliková, K., Onačila, D., Stankovič, J. & Žáková, E., 1986: Evaluation of possible Cu (Pb-Zn) ore mineralization in the area of Javorie (Štožok – Klokoč) and Poľana. Open file report. *Manuscript. Bratislava, archive State Geol. Inst. D. Štúr (In Slovak).*

Vasyukova, O. V., Kamenetsky, V. S. & Gömann, K., 2008: Origin of "quartz eyes" and fluid inclusions in mineralized porphyries. *In: Geochim. Cosmochim. Acta (Oxford), 72, Suppl. 1, p. A978.*

Vila, T. & Sillitoe, R. H., 1991a: Gold-rich porphyry systems in the Maricunga belt, Northern Chile. *In: Econ. Geol. (New Haven), 86, 1 238 – 1 260.*

Williams-Jones, A. E. & Heinrich, C. A., 2005: Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *In: Econ. Geol. (New Haven), 100, 1 287 – 1 312.*

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 12. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 57 – 68
ISSN 0369-2086

Importance of alluvial gold geochemistry for exploration: Examples from placers in the Western Carpathians

PETER ŽITŇAN[1], FRANTIŠEK BAKOS[1] and ALEXANDER SCHMIDERER[2]

[1]Eastern Mediterranean Resources – Slovakia, s. r. o., Železničiarska 12, 969 01 Banská Štiavnica; pzitnan@gmail.com, fbakoss@yahoo.com
[2]Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, A-8700 Leoben

Abstract

LA-MCP-MS low detection method was applied for the first time on samples of gold from the Western Carpathians. Total 377 gold samples from 19 localities in main tectonic units have been assayed for the set of 60 elements. The methodology proved to be very useful for identifying genetic types of mineralizations from which the gold has been sourced. The presence of microinclusions in gold was inevitable to identify the trace element patterns. This allowed us to interpret the nature of primary source in the localities where it has not been identified yet. The very low detection limits enabled us to plot REE normalized patterns for gold and to identify trace element patterns for gold from different localities. As a result, gold from Hybica proved to be of exotic origin, significant volume of gold from placers in Rožňava proved to have the origin in apatite-U-REE mineralization. The supergene gold (Uderiná, Podrečany) was defined to have increased content of Ba, Mn and Fe. Low content of PGE was identified in gold samples from the Western Carpathians generally.

Key words: placer gold, trace elements, LA-ICP-MS, metallogeny, Western Carpathians

Introduction

The chemical composition of gold has started to be systematically studied with expansion of electron microprobe analysis in the 1980s and the spectroscopic analysis of gold samples and archeological gold artefacts in the late 1970s. The contents of Au, Ag, Hg, rarely also Cu, Sb, Fe, Te, Ni have been reported with 0.X % accuracy in number of studies. Extensive searching for unknown primary source of gold e.g. in Zlatno, Zlatníky, Malinová, Rimavská Baňa, Podrečany, etc. did not have desirable effect despite of time and financials devoted. This paper summarizes results of chemical analysis using Laser Ablation ICP-MS of gold samples from the selected localities in the Western Carpathians. The samples have been sourced from the personal collections of the authors and were analytically and statistically evaluated in PhD. thesis of Schmiderer (2009). This method was applied for the first time on gold from the Western Carpathians. Chapman et al. (2000) and Chapman and Mortensen (2006) applied LA-ICP-MS to study gold samples from UK, Ireland, Scotland and Alaska, USA to determine the nature of the source mineralization. LA-ICP-MS was applied in the thesis of Schmiderer (2009) on fingerprinting of gold to determine the origin of gold in prehistorical gold artefacts from Austria and Germany. LA-ICP-MS allows in-situ determination of ultra-trace elements. Main advantage of LA-ICP-MS is the low detection limit combined with a wide linear dynamic range and low sample consumption. Modern calibration methods allow fully quantitative measurements for a wide range of trace elements and detection limits in the high ppb-area (Schmiderer, 2009). Therefore new insights into ore-forming processes are possible using this method. The results were used to determine the source of gold from an archeological artefact, named "The Skydisc of Nebra". This work comprises 2073 assays of the gold samples from Austria, Czech Republic, France, Germany, Italy, Poland, Romania, Slovakia and Switzerland. This paper summarizes results of 377 assays from the following 19 localities in the Western Carpathians:

A. Tatric tectonic unit – Pezinok, "Slnečné údolie" (7 gold flakes); Magurka, Ľupčianka creek (16 assays); Vyšná and Nižná Boca – Bocianka creek + primary gold (10 assays); Sopotnička valley (9 assays); Kriváň – High Tatra Mts., primary gold from old mining workings (8 assays); Hybe, Hybica creek (8 assays); Malinová and Chvojnica, Chvojnica creek and tributaries + Malinová paleoplacers (36 assays); Zlatno, Stráňka creek (16 assays); Zlatníky, Livina creek (Malé Hoste, Šišov, Zlatníky) + Zlatníky paleoplacers, (72 assays);

B. Veporic tectonic unit – Kokava nad Rimavicou, Bohaté (6 assays); Rimavská Baňa, Repno (10 assays); Hnúšťa, Uhrinovský creek (8 assays); Uderiná, primary gold from exploration shaft (10 assays); Podrečany, Sedem chotárov (8 assays);

C. Gemeric tectonic unit – Rožňava, Rožňavská valley (10 assays); Poproč, Petrova valley (10 assays);

D. Central Slovakian Neogene Volcanic field – Kremnica, Kremnický creek + primary gold (19 assays); Pukanec, Obecný creek (22 assays);

Methodology

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) is a quite new analytical method for the simultaneous measurement of major, minor and trace elements in solid materials. During the measurements a short-pulsed laser ablates a small amount of material (ca 50 μm^3 per pulse) in helium atmosphere. Diameters of the beam used for the assays were in range 15 – 30 µm. The gas with the ablated particles goes into the plasma of a standard quadrupole mass spectrometer. The samples were assayed at Curt-Engehorn Centre for Archaeometry in Manheim on Nebulizer-MCN 6000 (analysed by A. Schmiderer).

The samples were assayed for the set of the following 60 elements: S, Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U.

Detection limits for individual elements are shown in Tab. 1.

Results

Chemical assays of gold using LA-ICP-MS from the studied localities do not reflect true chemical composition by means of the average trace element contents. The results of individual assays are distorted by the presence of microinclusions (Fig. 1) of associated minerals (primary and secondary inclusions in the gold samples). Despite of this fact the presence of microinclusions is very important for better understanding of metallogeny of the gold--deposits. Microinclusions of >1 µm size are usually visible in BSE, while smaller inclusions are hard to observe with this method due to scratches and voids on the polished sections. Concerning the localities where the primary source is unknown, the microinclusions of associated minerals are even inevitable for determination of their origin. The tables (Tabs. 2 – 4, 6) summarize the average content of the selected trace elements in the localities within individual tectonic units. The relationship between contents of Au and Ag is displayed in Fig. 2. The overall statistics comprises only such major elements which vary between the localities or within individual geotectonic units. The assays are not corrected to the inclusions of the associated minerals.

Tab. 1
Review of the detection limits for LA-ICP-MS method in ppm

47Ti	6.090	72Ge	1.084	103Rh	0.003	137Ba	0.196	165Ho	0.001	193Ir	0.001
51V	2.210	75As	0.770	105Pd	0.179	139La	0.007	166Er	0.001	195Pt	0.008
52Cr	0.955	80Se	29.848	107Ag	18.600	140Ce	0.002	169Tm	0.000	197Au	27.543
55Mn	1.201	85Rb	0.739	111Cd	0.112	141Pr	0.001	172Yb	0.005	201Hg	160.015
56Fe	2.524	88Sr	0.029	115In	0.015	146Nd	0.001	175Lu	0.001	205Tl	0.528
59Co	0.107	89Y	0.015	118Sn	1.627	147Sm	0.001	178Hf	0.001	208Pb	0.622
60Ni	11.799	90Zr	0.010	121Sb	1.006	153Eu	0.001	181Ta	0.001	209Bi	0.023
63Cu	2.095	93Nb	0.010	125Te	0.168	157Gd	0.001	182W	0.565	232Th	0.001
66Zn	0.475	95Mo	0.120	127I	26.767	159Tb	0.001	185Re	0.003	238U	0.001
71Ga	0.180	101Ru	0.052	133Cs	0.032	163Dy	0.001	189Os	0.001		

* assays of 33S are only semiquantitative

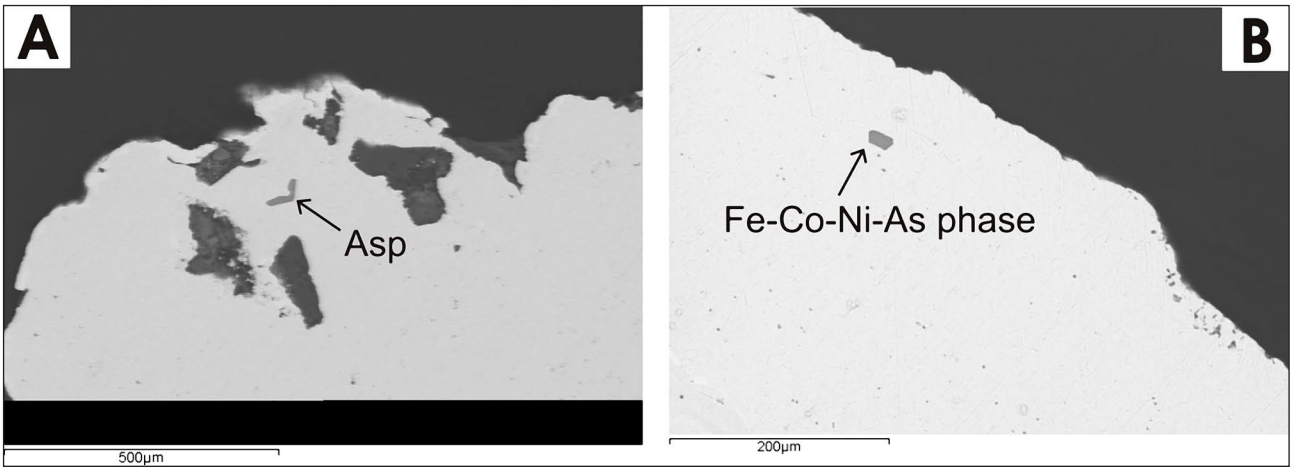


Fig. 1. A – Relatively large microinclusion (cca 50 µm) of arsenopyrite in alluvial gold from Pezinok. B – Relatively big microinclusion (cca 10 µm) of unspecified Fe-Co-Ni-As mineral in alluvial gold from Chvojnica.

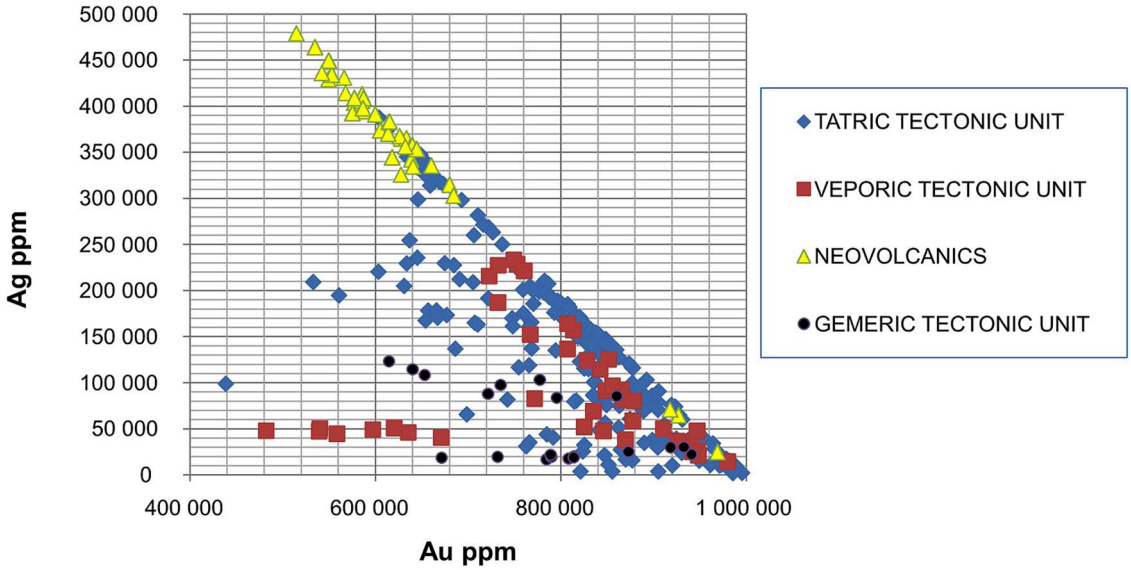


Fig. 2. Relationship between Au and Ag in studied gold samples.

Tab. 2
Comparison of average content (ppm) of selected elements in gold samples in localities in the Tatric tectonic unit

Locality	As	Ba	Mn	Fe	Cu	Sb	Pb	Zn	Te	Bi	Sn	REE
Magurka	205.3	7	8.4	14 668	146.2	2 381.5	257.9	415.47	2.4	1.7	2**	15.71
Boca	84.8	15.4	50.1	2 868.9	496.1	22 175	177.2	7.71	9.1	6.5	9.6	7.14
Kriváň	3 087	15.3	179	7 358	123.9	1 079.8	2 595.1	9.11	5.6	2.8	2.3**	5.81
Pezinok	254.4	11.4	15.8	2 146.2	65.7	89.6	12.5	41.56	12.1	2.6	25.1	56.34
Sopotnička	118.2	8.4	36.1	5 159.6	337.9	9.3	3.1	12.2	4.7	0.3	12.8	4.44
Malá Magura	3.9	17.5	6.1	1 822.8	104.6	55.4	23.6	29.29	4	3.9	9.4	15.26
Zlatníky	26.4	19.6	72.4	6 362.8	83.1	10**	174.7	11.52	2.9**	1.7	6.6**	13.47
Zlatno	0.5*	1.4	1.5**	97.7	465.6	5.8	1.5**	5.95	2.9	0.1**	1.1*	16.72
Hybica	1.2**	5.2	7.8	825.4	34.2	1.9*	1.8	6.12	6.3	0.4	76.8	2.78

* average below detection limit
** ≥50 % of assays below detection limit

Tatric tectonic unit

Gold from *Magurka* is typical with high, very variable contents of As, Sb, Pb (Tab. 2), indicating the presence of abundant microinclusions of sulphides, sulphoarsenides (or arsenopyrite?) and Fe, Sb and Pb sulphosalts. Cu content reaches a maximum of 468 ppm, which means that gold probably does not contain inclusions of Cu minerals. Elevated contents of Co (>7 ppm) positively correlate with As (r = 0.92) and Fe (r = 0.76). Sb/Pb ratio is high (9.35). Content of other elements is not significant in comparison to the other localities.

Geochemical characteristic of gold from *Boca* is slightly different from the typical Sb-As mineral associations in the Tatric unit. High and variable contents of Fe (6.8 to 13 553 ppm), Sb (7.1 – 202 018 ppm) and Cu (104.4 to 10 990 ppm) indicate the presence of inclusions of sulphides and/or sulphosalts. Average content of Cu (496 ppm) is the second highest average Cu content from all the assayed samples from the Western Carpathians (Tabs. 2 – 5). Relatively low contents of As (max. up to 426 ppm) and Pb (max. up to 637 ppm) are also remarkable. Low As and Pb contents (Tab. 2) indicate low chance of substantial part of gold associating with arsenopyrite, or Pb-Sb sulphides and sulphosalts.

Gold from *Kriváň* in the High Tatras Mts. is characterized by similar trace element pattern as gold from Magurka. The only substantial difference is low Sb/Pb ratio (0.42), which indicates association of gold with Pb-Sb sulphosalts rather than with stibnite and Sb-Pb sulphosalts. Zn content is max. 66 ppm (Tab. 2), which excludes the possibility of a significant amount of sphalerite associated with gold. Locally increased content of Mn (up to 656 ppm) is unusual for gold from the Western Carpathians.

Gold from *Pezinok* carries traces of the host intrusion as a locally increased Sn content (max. up to 132 ppm;

Tab. 3
Comparison of average content (ppm) of selected elements in gold samples on localities in the Veporic tectonic unit

Locality	As	Ba	Mn	Fe	Cu	Sb	Pb	Zn	Te	Bi	Sn	REE
Rimavská Baňa	0.2*	0.5**	1.4**	66.3	205.1	27.6	2.7**	3.22	47.6	56.3	11.1	0.47
Kokava n/Rimavicou	5.8	5.1	5.4	1 333.8	497.8	3.3	36.2	1.77	165.4	573.6	4.9	3.47
Hnúšťa	7	8.6	3.8	1 511.1	325.8	45.3	60.1	29.08	8.3	38.3	3.8	85.78
Uderiná	5.4	34.4	25.7	5 118.2	162.7	19.8	5	15.55	6.3	0.1	7.4	6.64
Podrečany	5.5	19.4	383	2 439.9	104.2	1.5**	6.1	218.99	5.2	0.4	2.4*	51.7

* average below detection limit
** ≥50 % of assays below detection limit

Tab. 2) and systematically increased Nd (avg. 51.9 ppm, max. up to 165 ppm). Nd contributes 92 % to the overall content of REE (avg. 56.3 ppm) in gold from this locality. The contents of other REE have background in 0.X ppm, which means that gold contains microinclusions of some unspecified Nd mineral. The content of V varies in the range of several ppm only (avg. 4.6 ppm), which excludes the possibility of the presence of Nd-vanadate. Gold from Pezinok has the highest average REE content from all the localities within Tatric unit – 56.3 ppm and very high LREE/HREE ratio (35). Variable high contents of As (max. 1 636.1 ppm) and Fe (max. 6 977.9 ppm) indicate gold in association with pyrite and arsenopyrite. Maximum content of Sb (364 ppm) and Pb (41 ppm) excludes the possibility of substantial part of gold in association with sulphides and/or sulphosalts of Sb and Pb.

Sopotnička valley gold samples have relatively high contents of Fe (up to 37 403 ppm, avg. 5 159.6 ppm). Increased content of As associates with Fe and S in only one sample. We assume, that primary gold associates mostly with pyrite, which is oxidized during weathering and transport in alluvial environment and association of gold with arsenopyrite in the primary ore is very rare. Systematically increased content of W (max. 18.6 ppm, avg. 4.5 ppm) is typical for gold from this locality. Cu content is systematically elevated and its content from this locality is in average the second highest in the Western Carpathians (338 ppm, max. 636 ppm). The content of other elements is very low (Tab. 2), which excludes association of Au with Pb, Zn, Sb, Bi sulphides and sulphosalts.

Placers at *Malinová* and *Chvojnica* (Malá Magura Mts.) sourced gold of relatively monotonous composition (Tab. 2). Positive geochemical anomaly was observed only at Sb (max. 532 ppm). Low values (max. 76 ppm) were observed at Cu. In two samples Cu content reached as much as 1 412 and 1 312 ppm and these values do not associate with elevated content of any other trace element.

Similarly to gold from Malá Magura Mts. the gold from *Zlatníky* locality has monotonous composition. Increased contents of Fe and Zn were observed (Tab. 2), which suggests the association of gold with pyrite and sphalerite. Contents of Pb and Bi correlate very well in the samples with min. 10 ppm Pb content (r = 0.99 from 16 samples). Au contents in the samples of gold from Zlatníky are very variable ranging from 63.42 % to 98.83 %. Relatively high Sb content (up to 128.2 ppm) was identified in one sample of gold of low fineness (669 228 ppm Au). Increased Cu content (>100 ppm) has been identified in 27 % of gold samples from Zlatníky with max. value 642 ppm Cu. Ti content was found to be relatively often but not systematically elevated. A part of the samples have systematically increased content of Sn (max. up to 99 ppm), which can indicate a character of the host rock. The gold from this locality has very low LREE/HREE ratio (3.6), the lowest from all localities in the Tatric unit.

Gold from *Zlatno* has significantly different geochemical features than gold from other localities in the Tatric tectonic unit. It is typical by very high Hg content, which is the most abundant trace element in gold samples. The samples from this locality have also provided the lowest content of Fe, As, Pb, Ni, Sn, Bi and Ba from all localities in the Tatric tectonic unit and also low content of Sb (Tab. 2) and the highest average content of Pd 4 ppm.

Geochemical characteristic of gold from *Hybe (Hybica creek)* locality is very specific and can be correlated only with gold from Zlatno. Gold samples have relatively high content of Au (avg. 889 189 ppm), but the contents of Pb, As, Sb are very low (Tab. 2). Sn contents from this locality are the highest in the Western Carpathians and reach 76.8 ppm in average. Contents of REE are very low (avg. 2.78 ppm) and LREE/REEE ratio is 7.43.

Veporic tectonic unit

Gold from eluvial-deluvial to alluvial placers at *Kokava* is typical by the highest content of Te (max. up to 499 ppm) and Bi (max. up to 3 417 ppm) in the Western Carpathians. Variable anomalous contents of Fe, Cu and Zn (Tab. 3) suggest probable presence of pyrite, chalcopyrite and sphalerite inclusions. Average Cu content (498 ppm) is the highest average content of Cu from all the samples of gold from the Western Carpathians. Very low Sb and As contents indicate low chance of primary gold associating with tetrahedrite, stibnite, Sb-sulphosalts and arsenopyrite.

Unknown primary Au mineralization at *Hnúšťa-Likier* is typical with elevated average contents of Fe (avg. 1 511.1 ppm), Cu (325.8 ppm) and Sb (45.3 ppm; Tab. 3). Average content of Cu is 326 ppm (max. up to 653 ppm). Sb contents are increased systematically, but reach only max. 114 ppm. One sample assay returned as much as 473 ppm Pb and 229 ppm Bi. The gold has also remarkable systematically

Tab. 4
Comparison of average content (ppm) of selected elements in gold samples in localities in the Gemeric tectonic unit

Locality	As	Ba	Mn	Fe	Cu	Sb	Pb	Zn	Te	Bi	Sn	REE
Poproč	8.5**	2.4	1.1*	112	135.5	3 026	58.1	51.07	3.9	0.5**	1.5*	31.98
Rožňava	62.1	16.2	22.8	2 208.2	233.4	46.9	235.8	54.2	1.8	6.7	1.3*	62.86

* average below detection limit
** ≥50 % of assays below detection limit

elevated content of Cd (avg. 13 ppm, max. up to 21 ppm) and Nd (avg. 57 ppm, max. up to 266 ppm).

The primary source of Au mineralization at *Rimavská Baňa-Repno* locality was probably very poor on Fe minerals. Max. content of Fe is 277 ppm, average 66.3 ppm, which represents the lowest Fe content in all studied localities in the Western Carpathians. Systematically increased content of Cu in 189 – 313 ppm range represents probably stable accessory in gold. Anomalous contents were observed in one sample for Te (445 ppm) and Bi (560 ppm). Gold samples from this locality are typical with increased contents of Pd (max. up to 31 ppm) and the lowest REE content from all localities in the Western Carpathians (Tab. 3).

The gold from *Uderiná* is typical with anomalous Fe values (5 118.2 ppm). Systematically increased values of Ti (avg. 266 ppm, max. 698 ppm), Cr (avg. 12 ppm, max. 33 ppm), Mn (max. 51 ppm) and Ba (max. 163 ppm) were identified (Tab. 3). Moderately increased contents (ca 10x more than analytical background) were identified for the following elements – Ce, La and Nd. Very low content of REE (average 3.93 ppm) and the lowest LREE/HREE ratio (1.45) in the Western Carpathians indicate that the gold probably does not associate with monazite. Very low contents of As, Sb, Pb, Bi, Zn (15.5 ppm) and Te (6.3 ppm; Tab. 3) suggest, that gold does not systematically associate with typical sulphidic or Bi, Te mineral association.

Unknown primary source of gold from *Podrečany* is characterized by anomalous values of Fe and Mn (Tab. 3), which corresponds to presence of inclusions of associated minerals. Low contents of S indicate association of gold with Fe oxides, less with Mn oxides. Systematically increased contents are very typical for Ba (Tab. 3) and all REE, particularly Ce (avg. 17 ppm, max. 56 ppm), La (avg. 12 ppm, max. 55 ppm), Y (avg. 4 ppm, max. 15 ppm) and Nd (avg. 11, max. 48 ppm). The contents of Y, Sr and Ba very well correlate with contents of REE (Ba/REE 0.9, Y/REE 0.998, Sr/REE 0.92).

Gemeric tectonic unit

Alluvial gold from *Rožňava* was probably derived from multiple sources. It has variable content of number of elements ranging from analytical background to extreme values proving the presence of inclusions of associating minerals. It has extreme content of Ti up to 33 193 ppm. Correlation pattern for Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, REE, W and U shows very high mutual correlation of these elements

Tab. 5
Correlation pattern for selected elements in gold from Rožňava locality

	U	W	REE	Nb	Zr	Ti	Y
Y	0.995	0.951	0.950	0.985	0.994	0.997	
Ti	0.998	0.955	0.948	0.989	0.997		
Zr	0.990	0.973	0.945	0.996			
Nb	0.977	0.989	0.938				
REE	0.956	0.908					
W	0.935						

(Tab. 5). Max. content of Pb (2 215 ppm) associates with max. content of Zn (380 ppm) and do not associate with the above mentioned elements. As and Sb do not reach extreme values (Tab. 4), but in some gold flakes the elevated values of As and Sb were observed (As max. 197 ppm, Sb 193 ppm). As and Sb do not mutually correlate (r = 0.36) and also do not correlate with the above mentioned elements. Max. content of Se is only 5.6 ppm, but in comparison to analytical background (lower 0.X ppm) is its content elevated in every assay of gold from this locality.

Poproč is typical with systematically increased, in one third of the gold flakes even extreme, content of Sb (2 127 to 16 486 ppm). Contrary, the gold from this locality has very low content of Fe, As, Pb (Tab. 4) and Zn (4.0 ppm). The content of Pb in one sample reached 502 ppm, otherwise Pb values are close to the detection limit. Sn content reached max. 3.6 ppm. Two samples have moderately high content of REE (179.4 ppm, resp. 35.7 ppm).

Central Slovakian Neogene Volcanic Field

Gold from *Kremnica* has increased content of Ag max. up to 43 % and systematically increased contents of Sb, As and Te (Tab. 6). One third of the assayed gold samples have high content of Pb (max. 761 ppm) and Zn (average 41.3 ppm, max. 212 ppm). The values of Cu and Mn are very variable (Cu 7.5 – 438 ppm, Mn 0.3 – 726 ppm). Some gold flakes have rarely increased content of W up to 40 ppm. Eleven analyses from Kremnica locality are from primary gold and 8 analyses are from alluvial gold. In general the difference between primary and alluvial gold is reflected in significantly higher content of Mn and V in alluvial gold.

Gold from *Pukanec* is typical with the following association of elements: Mn, Se, Te, Bi, Pb, Zn and Cu (Tab. 6). Extreme and variable values of these elements suggest common inclusions of the associated minerals in

Tab. 6
Comparison of average content (ppm) of selected elements in gold samples in localities in the Central Slovakian Neogene Volcanic Field

Locality	As	Ba	Mn	Fe	Cu	Sb	Pb	Zn	Te	Bi	Sn	REE
Kremnica	44.9	15.9	47.8	2 911.2	90.3	278.5	122.3	624.4	41.7	1.5	7.4	8.3
Pukanec	6.7	14.6	572	2761.1	374.7	11.6	213.5	41.28	12 267	9 385.9	4.4	11.91

the gold samples. One assay returned as much as 410 655 ppm Bi, 469 038 ppm S and 269 344 ppm Te. The total of all elements in this analysis significantly exceeds 100 %, but the assumption based on the ratio of the contained elements allows us to estimate, that the inclusion has a chemical composition similar to joseite, baksanite, etc.

General conclusions

Summary of analytical data

The individual metallogenic types of Au mineralization in different geotectonic units can be distinguished by the results of applied methodology on the gold samples from the localities in the Western Carpathians. Significant differences in chemical composition of gold and microinclusions have been identified also within the same geotectonic unit between individual localities. Comparison of chemical composition of gold (Fig. 2) has confirmed the presence of several generations of gold (Bakos et al., 2002b). Given that the statistical data is significant, the presence of various generations would be confirmed probably in all tectonic units. The gold of highest fineness (950 – 999) is mostly present as gold rich rims on the samples of alluvial gold. The other group of high purity gold (900 – 950) samples occurs on the localities in crystalline basement rocks in the Western Carpathians with low content of the base metal sulphides. Third group of gold samples is characterized by sulphidic stage of mineralization with intermediate fineness of gold (700 to 900). The presence of this generation of gold has not been confirmed in Neogene volcanics yet. The last group of gold with lowest fineness (500 – 700) is represented by the gold from Neogene volcanics and rarely from the localities in Tatric tectonic unit (the youngest stage of mineralization rich in Ag). Gold of highest fineness occurs mostly in paleoplacers on Malinová locality (max. 99.5 % Au), Zlatníky and Zlatno in Tatric tectonic unit and in Rimavská Baňa and Kokava nad Rimavicou in the Veporic tectonic unit. We assume that the primary gold in these localities was of high fineness as well as in the other localities in the Tatric tectonic unit. Fineness of gold from Zlatníky is very variable which is complying with observations of Žitňan and Chovan (2007). Transport of gold in alluvial sediments causes further refining of gold (Bahna et al., 2002). Gold of highest fineness was identified in paleoplacers in the Tatric tectonic unit (up to 99.54 % Au). Gold samples from the Gemeric tectonic unit are typical with relatively low contents of Ag (up to 123 170 ppm Ag) and variable contents of Hg (17 930 to 267 321 ppm). Gold of lowest fineness (Fig. 2) occurs in Pukanec and Kremnica, located in the Central Slovakian Neovolcanic Field (51 – 55 % Au). This fact is also known from the previous works (Bahna and Chovan, 2002; Maťo et al., 1987).

The reliability of the used method for Hg assays is disputable. The laser ablation method cannot provide reliable quantitative assays of Hg due to contamination of the equipment during the assays and the values of Hg are generally higher than those from EMPA. E.g. percentage of Hg identified by laser ablation from the samples of primary gold from Kriváň varies in the range 4.1 – 8.6 %. Hg content assayed by EMPA provided several times lower values ranging 0.48 – 1.92 % (Bakos and Chovan, 2006). The solution of this problem exceeds the frame of this paper and therefore we do not emphasize this issue. The lowest

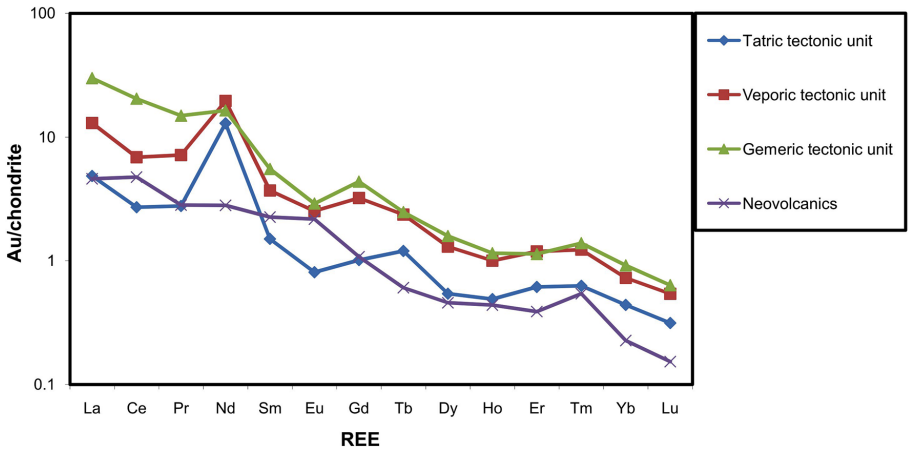


Fig. 3. Comparison of the average REE content normalized to chondrite within geotectonic units.

content of Hg from all studied samples has been identified in locality Pukanec (max. 0.48 %, avg. 0.12 %). Second lowest content of Hg has been identified at Kremnica (max. 3.3 %, avg. 0.8 %). The highest content of Hg was identified in the samples from Podrečany, where almost exclusively only Au amalgams with low Ag content were identified (max. up to 5 % Ag). The other locality with high Hg content is Uderiná (1.3 – 12.2 %), which corresponds very well with the occurrence of intermetallic Au, Ag, Hg alloys (Maťo and Maťová, 1993). Regardless of small statistical data file, the pattern of Hg content can be observed with the lowest Hg content in epithermal mineralizations in the neovolcanic unit and the highest in supergene mineralizations of the Veporic unit.

PGE

Contents of PGE in gold from all studied localities are in average very low or below the detection limits. Although some localities have slightly increased content of Pd and Ir in comparison with analytical background. Content of Pd does not correlate with Ir in any sample. Increased content of Pd is typical for Rimavská Baňa (avg. 5.53 ppm) and for a part of gold from Zlatno (avg. 3.97 ppm). Increased Ir content is typical for gold from Hybe locality (avg. 1.5 ppm) and also for Uderiná (avg. 1.09 ppm) and Podrečany (avg. 0.97 ppm). The origin of increased Pd and Ir contents is not clear. The lowest content of PGE was identified in localities in the Gemeric unit (avg. 0.4 ppm).

REE

Chondrite-normalized REE patterns of gold from the Western Carpathians indicate enrichment of gold in LREE and only moderate enrichment resp. depletion in HREE compared to chondrite (Fig. 3). Particularly remarkable is the anomalous content of Nd. Its positive anomaly is most evident in samples of gold from Tatric and Veporic tectonic units. Nd is also the most abundant REE in gold from the Western Carpathians (max. 165.7 ppm from Pezinok or 56.8 ppm from Hnúšťa). In the Tatric tectonic unit the highest Nd

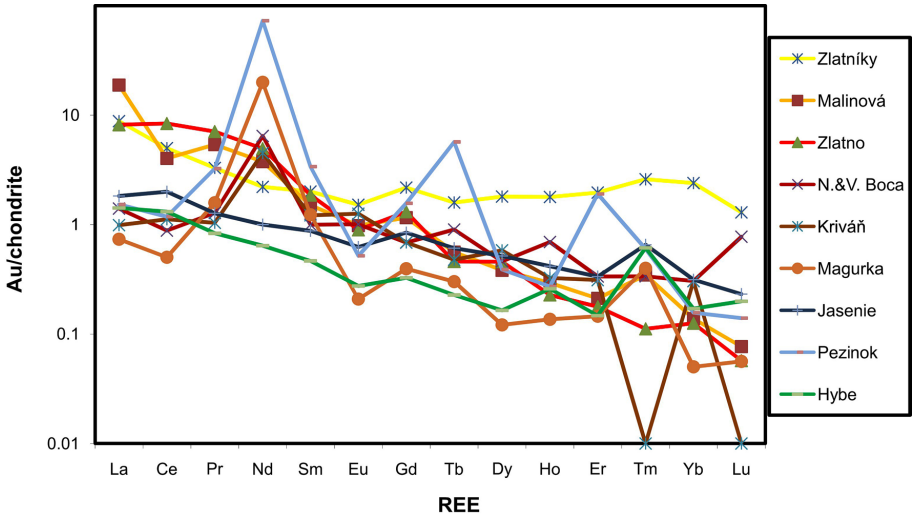


Fig. 4. Comparison of average REE values normalized to chondrite on the samples from the Tatric tectonic unit.

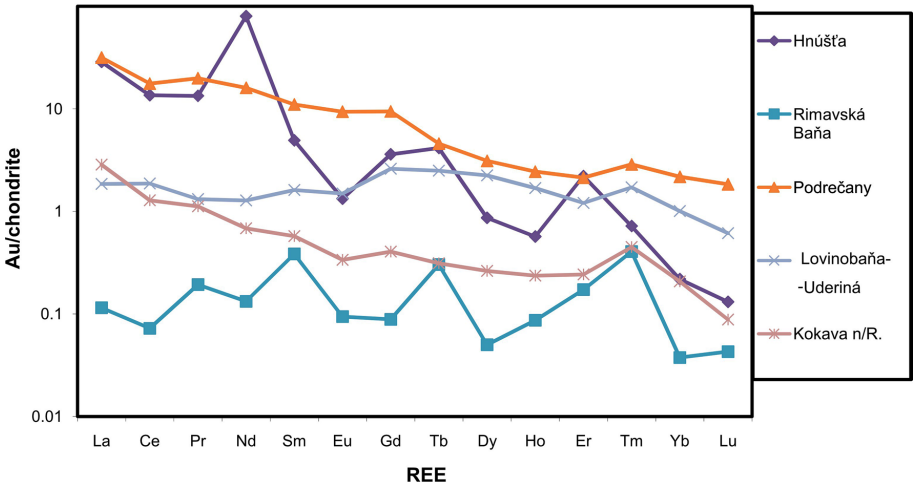


Fig. 5. Comparison of average REE values normalized to chondrite on the samples from the Veporic tectonic unit.

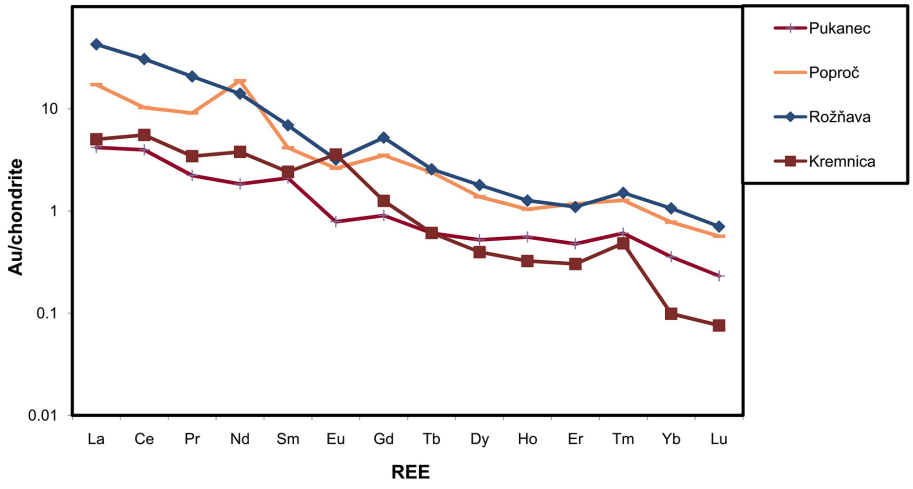


Fig. 6. Comparison of average REE values normalized to chondrite on the localities from the Gemeric tectonic unit and neovolcanics.

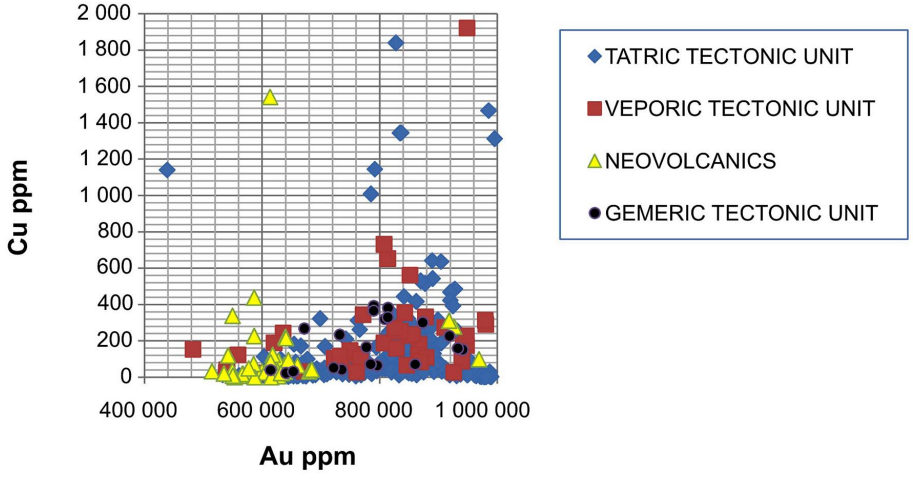


Fig. 7. Relationship between Au and Cu in studied gold samples.

content was identified in the gold samples from Magurka and Pezinok (Fig. 4) contributing 90 % to the overall REE content. The highest overall REE content was identified in gold samples from Hnúšťa (Tab. 3), which contains up to 85.8 ppm REE in average. Chondrite normalized REE patterns of gold from Tatric tectonic unit show positive Nd anomaly on the samples of gold from Boca, Magurka, Pezinok and Kriváň (Fig. 4). Chondrite-normalized REE patterns for gold from Hybe are characterized by positive Tm anomaly and a moderately negative Eu anomaly. Chondrite-normalized REE patterns for gold from neovolcanics are specific. These are typical by a relatively stable trend with not apparent negative Eu anomaly (Fig. 6). Chondrite-normalized REE patterns for gold from the Veporic tectonic unit are very variable (Fig. 5). Positive Nd anomaly and negative Eu anomaly was identified only in gold samples from Hnúšťa. The pattern for Rimavská Baňa locality is very specific and points to a depletion of REE relative to chondrite. Anomalous contents are obvious for Sm, Tb and Tm, which makes this locality different from the other studied localities. LREE/HREE ratio is very low (2.15). Gold from Gemeric tectonic unit is characteristic with high LREE/HREE ratio (Rožňava – 17.32, Poproč 12.3), particularly in the samples where REE content correlates with U, Th, Ti, Zr, Nb, Hf and W, which indicates their origin in the given apatite-U-REE mineralization. In general, if the gold from Gemeric tectonic unit contains U, than LREE/HREE >10, if the content of U is below detection limit, than LREE/HREE <10. Chondrite-normalized REE patterns for cores and gold rich rims have almost similar LREE pattern, the deviations are observed in HREE pattern, where the gold rich rims have a significantly lower HREE content than cores and even lower HREE content than chondrite (Fig. 6).

Base metals

The Cu content of all samples varies in the range from 0 ppm up to 10 990 ppm (average 204 ppm). Significant differences between individual localities and geotectonic units have not been observed (Fig. 7).

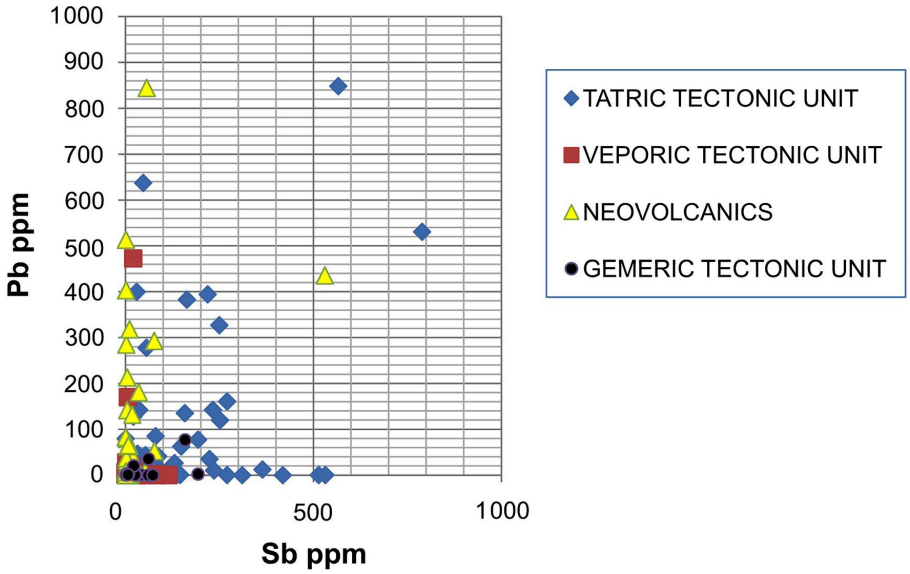


Fig. 8. Relationship between Sb and Pb in studied gold samples.

Increased contents of Cu can be explained as a presence of microinclusions of sulphides and/or sulphosalts. Samples from Zlatníky with increased Cu content (>100 ppm) have moderately high content of Au (794 562 – 931 651 ppm) which indicates part of the primary gold in association with chalcopyrite. Pb content is not systematically increased (Fig. 8), contrary to Cu, and varies within a range 0 – 10 153 ppm, in average 185 ppm. Similar observation has also been made for Zn and Sb respectively. Pb contents up to 1 ppm have been identified in almost 30 % of the assays and a Pb content up to 10 ppm occurred in more than 60 % of the assays. This means, that Pb content is not caused by the presence of microinclusions of minerals. The highest abundance of Pb minerals microinclusions has been identified in gold samples from neovolcanics and from the Tatric unit. Sb content up to 1 ppm has been identified in 24 % of the assays. Sb content up to 10 ppm has been identified in more than 56 % of the assays. Interestingly, positive correlation between Sb and Pb has been observed only in localities in the Tatric and in the part of the localities in the Gemeric tectonic unit (Fig. 8). Sb content varies from 0 ppm up to 19 068 ppm, in average 360 ppm. Anomalous contents of Zn, related to abundant microinclusions of minerals, have been identified at Zlatníky and Pukanec localities.

Elements such as Cr, Ge, Ga, Mo, Cd, etc., occur in low concentrations up to 1 ppm. Rarely increased contents of Sn, Co, Ni in 10 – 100 ppm mostly do not mutually correlate and we did not identify any mutual relationship between them. Contents of V, Ti, Zr, Nb, Rb, Sr mutually correlate and are probably caused by the presence of rock forming accessory minerals.

Tatric tectonic unit

The selected analytical method is very useful for identifying of character of unknown primary source of gold which has not been possible before using the EMPA analysis. E.g. Bakos and Chovan (2006) considered Au--Sb mineralization at Kriváň in the High Tatras Mts. to be primary source of alluvial gold in Hybica creek – Hybe. The results in Tab. 2 indicate, that gold from Hybica creek – Hybe probably has an exotic origin. Compared to other localities in the Tatric tectonic unit this locality shows very low content of As, Sb, Pb, Te, Mn, Fe and the highest contents of Sn from all studied localities in the Western Carpathians. Gold with similar chemical composition has not been identified in this study or in any other geotectonic unit in the Western Carpathians respectively. The footwall of the alluvial sediments of Hybica creek – Hybe is formed by flysch Paleogene sedimentary rocks. Gold from Hybica creek – Hybe could also be sourced from similar source as the gold from Strihov conglomerates in Eastern Slovakian flysch (Maťašovský, 1999).

Comparison of the assays of gold from the localities with similar character of primary source (e.g. Magurka, Boca, Kriváň) shows moderate differences in content of some elements, but contents of accessories are similar in general. The localities Magurka, Boca and Kriváň are typical with high contents of Sb and As (Tab. 2), which are caused by microinclusions of the associated minerals. Pezinok (Bakos et al., 2002a) or Harmanec (Bakos et al., 2004) localities with similar mineralization do not have developed younger sulphidic Sb, Pb, Zn, Cu, Bi mineralization (Bakos et al., 2002b), and therefore the gold samples from these localities have only slightly increased contents of As and Sb. Primary sources of gold at Zlatníky, Malinová had probably only a small proportion of gold related to Sb mineralization stage and Zlatno probably did not have Sb mineralization stages developed. Their character could have been similar to the localities Pezinok or Harmanec. Chemical composition of gold from Pezinok, Malinová, Zlatníky and Zlatno is similar with some analysis of gold from Magurka, Kriváň and Boca with lower content of Sb and As, which did

not contain microinclusions of associated minerals. Another explanation of the investigated geostatistical difference could be a higher impact of transport on the alluvial gold (Bahna et al., 2002). Therefore we do not suggest other exotic source of gold from these localities.

The part of the gold flakes from Zlatno locality has significantly higher contents of Fe, Mn and Ba. Increased content of these elements is typical for Uderiná locality with supergene Au mineralization (Maťo and Maťová, 1993) and we assume that higher content of these elements indicates supergene origin of gold. This fact is also supported by previous research of Bakos and Žitňan (2001) concerning the occurrence of supergene Au mineralization in Zobor block of the Tribeč Mts. Gold from Zlatno has unusually high Hg content (avg. 93 654 ppm) compared to other localities in the Tatric tectonic unit and forms the most abundant accessory in alluvial gold from this locality.

Veporic tectonic unit

Two different styles of Au mineralizations can be clearly distinguished in the Veporic tectonic unit by comparison of chemical composition of gold. Kokava nad Rimavicou and Hnúšťa localities situated on Sinec shear zone are typical with Au, Bi-Te mineralization (Ferenc and Bakos, 2006), which was reflected also in the composition of microinclusions. The presence of microinclusions of Bi--Te minerals has been identified also at Rimavská Baňa, where the primary source of gold is unknown. Gold from this locality is also typical with anomalous Pd content (the highest from all studied localities; Tab. 3) and also by significantly lower content of As, Ba, Ni, Fe in comparison with the other localities in the Veporic tectonic unit. Due to close proximity of the Sinec shear zone and an increased content of Bi and Te in gold from Rimavská Baňa, we assume similar character of primary source of gold as in Kokava nad Rimavicou. The difference in the content of Pd, As, Ba, Ni and Fe in comparison with the gold from Kokava nad Rimavicou has not been explained yet. Gold from Hnúšťa locality has similar geochemical features – systematically increased contents of Te and Sb as gold from Rimavská Baňa. Both localities are spatially related to Sinec shear zone. This zone hosts number of sulphidic mineralizations with variable mineral associations and this is reflected in the chemical composition of gold samples in proximity of this zone. Gold from Uderiná and Podrečany has similar geochemical features which are different from other localities in the Veporic tectonic unit. They are characteristic with increased content of Hg, Ba, Mn, Fe and almost do not contain any Bi. Comparing the geochemical features and character of the mineralization at Uderiná (Maťo and Maťová, 1993) and Podrečany we assume supergene origin of gold from Podrečany, too.

Gemeric tectonic unit

Comparison of chemical composition of gold from Rožňava and Poproč provided surprising results. In general we would expect a very similar trace element pattern – high content of Fe, As and Sb from the mineral association of hydrothermal Sb-Au veins. Gold from Poproč shows the trace element pattern typical for gold from Sb-Au veins, while in Rožňava there is typical the presence of gold with increased U, Th, Zr, Nb, Rb, As, etc. and a significantly lower content of Sb (Tab. 4). This confirms that significant amount of gold was sourced out also from the quartz veins with apatite-U-REE mineralization. Presence of gold in U-REE-apatite mineralization was described for the first time by Rojkovič et al. (1997).

Neovolcanics

The comparison of gold from epithermal mineralizations of low sulphidation style at Kremnica (Maťo et al., 1987)

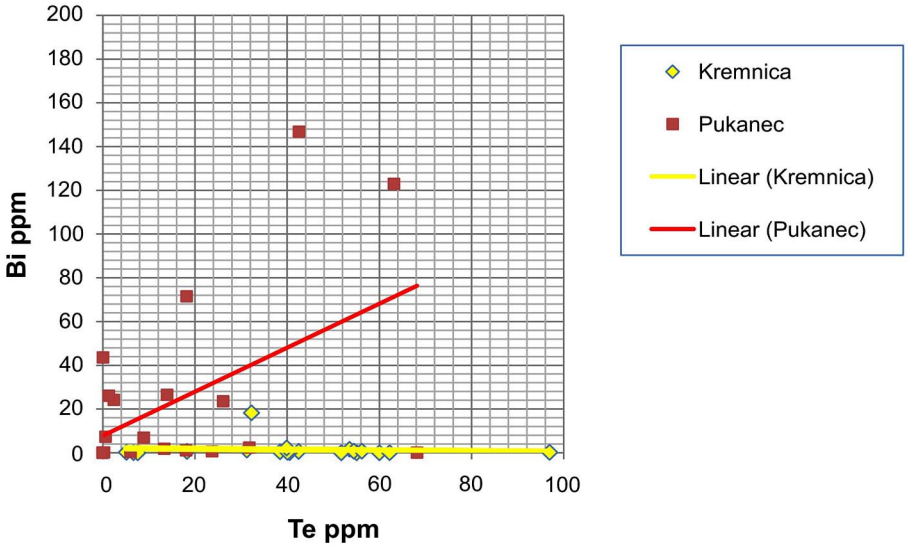


Fig. 9. Relationship between Te and Bi in studied gold samples from Kremnica and Pukanec.

and Pukanec (Bahna and Chovan, 2001) provided very interesting results. The localities have significantly different contents of elements. Kremnica deposit is characteristic by geochemical association Fe, Sb, As, Te (Tab. 6). Maťo et al. (l. c.) describes high proportion of tellurides from Kremnica deposit with typical Ag, Cu, Pb, Zn mineral association. Pukanec has also similar geochemical characteristic with similar association of elements, besides Sb and As. Te content is also in average several times higher, but variable. Kremnica is typical with lower Te content, but this is systematically increased (Fig. 9). Anomalous contents of Se, Te and Bi in one sample of gold from Pukanec indicate the presence of microinclusions of Bi-S-Te-Se minerals, which have not been described on the deposit yet. The presence of supergene gold at the locality cannot be distinguished from the obtained data.

Gold rich rims

Gold rich rims assays interpretation is problematic due to their thickness and used methodology. Even with the beam diameter reduced to 15 µm, we cannot exclude contamination of the assayed material with core material of lower fineness. In spite of this fact the assays of gold rich rims, compared to the cores of the gold samples, have significantly lower content of Ag and Hg. The contents of other assayed elements in the rims were approx. two times lower than those in the cores, besides of Cu, Ba, Ti, V, Co, Ni, Rb and I.

Conclusions

LA-ICP-MS is a very suitable method for trace elements study in the gold samples. For the quantitative assay of Hg it does not provide relevant values yet. Due to the abundance or random distribution of microinclusions of the associated minerals in the gold samples a sufficiently large amount of the measurements is required for statistical processing of the data. The study of microinclusions provides very valuable information to characterize unknown primary source of alluvial gold. The primary source of gold from paleoplacers at Malinová and Zlatníky has probably similar character to quartz veins with low content of Sb, Pb, Zn, Cu and Bi as at Pezinok, Harmanec, etc. A part of gold from Zlatno is probably of supergene origin, and part of the samples cannot be reliably interpreted. The gold from Hybica creek has exotic origin in flysch belt paleoplacers. The gold from Rimavská Baňa shows an association with Te, Bi minerals, which indicate a similar character of mineralization as the Au, Te and Bi mineralization at Kokava nad Rimavicou. Gold from Hnúšťa has probably originated in the sulphidic mineralizations related to Sinec shear zone. The gold from Podrečany placers analogically to Uderiná comes from a supergene Au mineralization. The extension of the statistical data and assays of gold from other localities could help to define other unknown primary sources and would supplement the knowledge about metallogeny of gold.

References

Bahna, B. & Chovan, M., 2001: Low-sulphidation type of epithermal Au-Ag mineralization near Pukanec (Central Slovakian Neogene volcanic field). *In: GeoLines 13, 11 – 17.*

Bahna, B., Smirnov, A., Chovan, M. & Bakos, F., 2002: River transport – induced changes in chemical composition of alluvial gold (documented on localities of Western Carpathians). *In: Geol. Carpath. (Bratislava), 53 (spec. iss.), 105 – 107.*

Bakos, F. & Žitňan, P., 2001: Supergene enriched zones: Possible source of gold in placers in Tribeč Mts. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 33, 453 – 458 (In Slovak).*

Bakos, F., Pršek, J. & Tuček, P., 2002a: Variscan granitoid hosted hydrothermal gold deposit Pezinok-Staré mesto (Malé Karpaty Mts., Western Carpathians): Mineralogy, paragenesis, fluid inclusions study. *In: Slovak Geol. Mag. (Bratislava), 8, 1, 37 – 47.*

Bakos, F., Chovan, M. & Andráš, P., 2002b: Gold mineralization in the Tatric Tectonic Unit (Western Carpathians). *In: Geol. Carpath. (Bratislava), 53 (spec. iss.), 89 – 91.*

Bakos, F., Mikuš, T., Biroň, A. & Vavrová, J., 2004: Hydrothermal Au-mineralization near Harmanec (Starohorské vrchy Mts., Western Carpathians). *In: Miner. Slov. (Bratislava), 36, 3 – 4, 291 – 302 (In Slovak).*

Bakos, F. & Chovan, M., 2006: Hydrothermal Au-Sb mineralization of the Kriváň area (High Tatra Mts.). *In: Miner. Slov. (Bratislava), 38, 2, 83 – 98 (In Slovak).*

Chapman, R. J., Leake, R. C. & Moles, N. R., 2000: The use of microchemical analysis of alluvial gold grains in mineral exploration: Experiences in Britain and Ireland. *In: J. geochem. Explor. (Amsterdam), 71, 241 – 268.*

Chapman, R. J. & Mortensen, J. K., 2006: Application of microchemical characterization of placer gold grains to exploration for epithermal gold mineralization in regions of poor exposure. *In: J. geochem. Explor. (Amsterdam), 91, 1 – 26.*

Ferenc, Š. & Bakos, F., 2006: Au, Bi, Te mineralization in the Sinec shear zone (Kokava nad Rimavicou): New type of mineralization in the Western Carpathians. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 38, 3, 223 – 240 (In Slovak).*

Rojkovič, I., Háber, M. & Novotný, L., 1997: U-Au-Co-Bi-REE mineralization in the Gemeric Unit (Western Carpathians, Slovakia). *In: Geol. Carpath. (Bratislava), 48, 5, 303 – 313.*

Maťo, Ľ., Háber, M. & Knésl, J., 1987: Occurrence of Te-minerals in Kremnica ore field. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 19, 5, 457 – 468 (In Slovak).*

Maťo, Ľ. & Maťová, V., 1993: Gold mineralization of shear zones of the Uderiná prospect, southwestern part of the Veporicum crystalline complex, Central Slovakia. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 25, 327 – 340 (In Slovak).*

Maťašovský, M., 1999: Gold in conglomerates of Krynica Unit, Magura Flysh. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 31, 3 – 4, 313 (In Slovak).*

Schmiderer, A., 2009: Geochemical characteristics of gold from Europe. Martin Luther Universität Halle-Wittenberg. 145 p. (In German).

Taylor, S. R. & Mc Lennan, S. M., 1985: The continental crust: Its composition and evolution. *Oxford, Blackwell.*

Žitňan, P. & Chovan, M., 2006: Mineralogical characteristics of alluvial gold from the vicinity of Zlatníky, Považský Inovec Mts. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 38, 3, 253 – 260 (In Slovak).*

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 1. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Význam geochémie aluviálneho zlata pre prieskum – príklady z vybraných rozsypov v Západných Karpatoch

Metóda LA-ICP-MS (laserová ablácia) bola po prvýkrát aplikovaná na analýzu vzoriek zlata zo Západných Karpát. Spolu 377 vzoriek zlata z 19 lokalít zo všetkých hlavných tektonických jednotiek sa analyzovalo na súbor 60 chemických prvkov. Metodika sa ukázala ako veľmi vhodná na identifikáciu genetických typov mineralizácií, ktoré sú primárnym zdrojom rozsypového zlata. Prítomnosť mikroinklúzií asociujúcich minerálov v zlate je nevyhnutná na stanovenie asociácie stopových prvkov. Kvalitatívne a kvantitatívne zatúpenie stopových prvkov nám umožnilo interpretovať charakter primárneho zdroja zlata aj na lokalitách, kde dosiaľ nebol identifikovaný. Veľmi nízky detekčný limit metódy umožnil sledovať zastúpenie prvkov vzácnych zemín (REE) a vypracovať normalizačné diagramy zastúpenia REE vzhľadom na chondrit. Detekčný limit pre Hg je pre použitú metodiku veľmi vysoký a obsah Hg vo vzorkách sa interpretoval iba semikvantitatívne.

Najzaujímavejšie výsledky sa dajú zhrnúť takto: Zlato z potoka Hybica (Hybe) má pravdepodobne exotický pôvod a pochádza z flyšových sedimentov centrálnokarpatského paleogénu. Pre zlato z rozsypov v Nízkych Tatrách je charakteristický zvýšený obsah Fe, As, Sb, Pb a Cu, čo veľmi dobre odráža charakter primárnej mineralizácie. Zlato z lokalít Zlatno v Tribeči a Zlatníky v Považskom Inovci s neznámym primárnym zdrojom má vysokú rýdzosť a nízky obsah stopových prvkov, preto nie je možné odhadnúť charakter primárneho zdroja. Významný podiel zlata z rozsypov v okolí Rožňavy pochádza pravdepodobne z apatitovej U-REE mineralizácie. Supergénne zlato z Uderinej má zvýšený obsah Hg, Ba, Mn a Fe. Podobná asociácia prvkov sa zistila aj v zlate v rozsypoch z okolia Podrečian. To umožňuje predpokladať, že pochádza tiež zo supergénnej mineralizácie. Zlato z Rimavskej Bane má zvýšený obsah Bi a Te. Indikuje to rovnaký pôvod zlata ako na lokalite Kokava nad Rimavicou. Pôvod zlata z okolia Hnúšte je možné hľadať v sulfidických mineralizáciách viazaných na sineckú strižnú zónu. Pre lokalitu Pukanec sú charakteristické zriedkavé mikroinklúzie Te-Bi minerálov, kým v Kremnici sa vyskytujú teluridy bez Bi. Vo vzorkách zlata zo Západných Karpát je všeobecne nízky obsah platinoidov. Použitie metodiky je vzhľadom na priemer lúča a hrúbku vysoko rýdzich lemov problematické. Na základe niekoľkých analýz je však možné konštatovať, že lemy sú ochudobnené oproti jadru zlatiniek o Ag, Hg, Cu, Ba, Ti, V, Co, Ni, Rb a I.

Rozsah štatistických údajov a analýz zlata z iných lokalít by mohol pomôcť pri identifikácii charakteru iných neznámych primárnych zdrojov rozsypového zlata a doplniť informácie o metalogenéze výskytov zlata v Západných Karpatoch.

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 69 – 78
ISSN 0369-2086

Primárna hydrotermálna mineralizácia na lokalite Polkanová

JANA MICHŇOVÁ a DANIEL OZDÍN

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; michnova@fns.uniba.sk

Primary hydrothermal mineralization in locality Polkanová (Špania Dolina, Slovakia)

The Polkanová Cu deposit is situated within the sedimentary rock of Permian age in the southwestern part of the Špania Dolina ore district and in sericitized crystalline schists in the northern part of the ore district in the Starohorské vrchy Mts. Studied samples were collected from mining dumps. On the basis of detailed paragenetic relations study we have defined succession of primary minerals with three mineralization phases. During the first – siderite phase – siderite, dolomite and calcite have origined. The quartz veins with rutile, zircon and muscovite indicate that the second phase of Alpine paragenesis is present here, similar to hydrothermal mineralization in Tatricum and Veporicum of the Western Carpathians. The third phase was sulphidic with the crystallization of quartz, pyrite, chalcopyrite and youngest tetrahedrite.

Key words: siderite mineralization, tetrahedrite, Polkanová, Špania Dolina, Starohorské vrchy Mts., Slovak Republic

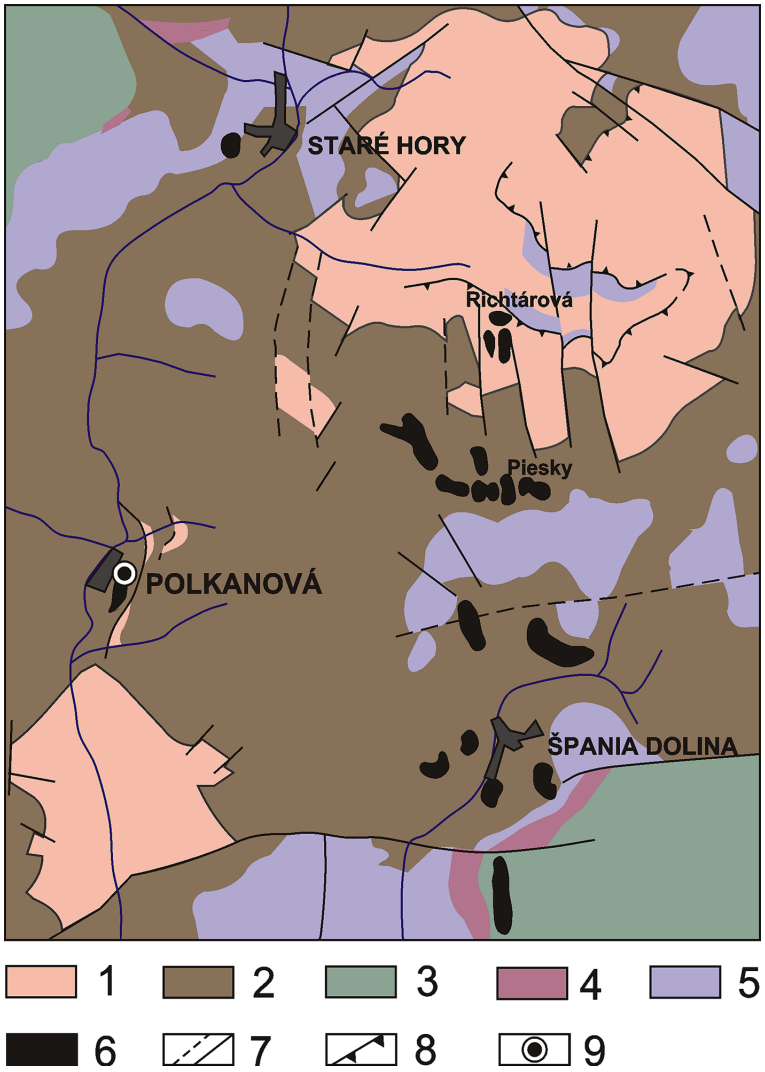
Úvod

Sulfidické a karbonátové hydrotermálne mineralizácie boli najmä od stredoveku hlavným zdrojom kovov na území dnešného Slovenska. Najrozšírenejšia a jedna z najvýznamnejších mineralizácií je karbonátovo-kremeňovo-sulfidická mineralizácia, z ktorej sa ťažili rudy Ag, Pb, Au, Cu, Zn, Fe, Ni, Co, Hg, Sb a Ba. Kým od konca 18. storočia štúdium tejto mineralizácie bolo zamerané najmä na mineralogický výskum, od druhej polovice 20. storočia sa začal robiť komplexnejší výskum tohto zrudnenia, ktorý zahŕňal napr. aj geochemické poznatky, štúdium okolorudných premien či počiatky genetického štúdia. Posledné dvadsaťročie poskytlo vďaka rýchlemu rozvoju vedných disciplín a prístrojovej techniky množstvo nových poznatkov aj o genéze tejto mineralizácie (izotopický výskum, štúdium fluidných inklúzií a pod.). Väčšina poznatkov pochádzala z klasických sideritovo-kremeňovo-sulfidických žíl v metamorfitoch kryštalinika (Cambel a Jarkovský – eds., 1985; Rozložník, 1989; Radvanec et al., 1990; Žák et al., 1991; Grecula a Németh – eds., 1996; Hurai et al., 2002; Radvanec et al., 2004; Grecula a Radvanec, 2005 atď.). Podobnej mineralizácii, ale vyskytujúcej sa prevažne v permských sedimentoch v širšom okolí Banskej Bystrice sa venovala len malá pozornosť a poznatky stále ostávali väčšinou na úrovni základných mineralogických poznatkov (Koděra – ed., 1986 – 1990). Genetický výskum širšieho okolia Banskej Bystrice spojený s využitím moderných analytických prístrojov sa začal najmä pred približne šiestimi rokmi na Katedre mineralógie a petrológie PriF UK v Bratislave. Vyhotovili sa mikrosondové analýzy minerálov, študovali sa izotopy karbonátov C a O, sulfátov S a O, zmerali sa fluidné inklúzie niektorých minerálov (Chovan et al., 2006; Michňová et al., 2008). Tieto mineralizácie sa študovali najmä na veľkých ložiskách v Španej Doline (± Piesky) a Ľubietovej (Podlipa, Svätodušná), výskumy z menších výskytov zatiaľ neboli publikované. Jednou z takýchto menej známych a modernými metódami nepreskúmaných lokalít bola aj Polkanová na západnom okraji špaňodolinského rudného poľa. Bola tu známa ťažba striebra, no pôvod striebra nebol objasnený, pretože sa neurobilo podrobné mineralogické štúdium. Vzhľadom na takmer nemožnosť vykonať podrobný genetický výskum (absencia merateľných fluidných inklúzií, nemožnosť separovať vhodné karbonáty na izotopy a pod.) predkladáme v tejto práci výsledky mineralogického výskumu primárnych minerálov a mineralogicko-parageneticky vzťahov tejto lokality.

Geologickoložisková charakteristika

Mineralizácia pri Polkanovej je súčasťou špaňodolinského rudného poľa. Táto oblasť predstavuje jedno z najvýznamnejších v minulosti ťažených ložísk medi v Európe. Mineralizácia tvorí 4 km dlhý a 1,5 km široký pruh severojužného smeru medzi Panským dielom na juhu a Starými Horami na severe východne od Starohorského potoka. Do tejto rudnej oblasti patria aj výskyty v Chladnej doline medzi Uľankou a Polkanovou, na Pieskoch, Haliari, Richtárovej a Jelenci.

Najväčšiu časť územia v študovanej oblasti budujú sedimentárne permské horniny špaňodolinského súvrstvia so znakmi sekundárnej bridličnatosti (Koděra et al., 1990). Toto súvrstvie zastupujú pestré zlepence,



Obr. 1. Geologická mapa okolia ložiska Polkanová (Polák – ed., 2003; upravené). Kryštalinikum veporika: 1 – ortoruly s páskovanou textúrou s polohami telies amfibolitov, amfibolických rúl a diaftoretických amfibolitov (paleozoikum); perm starohorskej skupiny: 2 – špaňodolinské súvrstvie (pestré zlepence, hrubozrnné pieskovce, fialové piesčité bridlice a produkty acidného vulkanizmu); krížňanský príkrov: 3 – osnické súvrstvie (kalpionelové vápence), mraznické súvrstvie (slienité vápence, slieňovce, slienité bridlice; krieda); 4 – kopienecké súvrstvie (ílovito-piesčité bridlice, vápnité pieskovce a piesčité vápence), ždiarske súvrstvie (rádioláriové vápence a rohovce; jura); 5 – lúžňanské súvrstvie, pestré bridlice, prachovce, gutensteinské dolomity, gutensteinské vápence a ramsauské dolomity (trias); 6 – haldy a odkaliská; 7 – zlomy; 8 – príkrovové línie; 9 – študovaná lokalita.

Fig. 1. Geological map of the Polkanová deposit and surrounding area (affter Polák, ed., 2003). Crystalline rocks of Veporicum: 1 – orthogneisses with banded structure and amphibolites (Paleozoic), Staré Hory Group: 2 – Špania Dolina Formation (variegated conglomerates, coarse-grained sandstones, violet sandy shales; Permian), Krížna nappe: 3 – Osnica Formation (Calpionella Limestones) and Mraznica Formation (marly limestones, marlstones; Cretaceous); 4 – Ždiar Formation (radiolarian limestones and radiolarites) and Kopienec Formation (clayey-sandy shales, calcareous sandstones, sandy limestones; Jurassic); 5 – Lúžna Formation (quartz sandstones, quartzites), variegated shales, Gutenstein Dolomites, Gutenstein Limestones, Ramsau Dolomites (Triassic); 6 – dump piles; 7 – faults; 8 – thrust lines; 9 – studied occurrence.

hrubozrnné pieskovce, fialové piesčité bridlice a produkty acidného vulkanizmu. V severnej až severozápadnej časti v okolí Starých Hôr vystupuje kryštalinikum veporika. Zastupujú ho páskované alebo očkaté ortoruly, niekedy mylonitizované, s polohami pararúl a amfibolitov. Ortoruly tvoria hlavnú zložku ľubietovského a starohorského kryštalinika veporika. V Starých Horách vystupujú ako spodný element krížňanského príkrovu. Predpokladalo sa, že podobne ako inde vo veporickom kryštaliniku penetratívna deformácia týchto ortorúl má alpínsky vek a súvisí s presunom krížňanského príkrovu (Jaroš, 1971). Nové datovania muskovitu a biotitu z očkatých aj páskovaných ortorúl z oblasti Balážov ukázali hercýnsky vek penetratívnej deformácie pôvodných granitoidných hornín, resp. ich vychladnutie na teplotu nižšiu ako 400 °C, a to v prípade muskovitu pred 338,9 ± 3,7 mil. r. až 337 ± 5,3 mil. r. na menej ako 300 °C a v prípade biotitu pred 332,4 ± 3,2 mil. r. až 332,1 ± 5,6 mil. r. (Polák – ed., 2003). Mezozoická sekvencia veporika v jeho západnej časti (oblasť Starých Hôr) má charakteristickú náplň zliechovskej sekvencie krížňanského príkrovu (Maheľ, 1964). Mezozoické karbonátové horniny sú zastúpené najmä tmavosivými vrstvovitými gutensteinskými vápencami, dolomitickými vápencami a dolomitmi. Medzi Špaňou Dolinou a Pieskami v ramsauských dolomitoch vystupuje na povrch jurské kopienecké súvrstvie, ktoré tvoria ílovo-piesčité bridlice, vápnité pieskovce a piesčité vápence (Polák – ed., 2003; obr. 1).

Prvé písomné správy o ťažbe rúd sú z 11. storočia, aj keď meď sa na Pieskoch dokázateľne ťažila už v eneolite (Točík a Bublová, 1985). Najskôr sa ťažila medená a strieborná ruda v Starých Horách (historické ložisko Haliar). Neskôr sa ťažba rozšírila ďalej na juh do oblasti Richtárovej a Španej Doliny. Zrudnenie v špaňodolinskom poli vystupuje v podobe pravých žíl najmä v kryštaliniku alebo tvorí žilníkovo-impregnačné zrudnenie, ktoré vytvára pásmo drobných žiliek a žíl severojužného smeru so sklonom na západ hrubé asi 100 m a impregnácie chalkopyritu a tetraedritu v okolitých permských drobových pieskovcoch a arkózach (Koděra et al., 1990). Počas niekoľkých storočí sa v okolí Španej Doliny vyťažilo ~ 67 000 t medi (Koděra – ed., 1986 – 1990). Názory na genézu mineralizácie na ložisku Špania Dolina boli rôzne a postupne sa vyvíjali. Prvá skupina autorov (Slávik, 1967; Ilavský, 1976, 1978; Čillík, 1985; Čillík et al.,

Tab. 1
Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy a kryštalochemické vzorce tetraedritu (hm. %, n. a. – neanalyzované)
Electron microcrobe analyses and crystallochemical formulas of tetrahedrite (wt.%, n.a. – non-analysed)

Č. an.	Cu	Ag	Fe	Zn	Hg	Cd	Pb	Au	As	Sb	Bi	S	Cl	Suma
1	39,13	0,93	3,71	1,74	0,27	0,01	0,11	0,00	2,86	25,68	0,01	24,83	0,02	99,28
2	39,53	0,81	4,08	1,66	0,23	0,01	0,07	0,00	5,16	23,45	0,10	25,38	0,02	100,50
3	38,66	1,09	3,53	2,87	0,48	0,03	0,08	0,06	2,77	25,42	0,03	25,00	0,00	100,02
4	38,55	0,69	2,49	5,01	0,00	0,03	0,08	0,00	4,34	23,67	0,09	24,93	0,07	99,97
5	38,09	0,80	3,19	4,55	0,36	0,02	0,00	0,00	2,87	26,19	0,00	24,84	0,00	100,93
6	39,09	0,82	3,81	2,06	0,37	0,01	0,11	0,05	3,59	25,26	0,02	25,38	0,03	100,60
7	39,85	0,86	4,03	1,95	0,01	0,00	0,12	0,00	4,45	23,00	0,15	25,47	0,00	99,89
8	42,88	0,70	5,14	2,21	0,17	0,07	n.a.	n.a.	4,52	17,61	0,36	26,37	n.a.	100,03

kryštalochemické vzorce tetraedritu prepočítané na 29 atómov
crystallochemical formulas of tetrahedrite calculated on the base of 29 atoms

1	$Cu_6[(Cu_{4.24}Ag_{0.14})_{4.38}(Zn_{0.44}Fe_{1.10}Pb_{0.01}Hg_{0.02})_{1.57}](Sb_{3.51}As_{0.64})_{4.15}S_{12.88}$
2	$Cu_6[(Cu_{4.11}Ag_{0.12})_{4.23}(Zn_{0.41}Fe_{1.19}Pb_{0.01}Hg_{0.02})_{1.63}](Sb_{3.13}As_{1.12})_{4.25}S_{12.87}$
3	$Cu_6[(Cu_{4.06}Ag_{0.17})_{4.23}(Zn_{0.72}Fe_{1.05}Pb_{0.01}Hg_{0.04})_{1.82}](Sb_{3.45}As_{0.61})_{4.06}S_{12.88}$
4	$Cu_6[(Cu_{3.95}Ag_{0.11})_{4.06}(Zn_{1.26}Fe_{0.73}Pb_{0.01})_{2.0}](Sb_{3.19}As_{0.95})_{4.14}S_{12.76}$
5	$Cu_6[(Cu_{3.85}Ag_{0.12})_{3.97}(Zn_{1.14}Fe_{0.94}Hg_{0.03})_{2.12}](Sb_{3.54}As_{0.63})_{4.17}S_{12.74}$
6	$Cu_6[(Cu_{4.06}Ag_{0.13})_{4.19}(Zn_{0.52}Fe_{1.12}Pb_{0.01}Hg_{0.03})_{1.68}](Sb_{3.39}As_{0.78})_{4.17}S_{12.95}$
7	$Cu_6[(Cu_{4.21}Ag_{0.13})_{4.34}(Zn_{0.48}Fe_{1.17}Pb_{0.01})_{1.66}](Sb_{3.08}As_{0.97})_{4.05}S_{12.93}$
8	$Cu_6[(Cu_{3.65}Ag_{0.10})_{3.75}(Zn_{0.53}Fe_{1.45}Hg_{0.01})_{1.99}](Sb_{2.28}As_{0.95}Bi_{0.03})_{3.26}S_{12.98}$

1986) považovala sideritovú a medenú mineralizáciu za stratiformnú, exhalačno-sedimentárnu. Dnes je už tento názor prekonaný. Druhá skupina autorov (Ilavský a Čillík, 1959; Kubíny, 1965; Kravjanský, 1979; Kusein et al., 1989; Kusein a Maťová, 2002) mineralizácii prisudzuje hydrotermálny pôvod. Najnovšie výsledky (Chovan et al., 2006) poukazujú na alpínsku hydrotermálnu mineralizáciu.

Osada Polkanová (dnes súčasť obce Staré Hory) sa nachádza v Starohorských vrchoch 11 km sz. od Banskej Bystrice. O mineralizácii v jej okolí existuje len veľmi málo údajov. Mineralizácia tu vystupuje v migmatitizovaných pararulách kryštalinika. Ložné žily sa nachádzajú v kryštaliniku v dedičnej štôlni v Polkanovej. Rudy obsahujúce Ag sa ťažili najmä na žilách Hrča I – III. Obsah Ag v nich bol 9 – 891,5 g/t (Koutek, 1971).

Metodika práce

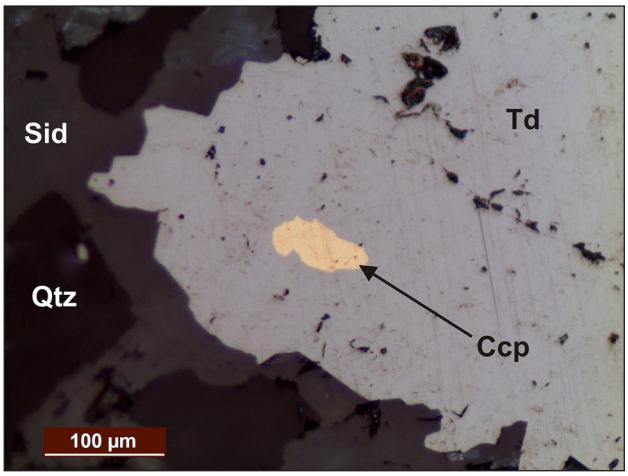
Leštené výbrusy a nábrusy vyhotovené z odobraného haldového materiálu sa študovali v polarizačnom mikroskope JENAPOL a Leica DM2500 P v odrazenom aj prechádzajúcom svetle (Solipha, Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava). Na identifikáciu minerálov, ktoré nebolo možné určiť mikroskopicky, a na pozorovanie vzájomných vzťahov medzi minerálmi a ich chemického zloženia sa použili elektrónovo-optické metódy (WDS, EDS, BSE) pomocou elektrónového mikroanalyzátora CAMECA SX 100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra v Bratislave). Vlnovodisperzné elektrónové mikroanalýzy prvkov a sulfidických minerálov sa robili za týchto podmienok: urýchľovacie napätie 20 kV, vzorkový prúd 20 nA, priemer lúča 0 – 5 μm; štandardy: $CuFeS_2$ (Cu Kα, Fe Kα, S Kα), Ag (Ag Lα), HgS (Hg Lα), PbS (Pb Mα), Cd (Cd Lα), ZnS (Zn Kα), InSb (In Lα), Co (Co Kα), Ni (Ni Kα), Au (Au Lα), Mn (Mn Kα), Sb alebo Sb_2S_3 (Sb Lβ), Bi alebo Bi_2Se_3 (Bi Lα), arzenopyrit (As Kα – v kombinácii bez analyzovaného Pb, As Kβ – v kombinácii s analyzovaným Pb), Sn (Sn Lβ), Bi_2Te_3 (Te Lα) a NaCl (Cl Kα). Vlnovodisperzné elektrónové mikroanalýzy nerudných minerálov sa robili pri urýchľovacom napätí 15 kV a vzorkovom prúde 15 – 20 nA. Použili sa nasledujúce štandardy: wollastonit (Si Kα, Ca Kα), MgO (Mg Kα), $SrTiO_3$ (Sr Lα), barit (Ba Lα, S Kα), hematit (Fe Kα), rodonit (Mn Kα), TiO_2 (Ti Kα), korund (Al Kα), albit (Na Kα), ortoklas (K Kα), chromit (Cr Kα), V (V Kα), Ni alebo NiO (Ni Kα), ZnS alebo willemit (Zn Kα), $ZrSiO_4$ (Zr Lα), HfO_2 (Hf Lβ), NaCl (Cl Kα) a BaF_2 (F Kα). Priemer elektrónového lúča bol v rozmedzí 1 – 20 μm v závislosti od minerálu a jeho veľkostných parametrov.

Výsledky

Hlavnou nerudnou výplňou mineralizovaných žíl a žiliek na lokalite Polkanová je siderit a kremeň. Menej zastúpené sú dolomit a kalcit. Hlavná rudná zložka je tetraedrit a chalkopyrit. V malom množstve je prítomný aj pyrit.

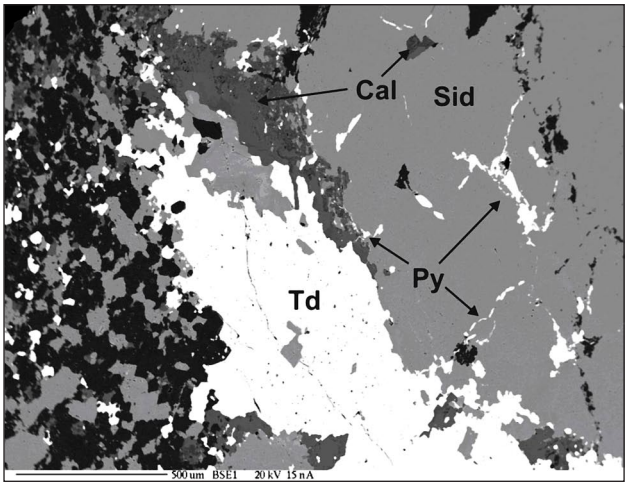
Sulfidické minerály

Pyrit je pomerne hojný a zároveň najstarší rudný minerál. Nachádza sa v asociácii s chalkopyritom a tetraedritom na hydrotermálnych žilkách alebo voľne rozptýlený v karbonátoch. Vytvára agregáty nepravidelného tvaru, zriedkavejšie agregáty idiomorfných kryštálov. Často tvorí samostatné žilky, ktoré sa sústreďujú v okolí geneticky mladšieho tetraedritu (obr. 2). Podľa EDS spektra pyrit neobsahuje žiadne prvky okrem Fe a S. Chemicky je bez výraznej zonálnosti.



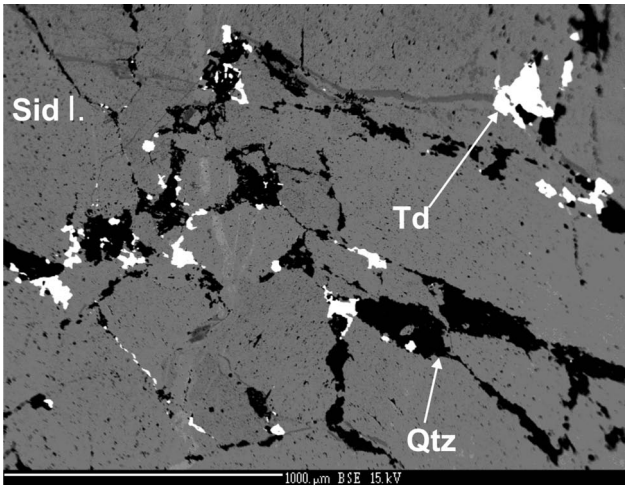
Obr. 2. Inklúzia chalkopyritu (Ccp) v tetraedrite (Td) sprevádzaná sideritom (Sid) a kremeňom (Qtz).

Fig. 2. Inclusion of chalcopyrite (Ccp) in tetrahedrite (Td) associated with siderite (Sid) and quartz (Qtz).



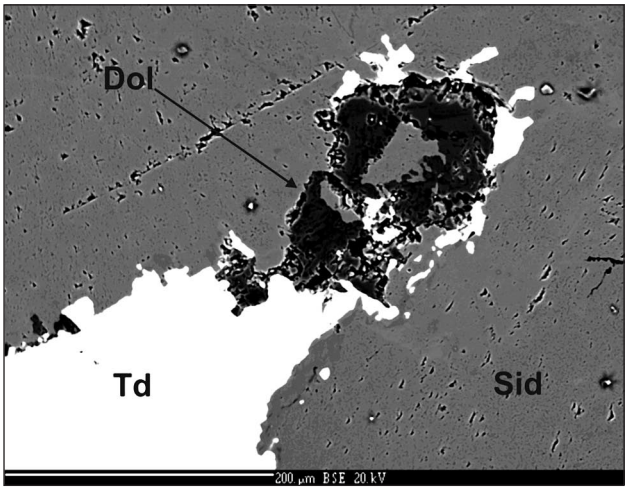
Obr. 3. Žilky pyritu (Py) v siderite I. generácie (Sid) v asociácii s tetraedritom (Td) a kalcitom (Cal, BEI). Čierny je kremeň.

Fig. 3. Small veins of pyrite (Py) in association with tetrahedrite (Td) in siderite of the first generation (Sid), black colour represents quartz.



Obr. 4. Tetraedrit (Td) asociujúci s kremeňom (Qtz) na žilkách pretínajúcich starší siderit I (Sid I, BEI).

Fig. 4. Tetrahedrite (Td) associated with quartz (Qtz) in veins which cut older siderite I (Sid I, BEI).



Obr. 5. Zhluky dolomitových agregátov (Dol) uzatvorených v siderite (Sid), ktoré sú obrastené geneticky mladším tetraedritom (Td, BEI).

Fig. 5. Dolomite aggregates (Dol) enclosed in siderite (Sid) and being overgrown by genetically younger tetrahedrite (Td, BEI).

Chalkopyrit sa vyskytuje v asociácii s tetraedritom. Vytvára drobné impregnácie alotriomorfných tvarov, častejšie menšie zhluky v geneticky starších karbonátoch alebo na hydrotermálnych žilkách v asociácii so starším pyritom. Miestami tvorí uzavreniny v mladšom tetraedrite. Vyskytuje sa aj na kontakte tetraedritu a karbonátov. Podľa EDS spektra obsahuje len Cu, Fe a S.

Tetraedrit sa vyskytuje na hydrotermálnych žilkách spolu s chalkopyritom a kremeňom a v podobe zhlukov a impregnácií v okolitej hornine. Žilky s kremeňom a tetraedritom pretínajú geneticky starší siderit (obr. 4). Tvorí aj voľne rozptýlené impregnácie alebo zhluky v siderite. Niekedy obrastá agregáty dolomitu (obr. 5). Je prevažne chemicky homogénny (obr. 6). Prejavuje sa v ňom mierna substitúcia As a Sb (obr. 7). Obsah As v tetraedrite sa pohybuje od 2,14 do 3,85 at. % a Sb od 7,54 do 12,19 (tab. 1). Z dvojmocných katiónov sa prejavuje substitúcia medzi Fe a Zn (obr. 8), pričom obsah Fe sa pohybuje od 2,53 do 5,76 at. % a Zn od 1,42 do 4,34 at. %. Hg a Pb sú prítomné len v stopových množstvách (tab. 1). Jednomocné katióny Cu a Ag nekorelujú, pričom obsah Ag je veľmi nízky (do 0,57 at. %). Kryštalochemické vzorce sú uvedené v tab. 1.

Nesulfidické minerály

Siderit je hlavný žilný minerál a súčasne je najstarší nesulfidický minerál na lokalite. Tvorí dve generácie. Starší siderit I je jemnozrnnejší. Mladší, hrubozrnnejší siderit II

Tab. 2
Chemické zloženie sideritu
(hm. %, analýza č. 3 je mladší siderit II)
Chemical composition of siderite
(wt.%, analysis No. 3 represents younger siderite II)

Č. an.	MgO	CaO	MnO	FeO	SrO	CO_2*	Suma
1	6,63	0,57	2,82	49,58	0,00	39,59	98,99
2	6,65	0,71	2,16	50,25	0,01	39,95	99,74
3	11,18	0,72	2,59	43,32	0,03	40,93	98,77
4	7,72	0,94	2,26	49,07	0,00	40,63	100,62
5	7,93	0,53	2,19	49,39	0,00	40,68	100,72
6	7,42	0,52	2,13	49,05	0,00	39,87	98,99
7	7,77	0,40	2,29	48,84	0,00	40,13	99,43
8	7,5	0,47	2,13	49,43	0,00	40,16	99,68
9	8,76	0,18	2,27	48,70	0,02	40,95	100,89
10	6,08	0,25	3,55	50,53	0,00	39,98	100,38

kryštalochemické vzorce sideritu
crystallochemical formulas of siderite

Č. an.	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	Suma
1	0,77	0,04	0,18	0,01	1,00
2	0,77	0,03	0,18	0,01	1,00
3	0,65	0,04	0,30	0,01	1,00
4	0,74	0,03	0,21	0,02	1,00
5	0,74	0,03	0,21	0,01	1,00
6	0,75	0,03	0,20	0,01	1,00
7	0,75	0,04	0,21	0,01	1,00
8	0,75	0,03	0,20	0,01	1,00
9	0,73	0,03	0,23	0,00	1,00
10	0,77	0,06	0,17	0,00	1,00

* – dopočítané/calculated

Tab. 3
Chemické zloženie ankeritu (an. č. 1, 4, 5, 8, 9) a dolomitu
(an. č. 2, 3, 6, 7; hm. %)
Chemical composition of ankerite (analyses No. 1, 4, 5, 8 and 9)
and dolomite (analyses No. 2, 3, 6 and 7; wt.%)

Č. an.	MgO	CaO	MnO	FeO	SrO	CO_2*	Suma
1	9,78	27,75	1,29	18,40	0,13	44,58	101,93
2	11,06	28,73	1,17	15,44	0,00	44,81	101,21
3	14,69	28,27	0,96	10,32	0,00	45,15	99,40
4	8,76	27,03	1,32	19,21	0,11	43,42	99,85
5	9,81	27,20	1,13	17,87	0,02	43,71	99,73
6	11,32	27,58	1,24	15,91	0,04	44,55	100,65
7	10,54	27,22	1,37	16,21	0,01	43,75	99,25
8	8,76	27,03	1,32	19,21	0,11	43,42	99,85
9	9,81	27,20	1,13	17,87	0,02	43,71	99,73

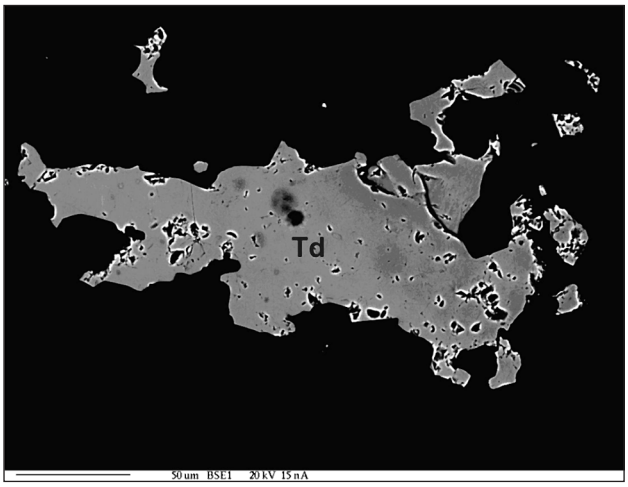
kryštalochemické vzorce dolomitu
crystallochemical formulas of dolomite

1	$Ca_{0.98}(Fe_{0.50}Mg_{0.48}Mn_{0.04})_{1.02}(CO_3)_2$
2	$Ca_{1.01}(Fe_{0.42}Mg_{0.54}Mn_{0.03})_{0.99}(CO_3)_2$
3	$Ca_{0.98}(Fe_{0.28}Mg_{0.71}Mn_{0.03})_{1.02}(CO_3)_2$
4	$Ca_{0.98}(Fe_{0.54}Mg_{0.44}Mn_{0.04})_{1.02}(CO_3)_2$
5	$Ca_{0.98}(Fe_{0.50}Mg_{0.49}Mn_{0.03})_{1.02}(CO_3)_2$
6	$Ca_{0.98}(Fe_{0.44}Mg_{0.56}Mn_{0.02})_{1.02}(CO_3)_2$
7	$Ca_{0.98}(Fe_{0.44}Mg_{0.56}Mn_{0.02})_{1.02}(CO_3)_2$
8	$Ca_{0.98}(Fe_{0.54}Mg_{0.44}Mn_{0.04})_{1.02}(CO_3)_2$
9	$Ca_{0.98}(Fe_{0.50}Mg_{0.49}Mn_{0.03})_{1.02}(CO_3)_2$

* – dopočítané/calculated

Tab. 4
Chemické zloženie karbonátov dolomitovo-ankeritového radu
z Polkanovej porovnané so zložením karbonátov tohto radu
z tatrika, veporika a gemerika (Ozdín, 2003; Chovan et al., 2006)
Chemical composition of dolomite and ankerite from Polkanová
compared with these carbonates from Tatricum, Veporicum
and Gemericum (Ozdín, 2003; Chovan et al., 2006)

Oblasť mol. %	Počet lok.	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$
Tatrikum	6	20,14	1,97	26,44	51,41
Veporikum	1	18,09	2,12	29,25	50,54
Veporikum (Polkanová)	1	26,79	1,95	21,8	48,82
Gemerikum	2	16,81	2,74	31,9	48,56

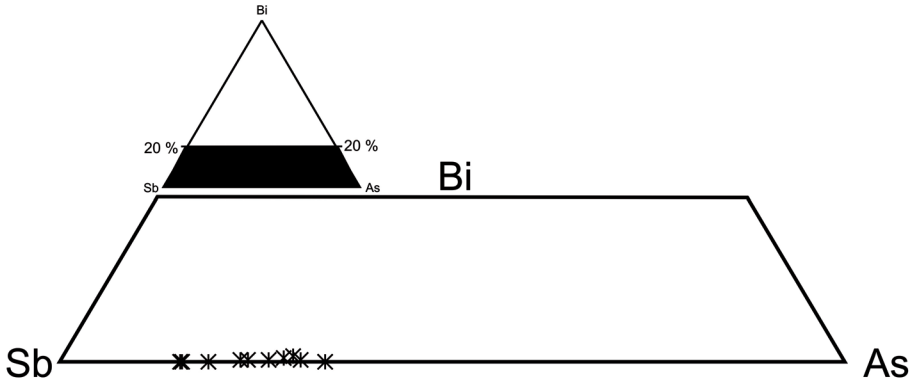


Obr. 6. Homogénny tetraedritový agregát v kremeni (Td, BEI).

Fig. 6. Homogeneous tetrahedrite aggregate in quartz (Td, BEI).

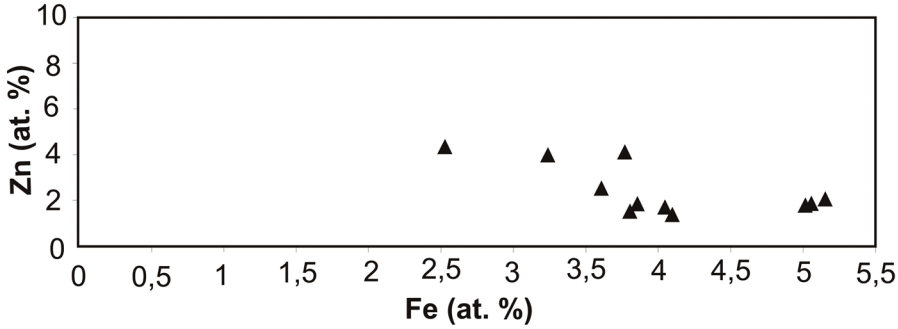
tvorí žilky, ktoré zatláčajú siderit I. Spolu so sideritom II sa na žilkách nachádza geneticky mladší dolomit (obr. 9), ktorý pretínajú hydrotermálne žilky s kremeňom a tetraedritom (obr. 9) a kremenné žilky s minerálmi štádia alpskej paragenézy. Tie miestami uzatvárajú jeho relikty (obr. 13). Siderit miestami uzatvára agregáty dolomitu a impregnácie tetraedritu (obr. 5). Je pomerne homogénny, miestami je zonálny, pričom svetlejšie zóny obsahujú menej Fe. Jeho chemické zloženie je uvedené v tab. 3 a odráža ho aj diagram na obr. 10. Kryštalochemické vzorce sú uvedené v tab. 3.

Ankerit a ***dolomit*** sa vyskytujú v podobe uzavrenín v siderite, kde bývajú obrastené tetraedritom (obr. 5). Na žilkách, ktoré pretínajú starší siderit I, sa nachádza s mladším sideritom II (obr. 9). Býva prerastený hydrotermálnymi žilkami s kremeňom a tetraedritom. Miestami tvorí uzavreniny zhlukov v siderite I. Tieto zhluky sú často obrastené tetraedritom (obr. 5). Obsahuje 16,64 až 30,98 mol. % $FeCO_3$ a 18,34 – 30,74 mol. % $MgCO_3$. Chemické zloženie dolomitu v hm. % oxidov je uvedené v tab. 3 a vyjadruje ho aj trojuholníkový diagram na obr. 11. Kryštalochemické vzorce dolomitu sú uvedené v tab. 3.



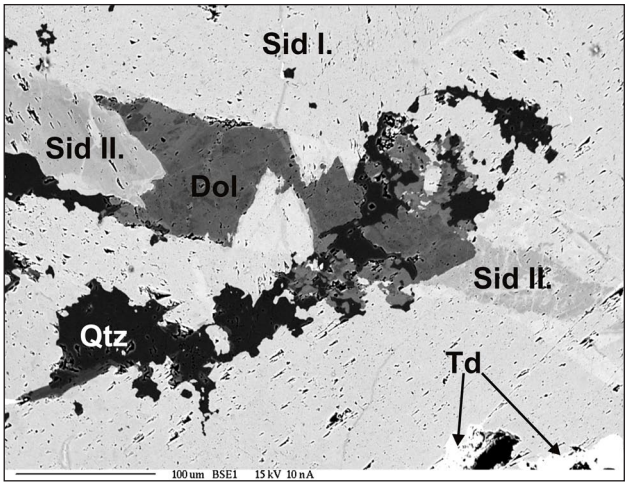
Obr. 7. Diagram chemického zloženia tetraedritu (at. %).

Fig. 7. Chemical composition diagram of tetrahedrite (at.%).



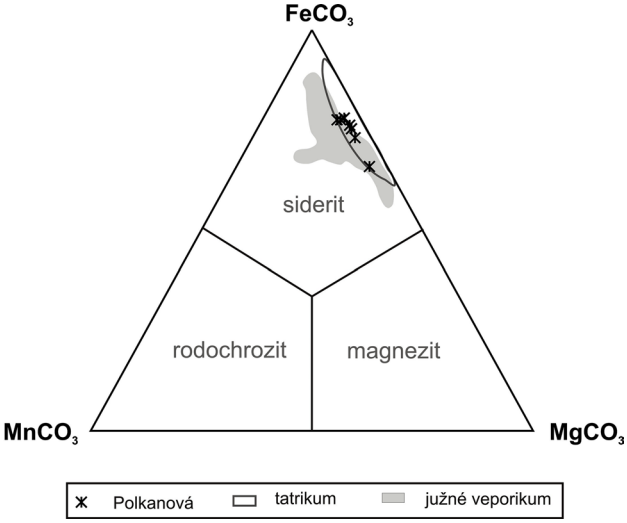
Obr. 8. Závislosť obsahu Zn a Fe v tetraedrite (at. %).

Fig. 8. Zn and Fe substitution in tetrahedrite (at.%).



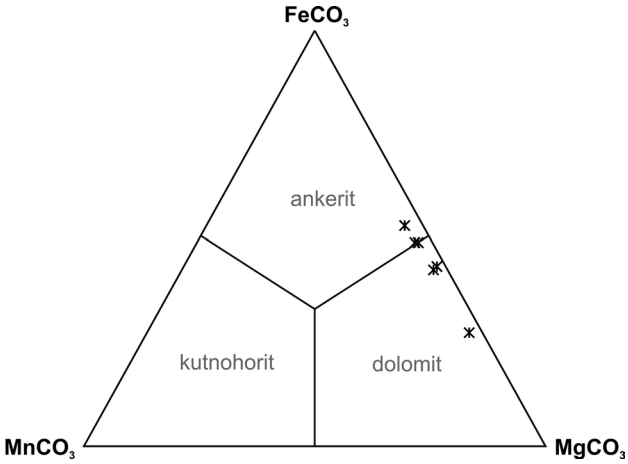
Obr. 9. Starší jemnozrnnejší siderit I. generácie (Sid I) preťatý žilkami s mladším sideritom II. generácie (Sid II) v asociácii s dolomitom (Dol). Tieto žilky sú preťaté mladšími hydrotermálnymi žilkami s kremeňom (Qtz) a tetraedritom.

Fig. 9. Older finer-grained siderite of the first generation (Sid I) is cut by younger veinlets with siderite of the second generation (Sid II) in association with dolomite (Dol). Younger hydrothermal veins with quartz (Qtz) and tetrahedrite cut veinlets with siderite II and dolomite.



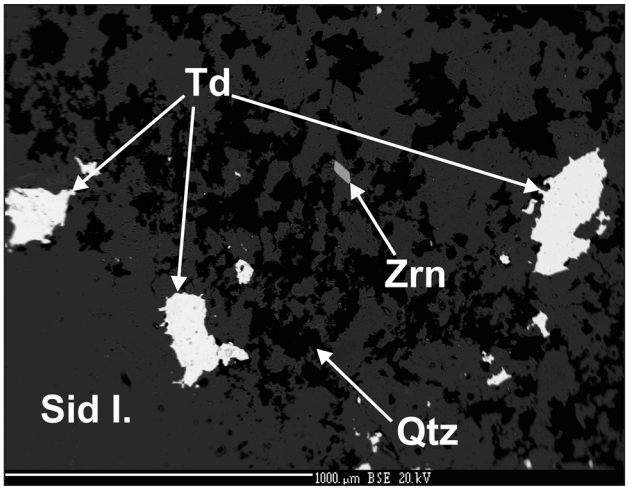
Obr. 10. Chemické zloženie sideritu (mol. %) v ternárnom diagrame $FeCO_3$ – $MnCO_3$ – $MgCO_3$ porovnané so zložením sideritu z južného veporika (Ferenc, 2009) a tatrika (Chovan et al., 2006; Ozdín, 2003).

Fig. 10. Chemical composition of siderite (mol.%) in $FeCO_3$ – $MnCO_3$ – $MgCO_3$ ternary diagram compared with siderite from Southern Veporicum (Ferenc, 2009) and Tatricum (Chovan et al., 2006; Ozdín, 2003).



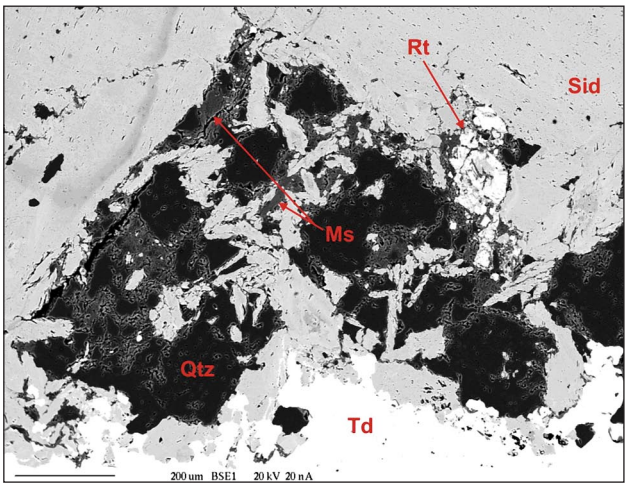
Obr. 11. Chemické zloženie dolomitu (mol. %) v ternárnom diagrame $FeCO_3$ – $MnCO_3$ – $MgCO_3$.

Fig. 11. Chemical composition of dolomite (mol.%) in $FeCO_3$ – $MnCO_3$ – $MgCO_3$ ternary diagram.



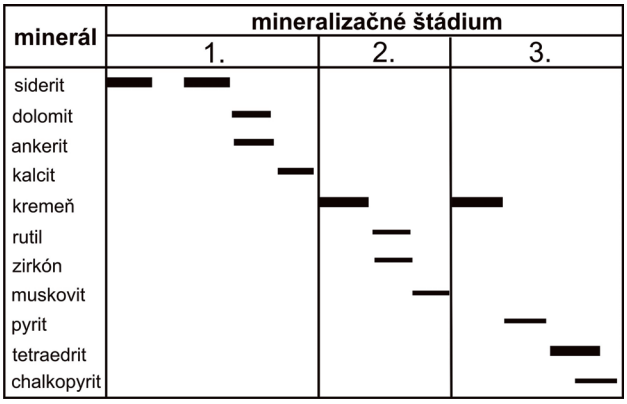
Obr. 13. Akcesorický zirkón (Zrn) na kremenných žilkách (Qtz) v asociácii so starším sideritom (Sid I) a tetraedritom (Td).

Fig. 13. Accessoric zircon (Zrn) in quartz veins (Qtz) associated with older siderite (Sid I) and tetrahedrite (Td).



Obr. 12. Hydrotermálna žilka s kremeňom (Qtz), muskovitom (Ms) a rutilom (Rt) pretínajúca starší siderit (Sid I a Sid II) a zatlačená mladším tetraedritom (Td, BEI).

Fig. 12. Hydrothermal vein with quartz (Qtz), muscovite (Ms) and rutile (Rt) cutting oldest siderite (Sid I and Sid II). Tetrahedrite (Td) is younger than this veins.



Obr. 14. Sukcesívna schéma kryštalizácie primárnej mineralizácie na lokalite Polkanová.

Fig. 14. Succession of primary hydrothermal mineralization in the Polkanová deposit.

Kalcit sa vyskytuje v asociácii so sideritom, s ktorým vznikal v karbonátovom štádiu mineralizácie, alebo sa vyskytuje v podobe zhlukov alebo žiliek v asociácii s kremeňom a tetraedritom v geneticky staršom siderite. Žilky kalcitu sú staršie ako tetraedrit (obr. 3).

Kremeň je veľmi hojný minerál. Nachádza sa ako sprievodný minerál v kremeňovo-sulfidickom štádiu mineralizácie. Je súčasťou alteračných zón na kontakte hydrotermálnych žíl, žiliek a žilníkov s okolitou horninou. Vyskytuje sa v podobe samostatných žiliek alebo hniezd, ktoré prerastajú cez karbonáty. Miestami uzatvára hniezda karbonátov dolomitovo-ankeritového radu. Na tenkých žilkách (<1 mm) sa vyskytuje v paragenéze s muskovitom, akcesorickým rutilom a zirkónom (obr. 12). Tvorí pravdepodobne niekoľko generácií, ktoré sú ťažko odlíšiteľné. Miestami sa v mineralizovaných polohách vyskytuje v podobe drúzovitých výplní dutín.

Rutil a ***zirkón*** (obr. 12 a 13) tvoria veľmi drobné kryštály. Zriedkavo sa vyskytujú v kremeni, obyčajne v asociácii so žilkami muskovitu.

Muskovit(?) tvorí tenké žilky v kremeni a karbonátoch. Podľa EDS spektra ide pravdepodobne o muskovit.

Vývoj mineralizácie

Rudná mineralizácia sa vyskytuje v podobe drobných žiliek a zhlukov v metamorfovaných horninách kryštalinika (ruly). Mineralizované žilky majú masívnu alebo brekciovitú

textúru. Mineralizácia sa nachádza aj v podobe žiliek a žilníkov, ktoré sú uložené paralelne s horninovou foliáciou. V týchto polohách sa nachádza chalkopyrit a tetraedrit v asociácii s kremeňom. Mikroskopické pozorovanie potvrdilo, že tieto mineralizované časti majú taký istý charakter ako diskordantne umiestnené žily, žilky a žilníky.

Najhojnejšie nesulfidické minerály sú karbonáty – siderit, dolomit a kremeň. Klasty sideritu sú obrastené kremeňom a sideritom mladšej generácie, s ktorým asociuje zmesový karbonát ankeritu-dolomitu. Kalcit vystupuje ako najmladší karbonátový minerál. Karbonáty sú prerastené kremennými žilkami s muskovitom, rutilom a zirkónom, ktoré tiež miestami uzatvárajú ich relikty. Na základe pozorovaných vzťahov a vlastností hydrotermálnej mineralizácie sa vytvorila sukcesívna schéma kryštalizácie, ktorá zahŕňa tri mineralizačné štádiá: 1. karbonátové štádium, 2. štádium alpskej paragenézy, 3. kremeňovo-sulfidické štádium (obr. 14).

Diskusia

V minulosti sa problematike mineralizácií v špaňodolinskom rudnom poli venoval celý rad autorov (napr. Bergfest, 1951; Hauerová et al., 1989; Ilavský, 1976; Kusein a Maťová, 2002; Slávik – ed., 1967; Zepharovich, 1859 a ďalší). Intenzívnejšie genetické štúdium mineralizácie sa však začalo až v poslednom desaťročí (Chovan et al., 2002; Chovan et al., 2006; Hurai et al., 2002). Názory na mineralizácie na ložiskách v okolí Španej Doliny, ich vek a genézu sa v minulosti značne líšili. Mineralizácia na lokalitách Špania Dolina, Staré Hory a Polkanová sa v literatúre považuje za ten istý typ mineralizácie. Sukcesii kryštalizácie minerálov venovalo pozornosť viacero autorov (Kravjanský, 1956; Bláha, 1986; Kúšik a Linkešová, 1989; Kusein a Maťová, 2002), ale v domácich ani zahraničných časopisoch výsledky dosiaľ neboli publikované. Kravjanský (1956) rozdelil vznik mineralizácie na tri mineralizačné štádiá: 1. kremenno-sideritové štádium, 2. sulfidické štádium, 3. baritovo-sulfidické štádium. Kúšik a Linkešová (1989) uvádzajú štyri mineralizačné štádiá: 1. tetraedritovo-chalkopyritové, 2. hematitové, 3. antimonitové, 4. štádium sekundárnej mineralizácie. Kusein a Maťová (2002) uvádzajú tieto štádiá: 1. sideritové, 2. medeno-sulfidické, 3. baritové, 4. realgárovo-dawsonitové. Podľa našich pozorovaní mineralizácia na lokalite Polkanová z opisovaných minerálov v špaňodolinskom rudnom poli obsahuje len niekoľko rudných a nerudných minerálov. V porovnaní s publikovanými údajmi sú na tejto lokalite prítomné dve mineralizačné štádiá: sideritové, štádium alpskej paragenézy a sulfidické štádium. Podobnú sukcesiu uvádzajú Kusein a Maťová (2002).

Sideritové štádium obsahuje siderit a ankerit. Magnezit, podobne ako na mineralizáciách v tatriku, sa na tejto lokalite nevyskytuje. Chemické zloženie sideritu je podobné ako na ostatných hydrotermálnych mineralizáciách v tatriku, veporiku (obr. 10) a gemeriku (Ozdín, 2003). Priemerné zloženie karbonátov dolomitovo-ankeritového radu v mol. % je takéto: $FeCO_3$ 26,79, $MnCO_3$ 1,95, $MgCO_3$ 21,80, $CaCO_3$ 48,82 a $SrCO_3$ 0,07. Ich zloženie je možné korelovať najmä s karbonátmi dolomitovo-ankeritového radu tatrika (tab. 4), obsahujú však väčšie množstvo Fe.

Na lokalite je v rámci štádia alpskej paragenézy prítomný muskovit, rutil a zirkón. Tieto minerály sa nachádzajú v mikroskopických žilkách spolu s kremeňom. Táto asociácia je vo veporiku známa predovšetkým z Jedľových Kostolian (Polák, 1957; Ozdín, 2008) a Vysokých Tatier (Bakos, 2003). Na mnohých sideritových žilách v gemeriku, napríklad v Rudňanoch, Rožňave, ale najmä v okolí Novoveskej Huty, je toto štádium hojne rozšírené a s ostatnými minerálmi sú tu prítomné najmä turmalín a chlorit (napr. Bernard et al., 1981; Chovan et al. – eds., 1994). Tie sa na študovanej lokalite nepotvrdili.

Hlavným minerálom sulfidického štádia mineralizácie je tetraedrit. Jeho chemické zloženie je podobné tetraedritu na sideritových mineralizáciách v tatriku a veporiku. Je porovnateľné napríklad s tetraedritom z lokalít Vyšná Boca – Bruchatý grúnik, Pod Štefanom a Paurovská, Brezno-Králička (Ozdín, 2003; Ozdín a Chovan, 1999) a Hviezda (Majzlan a Chovan, 1997).

Záver

Na lokalite Polkanová v metamorfovaných horninách veporika vystupuje hydrotermálna žilná mineralizácia. Tvoria ju prevažne šošovky s kremeňovo-karbonátovo-sulfidickou výplňou. Hlavný minerál je siderit, zo sulfidov je najhojnejší tetraedrit. Napriek tomu, že tetraedrit obsahuje len 0,7 – 1,1 hm. % Ag, striebro ťažené v minulosti pochádzalo len z tetraedritu, pretože žiadne iné minerály Ag sme vo vzorkách rudnej žiloviny nenašli. Mineralizáciu na lokalite Polkanová na základe formy vystupovania, textúrnych znakov a minerálnej náplne zaraďujeme k sideritovo-kremeňovo-sulfidickým mineralizáciám alpínskeho veku v tatriku, veporiku a gemeriku.

Poďakovanie. Ďakujeme prof. M. Chovanovi, CSc., a Mgr. Štefanovi Ferencovi, PhD., za veľmi užitočné a podnetné pripomienky k manuskriptu tohto článku. Príspevok vznikol vďaka podpore grantu APVV VVCE-0033-07.

Literatúra

Bakos, F., 2003: Hydrotermálne mineralizácie v kryštaliniku Tatier. *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK.*

Bernard, J. H. (ed.), 1981: Mineralogie Československa. *Praha, Academia, 645 s.*

Bergfest, A., 1951: Baníctvo v Ľubietovej na medenú rudu. *Manuskript. Banská Štiavnica, archív ŠÚBA, 89 s.*

Bláha, M., 1986: Mineralogická správa. *In: Čillík et al., 1986: Záverečná správa úlohy Glezúr – Piesky, Špania Dolina – Mária šachta. Manuskript. Spišská Nová Ves, archív ŠGÚDŠ.*

Cambel, B. & Jarkovský, J. (eds.), 1985: Rudnianske rudné pole – geochemicko-metalogenetická charakteristika. *Bratislava, Veda, 365 s.*

Čillík, I., 1985: Špania Dolina. Geologická stavba a zrudnenie. *Sprievodca k XXV. Celosl. geol. konferencii SGS. Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Čillík, I., Kusein, M., Makuša, M., Šuchová, M., Tupý, P. & Valko, P., 1986: Záverečná správa úlohy Glezúr-Piesky, Špania Dolina-Mária šachta so stavom k 31. 12. 1986. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Ferenc, Š., 2009: Metalogenetické aspekty alpínskej kolízno--extenznej zóny veporika (JZ časť). Dizertačná práca. *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK, 307 s.*

Grecula, P. & Németh, Z. (eds.), 1996: Variscan metallogeny in the Alpine orogenic belt. *Bratislava, Miner. Slov., Monogr., 313 s.*

Grecula, P. & Radvanec, M., 2005: Vek sideritovo-sulfidickej mineralizácie gemerika: variský alebo alpínsky? *In: Miner. Slov. (Bratislava), 37, 3, 343 – 345.*

Hauerová, J., Bláha, M., Bartoň, B., Linkešová, M., Fodorová, V., Makuša, M., Pitoňák, P. & Spišiak, J., 1989: Ľubietová – Kolba, Záverečná správa úlohy: Surovina: Cu (Sb, Ag, Ni, Co, Bi, W), vyhľadávací prieskum, I. podetapa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Hurai, V., Harčová, E., Huraiová, M., Ozdín, D., Prochaska, W. & Wiegerová, A., 2002: Origin of siderite veins in the Western Carpathians I. P-T-X-δ^{13}C-δ^{18}O relations in ore-forming fluids of the Rudňany deposit. *In: Ore Geol. Rev., 21, 1 – 2, 67 – 101.*

Chovan, M., Slavkay, M. & Michálek, J., 1996: Ore mineralizations of the Ďumbierske Tatry Mts. (Western Carpathians, Slovakia). *In: Geol. Carpath. (Bratislava), 47, 6, 371 – 382.*

Chovan, M., Háber, M., Jeleň, S. & Rojkovič, I. (eds.), 1994: Ore textures in the Western Carpathians. *Bratislava, Slovak Academic Press, 219 s.*

Chovan, M., Hurai, V., Pršek, J. & Ozdín, D., 2002: Metalogenéza mineralizácií v kryštaliniku tatrika Západných Karpát. Záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK, 80 s.*

Chovan, M., Hurai, V., Putiš, M., Ozdín, D., Pršek, J., Moravanský, D., Luptáková, J., Zahradníková, J., Král, J. & Konečný, P., 2006: Zdroje rudonosných fluíd v metalogenéze Západných Karpát. Čiastková záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív KMaP, PriF UK, 240 s.*

Ilavský, J., 1976: Stratiform Copper deposits of the Western Carpathians, Czechoslovakia. *In: Econ. Geol. (New Haven), 71, 423 – 432.*

Ilavský, J. & Čillík, I., 1959: Náčrt metalogenézy Západných Karpát. *In: Geol. Práce, Zoš. (Bratislava), 55, 109 – 133.*

Jaroš, J., 1971: Tectonic styles of the homelands of superficial nappes. *In: Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat. přír. Věd (Praha), 81, 6, 1 – 59.*

Koděra, M. (ed.), 1986 – 1990: Topografická mineralógia Slovenska I – III. *Bratislava, Veda, 1 592 s.*

Koutek, J., 1971: Stříbro v tetraedritových rudách na hydrotermálních ložiskách československých. *In: Hornická Příbram ve vědě a technice, sek.: Stříbro v dějinách, technice a umění, Příbram, 1 – 13.*

Kratochvíl, F., 1939: Několik nových nálezů nerostných. *In: Čas. Nár. Muz., Odd. přírodověd. (Praha), 113, 129 – 131.*

Kravjanský, I., 1956: Záverečná správa a výpočet zásob na ložisku Polkanová – Cu so stavom k 1. 1. 1956. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Kravjanský, G., 1979: Záverečná správa Špania Dolina, VP – južné pokračovanie. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Kubíny, D., 1965: Niektoré poznatky o geológii širšieho okolia Španej Doliny. *In: Geol. Práce, Zpr. (Bratislava), 37, 113 – 127.*

Kusein, M., Minko, J., Mihálik, F., Makuša, M., Tupý, P. & Dvoršťák, J., 1989: Záverečná správa úlohy Špania Dolina-Ludvik šachta. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Kusein, M. & Maťová, V., 2002: Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Špania Dolina. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Kúšik, R. & Linkešová, M., 1989: Výsledky mineralogicko--parageneticкého výskumu. *In: Kusein et al., 1989: Záverečná správa úlohy Špania Dolina-Ludvik šachta. Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Maheľ, M., 1964: Severogemeridné a hronské synklinórium v Centrálnych Karpatoch. *In: Čas. Mineral. Geol. (Praha), 9, 4, 393 – 401.*

Majzlan, J. & Chovan, M., 1997: Hydrotermálna mineralizácia v Mlynnej doline, Nízke Tatry. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 29, 2, 149 – 158.*

Michňová, J., Ozdín, D. & Bačík, P., 2008: Štúdium fluidných inklúzií a chemického zloženia turmalínov z hydrotermálneho medeného ložiska Ľubietová. *In: Bull. Miner.-petrolog. Odd. Nár. Muz., 16, 1, 100 – 108.*

Ozdín, D., 2003: Mineralógia a genéza sideritovej mineralizácie Ďumbierskych Tatier. Dizertačná práca. *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK, 194 s.*

Ozdín, D., 2008: Mineralogy and geochemical study of hydrothermal siderite-quartz-sulphidic veins in Jedľové Kostoľany, the Tribeč Mts. (Slovak Republic). *In: Mineralogia – Spec. Pap., 32, 123.*

Ozdín, D. & Chovan, M., 1999: New mineralogical and paragenetic knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. *In: Slovak Geol. Mag. (Bratislava), 5, 4, 255 – 271.*

Polák, S., 1957: Žilná fluór-apatit-sideritová paragenéza z Jedľových Kostolian, okres Zlaté Moravce. *In: Geol. Práce, Zpr. (Bratislava), 11, 76 – 88.*

Polák, M. (ed.), 2003: Vysvetlivky ku geologickej mape Starohorských vrchov, Čierťaže a severnej časti Zvolenskej kotliny. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 218 s.*

Radvanec, M., Grecula, P. & Žák, K., 2004: Siderite mineralization of the Gemericum superunit (Western Carpathians, Slovakia): review and a revised genetic model. *In: Ore Geol. Rev., 24, 3 – 4, 267 – 298.*

Radvanec, M., Žák, K. & Grecula, P., 1990: Izotopický pomer ^{87}Sr/^{86}Sr v baryte gemerika. *In. Miner. Slov. (Bratislava), 22, 219 – 224.*

Rozložník, L., 1989: Problémy veku a zdroja sideritovej formácie Západných Karpát. *In: Geol. Průzk. (Praha), 31, 67 – 72.*

Slávik, J. (ed.), 1967: Nerastné suroviny Slovenska. *In: Akt. geol. Priesk. (Bratislava), 5, 510 s.*

Točík, A. & Bublová, M., 1985: Príspevok k zaniknutej ťažbe medi na Slovensku. *Štúdijné Zvesti Arch. Ústavu, 21, 47 – 135.*

Zepharovich, V., 1859: Mineralogisches Lexicon für das Keisserthum Österreich. I. *Wien, Wilhelm Braumüller, 627 s.*

Žák, K., Radvanec, M., Grecula, P. & Bartalský, B., 1991: Izotopy S, C, O, Sr a metamorfno-hydrotermálny model žilnej mineralizácie gemerika. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 23, 2, 95 – 108.*

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 18. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Primary hydrothermal mineralization in locality Polkanová (Špania Dolina, Slovakia)

The village Polkanová is situated 11 km east of Banská Bystrica. Mineralization in Polkanová deposit is a part of the Špania Dolina ore district, which represents one of the most famous copper deposits in Europe. Only few mineralogical data are known about mineralization in locality Polkanová. The Polkanová Cu deposit is situated within the sedimentary rock of Permian age in the southwestern part of the Špania Dolina ore district and in sericitized crystalline schists in the northern part of the ore district in the Starohorské vrchy Mts. Concordant veins in hereditary adid in Polkanová are situated within migmatized orthogneisses. Ag ores are known from veins Hrča I – III.

Main non sulphidic minerals in lenses, veins and veinlets are quartz and siderite accompanied with dolomite and calcite. Main ore mineral is tetrahedrite and chalcopyrite associated with pyrite. Mineralization originated in three mineralization phases. Siderite, dolomite and calcite have originated during first siderite phase. Second – the phase of Alpine paragenesis is represent by quartz veins with rutile, zircon and muscovite. Pyrite, chalcopyrite and tetrahedrite have originated during youngest – sulphidic phase of mineralization.

Basically on 0.7 – 1.1 wt.% content of Ag in tetrahedrite we suggest that the extraction of Ag in former times was only from tetrahedrite. There are present no others Ag minerals in studied samples. Character of mineralization, structural features and present minerals suggest that mineralization in locality Polkanová is a part of siderite-quartz-sulphidic mineralization of Alpine age in Tatric, Veporic and Gemeric units of the Western Carpathians.

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 79 – 94
ISSN 0369-2086

Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložisku Čučma

BRONISLAVA LALINSKÁ[1], MARTIN CHOVAN[1], GABRIELA KUČEROVÁ[1], PETER ŠOTTNÍK[2] a MARIÁN PETRÁK[2]

[1]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej Fakulty, UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[2]Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej Fakulty, UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
lalinska@fns.uniba.sk

Processes of sulphides oxidation and As, Sb migration in the environment of tailing impoundment at abandoned Sb-Au deposit Čučma

The Čučma deposit was one of the most important European producers of stibnite ore at the beginning of 20th century and mining continued here until 1955. The ore was grounded and Sb sulphides were partially extracted by the flotation process. The waste after flotation with high amount of As and Sb was deposited in one tailing impoundment of the area approximately 3 km^2. The tailing material deposited here is sandy-clayey, in the upper part oxidized and more clayey in the lower parts. The highest concentration of Fe oxyhydroxides is in the lower part of the oxidized zone. The results of sequence analyses showed high affinity of As to Fe oxyhydroxides, while Sb behaved differently and relatively higher amount was bound on water-soluble fraction. Tailing material does not produce acidity, while all acid produced by sulphide decomposition is neutralized by abundant carbonates. The most common sulphide in the oxidation zone is pyrite, less frequent is stibnite and arsenopyrite is rare. Arsenopyrite and pyrite grains are being replaced by oxidation rims of variable composition. Fe, Sb oxides with variable content of As, Ca and Pb are the most common mineral phases observed.

Key words: tailing impoundment, sulphide oxidation, pyrite, stibnite, arsenopyrite, Fe-Sb-As oxyhydroxides

Úvod

Lokalita Čučma pri Rožňave bola v minulosti významným ložiskom antimonitovej rudy v Spišsko-gemerskom rudohorí. Začiatky ťažby siahajú do roku 1600. Najväčší rozvoj ťažby prebiehal v rokoch 1830 až 1950. V roku 1913 sa slovenské ložiská dostali v ťažbe antimónovej rudy (11 000 ton) na 3. miesto na svete za Čínu (25 000 ton) a Francúzsko (17 000 ton). Ťažba sa skončila v roku 1955 (Grecula et al., 1995).

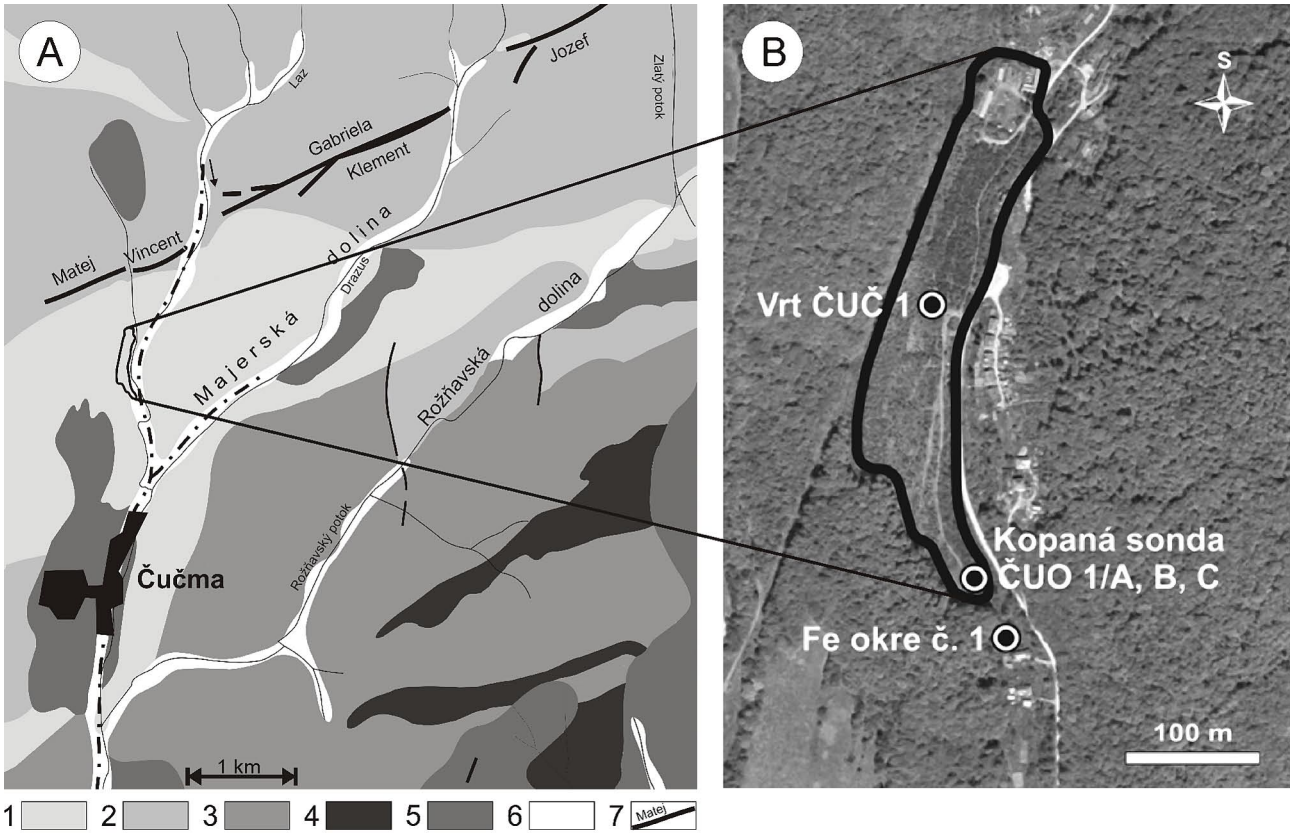
Ruda sa spracúvala flotáciou a odpad po flotácii bol deponovaný na odkalisko s plochou asi 3 km^2. Odkalisko nebolo izolované od podložia, a preto procesy dekompozície sulfidov v jeho prostredí môžu mať negatívny vplyv na podzemné vody územia.

Na stabilitu minerálov v prostredí odkaliska vplýva množstvo faktorov ako napríklad hodnota pH prostredia, chemické zloženie cirkulujúcich vôd, teplota, fyzikálne vlastnosti a chemické zloženie minerálov, koncentrácia kyslíka, vplyv mikroorganizmov a čas. Transport kyslíka je často dôležitým faktorom, ktorý ovplyvňuje rýchlosť oxidačných reakcií sulfidov. Rozkladom kryštálovej štruktúry sulfidických minerálov rastie koncentrácia iónov (napr. Fe^{3+}, H^+, SO_4^{2-}) v roztoku. To spôsobuje rozpúšťanie iných minerálov, napr. karbonátov, silikátov a oxidov (Moses a Herman, 1991). Intenzita zvetrávania sulfidov závisí najmä od schopnosti oxidačných činiteľov (rozpustený O_2, Fe^{3+}) reagovať so sulfidmi. Dôležitý je aj reakčný povrch sulfidov. Oxidácia sulfidov v prostredí háld a odkalísk často spôsobuje acidifikáciu zložiek prírodného prostredia a uvoľňovanie potenciálne toxických prvkov z rúd (Johnson a Thornton, 1987; Webster et al., 1994).

V prípade odkaliska v Čučme je zdrojom znečistenia najmä dekompozícia arzenopyritu a antimonitu, pričom potenciálne toxické prvky ako arzén a antimón sa uvoľňujú do pórových vôd odkaliska a odtiaľ do okolitého životného prostredia.

Veľa publikácií je venovaných oxidácii pyritu (napr. McKibben a Barnes, 1986; Moses et al., 1987; Guevremont et al., 1998; Holmes a Crunwell, 2000; Rimstidt a Vaughan, 2003) a arzenopyritu (Richardson a Vaughan, 1989; Nesbitt a Muir, 1998), ako aj mobilite arzénu (Dzombak a Morel, 1990; Pokrovski et al., 2002; Stollenwerk, 2003), no oxidácii antimonitu a mobilite antimónu sa venovalo málo pozornosti. Až v súčasnosti sa táto téma stala aktuálnou.

Dominantný vplyv na mobilitu antimónu v pôdach má jeho oxidačný stav. Pri oxidačných podmienkach prevláda päťvalentná forma $Sb(OH)_6^-$ v pôdnom roztoku pri hodnote pH > 2,5. Tento anión adsorbujú oxidy Fe pri nízkych hodnotách pH prostredia, ale mohol by byť mobilný aj pri neutrálnych alebo zásaditých hodnotách pH. Pri redukčných podmienkach je najstabilnejší trojvalentný



Obr. 1. A. Geologická mapa ložiska Čučma s vyznačeným odkaliskom (podľa Bajaníka et al., 1984; upravené). Vysvetlivky: 1 – kremenno--sericitické a grafitické fylity (súvrstvie Bystrého potoka); 2 – metaryolitové tufity (súvrstvie Bystrého potoka, mladší silúr); 3 – metamorfované kremenné fylity a droby (drnavské súvrstvie, starší silúr); 4 – metaryolitové tufy a tufity (drnavské súvrstvie, starší silúr); 5 – deluviálne sedimenty (kvartér); 6 – fluviálne sedimenty; 7 – antimonitové žily. **B.** Lokalizácia odberu vzoriek z vrtu ČUČ-1, kopanej sondy ČUO 1/A, B, C a Fe okrov č. 1.

Fig. 1. A. Geological map of Čučma deposit with mine tailing (after Bajaník et al., 1984; adapted). 1 – quartz-sericitic and graphitic phyllites (Bystrý potok Fm.), 2 – metarhyolite tuffites (Bystrý potok Fm., Upper Silurian), 3 – metamorphic quartz phyllites and graywackes (Drnava Fm., Lower Silurian), 4 – metarhyolite tuffs and tuffites (Drnava Fm., Lower Silurian), 5 – deluvial sediments (Quarternary), 6 – fluvial sediments, 7 – stibnite veins. **B.** Sampling sites: borehole ČUČ-1, dug hole ČUO 1/A, B, C and Fe ochres No. 1.

neutrálny komplex $Sb(OH)_3^0$, ktorý sorbujú oxidy Fe v širokom rozsahu hodnôt pH. Preto sa očakáva, že bude skôr imobilný, dokonca aj v neutrálnych pôdach (Crecelius et al., 1975; Blay, 2000). Mobilita Sb vo vode je komplikovaná. Významná časť Sb(V) sa našla aj v anoxických vodách a Sb(III) sa našiel v oxidických vodách (Filella et al., 2002) v súlade s pomalou redukčnou a oxidačnou kinetikou (Leuz a Johnson, 2005).

V tejto práci sa zameriavame na vysvetlenie procesu dekompozície sulfidov na odkalisku v Čučme a na spôsob transportu a uloženia potenciálne toxických prvkov v okolitom prostredí.

Geologická stavba a ložiskové pomery

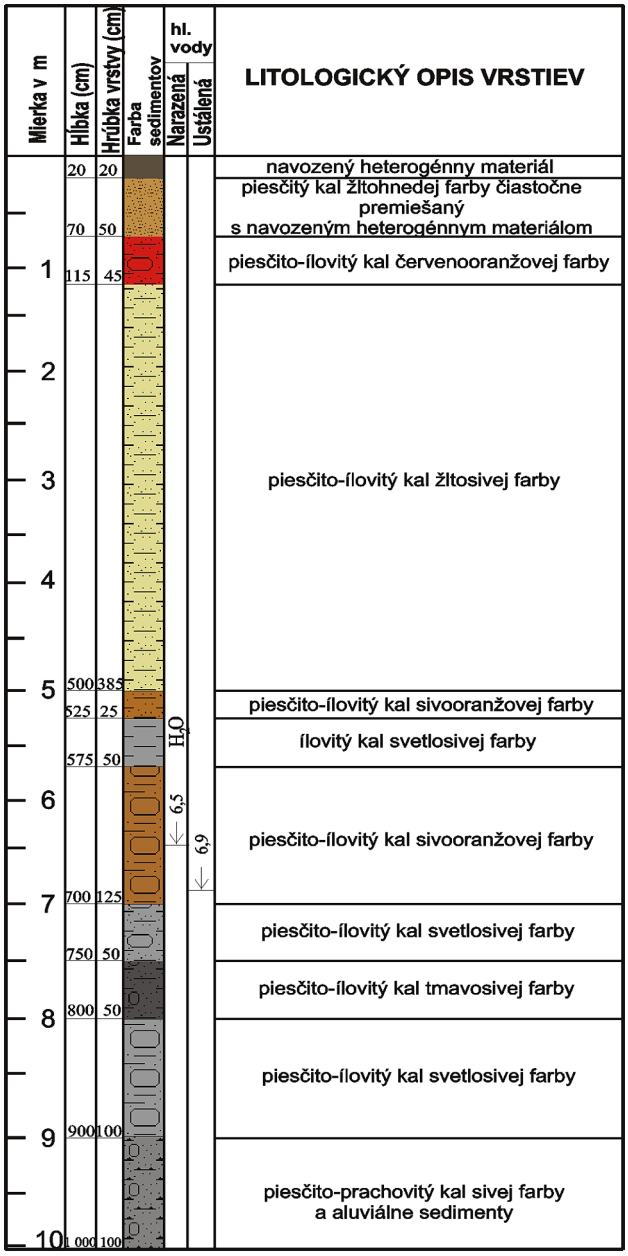
Antimónové ložisko Čučma je situované vo východnej časti Slovenského rudohoria a patrí do gemerickej tektonickej jednotky Západných Karpát. V južnej časti gemerika v oblasti ložiska Čučma má najväčší rozsah gelnická skupina, ktorá predstavuje vývojovú etapu od vrchného kambria po spodný devón. Je pre ňu charakteristický nízko metamorfovaný staropaleozoický komplex sedimentárnych a vulkanických hornín, do ktorých intrudujú neskorovariské – permské – granitoidné telesá. Sedimentárne súbory pozostávajú z flyšových megacyklov hrubnúcich smerom nahor s terigénnym, a najmä vulkanogénnym materiálom. Bázy cyklov tvoria pelagické silicity (lydity), anoxické bridlice a miestami aj karbonáty. Vulkanity, prevažne vulkanoklastiká, majú kyslý, bázický, prevažne však intermediárny charakter (Bajaník et al., 1983).

Kremeňovo-antimonitové žily vytvárajú oblúkovitú líniu v.-z. smeru dlhú približne 50 km, ktorá sa tiahne od mesta Rožňava (ložisko Betliar a Čučma) po Košice (ložisko Zlatá Idka). Najvýraznejšie a najvýznamnejšie antimonitovo--zlatonosné ložiská sa nachádzajú v čučmianskej rudonosnej štruktúre (obr. 1). Minerálna výplň antimonitových žíl je prevažne kremeňovo-sulfidická. Pozostáva najmä z kremeňa a antimonitu, častý je aj pyrit, menej arzenopyrit, zriedkavejšie sú sulfidy Pb, Zn, As a karbonáty (Beňka a Caňo, 1992). Klimko et al. (2009) publikovali predpokladaný vývoj hydrotermálnej mineralizácie (od naj-

staršieho štádia): *1. turmalínové štádium* (kremeň, turmalín a chlorit); *2. pyritové štádium* (kremeň, pyrit a arzenopyrit); *3. sfaleritové štádium* (karbonát, kremeň, sfalerit, chalkopyrit, tetraedrit, bournonit a tintinait); *4. galenitové štádium* (boulangerit a galenit); *5. antimonitové štádium* (kremeň, dolomit, antimonit, berthierit, senarmontit, jamesonit, chalkostibit a zinkenit).

Materiál a metódy

Vzorky odkaliskového materiálu sa odobrali z vrtného jadra vrtu ČUČ-1 (obr. 2). Vzorky vysušené pri laboratórnej teplote a presitované na frakciu menšiu



Obr. 2. Profil vrtu ČUČ-1.

Fig. 2. The section of the borehole ČUČ-1.

ako 1 mm sa použili na stanovenie hodnôt pH, elektrickej vodivosti, celkového obsahu sledovaných prvkov a na účely sekvenčnej extrakčnej analýzy. Aktívne a vymeniteľné pH sa meralo v suspenzii 20 g vzorky a 50 ml destilovanej vody, resp. 1 M KCl podľa metodiky VanReeuwijka (1995) používanej pre zeminy a pôdy. Merná elektrická vodivosť sa merala vo vodnom výluhu po odfiltrovaní kvapalnej fázy cez filter s priemerom oka 0,45 µm (zn. Millipore).

Vzorky odkaliskového materiálu sa podrobili viackrokovej sekvenčnej extrakcii podľa programu SMT (Rauret et al., 1999), modifikovanej pridaním prvého extrakčného kroku s destilovanou H_2O (podľa Mackových et al., 2003). Realizovali sa tri kroky viacstupňovej extrakčnej analýzy na stanovenie podielu prvkov v mobilnej forme. Táto metóda umožňuje rozdeliť sledované prvky v prírodnom prostredí do nasledujúcich frakcií:

1. **frakcia rozpustná vo vode** – charakterizuje podiel stopových prvkov rozpustných vo vodnej fáze vo forme prevažne anorganických solí;

2. **ionovýmenná a karbonátová frakcia** – charakterizuje podiel stopových prvkov adsorbovaných na anorganických soliach a viazaných v karbonátoch, ktoré sa uvoľňujú do vodného prostredia pri zmene neutrálnych podmienok na mierne kyslé;

3. **redukovateľná frakcia** – charakterizuje podiel prvkov viazaných na oxidy Fe a Mn, ktoré sú termodynamicky nestabilné a uvoľňujú stopové prvky do vodného prostredia pri zmene jeho redoxného potenciálu.

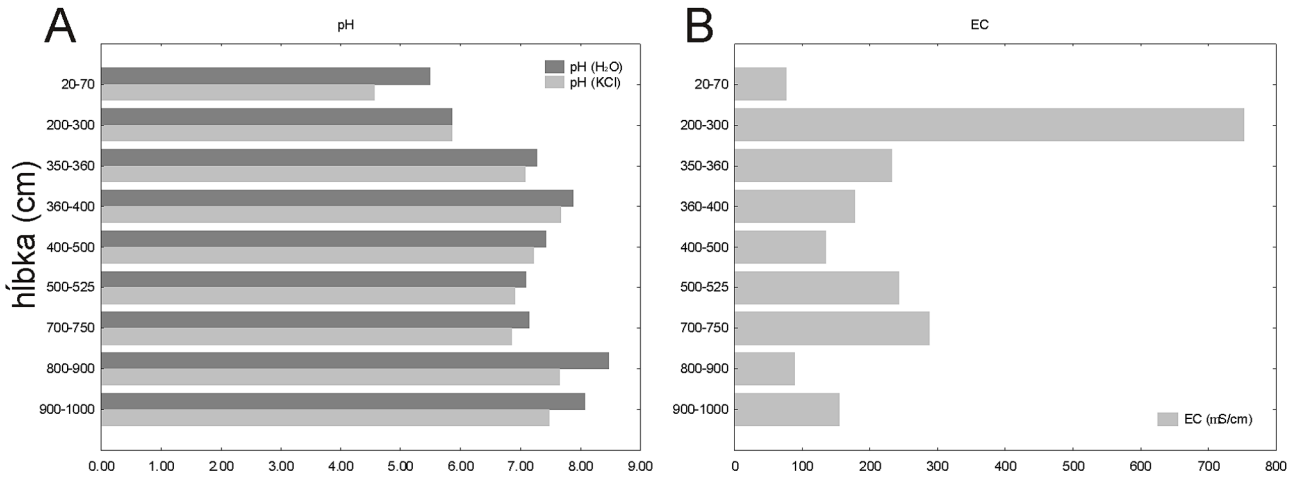
Na stanovenie extrahovateľného podielu As a Sb sa použil 1 g vzorky. Vzorka sa po pridaní jednotlivých extrakčných činidiel 16 hodín pretrepávala v suspenzii na laboratórnom multirotátore (30 výkyvov/min.). Po skončení extrakcie sa roztok odstredil (3 000 rpm/20 min.), extrakčný výluh sa filtroval a fixoval pridaním HNO_3 a uchoval sa v polyetylénových tubách pri teplote 4 °C.

Analýzy výluhov sa stanovili štandardnými metódami AAS a AES-ICP v akreditovaných laboratóriách EL, s. r. o., Spišská Nová Ves. Na sekvenčnú analýzu sa použili tri zmiešané vzorky odkaliskových materiálov reprezentujúce najvrchnejšiu a najsilnejšie zoxidovanú zónu (ČUČ-20), strednú polohu čiastočne zoxidovaných odkaliskových sedimentov (ČUČ-400) a spodnú polohu sivého nezoxidovaného materiálu odkaliska (ČUČ-800).

Celkové chemické analýzy materiálu odkaliska a Fe okra precipitujúceho z vôd vytekajúcich z odkaliska sa stanovili v Acme Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Canada), metódami ICP-ES a ICP-MS.

Neutralizačný potenciál sa stanovil na základe EPA metodiky podľa Sobeka et al. (1978). Táto metodika umožňuje stanoviť podiel látok neutralizujúcich aciditu v materiáli odkaliska. Na orientačné zistenie schopnosti odkaliskového materiálu tvoriť aciditu sa vzorky oxidovali 15-percentným peroxidom vodíka podľa metodiky Millera et al. (1997).

Na mineralogické štúdium sme použili vzorky vrtného jadra a vzorky z kopanej sondy. Vzorky vrtného jadra na mineralogické štúdium sa odoberali na základe vizuálnej zmeny charakteru odkaliskového materiálu v profile vrtu



Obr. 3. A – Hodnoty merania pôdnej reakcie – pH (destilovaná voda, roztok s chloridom draselným). **B** – Hodnoty merania mernej elektrickej vodivosti – EC (μS/cm).

Fig. 3. A – Measured values of soil reaction – pH (deionized water solution, 1 M KCl solution). **B** – Measured values of conductivity – EC (μS/cm).

ČUČ-1 v týchto hĺbkových intervaloch: 20 – 70 cm, 70 až 105 cm, 150 – 500 cm, 500 – 525 cm, 525 – 570 cm a 700 až 800 cm (obr. 2). Kopaná sonda ČUO 1 sa odobrala zo svahu odkaliska a vzorky boli odobrané z týchto úsekov: 50 – 90 cm (vzorka ČUO 1/A), 90 – 140 cm (vzorka ČUO 1/B) a 140 – 170 cm (vzorka ČUO 1/C). Vzorky tvoril žltohnedý piesčitý odkaliskový kal. Vzorka Čučma G predstavuje pod binokulárnou lupou separované zoxidované minerálne fázy zo vzorky ČUO 1/C.

Vzorky odkaliskových materiálov sa následne spracovali šlichovaním vo vode a z ťažkej frakcie šlichov sa vyhotovili práškové preparáty – leštené výbrusy (laboratórium PriF UK, P. Sečkár). Leštené výbrusy sa študovali v polarizačnom mikroskope v prechádzajúcom aj odrazenom svetle na polarizačnom mikroskope Zeiss JENAPOL a Leica (laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK) pri zväčšení od 10- do 50-krát. Kvantitatívne vyhodnotenie vybraných zŕn (pyritov, antimonitov a oxidov) (tab. 2, tab. 3) sa urobilo pomocou polarizačného mikroskopu v odrazenom svetle.

Metóda EDS – energiovo-disperzná analýza – sa použila na orientačné určenie sulfidov a ich oxidačných produktov na pracovisku ŠGÚDŠ (Bratislava) na prístroji CAMECA SX 100. Metóda WDS – vlnovo-disperzná analýza – sa použila na získanie presných analýz oxidačných lemov na sulfidoch a na analýzy oxidov Sb, Fe. Vzorky sa analyzovali na prístroji CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava). Použité štandardy: (lúč 20 nA; akceleračné napätie 15 kV): Si Kα – SiO_2; Al Kα – ortoklas; Pb Mα – PbS; S Kα – $CuFeS_2$; Fe Kα – $CuFeS_2$; Sb Lβ – Sb_2S_3; As Kβ – FeAsS; Co Kα – Co; Ni Kα – Ni; Cu Kα – $CuFeS_2$; Zn Kα – ZnS; Mn Kα – rodonit; Ca Kα – wollastonit; P Kα – apatit. Čas merania jednotlivých prvkov bol 20 s, okrem As (30 s) a Pb (40 s). Pomocou metódy SEM sa jednotlivé merané minerály s lemami a oxidy fotograficky dokumentovali na pracovisku ŠGÚDŠ na prístroji CAMECA SX 100.

Minerálne zloženie vzorky Fe okra (ČO 1) sa stanovilo na základe rtg. difrakčnej analýzy s podporou IR spektroskopie. Rtg. difrakčný záznam sa vyhotovil prístrojom Bruker Advance D8 za použitia CuKα žiarenia (PriF UK, VVCE SOLIPHA). IR spektrá sa nasnímali spektrometrom Nikolet 6700 (Ústav anorganickej chémie SAV, VVCE SOLIPHA).

Výsledky

Odkaliskový materiál

Vrt bol situovaný v strednej časti odkaliska a jeho hĺbka je 10 m (obr. 2). Vrchnú vrstvu odkaliska (0 – 20 cm) tvorí navážka skál a hliny. V nasledujúcich 50 cm prevláda odkaliskový kal, ktorý je premiešaný s materiálom navážky. Zhruba od hĺbky 100 cm do 700 cm je piesčito-ílovitý kal, viac alebo menej zoxidovaný, má žltooranžovú farbu a prevláda piesčitý materiál. Od siedmich metrov až do konca vrtu v desiatich metroch má sediment sivú farbu, je tu viac ílovitej zložky. Ustálená hladina podzemnej vody je zhruba v hĺbke 700 cm.

Hodnoty pH merané vo vodnom roztoku a v roztoku 1 M KCl preukazovali podobný priebeh v jednotlivých vzorkách materiálu odkaliska. Hodnoty pH v roztoku s destilovanou vodou sa pohybovali v rozmedzí 5,48 – 8,48 (obr. 3A). Najnižšiu hodnotu pH = 5,48 vykazovala vzorka z hĺbky 20 – 70 cm, ktorá reprezentuje vrchnú oxidačnú zónu. Najvyššie (alkalické) pH reprezentuje vzorka z intervalu 800 – 900 cm. Hodnoty pri meraní vymeniteľného pH (1 M KCl) dosahovali podobné, no nižšie hodnoty.

Najvyššia hodnota mernej elektrickej vodivosti 753 μS/cm bola nameraná vo vzorke z 200 – 300 cm a najnižšia, 76 μS/cm, vo vzorke z 20 – 70 cm (obr. 3B). Súvisí to s dekompozíciou sulfidov v hornej oxidačnej zóne, migráciou prvkov a ich následnou akumuláciou v hlbších častiach odkaliska.

Tab. 1
Koncentrácia vybraných prvkov v jednotlivých frakciách sekvenčnej analýzy
Concentration of selected elements in particular fractions of the sequence analysis

Označenie	Fe mg/kg	As mg/kg	Sb mg/kg	Al mg/kg	Mn mg/kg	Zn mg/kg	S ako SO_4 mg/kg	Pb mg/kg
ČUČ-20, frakcia 1	86,00	0,30	1,05	62,50	12,40	0,45	200,00	<0,5
ČUČ-20, frakcia 2	12,35	<0,05	0,10	113,50	269,15	8,80	25,00	2,00
ČUČ-20, frakcia 3	4 973,68	1,60	1,00	1 617,60	670,56	7,72	<20	23,60
ČUČ-400, frakcia 1	327,10	43,75	620,00	73,00	9,00	9,75	225,00	<0,5
ČUČ-400, frakcia 2	1 886,50	13,25	51,20	140,50	151,75	116,55	25,00	<0,5
ČUČ-400, frakcia 3	13 246,72	160,40	418,00	563,20	455,96	52,88	<20	2,80
ČUČ-800, frakcia 1	349,45	1,65	20,65	296,00	19,75	2,10	185,00	<0,5
ČUČ-800, frakcia 2	1 243,25	0,20	2,55	850,00	800,00	29,80	55,00	<0,5
ČUČ-800, frakcia 3	6 613,32	8,44	10,40	3 000,80	252,72	22,40	<20	7,60

Obsah vybraných chemických prvkov v odkaliskovom materiáli

V rámci hodnotenia celkových chemických analýz odkaliskového materiálu sme sa zamerali najmä na obsah potenciálne toxických prvkov – As, Sb, Pb, ako aj prvkov ovplyvňujúcich ich mobilitu – Fe a Ca (obr. 4).

Najvyšší obsah Fe bol stanovený vo vrchných častiach odkaliska, kde dosahuje 24,77 % a Fe sa tu pravdepodobne viaže v štruktúre oxidov a oxyhydroxidov Fe. V zóne 525 až 570 cm koncentrácia Fe klesá (prítomnosť sekundárnych oxidov s menším podielom Fe) a opäť stúpa v časti odkaliska nezasiahnutej oxidáciou. Tam narastá podiel síry a Fe sa viaže najmä na sulfidy a karbonáty.

Obsah As, Sb, Pb a Ca zhodne dosahuje maximum v hĺbke 525 – 570 cm, kde tieto prvky vstupujú do štruktúry rôznych sekundárnych oxidov. V najvyššej koncentrácii spomedzi týchto prvkov sa vyskytuje Sb (87,2 – 11 736 mg · kg^{-1}). Za ním nasleduje Ca (1 700 – 4 900 mg · kg^{-1}), koncentrácia As sa pohybuje v rozsahu od 15 do 1 021 mg · kg^{-1} a maximálna koncentrácia Pb je rádovo nižšia (do 121,8 mg · kg^{-1}).

Sekvenčná analýza

Koncentrácia vybraných prvkov v jednotlivých frakciách viackrokovej sekvenčnej analýzy je uvedená v tab. 1. Z uvedených analýz vyplýva, že vo vrchnej časti oxidačnej zóny odkaliska (ČUČ-20) sa vylúhovali sledované potenciálne toxické prvky As a Sb a v tejto časti odkaliska sa na oxyhydroxidy Fe viaže len Pb. V tejto vzorke je charakteristická zvýšená koncentrácia síranov.

Podiel extrahovateľného Fe sa vo vzorkách viaže najmä v štruktúre oxyhydroxidov Fe a v menšej miere karbonátov. Najväčšia akumulácia oxyhydroxidov Fe je v hlbšej časti oxidačnej zóny (ČUČ-400).

Koncentrácia extrahovateľného As vo výluhoch dobre koreluje s distribúciou Fe. Najvyššia je vo vzorke z hĺbky 400 cm, kde zrejme vplyvom vhodných oxidačno-redukčných podmienok vznikajú sekundárne minerálne fázy. V hlavnej miere sa tu As viaže na oxyhydroxidy Fe. Menej sa nachádza v prvej frakcii, kde jeho výskyt pripisujeme prítomnosti nestabilných minerálnych fáz s nízkou kryštalinitou, prípadne rozpustenej nesorbovanej formy arzénu (obr. 5).

Odlišnú distribúciu pozorujeme v prípade Sb. Vyšší extrahovateľný podiel Sb sa viaže na frakciu rozpustnú vo vode a relatívne menší podiel Sb sa viaže na oxyhydroxidy Fe. V tomto prípade môže ísť aj o prítomnosť síranov Sb vo vzorkách, čo dokumentuje zvýšený obsah síranov vo frakcii rozpustnej vo vode.

Väzbu As a Sb na 2. frakciu (ionovýmenná a karbonátová) pripisujeme prítomnosti sekundárnych minerálnych fáz kryštalizujúcich v puklinách karbonátov.

Z hodnotenia extrahovaného podielu prvkov z jednotlivých sledovaných horizontov vyplýva, že zo vzorky reprezentujúcej stredná časť profilu odkaliska sa uvoľňuje niekoľkonásobne väčšie množstvo sledovaných prvkov vo všetkých frakciách, hoci percentuálny podiel obsahu v jednotlivých frakciách zostáva približne zachovaný.

Tab. 2
Kvantitatívne zastúpenie pyritu, antimonitu a oxidov Fe, Sb vo vrte ČUČ-1 v %
Quantitative abundance of pyrite, stibnite and Fe, Sb oxides in borehole ČUČ-1 in %

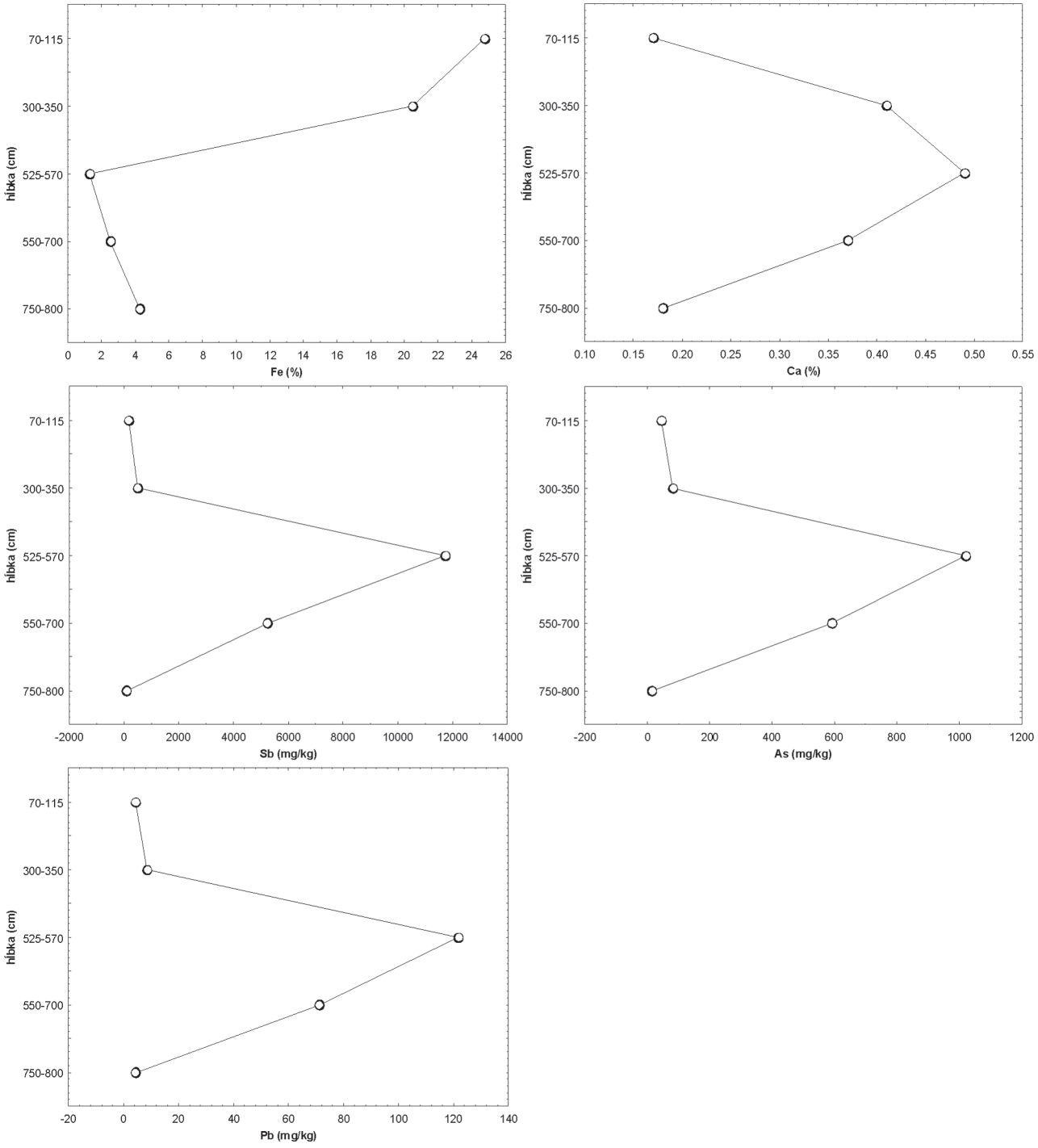
Hĺbka vrtu v cm	Obsah v %		
	Pyrit	Antimonit	Oxidy (Fe, Sb)
300 – 500	33,3	0,8	65,9
500 – 525	9,6	0	90,4
525 – 570	3,2	0,2	96,6
700 – 800	89,9	0,4	9,6

Tab. 3
Kvantitatívne zastúpenie pyritu, antimonitu a oxidov Fe, Sb v kopanej sonde ČUO 1 v %
Quantitative abundance of pyrite, stibnite and Fe, Sb oxides in dug hole ČUO 1 in %

Č. vzorky	Obsah v %		
	Pyrit	Antimonit	Oxidy (Fe, Sb)
1/A	17,7	0,6	81,6
1/B	36	0,8	63,2
1/C	60,6	0,4	39

Túto skutočnosť potvrdzuje aj totálny obsah sledovaných prvkov z analýzy odkaliskového materiálu. Vzorka zo strednej hĺbkovej zóny odkaliska (525 – 570 cm) v porovnaní s vrchnou a spodnou zónou vykazuje výrazné obohatenie o As a Sb.

Pri porovnaní celkových analýz a výsledkov sekvenčnej analýzy môžeme konštatovať, že extrahovateľné podiely (predstavujúce sumu troch frakcií) reprezentujú v prípade Fe približne 10 %, v prípade As asi 30 % a pri Sb 16 % z celkového obsahu sledovaných prvkov v odkaliskovom kale. Podľa použitej metodiky viackrokovej extrakčnej analýzy sa zvyšný podiel prvkov viaže na oxidovateľnú frakciu (predstavujúcu väzbu na sulfidy a organický materiál) a reziduálnu frakciu, predstavujúcu najmä



Obr. 4. Zmeny koncentrácie vybraných prvkov v odkaliskovom materiáli v profile vrtu ČUČ-1.

Fig. 4. Variations in concentrations of selected elements in tailing material along the profile of the borehole ČUČ-1.

väzbu na alumosilikáty. Pri antimóne a arzéne môžeme na základe mineralogického zloženia materiálu odkaliska predpokladať, že zvyšných asi 84 % antimónu a asi 70 % arzénu sa viaže v primárnych sulfidoch.

Neutralizačný potenciál (NP)

Stanovenie neutralizačného potenciálu sa realizovalo na rovnakých vzorkách odkaliskového materiálu ako sekvenčná analýza. Štúdium neutralizačného potenciálu vo vzorkách odkaliskového kalu potvrdzuje jeho dobrú neutralizačnú schopnosť. Mimo oxidačnej zóny sa vypočítal obsah viac ako 90 t $CaCO_3$ na 1 000 t odkaliskového kalu. Tieto výsledky súhlasia s mineralogickým štúdiom, kde sa potvrdil vysoký podiel karbonátov vo vzorkách.

Na základe testu schopnosti odkaliskového kalu vytvárať aciditu sa zistilo, že študovaný materiál aciditu nevytvára, resp. aciditu vytvorenú oxidáciou sulfidov neutralizujú prítomné karbonáty.

Mineralogické štúdium

V leštených výbrusoch boli pomocou polarizačného mikroskopu identifikované sulfidické minerály, pyrit a antimonit, a následne sa potvrdili metódou EDS. Arzenopyrit je veľmi zriedkavý a zistil sa len metódou EDS. Zistili sme hojnú prítomnosť oxidov Fe a Sb a Fe-Sb oxidov bez prímesí a s prímesami Pb a As. Z nerudných minerálov boli identifikované najmä karbonáty zastúpené ankeritom a sideritom, ale aj kremeň a sľudy. Zriedkavo sú zastúpené tetraedrit, barit, zirkón, rutil a magnetit.

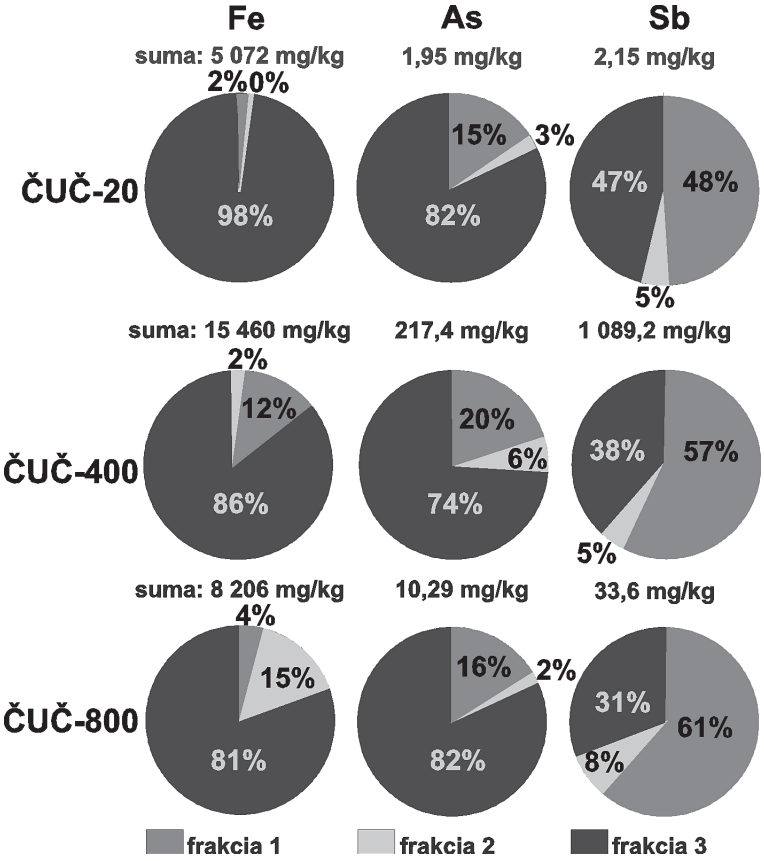
Pyrit je najčastejšie sa vyskytujúci sulfidický minerál vo všetkých vzorkách. Percentuálne zastúpenie pyritu je najvyššie v sedimentoch nepostihnutých oxidáciou v hĺbke 700 – 800 cm, kde tvorí približne 90 % zo sledovaných minerálnych fáz (tab. 2). Najnižšie zastúpenie pyritu (3 %) je v ílovitých sedimentoch v hĺbke 525 – 575 cm.

Zastúpenie pyritu v kopanej sonde je najnižšie v najhlbšie odobranej vzorke 1/A (17,7 %) a najvyššie vo vzorke 1/C, odobranej najbližšie k povrchu (61 %, tab. 3).

Na kryštáloch pyritu sa v dôsledku oxidácie vytvárajú oxidačné lemy (obr. 6A), ktoré miestami prenikajú aj po puklinách do centrálnej časti zŕn. Vo väčšine prípadov sa v oxidačných lemoch nezistil zvýšený obsah Sb ani As. Obsah Fe v oxidačnom leme sa pohybuje od 35,80 do 59,0 hm. %, obsah As od 0 do 1,09 hm. % a obsah Sb od 0 do 2,92 hm. %. Elektrónové mikroanalýzy vybraných oxidačných lemov na kryštáloch pyritu sú uvedené v tab. 4. Framboidálny pyrit (obr. 6B) sa nachádza v odkalisku zriedkavo.

Antimonit sa v skúmaných vzorkách nachádza v množstve len do 1 % (tab. 1 a 2). Bol identifikovaný na základe optických vlastností v polarizačnom mikroskope a zároveň sa potvrdil metódou EDS. Nízky obsah antimonitu vo vzorkách si vysvetľujeme jeho slabou stabilitou. V súvislosti s antimonitom sme nepozorovali vznik oxidačných lemov.

Arzenopyrit je vo výbrusoch z oxidačnej zóny veľmi zriedkavý. V polarizačnom mikroskope sa nezistil (preto nie je uvedený v tab. 1 a 2), potvrdil sa metódou EDS.



Obr. 5. Percentuálny podiel extrahovaného Fe, As a Sb v jednotlivých frakciách a celkové hodnoty extrahovaných prvkov zo vzoriek odkaliskového materiálu.

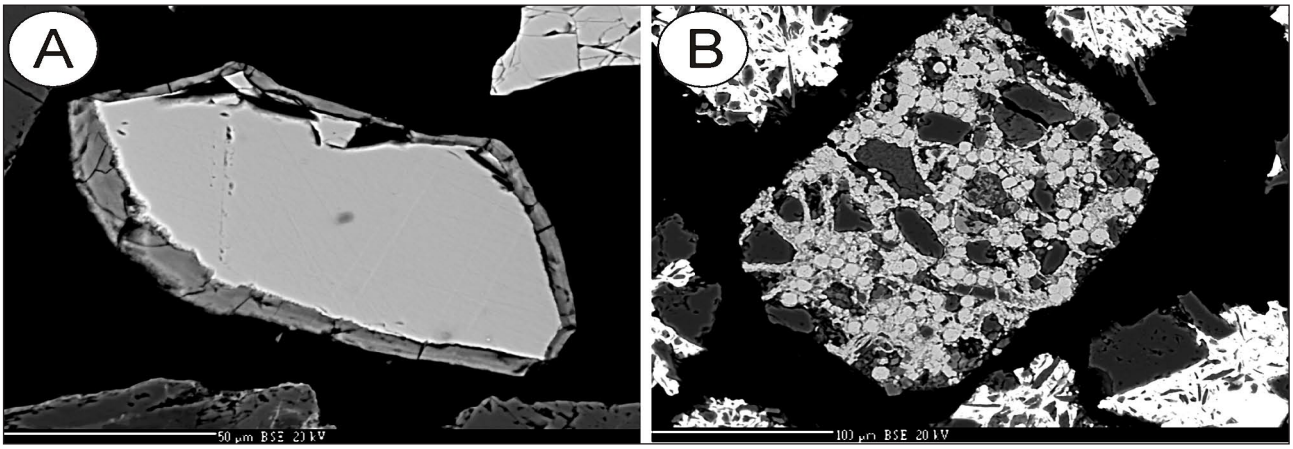
Fig. 5. Amounts (%) of extracted Fe, As and Sb in particular fractions and total extracted amount of the elements from the samples of tailing material.

Na kryštáloch arzenopyritu sa vytvárajú oxidačné lemy (obr. 7A, B). Obsah Fe v oxidačnom leme sa pohybuje v rozmedzí 48,79 – 50,23 hm. %, obsah As od 3,22 do 12,66 hm. % a obsah Sb od 0,13 do 14,83 hm. % (tab. 5). Výrazne zvýšený obsah Sb v oxidačnom leme (vzorka ČUČ 5,0 – 5,25 cm; obr. 7A) poukazuje na dobrú migráciu Sb v rámci odkaliska a schopnosť sorpcie Sb na sekundárne minerálne fázy.

Oxidy a hydroxidy Fe, Sb (As, Ca a Pb) sú najfrekventovanejšie minerálne fázy v takmer všetkých vzorkách (tab. 2, 3; obr. 8). Najvyšší podiel týchto fáz (97 %) sme zistili v hĺbke 525 – 570 cm a najmenej oxidov (približne 10 %) sa nachádza v hĺbke 700 – 800 cm. Hojnú prítomnosť oxidov sme pozorovali už v polarizačnom mikroskope a následne sa potvrdila metódou EDS. Metódou WDS sa získali presné analýzy oxidov Fe, Sb. Majú veľmi

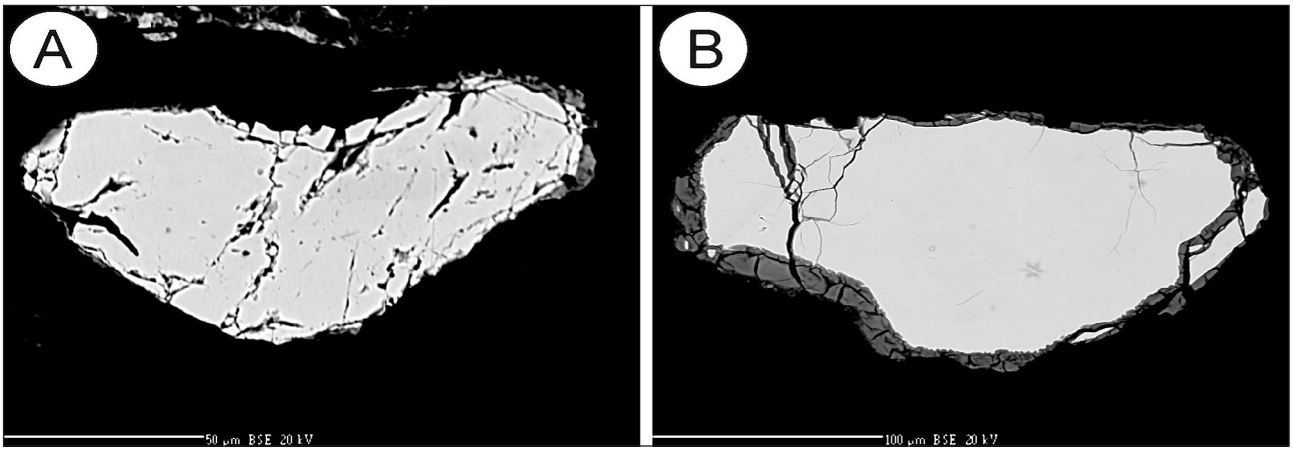
Tab. 4
Vybrané elektrónové mikroanalýzy oxidačných lemov na kryštáloch pyritu v hm. %
Selected electron microprobe analyses of oxidation rims on pyrite grains in wt.%

An. č.	Vzorka	Mg	Al	Si	S	P	Ca	Mn	**Fe**	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	**Sb**	**As**	O	Spolu
1	Čučma G (ČUO 1/C)	1,28	0,03	0,10	0,67	0,00	0,34	1,89	**55,86**	0,20	0,11	0,48	0,00	0,05	**0,21**	**0,00**	27,45	88,65
2	Čučma G (ČUO 1/C)	1,52	0,00	0,06	3,05	0,00	0,28	0,63	**58,01**	0,55	0,02	0,40	0,00	0,00	**0,15**	**0,03**	31,37	96,09
3	ČUČ od. 20 – 115	0,28	0,19	0,64	0,52	0,01	0,11	1,15	**42,01**	0,08	0,04	0,07	0,01	0,04	**0,09**	**0,20**	20,83	66,27
4	ČUČ od. 20 – 115	0,21	0,00	0,11	0,10	0,00	0,05	2,74	**56,05**	0,07	0,02	0,02	0,02	0,07	**0,05**	**0,00**	26,13	85,65
5	ČUČ 3,0 – 5,0	0,33	0,60	4,57	0,12	0,03	0,66	0,44	**35,80**	0,07	0,02	0,04	0,05	0,09	**2,92**	**1,10**	23,68	70,51
6	ČUČ 3,0 – 5,0	0,10	0,02	0,77	6,66	0,00	1,08	0,25	**55,98**	0,07	0,01	0,02	0,00	0,06	**0,41**	**0,00**	35,65	101,1



Obr. 6. A – Oxidačný lem na kryštáli pyritu, **B** – framboidálny pyrit (sivý) s kremeňom (tmavosivý) a oxidy Sb (svetlé).

Fig. 6. A – Oxidation rim on pyrite grain, **B** – framboidal pyrite (grey) with quartz (dark grey) and Sb oxides (bright).



Obr. 7. A, B – Oxidačné lemy na kryštáloch arzenopyritu.

Fig. 7. A, B – Oxidation rims on arsenopyrite grains.

variabilné zloženie, od „čistých“ oxidov Sb a oxidov Fe až po zmiešané Fe-Sb oxidy bez prímesí a Sb-Fe oxidy so zvýšeným obsahom prvkov Ca, As a Pb (obr. 9, 10).

Obsah Sb v „čistých“ oxidoch Sb (tab. 6, an. č. 1 a 2, obr. 8E) sa pohybuje od 62,28 do 83,0 hm. %. Tieto minerálne fázy neobsahujú žiadnu prímes a predpokladáme, že mohli vzniknúť ako primárne minerály na hydrotermálnych žilách alebo v prostredí odkaliska priamou oxidáciou antimonitu bez reakcie s pórovými roztokmi. Takýmito minerálnymi fázami sú senarmontit, valentinit a stibikonit.

Obsah Fe v „čistých“ oxidoch Fe (tab. 6, an. č. 3, 4 a 5, obr. 8A) je v rozmedzí 56,56 – 73,06 hm. %. Na základe textúry a habitu predpokladáme, že časť týchto oxidov vznikla priamou oxidáciou pyritu.

Obsah Fe v zmiešaných Fe-Sb oxidoch bez zvýšeného obsahu iných prvkov (tab. 6, an. č. 6 a 7) sa pohybuje od 43,93 do 52,86 hm. %, obsah Sb od 3,95 do 13,33 hm. %.

V prípade Sb-Fe oxidov so zvýšeným obsahom prvkov As, Ca a Pb (tab. 6, an. č. 8 – 14, obr. 8B, C, D a F10) je obsah Sb v rozmedzí od 13,48 do 53,10 hm. %, obsah Fe od 0,48 do 41,98 hm. %, obsah As od 0,99 do 4,91 hm. %, obsah Ca od 0,80 do 9,14 hm. % a obsah Pb od 0 do 2,82 hm. %. Tieto oxidy pravdepodobne vznikli ako sekundárne fázy kryštalizujúce z pórových roztokov v prostredí odkaliska.

V oxidoch Fe, Sb sme pozorovali významnú negatívnu koreláciu (obr. 11). Môže to znamenať, že ide o usporiadané minerálne fázy, kde sa Fe zastupuje s Sb.

Karbonáty sú vo vzorkách časté. Tvorí ich najmä siderit a Fe dolomit. Karbonáty sú z okrajov a tiež po puklinách zatlačené oxidmi Fe s prímesou Mn a Mg (obr. 12, tab. 7).

Fe okre

Vzorka Fe okra precipitujúca z vôd vytekajúcich spod odkaliska v Čučme odráža prebiehajúce procesy dekompozície sulfidov v odkalisku. Vo vzorke okra ČO-1 je celková koncentrácia As 23 860 mg · kg^{-1}, koncentrácia Sb je nižšia, 8 926 mg · kg^{-1} (tab. 8). Koncentrácia iných potenciálne toxických prvkov je rádovo nižšia (tab. 8).

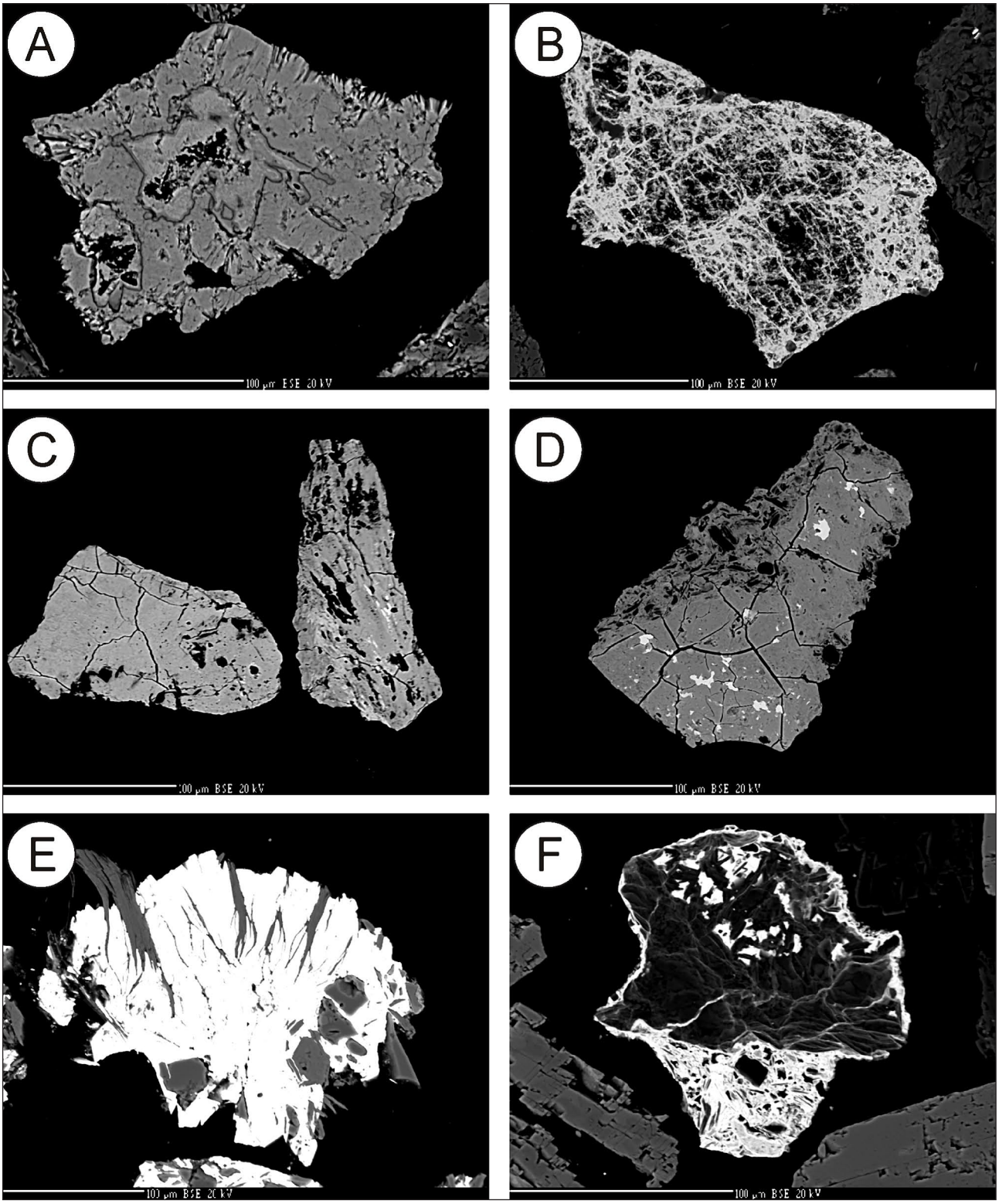
Na základe rtg. difrakčného záznamu a IR spektra Fe okre v tejto oblasti tvorí prevažne slabo kryštalická minerálna fáza, ferrihydrit (obr. 13). Identifikovali sme aj detritickú prímes tvorenú muskovitom, kremeňom a dolomitom. Vo vzorke je prítomný aj sadrovec. Potvrdzuje to vibrácia molekuly SO_4^{2-} identifikovaná v IR spektre a vysoký obsah Ca vo vzorke (obr. 13, 14; tab. 8). Vo vzorke sme identifikovali aj vibračný pás molekuly AsO_4^{3-} a prítomnosť organických látok (vibračný pás korešpondujúci s COO^-).

Tab. 5
Vybrané elektrónové mikroanalýzy oxidačných lemov na kryštáloch arzenopyritu v hm. %
Selected electron microprobe analyses of oxidation rims on arsenopyrite grains in wt.%

An. č.	Vzorka	Mg	Al	Si	S	P	**Ca**	Mn	**Fe**	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	**Sb**	**As**	O	Spolu
1	ČUČ 5,0 – 5,25	0,15	0,75	1,44	0,38	0,06	**0,84**	0,03	**38,53**	0,05	0,00	0,00	0,28	0,04	**14,32**	**3,22**	26,47	86,55
2	ČUČ 5,0 – 5,25	0,14	0,60	1,59	0,35	0,05	**0,82**	0,07	**37,09**	0,07	0,01	0,02	0,28	0,06	**14,83**	**3,77**	26,33	86,09
3	Čučma G (ČUO 1/C)	1,11	0,01	0,17	0,14	0,00	**1,86**	0,00	**50,24**	0,03	0,00	0,02	0,00	0,03	**0,16**	**12,66**	30,29	96,72
4	Čučma G (ČUO 1/C)	1,09	0,02	0,16	0,11	0,00	**1,62**	0,00	**48,80**	0,09	0,00	0,01	0,00	0,06	**0,19**	**10,31**	28,31	90,77
5	Čučma G (ČUO 1/C)	1,06	0,01	0,16	0,24	0,00	**1,54**	0,00	**49,17**	0,07	0,01	0,02	0,00	0,01	**0,13**	**10,38**	28,58	91,36

Tab. 6
Elektrónové mikroanalýzy vybraných oxidov Sb, Fe v hm. %
Electron microprobe analyses of chosen Sb, Fe oxides in wt.%

An. č.	Vzorka	Mg	Al	Si	S	P	Ca	Mn	**Fe**	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	**Sb**	**As**	O	Spolu
1	ČUČ 3,0 – 5,0	0,01	0,04	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	**0,05**	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	**62,28**	**0,45**	20,83	83,78
2	ČUČ 5,25 – 5,7	0,01	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	**0,00**	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	**83,00**	**0,45**	16,71	100,34
3	ČUČ od. 20 – 115	0,05	0,14	1,32	0,01	0,01	0,02	0,40	**56,56**	0,09	0,01	0,51	0,00	0,06	**0,15**	**0,11**	26,50	85,94
4	ČUO 1/A	0,04	0,67	0,81	0,02	0,04	0,05	0,02	**58,80**	0,08	0,00	0,10	0,03	0,03	**0,03**	**0,00**	26,84	87,55
5	ČUČ 5,25 – 5,7	0,02	0,28	0,57	0,08	0,00	0,12	1,96	**73,06**	0,12	0,00	0,02	0,00	0,04	**0,03**	**0,00**	23,11	99,41
6	ČUČ 3,0 – 5,0	0,05	0,01	0,83	0,10	0,06	0,34	0,04	**52,86**	0,06	0,00	0,01	0,04	0,03	**3,95**	**0,43**	25,65	84,47
7	ČUO 1/B	0,78	0,02	0,30	0,06	0,00	0,76	0,50	**43,93**	0,06	0,03	0,00	0,05	0,06	**13,33**	**0,23**	23,23	83,35
8	ČUČ 3,0 – 5,0	0,12	0,07	0,35	0,78	0,26	0,80	0,01	**41,98**	0,04	0,00	0,00	0,22	0,15	**13,48**	**2,16**	26,07	86,50
9	ČUČ 3,0 – 5,0	0,28	0,41	0,64	0,01	0,15	**2,33**	0,08	**17,24**	0,04	0,02	0,00	0,39	**2,82**	**31,78**	**3,82**	22,68	82,69
10	ČUČ 3,0 – 5,0	0,18	0,15	0,96	0,04	0,10	**9,14**	0,07	**0,84**	0,00	0,00	0,01	0,19	0,02	**41,65**	**4,47**	21,68	79,49
11	ČUČ 3,0 – 5,0	0,12	0,70	1,02	0,01	0,03	**6,12**	0,04	**2,25**	0,00	0,01	0,00	0,05	0,07	**44,25**	**4,91**	22,53	82,12
12	ČUČ 5,0 – 5,25	0,08	0,59	1,12	0,03	0,10	**0,99**	0,09	**24,37**	0,02	0,02	0,01	0,10	0,20	**26,66**	**1,23**	22,42	78,02
13	ČUČ 5,0 – 5,25	0,13	0,37	0,81	0,10	0,10	**8,25**	0,05	**1,00**	0,03	0,01	0,00	0,11	**1,84**	**39,20**	**3,64**	20,38	76,03
14	ČUČ 5,0 – 5,25	0,04	0,07	1,37	0,02	0,00	**1,35**	0,04	**0,48**	0,02	0,02	0,03	0,15	0,00	**53,10**	**0,99**	20,48	78,17
15	ČUČ 5,0 – 5,25	0,15	0,39	2,38	0,03	0,14	**7,60**	0,14	**0,90**	0,02	0,03	0,01	0,12	0,01	**39,12**	**1,65**	20,67	73,36

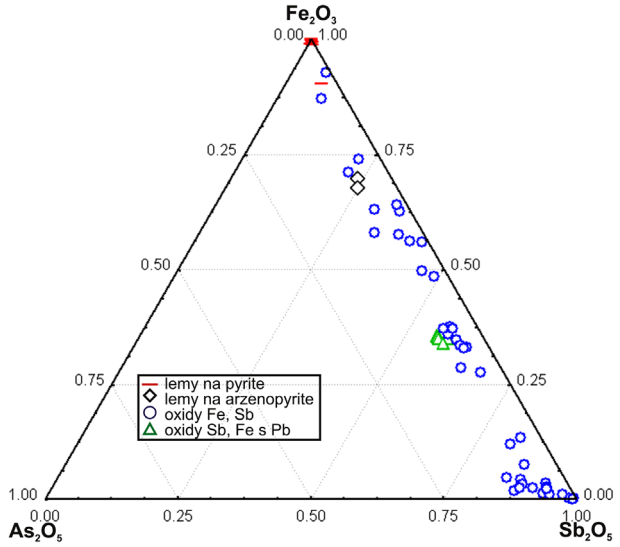


Obr. 8. A – „Čistý“ oxid Fe (an. č. 4), **B** – Fe-Sb oxid s As, **C** – oxidy Sb (Ca, As, Pb a Fe) (sivé) a oxid Sb (svetlý), (an. č. 10), **D** – oxid Sb (Ca a As) (sivý) s reliktmi antimonitu (svetlé) (an. č. 15), **E** – „čistý“ oxid Sb (svetlý) s Qtz (tmavosivý), **F** – Sb-Fe oxid s As a Ca (svetlý) okolo svetlej sľudy (tmavosivé).

Fig. 8. A – “Pure” Fe oxide (analysis No. 4), **B** – Fe-Sb oxide with As, **C** – Sb (Ca, As, Pb and Fe) oxides (grey) and Sb oxide (bright) (an. No. 10), **D** – Sb (Ca and As) oxide (grey) with stibnite relicts (bright) (an. No. 15), **E** – “pure” Sb oxide (bright) and Qtz (dark grey), **F** – Sb-Fe oxide with As and Ca (bright) around light mica (dark grey).

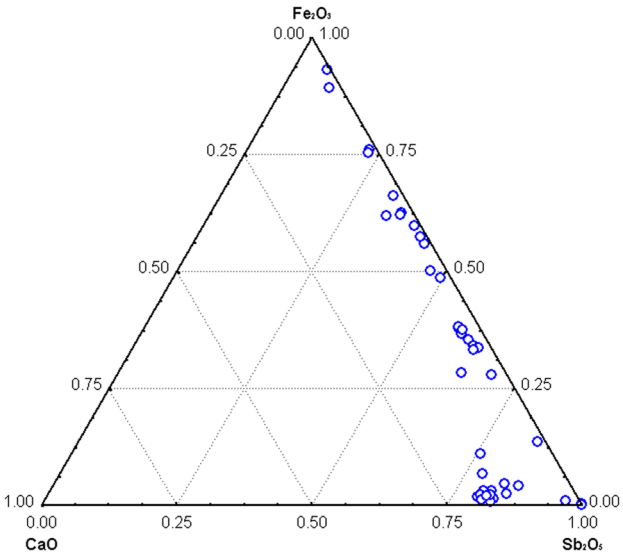
Tab. 7
Elektrónové mikroanalýzy oxidov Fe okolo karbonátov v hm. %
Electron microprobe analyses of Fe oxides around carbonates in wt.%

An. č.	Vzorka	**Mg**	Al	Si	S	P	Ca	**Mn**	**Fe**	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sb	As	O	Spolu
1	ČUČ 20 – 115	**1,31**	0,01	0,35	0,15	0,00	0,19	**2,41**	**50,64**	0,06	0,00	0,12	0,03	0,05	0,04	0,00	24,78	80,17
2	ČUO 1/B	**2,37**	0,00	0,02	0,00	0,00	0,46	**2,19**	**42,01**	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	21,25	68,65



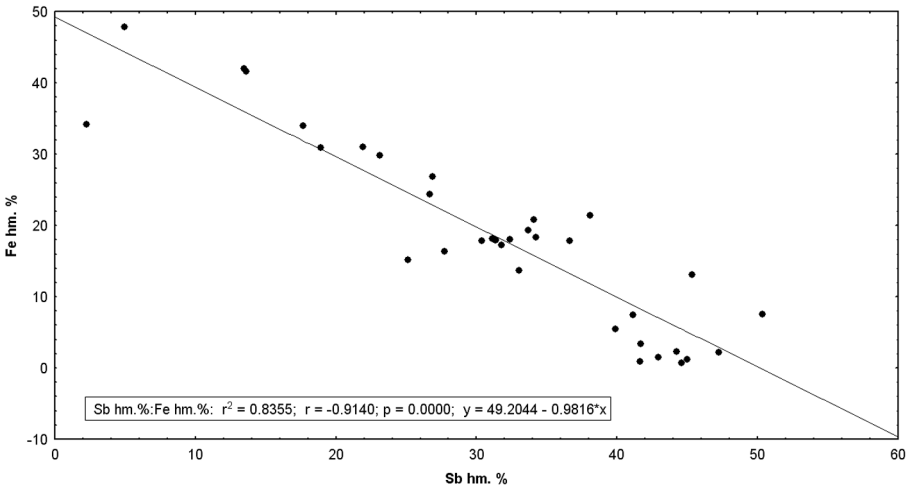
Obr. 9. Diagram chemického zloženia sekundárnych minerálnych fáz z odkaliska v Čučme (hm. %).

Fig. 9. Ternary diagram representing chemical composition of the secondary mineral phases from the mine tailing of the Čučma deposit (wt.%).



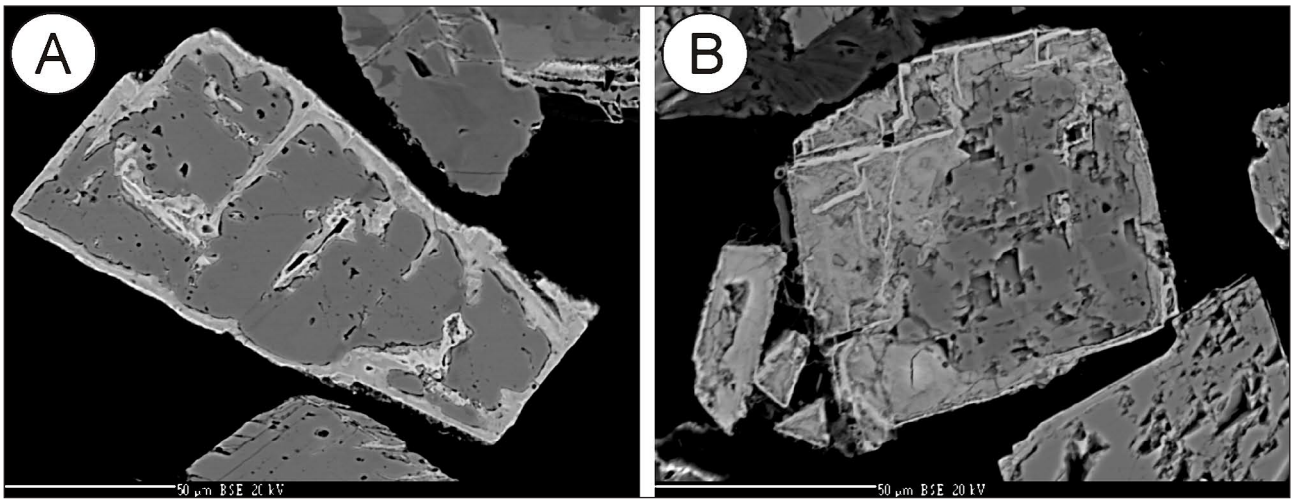
Obr. 10. Diagram chemického zloženia Sb/Fe a Fe/Sb sekundárnych minerálnych fáz z odkaliska v Čučme (hm. %).

Fig. 10. Ternary diagram representing chemical composition of Sb/Fe and Fe/Sb secondary mineral phases from the mine tailing of the Čučma deposit (wt.%).



Obr. 11. Závislosť obsahu Sb a Fe v sekundárnych oxidoch.

Fig. 11. Relation of Sb and Fe contents in secondary oxides.

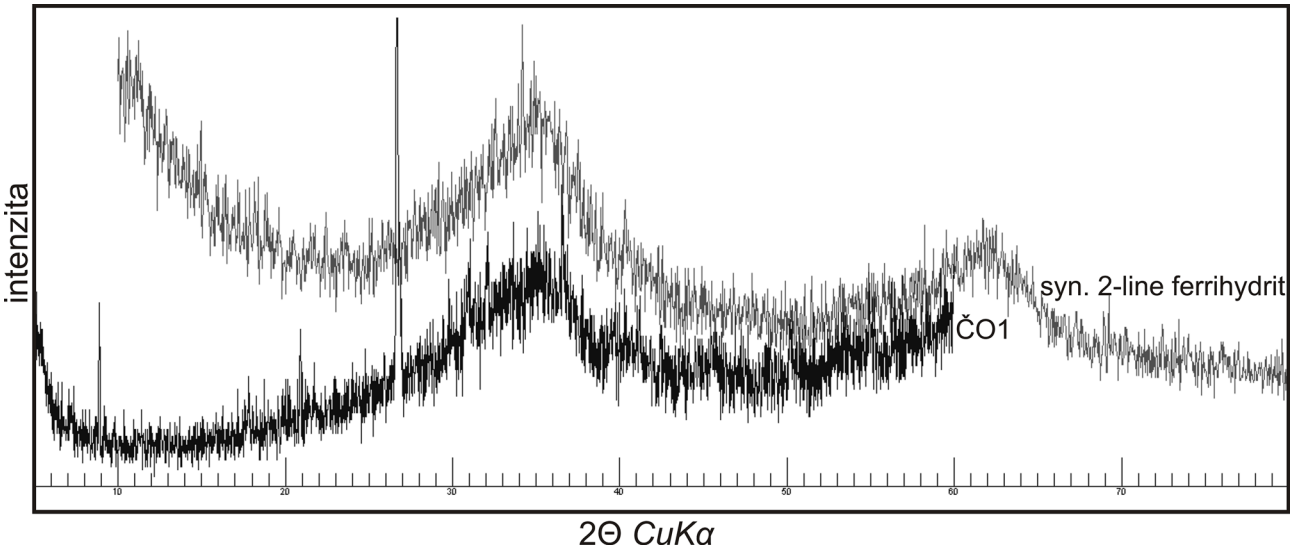


Obr. 12. A – oxid Fe (svetlosivý) okolo Fe dolomitu (sivý), **B** – oxid Fe (svetlosivý) okolo sideritu (sivý).

Fig. 12. A – Fe oxide (bright grey) around Fe-dolomite (grey), **B** – Fe oxide (bright grey) around siderite (grey).

Tab. 8
Chemické zloženie vzorky Fe okra (vzorka ČO1)
Chemical composition of the Fe ochre (sample ČO1)

mg/kg	Cu	Pb	Zn	Co	Mn	Fe	As	Sb	Ca	Mg	Al	K
ČO1	133	17,8	373	56,8	14 321	350 000	23 860	8 926	18 000	4 300	900	500

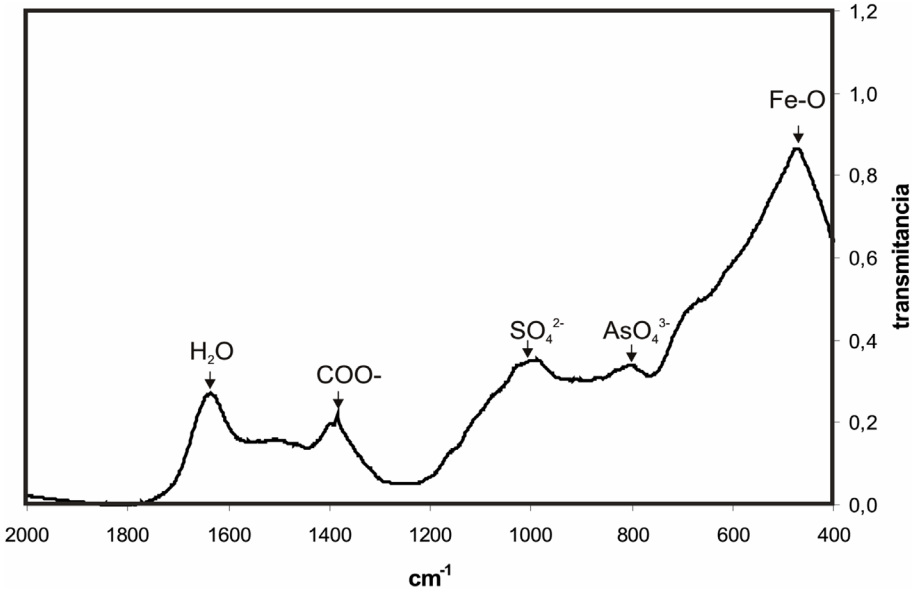


Obr. 13. Rtg. difrakčný záznam vzorky Fe okra (vzorka ČO1).

Fig. 13. X-ray diffraction pattern of the Fe ochre (sample ČO1).

Diskusia

Z výsledkov viackrokovej extrakčnej analýzy vyplýva, že dominantný podiel extrahovateľného As a Fe sa viaže na kryštálovú štruktúru oxyhydroxidov. To indikuje, že migráciu týchto prvkov kontroluje stabilita oxyhydroxidov, ktorú ovplyvňuje viacero faktorov. Jedným z dôvodov desorpcie As zo štruktúry oxyhydroxidov Fe je ich starnutie. Majzlan et al. (2007) pozorovali proces starnutia na dvoch vzorkách ferrihydritu s rôznym obsahom As. Počas experimentu nepozorovali výrazné zmeny v rtg. difrakčných záznamoch, ale zaznamenali zníženie obsahu extrahovateľného Fe vo vzorkách. Množstvo extrahovateľného As, naopak, so starnutím vzorky bohatej na As stúpalo. Na základe EXAFS spektier na hrane Fe sa zistilo zvýšenie hodnoty koordinačného čísla vo väzbách Fe–Fe. Tento proces



Obr. 14. IR spektrum vzorky Fe okra ČO1.

Fig. 14. IR spectra of the Fe ochre sample ČO1.

autori vysvetľujú spájaním a polymerizáciou častíc oxidov Fe, pričom nastáva vytláčanie As zo štruktúry ferrihydritu. Ford (2002) taktiež uvádza, že pri transformácii As-HFO *(hydrous ferric oxides)* na hematit či goethit sa uvoľňuje As, pričom rýchlosť tohto procesu výrazne závisí od množstva As sorbovaného na HFO. Transformáciu ferrihydritu na stabilnejšie kryštalické fázy opísalo viacero autorov a viackrát sa dokázalo spomalenie tohto procesu vplyvom adsorbovaných prvkov (Cornell a Schwertmann, 2003).

Druhým procesom, ktorý môže mať za následok desorpciu kontaminantov z oxyhydroxidov Fe, je zmena oxidačno-redukčných podmienok a pH. Vplyvu pH a Eh na desorpciu As z banského odpadu bohatého na Fe sa venovali Al-Abed et al. (2007). Z ich výsledkov vyplýva, že zmena pH má významný vplyv na lúhovanie Fe aj As zo skúmaného materiálu. Vypadávanie As do roztoku bolo výrazné pri nízkych hodnotách pH, okolo 3, a maximum dosiahlo pri alkalických hodnotách, pričom kontinuálne narastal podiel rozpusteného As v rozmedzí hodnoty pH od 7 do 11.

Dosah bioredukcie na proces rozpúšťania As-ferrihydritu a následný vplyv na mobilitu arzénu skúmali Fakih et al. (2009). Experimentálne potvrdili rapídne rozpúšťanie a prechod Fe aj As do roztoku, pričom po 336 hodinách ešte stále v rámci oxidačných podmienok bolo rozpustených 57 % As a 35,6 % Fe.

Z viackrokovej extrakčnej analýzy vyplýva, že nižší podiel extrahovateľného Sb sa viaže na oxyhydroxidy Fe, no väčší podiel (49 – 61 % z celkového extrahovateľného Sb) sa viaže na frakciu rozpustnú vo vode. Táto skutočnosť naznačuje odlišné správanie As a Sb. Vysoký celkový obsah Sb vo vzorkách a jeho relatívne vysoký extrahovateľný podiel v súvislosti s jeho známymi karcinogénnymi účinkami (Groth et al., 1986) predstavuje väčšiu hrozbu pre okolitý ekosystém.

Vysoký podiel extrahovaného Sb a zároveň aj síranov vo frakcii rozpustnej vo vode naznačuje možnú väzbu antimónu na štruktúru síranov Sb. Podobná skutočnosť sa potvrdila aj pri štúdiu riečnych sedimentov na opustených Sb ložiskách Poproč a Dúbrava (Šottník a Jurkovič, 2009). Vznik sekundárnych síranov Sb [coquandit $Sb_6O_8SO_4 \cdot H_2O$, klebelsbergit $Sb_4O_4SO_4(OH)_2$, peretait $CaSb_4O_4(SO_4)_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$] na opustenom Sb ložisku Goesdorf v Luxembursku opisujú Fillela et al. (2009). Nižšia afinita Sb k sorpcii na oxyhydroxidy Fe v porovnaní s As sa zaznamenala aj na opustenom Sb ložisku Pezinok (Lalinská, 2009) a Bournac v južnom Francúzsku (Casiot et al., 2007). Autori uvedených prác pozorovali aj to, že v oxidických podmienkach Sb ľahšie prechádza do roztoku ako As. Dávajú to do súvisu s vplyvom baktérií na remobilizáciu Sb, pričom v prípade As tieto baktérie urýchľujú remobilizáciu v anoxických podmienkach. Naopak, súhrn starších publikácií naznačoval slabú migračnú schopnosť antimónu v pôdach (Filella et al., 2002).

Mineralogické štúdium materiálu háld z ložiska Čučma potvrdilo vysokú nestabilitu antimonitu, ktorá sa zistila aj v podobnom prostredí odkaliska na ložisku Dúbrava (Maruška et al., 2000). Rýchle rozpúšťanie antimonitu a následná kryštalizácia sekundárnych (hydro-) oxidov s vysokým obsahom Sb potvrdzujú aj výsledky geochemického štúdia. Rovnaké výsledky zaznamenali aj Ashley et al. (2003) a upozorňujú na možnosť spätného rozpúšťania týchto oxidov Sb. Okrem samostatných minerálnych fáz s prevahou Sb sa zistila aj prítomnosť oxidov Fe s Sb.

Oxidačné lemy na pyrite tvorí najmä oxid Fe s malým množstvom prímesí (As do 1,1 hm. % a Sb do 2,92 hm. %). Naopak, na lokalite Pezinok boli opísané oxidačné lemy na pyrite s obsahom až 7,6 hm. % Sb (Majzlan et al., 2007). Výrazne zvýšený obsah Sb (14,83 %) sme pozorovali v prípade lemu na arzenopyrite, no nie je celkom jednoznačné, či išlo o vytvorenie sekundárnej fázy priamou oxidáciou arzenopyritu a následne o sorpciu Sb, alebo či nenastala kryštalizácia tejto fázy na povrchu arzenopyritu z roztokov bohatých na Sb a As.

Zaujímavý je zvýšený obsah Ca v sekundárnych minerálnych fázach. Najvyššia koncentrácia Ca sa zistila

spravidla v súvislosti s oxidmi s prevahou Sb, pričom by teoreticky mohlo ísť o minerál romeit. Obsah Ti v našich vzorkách sa nemeral ani nepozoroval metódou EDS. Nesúhlasí to s publikovanými analýzami autorov Zubkova et al. (2000), ale približuje sa to analýzam chemického zloženia romeitu opísaného autormi Dill et al. (2008). Pactunc (2004) predpokladal asociáciu Ca, As a Fe v štruktúre podobnej arzenosideritu [$Ca_3Fe_4(AsO_4)_4(OH)_6 \cdot 3H_2O$], no Majzlan et al. (2007) tento fakt v sekundárnych minerálnych fázach z Pezinka nepotvrdili. V blízkej budúcnosti sa budú sekundárne fázy z lokality Čučma skúmať pomocou rtg. mikrodifrakcie a predpokladá sa korektná identifikácia týchto fáz. Chemické zloženie niektorých minerálnych fáz s prevahou Sb nad Fe sú porovnateľné s analýzami z Pezinka, kde autori Majzlan et al. (2008) identifikovali minerál tripuhyit. Naopak, fázy s vyšším podielom As sa javili ako amorfné, resp. slabo kryštalické. Je to v súlade s termodynamikou systému As–Fe–O–S (Pokrovsky et al., 2002). V prípade oxidačných lemov na pyrite je pravdepodobný vznik goethitu, čo by mohlo vysvetliť slabšiu afinitu k sorpcii As a Sb.

Vo vzorkách sa vyskytujú aj framboidálne pyrity, pričom podľa Wilkina a Barnesa existujú 4 na seba nadväzujúce procesy vedúce k vzniku pyritových framboidov: 1. nukleácia a rast prvotných Fe monosulfidových mikrokryštálov, 2. reakcia mikrokryštálov na greigit (Fe_3S_4), 3. agregácia rovnako veľkých mikrokryštálov greigitu, resp. framboidálny rast, 4. premena greigitu na pyrit. Butler a Rickard (2000) opisujú tiež možnosť vzniku framboidálneho pyritu bez prítomnosti kyslíka, a to oxidáciou FeS (mackinawit) pomocou H_2S vo vodnom roztoku pri 60 °C. Tvorba framboidov vyžaduje aj prítomnosť rozpusteného Fe a SO_4 a v mnohých prípadoch sú v tomto procese zahrnuté aj síran redukujúce baktérie (Douglas a Beveridge, 1998).

Fe okre precipitujúce z vôd ovplyvnených dekompozíciou minerálov v rámci odkaliska sú slabo vyvinuté a pozostávajú najmä zo slabo kryštalického ferrihydritu. Je to v súlade s neutrálnym pH vôd na odbernom mieste (Bigham et al., 1992).

Nestabilitu ferrihydritu a zmeny ovplyvňujúce desorpciu As z tohto média sme už opísali, no ešte je potrebné uviesť formu väzby As na ferrihydrit. V zmysle práce Majzlana et al. (2007) ide o väzbu tetraédrov AsO_4^{3-} na oktaédre Fe a môže ísť o binukleárny bidentátový komplex a monodentátový komplex.

Zvýšený obsah Al v niektorých vzorkách si vysvetľujeme substitúciou Al – Fe v oxyhydroxidoch Fe. Tento jav opisujú viacerí autori v súvislosti s goethitom (Schwetmann a Murad, 1990; Schwertmann a Cornell, 1991).

Väzbu Zn na oxyhydroxidy si vysvetľujeme v zmysle publikácie Juillota et al. (2008), kde na základe EXAFS spektier autori opísali spôsob väzby Zn na 2-line ferrihydrit a goethit. V prípade 2-line ferrihydritu opisujú Zn ako tetraédricky koordinovaný kyslíkom, v prípade goethitu oktaédricky, a v oboch prípadoch sa tieto bidentátne komplexy spájajú vrcholmi.

Väzbu významného množstva Sb (8 926 mg · kg^{-1}) na oxyhydroxidy Fe môžeme vysvetliť pomocou výsledkov publikovaných Ackermannom et al. (2009) a Scheinostom et al. (2006). Obe publikácie opisujú tvorbu komplexov s Sb, ktoré sa viažu na hydroxidy Fe. Scheinost et al. (2006) bližšie špecifikujú túto adsorpciu ako väzbu oktaédrov $Sb(O,OH)_6$ na oktaédre $Fe(O,OH)_6$, pričom poukazujú na spájanie komplexov hranami aj vrcholmi.

Záver

• Flotačný kal uložený na odkalisku ložiska Čučma je piesčito-ílovitý sediment, ktorý je vo vrchnej časti (0 – 300 cm) viac piesčitý a je zoxidovaný, v nižších úrovniach pribúda ílovitá zložka s tenkými (do 100 cm) vrstvičkami zoxidovaného piesčitého materiálu, ktoré sú reliktmi bývalých povrchových vrstiev. Hrúbka sedimentov v odkalisku je do 15 – 20 m.

• Sedimenty majú neutrálnu reakciu, zväčša v rozmedzí slabo kyslej (pH = 5,5) a slabo alkalickej (pH = 8,5), pričom hodnoty pH s hĺbkou narastajú. Hodnoty elektrickej vodivosti sú najvyššie v spodnej časti oxidačnej zóny a s hĺbkou klesajú.

• Z výsledkov viackrokovej extrakčnej analýzy vyplýva, že vo vrchnej časti oxidačnej zóny odkaliska sa vylúhovali potenciálne toxické prvky As a Sb, pričom v tejto časti odkaliska sa na oxyhydroxidy Fe viaže len Pb. Najväčšia akumulácia oxyhydroxidov Fe je v hlbšej časti oxidačnej zóny, kde koncentrácia extrahovateľného As dobre koreluje s distribúciou Fe a As sa viaže na oxyhydroxidy Fe. Odlišnú distribúciu má Sb. Vyšší extrahovateľný podiel Sb sa viaže na frakciu rozpustnú vo vode a menej Sb sa viaže na oxyhydroxidy Fe.

• Odkaliskový kal má dobrú neutralizačnú schopnosť. Je to v zhode s mineralogickým štúdiom, pri ktorom sa potvrdil vysoký podiel karbonátov vo vzorkách.

• Najbežnejší sulfid je pyrit, menej častý je antimonit, veľmi zriedkavý je arzenopyrit. Hojné sú Fe-Sb oxidy, niekedy s prímesou As a Pb.

• Na zrnách pyritu a arzenopyritu sa vytvárajú oxidačné lemy, v ktorých (obzvlášť na arzenopyrite) okrem prvkov obsiahnutých v primárnom sulfide sa vyskytujú aj iné prvky, najmä Sb a As.

• Oxidy Sb bez prímesí mohli vzniknúť ako primárne minerály na hydrotermálnych žilách alebo v prostredí odkaliska priamou oxidáciou antimonitu bez reakcie s pórovými roztokmi. Zmiešané Sb-Fe oxidy pravdepodobne kryštalizovali z pórových roztokov priamo v prostredí odkaliska.

• Z vôd vytekajúcich spod odkaliska precipitujú Fe okre, ktoré majú výrazne zvýšený obsah As a Sb. Tvorí ich najmä ferrihydrit.

Poďakovanie. Táto práca vznikla s pomocou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 a č. VVCE 0033-07.

Literatúra

Ackermann, S., Gieré, R., Newville, M. & Majzlan, J., 2009: Antimony sinks in the weathering crust of bullets from Swiss shooting ranges. *In: Sci. total Environment (Amsterdam), 407, 5, 1 669 – 1 682.*

Al-Abed, Sr., Jegadeesan, G., Purandare, J. & Allen, D., 2007: Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential. *In: Chemosphere, 66, 4, 775 – 782.*

Ashley, P. M., Craw, D., Graham, B. P. & Chappell, D. A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *In: J. geochem. Explor. (Amsterdam), 77, 1 – 14.*

Bajaník, Š., Hanzel, V., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J. & Vozárová, A., 1983: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria, východná časť, 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Bajaník, Š., Ivanička, J., Mello, J., Reichwalder, P., Pristaš, J., Snopko, L., Vozár, J. & Vozárová, A., 1984: Geologická mapa Slovenského rudohoria, východná časť, 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Beňka, J. & Caňo, F., 1992: Mineralógia, paragenéza a geochémia antimonitových žíl v oblasti Betliar – Čučma – Volovec. *In: Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Metalogen. (Bratislava), 15, 61 – 91.*

Bigham, J. M., Carlson, L. & Murad, E., 1992: Schwertmanite, a new oxyhydroxisulphate from Pyhäsalmi, Finland, and others localities. *In: Min. Mag. (London), 58, 641 – 648.*

Blay, K., 2000: Sorption wässriger Antimon-Spezies an bodenbildende Festphasen und Remobilisierung durch natürliche Komplexbildner. *PhD Thesis, Technische Universität München.*

Butler, I. B. & Rickard, D., 2000: Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulphide by hydrogen sulphide. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 64, 15, 2 665 – 2 672.*

Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Seidel, J. L. & Elbaz-Poulichet, F., 2007: Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *In: Appl. Geochem., 22, 4, 788 – 798.*

Cornell, R. M. & Schwetmann, U., 2003: The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. *Sec. ed. Wiley--VCH GmbH & Co. KGaA, 664.*

Crecelius, E. A., Bothner, M. H. & Carpenter, R., 1975: Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. *In: Environmental Sci. Technol., 9, 325 – 333.*

Dill, H. G., Melcher, F. & Botz, R., 2008: Meso- to epithermal W-bearing Sb vein-type deposits in calcareous rocks in western Thailand; with special reference to their metallogenetic position in SE Asia. *In: Ore Geol. Rev., 34, 242 – 262.*

Douglas, S. & Beveridge, T. J., 1998: Mineral formation by bacteria in natural microbial communities. *In: FEMS Microbiol. Ecology., 26, 79 – 88.*

Dzombak, D. A. & Morel, F. M. M., 1990: Surface complexation modelling: Hydrous ferric oxide. *New York, John Wiley.*

Filella, M., Belzile, N. & Chen, Y.-W., 2002: Antimony in the environment: A review focused on natural waters. I. Occurrence. *In: Earth Sci. Rev. (Amsterdam), 57, 125 – 176.*

Filella, M., Philippo, S., Belzile, N., Chen, Y. & Quentel, F., 2009: Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *In: Sci. total Environment (Amsterdam), 407, 6 205 – 6 216.*

Fakih, M., Davranche, M., Dia, A., Nowack, B., Morin, G., Petitjean, P., Châtellier, X. & Gruau, G., 2009: Environmental impact of As(V)-Fe oxyhydroxide reductive dissolution: An experimental insight. *In: Chem. Geol. (Amsterdam), 259, 3 – 4, 290 – 303.*

Ford, R. G., 2002: Rates of hydrous ferric oxide crystallization and the influence on coprecipitated arsenate. *In: Environmental Sci. Technol., 36, 2 459 – 2 463.*

Grecula, P., Abonyi, A., Abonyiová, M., Antáš, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Dianiška, I., Drnzík, E., Ďuďa, R., Gargulák, M., Gazdačko, Ľ., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörincz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Varček, C. & Zlocha, J., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. *Bratislava, Geocomplex, 834 s.*

Guevremont, J. M., Bebie, J., Elsetinow, A. R., Strongin, D. R. & Schoonen, M. A. A., 1998: Reactivity of the (1 0 0) plane of pyrite in oxidizing gaseous and aqueous environments: effects of surface imperfections. *In: Environmental Sci. Technol., 32, 23, 3 743 – 3 748.*

Groth, D. H., Stettler, L. E., Burg, J. R., Busey, W. M., Grant, G. C. & Wong, L., 1986: Carcinogenic effects of antimony trioxide and antimony ore concentrate in rats. *In: J. Toxicol. Environ. Health., 18, 4, 607.*

Holmes, P. R. & Crunwell, F. K., 2000: The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 64, 263 – 274.*

Jambor, J. L., Dutrizac, J. E., Groat, L. A. & Raudsepp, M., 2002: Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *In: Environmental Geol. (Berlin – New York), 43, 1 – 17.*

Jambor, J. L., Dutrizac, J. E. & Raudsepp, M., 2007: Measured and computed neutralization potentials from static test of diverse rock types. *In: Environmental Geol. (Berlin – New York), 52, 1 019 – 1 031.*

Johnson, C. A. & Thornton, I., 1987: Hydrological and chemical factors controlling the concentrations of Fe, Cu, Zn and As in a river system contaminated by acid mine drainage. *In: Wat. Res. (Oxford), 21, 359 – 365.*

Juillot, F., Maréchal, C., Ponthieu, M., Cacaly, S., Morin, G., Benedetti, M., Hazemann, J. L., Proux, O. & Guyot, F., 2008: Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 72, 19, 4 886 – 4 900.*

Klimko, T., Chovan, M. & Huraiová, M., 2009: Hydrotermálna mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 41, 115 – 132.*

Lalinská, B., 2009: Mineralogické a geochemické štúdium zdrojov kontaminácie a návrh na remediáciu na území opusteného Sb ložiska Pezinok-Kolársky vrch. Dizertačná práca. *Manuskript. Bratislava, archív Katedry mineralógie a petrológie, PriF UK, 195 s.*

Lawrence, R. W. & Scheske, M., 1997: A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *In: Environmental Geol. (Berlin – New York), 32, 100 – 106.*

Leuz, A.-K. & Johnson, C. A., 2005: Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O_2 and H_2O_2 in aqueous solutions. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 69, 1 165 – 1 172.*

Mackových, D., Cicmanová, S. & Pramuka, S., 2003: Formy výskytu vybraných toxických prvkov. Čiastková záverečná správa geologickej úlohy: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 65 s.*

Majzlan, J., Ackermann, S., Lalinská, B., Chovan, M., Göttlicher, J. & Steininger, R., 2008: The fate of arsenic and antimony at polluted sites: An X-ray absorption view. 2nd Central-European Mineralogical Conference 2008. *In: Mineralogia, Spec. pap., 32, 31 – 32.*

Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Milovská, S. & Göttlicher, J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 70, 4 206 – 4 220.*

Maruška, M., Chovan, M. & Ševc, J., 2000: Mineralogical and environmental evaluation of the settling ponds at deposit Dúbrava in Nízke Tatry Mts. *In: Slovak Geol. Mag. (Bratislava), 6, 61 – 69.*

McKibben, M. & Barnes, H., 1986: Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 50, 1 509 – 1 520.*

Miller, S., Robertson, A. & Donahue, T., 1997: Advances in acid drainage prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. *In: Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 533 – 549.*

Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S. & Mills, A. L., 1987: Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 51, 1 561 – 1 571.*

Moses, C. O. & Herman, J. S., 1991: Pyrite oxidation at circumneutral pH. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 55, 471 – 482.*

Nesbitt, H. W. & Muir, I. J., 1998: Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *In: Mineral. Petrol., 62, 123 – 144.*

Pactunc, D., Foster, A., Heald, S. & Laflamme, G., 2004: Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 68, 969 – 983.*

Pokrovski, G. S., Kara, S. & Roux, J., 2002: Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 66, 13, 2 361 – 2 378.*

Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. & Quevauviller, P., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *In: J. Environ. Monit., 1, 57 – 61.*

Richardson, S. & Vaughan, D. J., 1989: Surface alteration of pentlandite and spectroscopic evidence for secondary violarite formation. *In: Min. Mag. (London), 53, 213 – 222.*

Rimstidt, J. D. & Vaughan, D. J., 2003: Pyrite oxidation: A state-of--the-art assessment of the reaction mechanism. *In: Geochim. cosmochim. Acta Oxford, 67, 5, 873 – 880.*

Scheinost, A. C., Rossberg, A., Vantelon, D., Xifra, I. O., Kretzschmar, R. & Leuz, A. K., 2006: Quantitative antimony speciation in shooting range soils by EXAFS spectroscopy. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 70, 3, 299 – 312.*

Schwertmann, U. & Cornell, R. M., 1991: Iron oxides in the laboratory preparation and characterization. *Weinheim, VCH Verslagsgesellschaft.*

Schwertmann, U. & Murad, E., 1990: The influence of aluminium on iron oxides. XIV. Al substituted magnetite synthesized at ambient temperature. *In: Clay Miner., 38, 196 – 202.*

Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R. & Smith, R. M., 1978: Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils, report EPA-600/2-78-054, U.S. *National Technical Information Service Report PB-280 495*.

Stollenwerk, K. G., 2003: Geochemical processes controlling transport of arsenic. *In: Welch, A. H. and Stollenwerk, K. G. (eds.): Arsenic in ground water: Geochemistry and occurrence, Boston, Kluwer Academic Publishers, 67 – 100.*

Šottník, P. & Jurkovič, L., 2009: Contamination of stream sediment and soil from areas affected by Sb mining in Slovakia. International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs sur Marne: *Université Paris-Est Marne-La--Vallée, 2009, 112 – 113.*

Webster, J. G., Nordstrom, D. K. & Smith, K. S., 1994: Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. *In: Alpers, C. N., Blowes, D. W. (eds.): Environmental geochemistry of sulphide oxidation. Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 550, 244 – 260.*

Wilkin, R. T. & Barnes, H. L., 1997: Formation processes of framboidal pyrite. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Amsterdam), 62, 2, 323 – 339.*

Van Reeuwijk, L. P., 1995: Procedures for soil analysis. *International soil reference and information centre (ISRIC) a FAO OSN. Technical report, 9.*

Zubkova, N. V., Pushcharovsky, D. Y., Atencio, D., Arakcheeva, A. V. & Matioli, P. A., 2000: The crystal structure of lewisite, $(Ca, Sb^{3+}, Fe^{3+}, Al, Na, Mn, \square)_2 (Sb^{5+}, Ti)_2O_6(OH)$. *Jour. Alloys and Comp., 296, 75 – 79.*

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 17. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Processes of sulphides oxidation and As, Sb migration in the environment of tailing impoundment at abandoned Sb-Au deposit Čučma

Quartz veins with stibnite and gold are located north of the town Rožňava, above Čučma village. Antimony recovery began here in the second half of the 18th century. In the 19th century, Čučma was one of the most important producers of antimony in Europe and mining continued here until 1955.

Antimony-gold mineralization arises in Lower Paleozoic metamorphic volcano-sedimentary rocks in the hanging--wall of granitoid pluton. Quartz veins with stibnite, sulphosalts, sulphides and gold created lens-shaped bodies, range from several centimeters to 9 meters thick.

The ore was crushed and Sb sulphides were partially extracted in the flotation process. The waste after flotation with the high amount of As and Sb was deposited in one tailing impoundment of the area of approximately 3 km^2. The tailing material deposited here is sandy-clayey, in the upper part oxidized and more clayey in the lower parts. The highest concentration of Fe oxyhydroxides is in the lower part of the oxidized zone. The results of the sequence analyses showed a high affinity of As to Fe oxyhydroxides, while Sb behaved differently and a relatively higher amount was bound on water-soluble fraction. Tailing material does not produce acidity, because the acidity produced by the sulphide decomposition is neutralized by abundant carbonates.

The most common sulphide in the oxidation zone is a pyrite, less frequent is stibnite and arsenopyrite is rare. Arsenopyrite and pyrite grains are bearing the oxidation rims of variable composition. The Fe, Sb oxides with variable content of As, Ca and Pb are the most common mineral phases observed and have probably crystallized from the pore solutions in the environment of tailing impoundment.

The Sb oxides without admixtures are also frequent and could originate as primary minerals in hydrothermal veins or by direct oxidation of stibnite without reaction with pore solutions.

Fe ochres formed mainly by ferrihydrite are precipitating from the waters outflowing from tailing impoundment and contain relatively high amount of As and Sb.

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 95 – 108
ISSN 0369-2086

Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod

MARTIN CHOVAN[1], BRONISLAVA LALINSKÁ[1], PETER ŠOTTNÍK[2], RÓBERT HOVORIČ[1], MARIÁN PETRÁK[2] a TOMÁŠ KLIMKO[1]

[1]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty, UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[2]Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty, UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
chovan@fns.uniba.sk

Mineralogical and geochemical characterization of contamination sources at abandoned Sb-Au deposit Medzibrod

The abandoned Sb deposit Medzibrod is a source of local As and Sb pollution and the tailing impoundment and Murgaš adit are the main source of contamination. The upper part of tailing impoundment consists of oxidized sandy-clayey sediments, while the amount of clay is higher in the lower parts of the tailing. Tailing material is not a source of acidity, as all acid generated by sulphides oxidation is neutralized by abundant carbonates. Concentrations of potentially toxic elements such as As, Sb and Pb are high. The secondary oxides and oxyhydroxides with various amounts of Fe, Sb, As, and Pb are the most frequent in the oxidized layers of tailing impoundment. Arsenopyrite is the most common sulphide in these sediments, pyrite is also frequent, but Sb sulphides were not observed here, probably due to their lower stability in oxidizing conditions. Most common secondary minerals are Fe/Sb oxides, also abundant are oxides with dominating Sb content. Both types of oxides use to contain As. Less common are Pb/Sb oxides with chemical composition similar to bindheimite and Pb/As oxides close to the mineral paulmooreite. Fe ochre (mainly composed by ferrihydrite) precipitating in connection with the Murgaš adit contains extremely high concentrations of As (205.88 g/kg) and lower concentrations of Sb (10.3 g/kg).

Key words: tailing impoundment, arsenopyrite, pyrite, secondary As, Sb and Pb oxides and oxyhydroxides

Úvod

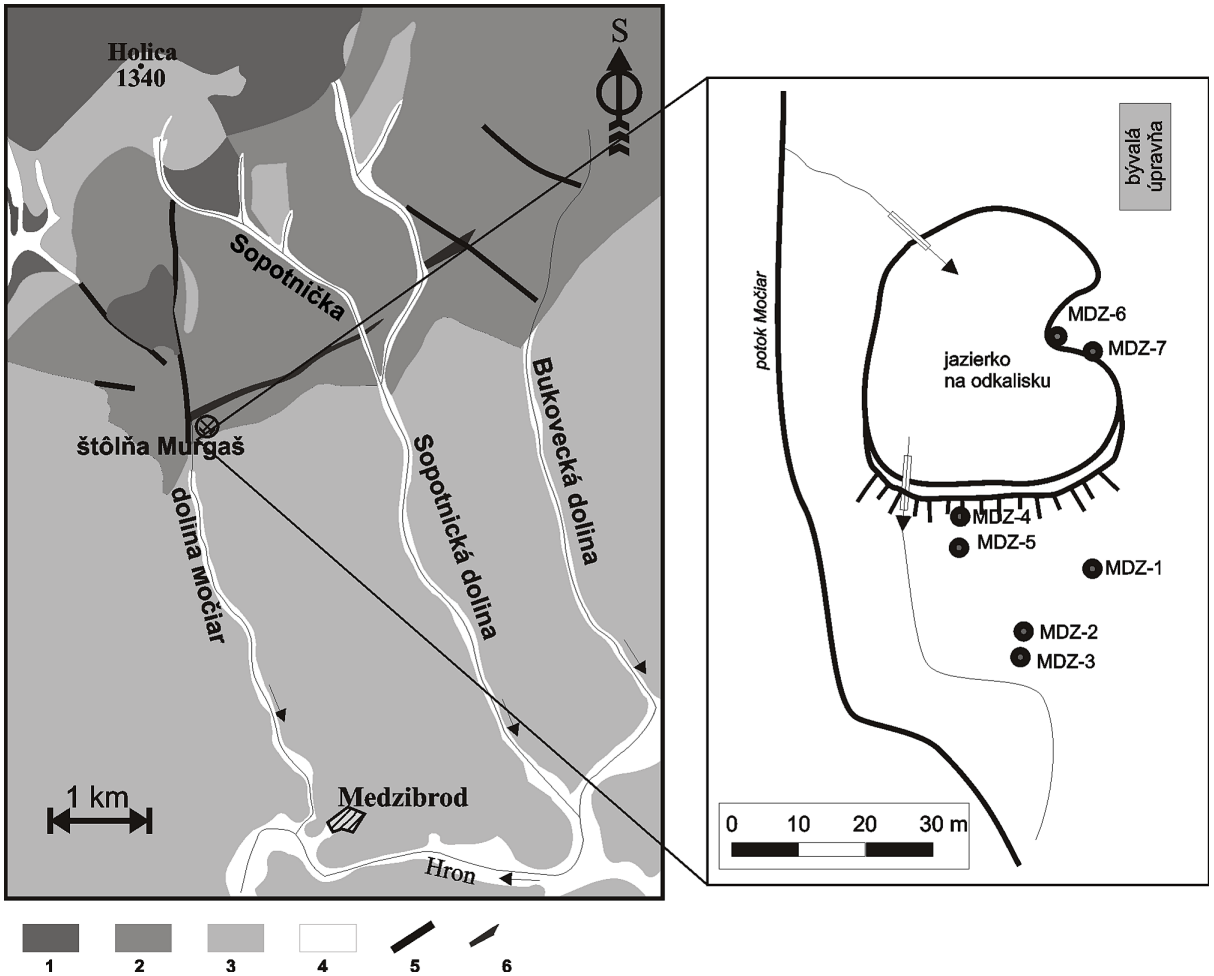
Významné ložisko antimónových rúd leží na južných svahoch Ďumbierskych Tatier 4 km na SSZ od obce Medzibrod v údolí potoka Močiar v nadmorskej výške 550 m (obr. 1). Ložisko Medzibrod objavili pravdepodobne nemeckí baníci z Ľubietovej v 16. storočí. Pôvodne bolo predmetom ťažby zlato viazané na pyritovo-arzenopyritovú rudu, neskôr antimonit. Najintenzívnejšia ťažba Sb rúd bola v rokoch 1941 – 1945, keď sa vyťažilo 9 000 ton Sb rudy ročne. Obsah úžitkových zložiek v rude bol takýto: Sb 5 – 10 hm. %, As 1,5 – 2 hm. %, Au 2 – 8 g/t a Ag okolo 1 g/t. Ťažba na ložisku sa skončila v roku 1950 (Koděra et al., 1990).

Vyťažená ruda sa mlela a flotačne upravovala, odpad po flotácii sa ukladal v blízkosti úpravne na odkalisko. V minulosti sa kládol slabý dôraz na vplyv ťažby na okolité životné prostredie, a preto ani odkalisko na Medzibrode nie je izolované od podložia, sedimenty nie sú dostatočne stabilizované a v súčasnosti sú zdrojom kontaminácie. Vo vode spod odkaliska sa nameral obsah As 400 μg/l a Sb až 576 μg/l. Obsah ortuti dosiahol maximálnu hodnotu 10 μg/l (Blaha et al., 1993). Tieto údaje boli smerodajné pri našom rozhodnutí stanoviť vplyv banskej činnosti na tejto lokalite na jednotlivé zložky životného prostredia a špecifikovať zdroje znečistenia. V tejto práci sme sa zamerali na opis výsledkov týkajúcich sa dvoch vyčlenených zdrojov kontaminácie, a to odkaliska a štôlne Murgaš.

Geologickoložisková a mineralogická charakteristika

Ložisko Medzibrod vystupuje v komplexe metamorfovaných hornín s prevahou biotitických a dvojsľudových rúl a pararúl, retrográdne metamorfovaných na fáciu zelených bridlíc. Lokálne cez horniny prenikajú dajky aplitoidného granitu. V širšom okolí mineralizovaných štruktúr sú zvyšky vápencov obalového mezozoika. Zrudnenie sa viaže na ložné žily a šošovky, ktoré sú prevrásnené do vrás s veľkosťou od 1 do 15 cm. Rudné telesá majú kulisovité usporiadanie s celkovou smernou dĺžkou 350 m, pričom jednotlivé rudné telesá dosahujú dĺžku 100 – 150 m. Ťažili sa tri paralelné šošovky so sklonom 35 – 50° a s úklonnou dĺžkou do 100 m (Michálek et al., 1988).

Najhojnejší rudný minerál je antimonit, častý je pyrit a arzenopyrit. Dôležité Sb minerály sú aj berthierit a jamesonit, ktorých zastúpenie na ložisku je vyššie ako



Obr. 1. Schematická geologická mapa územia (upravená podľa Bieleho – ed., 1992) s náčrtom odkaliska a vyznačením miest odberov vzoriek. 1 – granitoidné horniny, 2 – biotitické ruly a pararuly, 3 – nečlenené mezozoikum, 4 – aluviálne sedimenty, 5 – zlomy, 6 – polohy s grafitickou prímesou.

Fig. 1. Schematic geological map (modified after Biely, ed., 1992) with sketch of the tailing impoundment area and localization of collected samples. 1 – granitoids, 2 – biotite gneisses and paragneisses, 3 – unspecified Mesozoic rocks, 4 – alluvial sediments, 5 – faults, 6 – graphitized rocks.

na iných Sb ložiskách v Nízkych Tatrách. Menej významný je tetraedrit, sfalerit a zinkenit, akcesorický je výskyt galenitu, ullmanitu a ďalších minerálov. Prevládajúci nerudný minerál je kremeň. Hydrotermálna mineralizácia sa prejavila najskôr vznikom zón alterovaných hornín, kde sú najvýznamnejšími minerálmi kremeň, draselné svetlé sľudy a karbonáty. Najstaršie štádium sulfidickej mineralizácie je pyritovo-arzenopyritové, so zriedkavým gudmunditom, nasleduje hlavné antimonitové štádium s častým berthieritom a zriedkavejším zinkenitom a sfaleritom. Najmladšie štádium je tetraedritové, s hojným jamesonitom a zriedkavejším bournonitom a chalkopyritom (Lalinská a Chovan, 2006).

Metodika práce

Vzorky odkaliskového materiálu sa odobrali z kopaných sond (MDZ-1 – 3) a pomocou ručného vrtáka (MDZ-4 – 7) do hĺbky 1 m zo siedmich miest v telese odkaliska (obr. 1).

Kvôli získaniu koncentrátu rudných minerálov a sekundárnych produktov oxidácie sa vzorky šlichovali a následne sušili pri izbovej teplote v laboratóriách PriF UK. Zo šlichu sa separovala feromagnetická frakcia a koncentrát ťažkých minerálov sa získal oddelením v ťažkých kvapalinách. Z ťažkej frakcie sa vyhotovili leštené výbrusy, ktoré sa následne študovali v prechádzajúcom a odrazenom polarizovanom svetle (Zeiss Jena Jenapol a Leica v laboratóriu VVCE Solipha na PriF UK). Vybrané výbrusy sa pokovovali vrstvou uhlíka a pomocou elektrónového mikroanalyzátora CAMECA SX 100 v ŠGÚDŠ Bratislava sa študovali metódami WDS (asi 160 analýz), EDS a BSE. Pomocou WDS spektrometrov sa vyhotovili kvalitatívne rtg. mapy. Analytické podmienky: urýchľovacie napätie 20 keV, vzorkovací prúd 20 a 15 nA, priemer lúča 5 – 2 μm; štandardy: Mg_2SiO_4 (Mg), Al_2O_3 (Al), SiO_2 (Si), CuFeS (Cu, Fe, S), GaP (P), $CaSiO_3$ (Ca), Mn (Mn), Co (Co), Ni (Ni), ZnS (Zn), PbS (Pb), Sb_2S_3 (Sb), FeAsS (As).

Súbor vzoriek na geochemický výskum sa odoberal od povrchu po 15 cm do hĺbky zhruba 75 cm z ručne vŕtanej sondy MDZ-6. Materiál sa vysušil pri laboratórnej teplote a presitoval na frakciu menšiu ako 1 mm. Aktívne a vymeniteľné pH sa meralo v zmesi 20 g vzorky a 50 ml destilovanej vody, respektíve 1 M KCl podľa metodiky VanReeuwijka (1995), používanej pri zeminách a pôdach. Merná elektrická vodivosť sa merala vo vodnom výluhu po odfiltrovaní kvapalnej fázy. Celohorninovú analýzu (TC) materiálu odkaliska realizovali Acme Analytical Laboratories Ltd. Canada štandardnými metódami AAS a AES-ICP. Na stanovenie hodnoty neutralizačného potenciálu (NP) sa použila EPA metóda (Sobek et al., 1978). Miera neutralizačnej kapacity, ktorá predstavuje obsah $CaCO_3$ v skúmanom materiáli, sa zisťuje pridaním známeho množstva kyseliny chlorovodíkovej. Ekvivalent $CaCO_3$ vo vzorke sa získa určením množstva nespotrebovanej kyseliny pri titrácii použitím hydroxidu sodného. Na orientačné zistenie schopnosti materiálu tvoriť aciditu (NAG) sa vzorky so sulfidmi oxidovali 15-percentným peroxidom vodíka podľa metodiky Millera et al. (1997).

Postup odberu čerstvých okrových zrazenín sa zvolil so zreteľom na publikované práce, napr. Bigham a Murad (1997) a Carlson a Schwertmann (1981).

Vzorky vôd s čerstvými okrovými sedimentmi sme odoberali do uzatvárateľných vreciek z PVC, ktoré sa pred odberom vypláchli lokálnou banskou vodou. Na mieste odberu sa odmeralo aj pH vôd koexistujúcich s okrami. Odobraný materiál sa bezprostredne po príchode do laboratória upravil sitovaním (ø 0,36 mm). Získaný materiál sa sušil pri teplote do 25 °C a následne sa spracoval viacerými metodickými postupmi.

Obsah jednotlivých sledovaných prvkov sa stanovil v roztoku po rozpúšťaní vzoriek okrov v 10 M HCl. Koncentráciu prvkov viazaných na slabo kryštalické fázy oxidov Fe (ferrihydrit) sme určili v roztoku po rozpúšťaní v oxaláte amónnom počas 4 hodín v tme podľa metodiky McKeaguea a Daya (1966). Na určenie celkového obsahu Fe, Al a Mn viazaného na oxyhydroxidy Fe sme použili ditioničnanovo-citronanovo-bikarbonátovú metódu (DCB) podľa Mehra a Jacksona (1960). Roztoky sa analyzovali v geoanalytických laboratóriách Spišská Nová Ves a v laboratóriách EL, s. r. o., metódami AAS a ICP-AES.

Minerálne zloženie vzorky sa študovalo rtg. difrakčnou analýzou v laboratóriu VVCE Solipha na PriF UK na prístroji Bruker D8 Advance za použitia Cu Kα žiarenia. Záznam syntetického ferrihydritu na porovnanie sme získali od prof. Majzlana (Univerzita Jena). IR spektrá sa nasnímali na spektrometri NICOLET 6700 (Ústav anorganickej chémie SAV v Bratislave, VVCE Solipha).

Výsledky

Odkaliskové sedimenty

Skúmané odkalisko slúžilo na uloženie odpadu po ťažbe antimónových a zlatých rúd v doline Borovského potoka asi 4,5 km nad obcou Medzibrod smerom na SSZ. Ide o údolné odkalisko s hrádzou. Nad hrádzou je umelo vytvorené jazero, kde je uložená podstatná časť odkaliskového kalu. Pod hrádzou sú vyplavené kaly, ktorých hrúbka nepresahuje 1,5 m, a sú postupne transportované, rozplavované v smere toku potoka. Vzorky sa odoberali z oboch etáží. V spodnej etáži pod hrádzou boli situované kopané sondy MDZ-1, -2, -3 a ručne vŕtané sondy MDZ-4 a -5, vo vrchnej terase (nad hrádzou) ručne vŕtané sondy MDZ-6 a -7 (obr. 1). Celkove sa z týchto sond odobralo 12 vzoriek sedimentu, ktoré sa šlichovali, a zo sondy MDZ-6 sa odobralo päť vzoriek na geochemický výskum.

Obr. 2. Kopaná sonda MDZ-1.

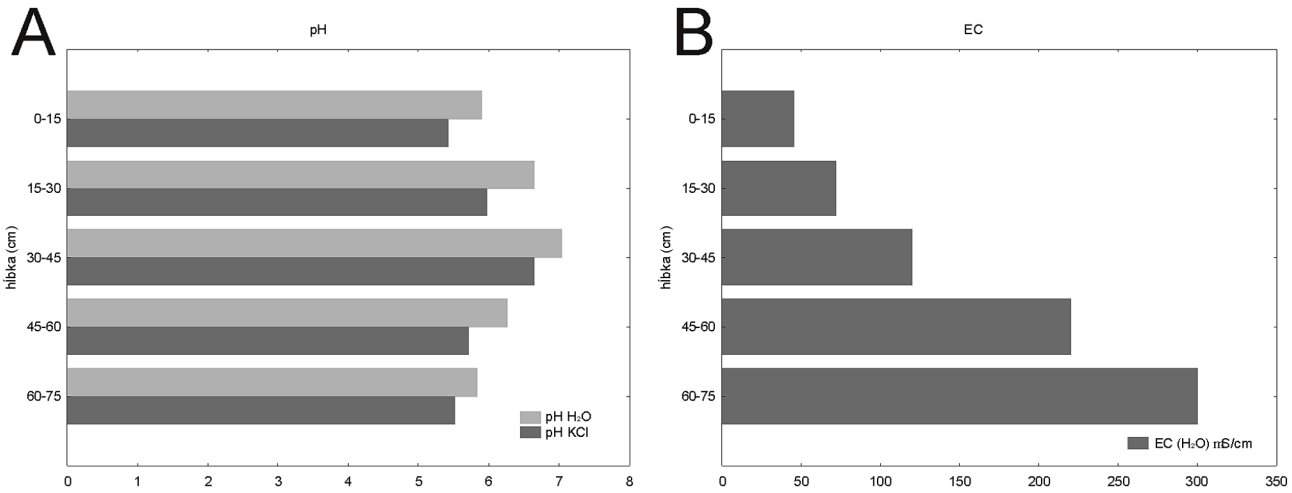
Fig. 2. Dug hole MDZ-1.

Hornú časť sedimentov odkaliska (približne 0 – 20 cm) spravidla tvorí oranžovo-žltý piesčito-ílovitý kal (obr. 2). So stúpajúcou hĺbkou nastáva striedanie oranžovo-žltých vrstiev s hrubšou zrnitosťou s vrstvami sivého ílovitého kalu. Hrúbka vrstiev v intervale 20 – 50 cm sa mení od 1 do 10 cm. V hĺbke od 50 do 100 cm sa nachádza sivý ílovitý kal. Táto najspodnejšia vrstva je silne zvodnená. V sonde MDZ-3 a -5 sa v hĺbke 1 m zistila pôvodná hlina s úlomkami hornín ako podložie sedimentov odkaliska.

Geochemická a mineralogická charakteristika odkaliskového materiálu

Hodnoty pH, merná elektrická vodivosť (EC)

Materiál odkaliska odobraný z ručne vŕtanej sondy MDZ-6 na geochemickú charakteristiku (v hĺbke 0 – 15 cm, 15 – 30 cm, 30 – 45 cm, 4 – 60 cm, 60 – 75 cm) mal



Obr. 3. Výsledky merania základných geochemických charakteristík odkaliskového materiálu z odberového miesta MDZ-6: A – hodnoty merania pôdnej reakcie – pH (destilovaná voda, roztok s KCl), B – hodnoty merania mernej elektrickej vodivosti – EC.

Fig. 3. Basic geochemical characteristics of tailing material from the hole MDZ-6: A – pH values (measured in distilled water and KCl solution), B – electric conductivity values.

Tab. 1
Výpočet neutralizačného potenciálu pre 2 vybrané vzorky zo sondy MDZ-6
Neutralization potencial calculation for tailing impoundment material (MDZ-6) from 2 different samples

(0 – 15 cm)	**(60 – 75 cm)**
a. c. = (a. a.) – (b. a. x C) a. c. = 40 ml – 11,35 ml a. c. = 28,65 ml **NP = (a. c.) x 25,0 x (N)** NP = (29,15 ml) x 25,0 x (0,1)	**a. c. = (a. a.) – (b. a. x C)** a. c. = 40 ml – 10,85 ml a. c. = 29,15 ml **NP = (a. c.) x 25,0 x (N)** NP = (28,65 ml) x 25,0 x (0,1)
NP = 72,88 t $CaCO_3$ /1 000 t materiálu	NP = 71,63 t $CaCO_3$ /1 000 t materiálu

a. a. = pridaná kyselina; a. c. = spotrebovaná kyselina; C = konštanta pridaná zo slepého pokusu; N = molarita pridanej kyseliny
a. a. = acid added, a. c. = acid consumed, C = constant from blank exp., N = molarity of added acid

Tab. 2
Celková koncentrácia vybraných prvkov stanovených v kale
Total concentrations of selected elements in tailing material

Vzorka	As (mg/kg)	Sb (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Fe (hm. %)	S (hm. %)
MDM – kal (2007)	6 177	2 812	158	20	33	0,2	2,1	<0,5
MDZ-6 / 0 – 15 (2008)	4 989	3 321	173,2	24	16,6	0,8	2,2	<0,5
MDZ-6 / 30 – 40 (2008)	4 152	2 121	98,8	11	15,5	0,2	1,9	<0,5
MDZ-6 / 60 – 75 (2008)	5 863	3 799	170,8	11	14,8	0,5	2,3	<0,5

v jednotlivých horizontoch rozdielne farebné odtiene aj rozdielne granulometrické zloženie. Prechádzal od odtieňov žltej po okrovú, medzi ktorými boli sivé záteky. V najnižšom horizonte v hĺbke okolo 75 cm mal materiál sivú farbu. V jednotlivých hĺbkových úrovniach sa striedala piesčitá a prachová frakcia odkaliskového materiálu. V hĺbke asi 60 cm a hlbšie v telese odkaliska sa nachádzal zvodnený horizont. Prítomnosť vody v odberovom mieste spôsobovala vymývanie najjemnejšej frakcie. Namerané hodnoty pH kalov odkaliska v destilovanej vode sa menia od 5,84 do 7,04 (obr. 3). Vymeniteľné pH má rovnaký priebeh, ale nižšie hodnoty. Hodnoty pH stúpajú smerom od povrchu do hĺbky 45 cm a hlbšie opäť klesajú až po hodnotu 5,52 (vzorka 60 – 75). Vo vrchných častiach sedimentov zníženie hodnôt pH pripisujeme rýchlej oxidácii sulfidov vplyvom vzdušného kyslíka, zníženie hodnôt pH v hlbšie položených vzorkách možno pripísať zvodneniu týchto sedimentov. Vodivosť vo vzorkách stúpala priamoúmerne s hĺbkou, najnižšia bola v horizonte 0 – 15 cm (45 µS/cm) a najvyššia v horizonte 60 – 75 cm pod po-

Tab. 3
Chemické zloženie (hm. %) oxidačných lemov arzenopyritu (1, 2, 3) a pyritu (4, 5, 6*).
Analýza 6* prislúcha k oxidačnému lemu pyritu z obr. 4B.
Chemical composition (wt. %) of arsenopyrite (1, 2, 3) and pyrite (4, 5, 6*) oxidation rims.
Analysis 6* belongs to pyrite oxidation rim in Fig. 4B.

	1 MDZ-4/1 A	2 MDZ-4/1 A	3 MDZ-6/1	4 MDZ-4/1 A	5 MDZ-7/1 A	6* MDZ-6/1
Mg	0,34	0,37	0,37	0,16	0,15	0,15
Al	0,12	0,16	0,06	0,00	1,23	0,00
Si	0,44	0,16	0,20	1,09	1,95	0,72
S	0,03	0,08	0,11	0,76	0,02	0,39
Ca	2,43	2,41	2,32	1,21	0,64	0,72
Fe	46,76	35,31	32,82	50,94	40,49	56,56
Sb	0,73	0,73	1,14	0,96	11,94	2,62
As	13,33	19,84	20,95	5,78	2,54	3,63
Pb	0,14	0,24	0,08	0,07	0,07	0,04
O	29,34	27,93	27,32	28,17	26,52	28,92
Spolu	93,66	87,22	85,37	89,13	85,56	93,74

vrchom odkaliska (300 µS/cm). Tento jav pravdepodobne súvisí s oxidáciou v najvrchnejšej časti odkaliska a s neskorším vymývaním, resp. splavovaním rozpustených prvkov do nižších častí.

Neutralizačný potenciál (NP)

Numerický výpočet hodnôt neutralizačného potenciálu (NP) stanovených pre jednotlivé odberné hĺbkové intervaly sondy MDZ-6 zobrazuje tab. 1. Vypočítaná hodnota neutralizačného potenciálu odkaliska na lokalite Medzibrod predstavuje v oboch testovaných vzorkách prítomnosť viac ako 70 t $CaCO_3$ na 1 000 t odkaliskového materiálu. Pri určovaní aktívnej tvorby kyslosti materiálu odkaliska po hodine varu sa zistili hodnoty pH (NAG pH) vyššie ako 4,5. Znamená to, že skúmaný materiál podľa zvolenej metodiky neprodukuje aktívnu aciditu, resp. všetku aciditu vyprodukovanú dekompozíciou sulfidov bezprostredne neutralizujú prítomné karbonáty.

Celkový obsah vybraných prvkov (TC)

Prvé stanovené hodnoty totálnej koncentrácie (TC) vybraných prvkov materiálu odkaliska sa získali v roku 2007 z pripovrchovej vrstvy. Tieto hodnoty slúžili ako prvotné údaje o chemickom zložení flotačného odpadu deponovaného na odkalisku, pričom sa zaznamenala vysoká koncentrácia potenciálne toxických prvkov, akými sú As a Sb (tab. 2). Hodnoty stanovené v roku 2008 zohľadňujú tri vybrané hĺbkové úrovne odkaliska. Opäť sa potvrdil vysoký obsah As a Sb a zvýšený obsah Pb v materiáli odkaliska a stúpanie koncentrácie prvkov smerom do hĺbky. Súhlasí to s výsledkami merania vodivosti vo vzorkách.

Minerály ťažkej frakcie

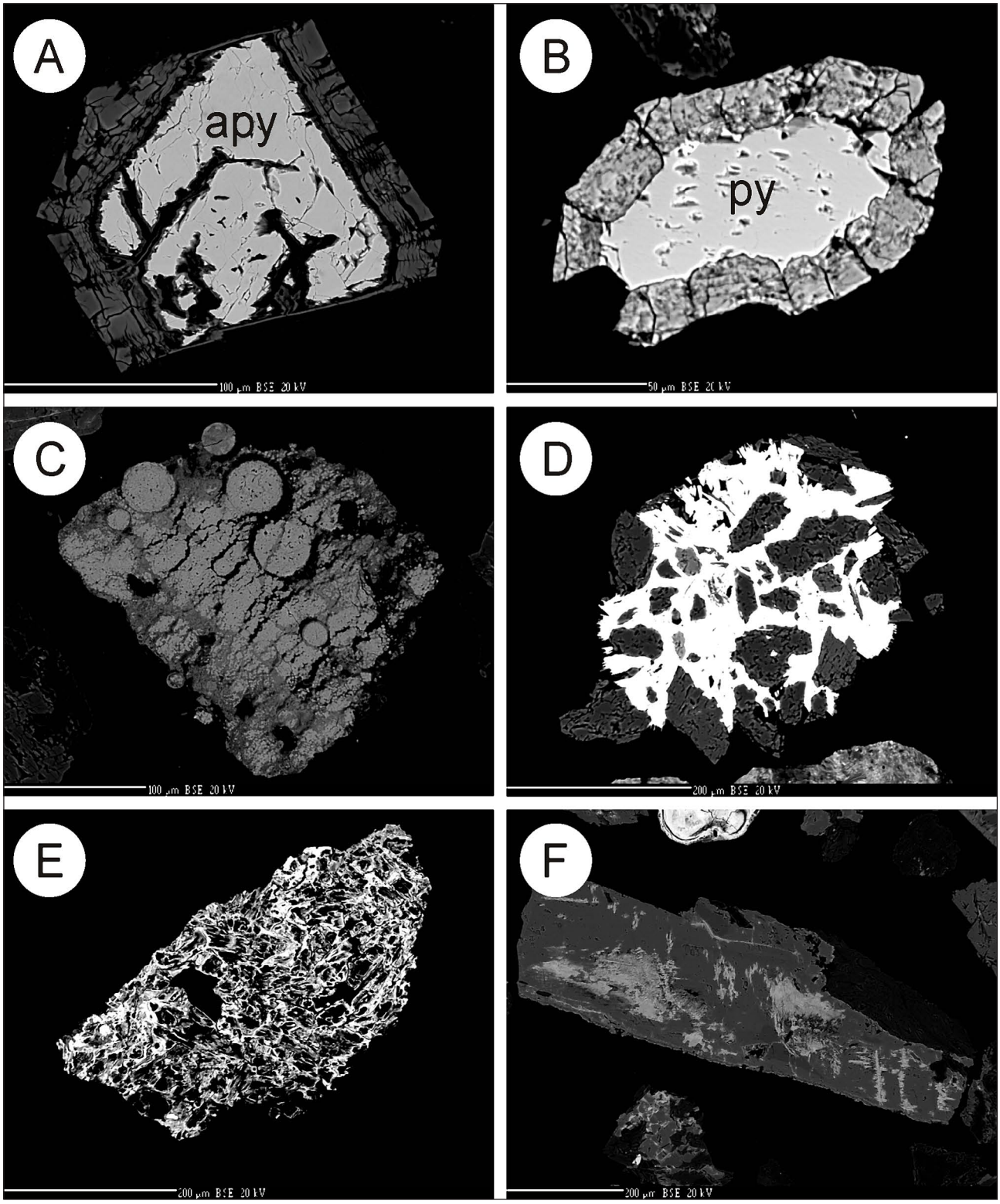
Štúdium výbrusov ťažkej frakcie objasnilo kvantitatívne a kvalitatívne zmeny primárnych minerálov v oxidačnej zóne. Najpočetnejšie zastúpené (asi 40 % zŕn ťažkej frakcie) sú sekundárne oxidy a oxyhydroxidy. Ich prítomnosť je charakteristická pre všetky vzorky. Nachádzajú sa v podobe samostatných oválnych alotriomorfných zŕn s pórovitou textúrou, ktoré sú často zonálne a ich zloženie je heterogénne. Niekedy vytvárajú lemy okolo primárnych sulfidov alebo agregáty, v ktorých sa zrastajú s nerudnými aj rudnými minerálmi.

Približne 20 % zŕn ťažkej frakcie tvoria rudné minerály, ktoré sú často zatlačené oxidmi a hydroxidmi. Arzenopyrit prevláda nad pyritom v pomere zhruba 1,5/1,0. Tvorí zrná s veľkosťou do 0,5 mm, obvykle hypidiomorfne alebo idiomorfne obmedzené. Okraje kryštálov sú často premenené a vznikajú tak lemy novotvorených oxidov. Menej častý je výskyt jemnozrnných agregátov arzenopyritu stmelených zmesou oxidických fáz, alebo sa jemnozrnné agregáty prerastajú s nerudnými minerálmi. Pyrit je hypidiomorfný až alotriomorfný, vystupuje vo forme jemnozrnných agregátov spolu s oxidickými fázami a nerudnými minerálmi, ako aj vo forme samostatných kryštálov s oxidačnými lemami. Výskyt rudných minerálov obsahujúcich Sb v odkaliskovom sedimente sa zatiaľ nezistil. Nerudné minerály sú zastúpené predovšetkým karbonátmi, menej kremeňom a sľudami. Často tvoria zrasty s rozptýlenými rudnými minerálmi a sekundárnymi fázami. Karbonáty sú často po puklinách zatlačené sekundárnymi minerálmi.

Chemické zloženie oxidačných produktov

Oxidačné lemy arzenopyritu sú časté a zistili sa takmer na všetkých zrnách arzenopyritu (obr. 4A). Okrem obsahu Fe (32,82 – 46,76 hm. %) a As (13,33 – 20,95 hm. %) (obr. 6) je pre ne charakteristický aj obsah Sb od 0,49 do 1,14 hm. % (tab. 3), pričom primárny arzenopyrit obsahoval okolo 0,65 hm. % Sb. Stabilný je aj obsah Ca (2,25 – 2,43 hm. %), Mg (0,31 – 0,38 hm. %) a Si (0,16 až 0,44 hm. %), ktorých zdroj je v nerudných mineráloch.

Oxidačné lemy na kryštáloch pyritu sú prítomné v každej vzorke (obr. 4B). Pre chemické zloženie je charakteristický obsah Fe (40,49 – 60,84 hm. %)



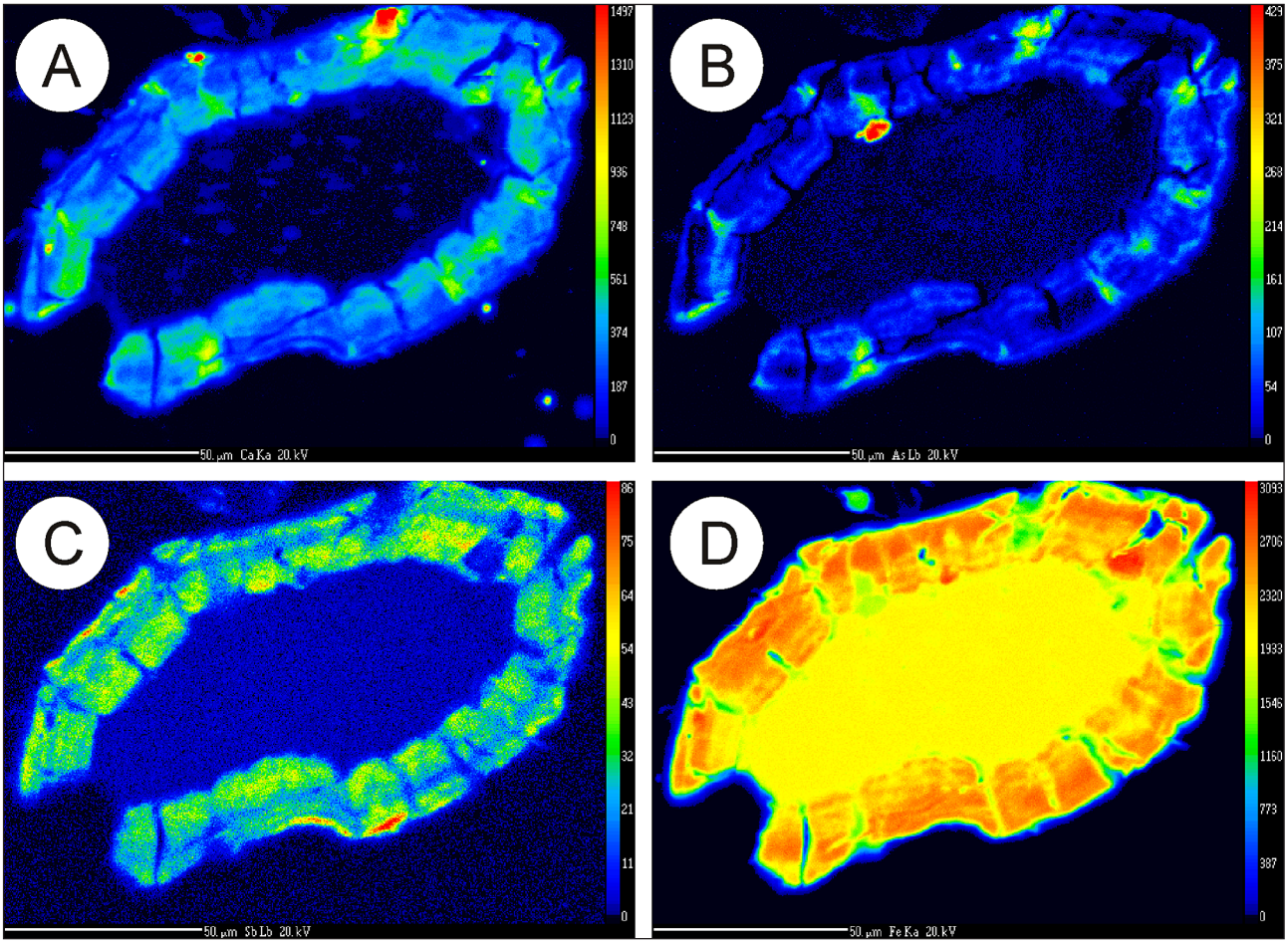
Obr. 4. A – Oxidačný lem arzenopyritu (Apy), B – oxidačný lem pyritu (Py), C – framboidálne oxidy Fe s tmavosivým tmelom, D – Biely oxid Sb uzatvárajúci sivý kremeň a tmavosivé karbonáty, E – oxid Pb s charakteristickou vláknitou textúrou, F – svetlosivý oxid Fe v puklinách tmavosivého karbonátu.

Fig 4. A – Oxidation rim on arsenopyrite (Apy), B – oxidation rim on pyrite (Py), C – framboidal Fe oxides with darkgrey cement, D – white Sb oxide enclosing grey quartz and darkgrey carbonates, E – Pb oxide with typical fibrous texture, F – lightgrey Fe oxide in cracks of darkgrey carbonate grain.

a takmer vždy je prítomná prímes As (0 – 5,78 hm. %) a Sb (0 – 11,94 hm. %) (obr. 6). Na rozdiel od oxidačných lemov arzenopyritu sa zistil nižší obsah Ca (0,21 – 1,21 hm. %), Si (0,56 – 2,33 hm. %) a Mg (0,10 – 0,31 hm. %). Zriedkavý bol zvýšený obsah S, až do 5,53 hm. %, zrejme ako pozostatok pôvodného sulfidu (tab. 3). Pri kvalitatívnom rtg. mapovaní prvkov v lemoch pyritu sa zistila sorpčná afinita Ca a As (obr. 5A, B). Antimón je pravidelnejšie rozptýlený v jednotlivých prírastkových zónach (obr. 5C). Obsah Fe v oxidačnom leme v porovnaní s primárnym pyritom stúpa (obr. 5D).

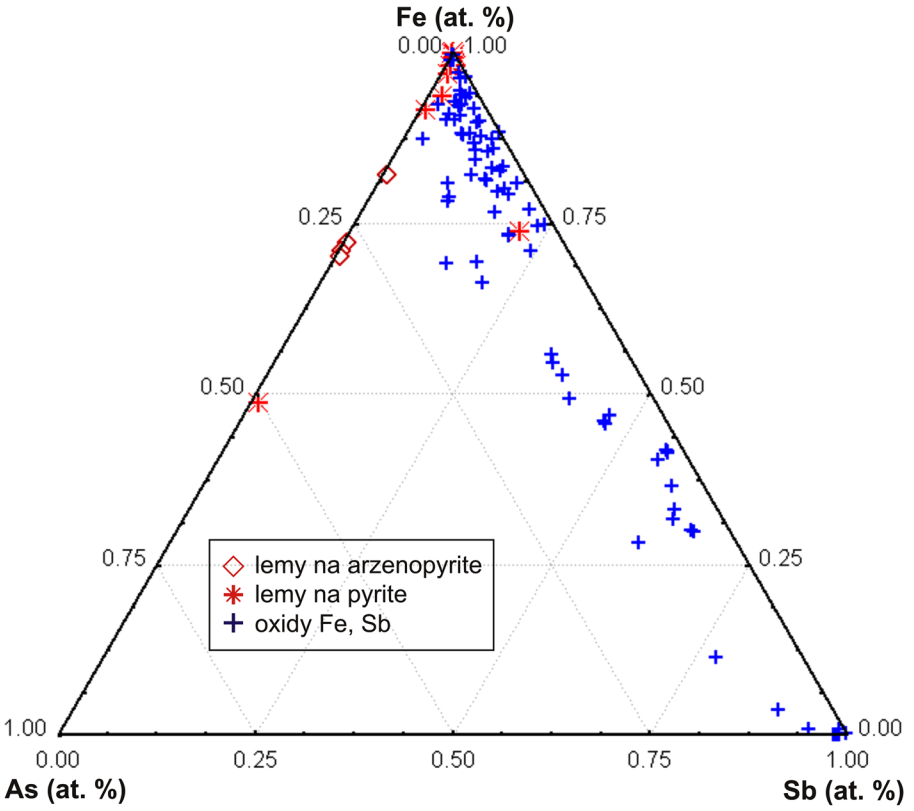
Oxidy a oxyhydroxidy Fe, Sb sú najhojnejšie a potvrdila sa výrazná negatívna korelácia Fe/Sb (r = –0,93). To napovedá, že v niektorých prípadoch by mohlo ísť o fázy s usporiadanou štruktúrou, kde nastáva substitúcia Fe za Sb. Väčšina týchto fáz má vysoký obsah Fe (30,44 až 63,97 hm. %) a zvýšený obsah As (0,0 – 10,11 hm. %) a Sb (0,21 – 26,00 hm. %) (obr. 6). Obsah ostatných prvkov je veľmi nízky, iba Pb zriedkavo dosahuje hodnoty do 1,4 hm. %. Obsah Ca v oxidoch s prevahou Fe je nízky a dosahuje najviac 2,7 hm. % (obr. 7). Špecifickú morfológiu majú framboidálne oxidy Fe. Sú prítomné vo vrchnej, oxidačnej zóne odkaliska a tvoria zhluky s veľkosťou do 150 μm. Okrúhle framboidálne zrná majú veľkosť do 5 μm (obr. 4C). Pre chemické zloženie (tab. 4) je charakteristický vysoký obsah Fe, od 53,76 do 63,97 hm. %, a nízky obsah prímesí As, Sb a Pb, do 0,6 hm. %.

Oxidy Sb – oxidačné produkty s dominantným obsahom Sb – tvoria celistvé a vláknité alotriomorfné zrná s nerudnými minerálmi a reliktmi rudných minerálov s veľkosťou do 150 μm (obr. 4D). V sedimente odkaliska je ich obsah menej častý. Vznikajú pravdepodobne ako produkt oxidácie antimonitu a Sb sulfosolí obsiahnutých v primárnej rude. Pre ich chemické zloženie (tab. 4, obr. 6, 7) je charakteristický premenlivý obsah základných komponentov. Obsah Sb kolíše od 28,68 do 82, 83 hm. %, podobne aj obsah Fe (0,00 – 24,05 hm. %), Pb (0,00 až 11,25 hm. %) a As (0,07 – 5,98 hm. %). Zistilo sa aj obohatenie o prvky z nerudných zložiek rudy, a to Si (0,09 až 5,11 hm. %), Al (0,00 – 3,04 hm. %) a Mg (0,01 až 0,26 hm. %). Obohatenie o Ca (do 6,89 hm. %) je charakteristické práve pre fázy s vyšším obsahom Sb (obr. 7).



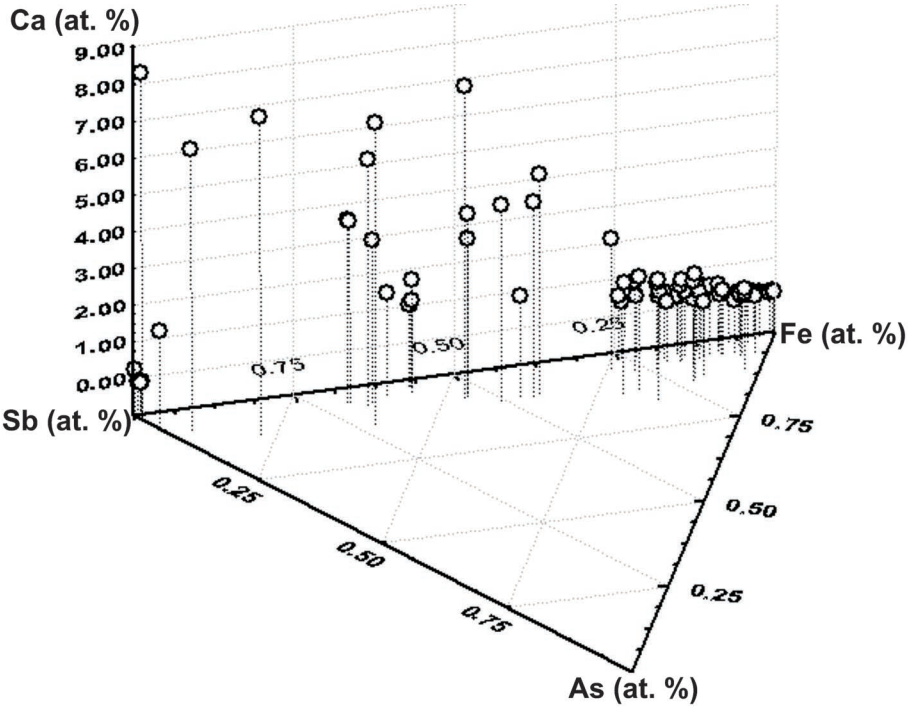
Obr. 5. Kvalitatívne rtg. mapy oxidačného lemu na pyrite: A – zobrazenie Ca Kα intenzity, B – zobrazenie As Lβ intenzity, C – zobrazenie Sb Lβ intenzity, D – zobrazenie Fe Kα.

Fig. 5. Qualitative X-ray maps of pyrite oxidation rim: A – Ca Kα intensity map, B – As Lβ intensity map, C – Sb Lβ intensity map, D – Fe Kα intensity map.



Obr. 6. Chemické zloženie sekundárnych oxidov Fe, Sb z odkaliska v Medzibrode.

Fig. 6. Chemical composition of the secondary Fe, Sb oxides from the tailing impoundment in Medzibrod.



Obr. 7. Obsah Ca v jednotlivých sekundárnych oxidoch Fe, Sb.

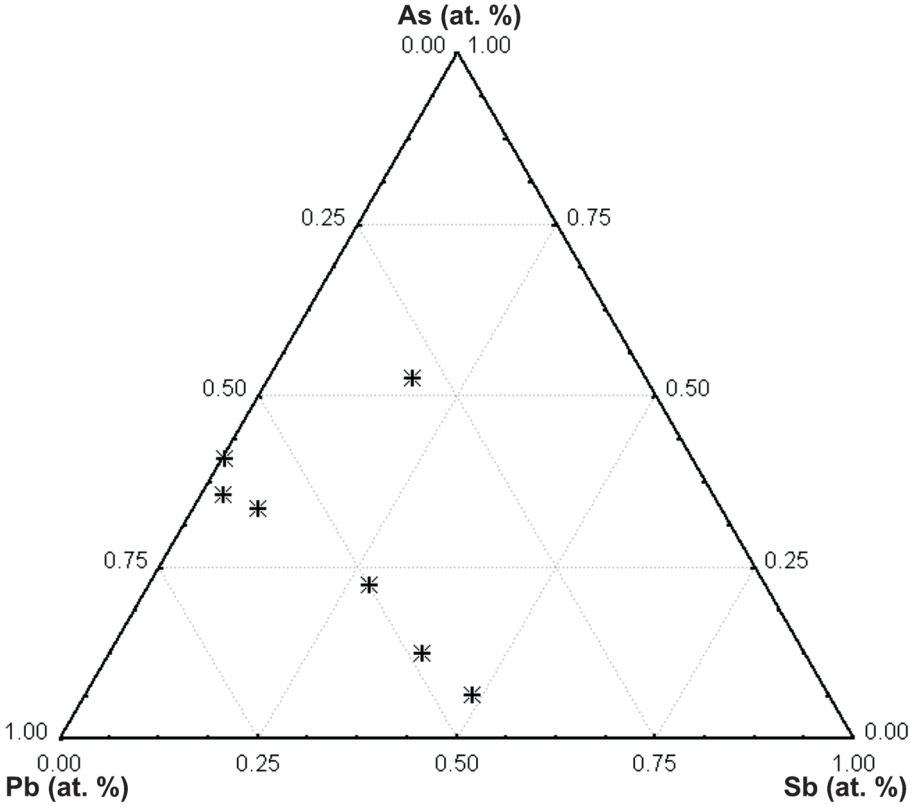
Fig. 7. Ca content in particular secondary Fe, Sb oxides.

Tab. 4
Chemické zloženie (hm. %) oxidačných produktov
Chemical composition (wt.%) of oxidation products

		Mg	Al	Si	Ca	Fe	Sb	As	Pb	O	Spolu
1	MDZ-4/1 A	0,07	0,00	1,91	0,22	59,55	0,11	0,06	0,06	28,09	90,08
2	MDZ-4/1 A	0,36	1,98	2,46	0,32	53,76	0,16	0,26	0,10	28,39	87,79
	MDZ-1/1	0,13	0,56	0,84	0,37	62,78	0,38	0,42	0,08	29,18	94,73
3	MDZ-4/1 A	0,10	0,03	0,83	0,33	48,73	6,58	2,57	0,02	24,85	84,03
	MDZ-7/2	0,25	0,00	0,65	0,65	41,81	20,04	1,02	0,02	26,56	91,01
	MDZ-1/1	0,20	1,84	3,58	1,14	38,42	9,29	6,46	0,09	31,07	92,10
	MDZ-4/1 A	0,03	0,00	0,34	0,18	0,06	78,23	0,07	0,00	16,01	94,91
4	MDZ-3/1	0,01	0,00	0,16	0,00	0,03	61,54	0,63	0,00	20,68	83,05
	MDZ-4/1 B	0,14	0,14	0,68	4,68	21,27	28,76	4,93	0,20	24,28	85,09
5	MDZ-4/1 B	0,07	0,06	0,02	0,19	0,32	0,37	16,29	65,14	14,28	96,74
	MDZ-4/1 A	0,07	0,03	0,03	0,43	0,66	1,88	14,25	68,55	13,94	99,84
	MDZ-6/1	0,05	0,14	0,34	0,40	0,58	5,35	13,32	64,28	15,08	99,53

Analýza 1 – svetlosivé framboidálne oxidy Fe (obr. 4C); 2 – tmavosivý tmel medzi framboidmi (obr. 4C); 3 – svetlosivá výplň puklín karbonátu (obr. 4F); 4 – biely oxid Sb so svetlosivými fragmentmi kremeňa a tmavosivými karbonátmi (obr. 4D); 5 – oxid Pb (obr. 4E).

Analysis 1 – lightgrey framboidal Fe oxides (Fig. 4C); 2 – darkgrey cement between framboids (Fig. 4C); 3 – lightgrey filling of carbonate cracks (Fig. 4F); 4 – white Sb oxide with lightgrey fragments of quartz and darkgrey carbonate grains (Fig. 4D); 5 – Pb oxide (Fig. 4E).



Obr. 8. Chemické zloženie Pb/As a Pb/Sb sekundárnych oxidov.

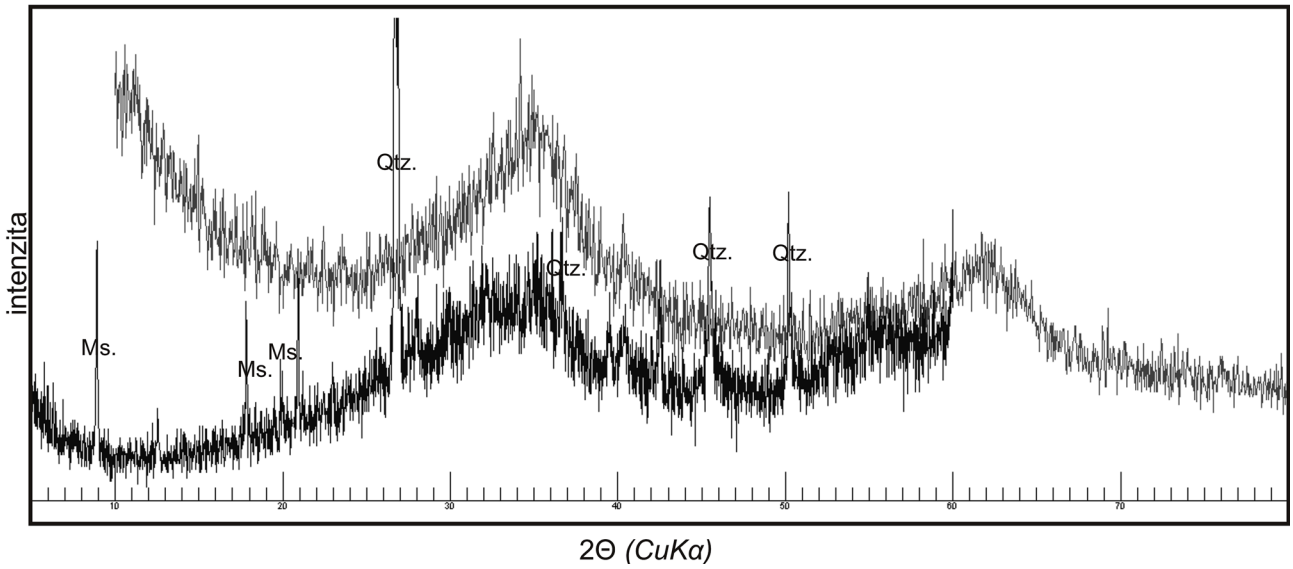
Fig. 8. Chemical composition of Pb/As and Pb/Sb secondary phases.

Oxidy s dominantným obsahom Pb sú zriedkavé. Tvoria alotriomorfné zrná s pórovito-vláknitou textúrou do veľkosti 200 μm (obr. 4E). Chemické zloženie sa mení aj v rámci jedného zrna. Je preň charakteristický obsah Pb 35,03 – 68,55 hm. %, Sb 0,37 – 22,43 hm. %, As 1,78 – 16,29 hm. % a Fe 0,32 – 5,00 hm. % (tab. 4, obr. 8). Vyskytuje sa aj obohatenie o prvky z nerudných minerálov ako Ca (0,19 – 0,43 hm. %), Si (0,02 – 0,34 hm. %) a Al (0,03 – 0,14 hm. %). Pb sa do sedimentov odkaliska dostáva pri rozklade jamesonitu, ktorý je bežným minerálom primárnej rudy na ložisku.

Častým javom sú kryštály karbonátu, ktoré po puklinách a obvode zŕn zatláča Fe-Sb oxid (obr. 4F). Chemické zloženie je uvedené v tab. 4. Je preň charakteristická veľká variabilita obsahu prvkov, vysoký je obsah Fe (0,6 až 48,73 hm. %) alebo Sb (6,58 – 78,23 hm. %) a zvýšený je obsah As (0,07 – 6,46 hm. %).

Tab. 5
Koncentrácia vybraných prvkov vypočítaná po selektívnom rozpúšťaní oxyhydroxidov Fe
Concentration of selected elements calculated after selective dissolution of Fe oxyhydroxides

mg/kg	HCl 2007	Ox. 2007	Dt. 2007	HCl 2008	H_2O 2008
	29	264	276	327	
Fe	8 750,00	750,00	054,00	941,18	5 035,05
	202	188		205	
As	500,00	500,00	*	882,35	12 383,18
Sb	7 750,00	8 550,00	*	10 294,12	3 294,39
Pb	90,00	16,00	*	158,82	–
Zn	178,75	140,25	*	550,00	221,96
Cu	–	17,75	*	33,82	–
Mn	5 262,50	1 052,50	5 087,40	5 308,82	280,37
Hg	0,88	0,03	*	0,88	–
Cd	–	9,50	*	11,18	–
Al	262,50	337,50	289,1	705,88	350,47
Na	487,50	97,50	*	2 794,12	24 299,07
K	19 000,00	–	*	–	5 841,12
Ca	33 500,00	400,00	*	32 058,82	31 308,41
Mg	4 950,00	990,00	*	3 529,41	11 448,60
S spolu	36 125,00	375,00	*	1 470,59	9 345,79



Obr. 9. Rtg. difrakčný záznam vzorky Fe okra odobranej v roku 2007 (čierna), porovnaná so záznamom syntetického ferrihydritu (sivá).

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the Fe ochre sample collected in 2007 (black) and a synthetic 2-line ferrihydrite (grey).

Fe okre

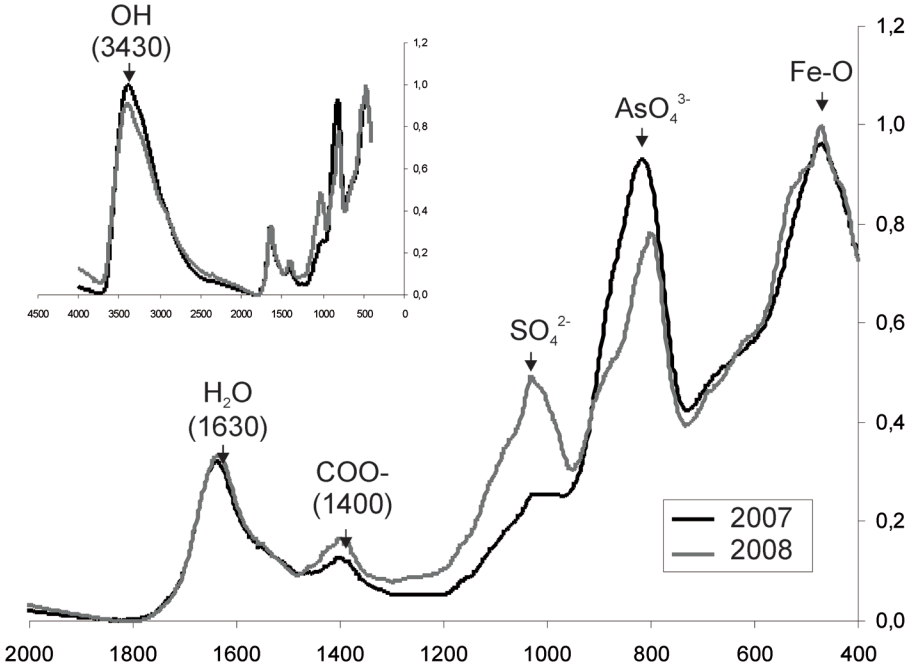
Vzorky Fe okrov sa odobrali v dvoch rokoch nasledujúcich za sebou (2007 a 2008) spred štôlne Murgaš (obr. 1). Ich chemické zloženie odráža chemické zloženie výtoku zo štôlne a je to jeden z dvoch zdrojov kontaminácie okolia opusteného ložiska Medzibrod.

Z chemického hľadiska je najzaujímavejšia extrémna hodnota As sorbovaného na vzorky Fe okrov (tab. 5). Vo vzorke odobranej v roku 2007 sme namerali 202,5 g/kg As a podobne vysokú hodnotu sme potvrdili aj vo vzorke z roku 2008 (205,88 g/kg As). Na základe porovnaním koncentrácie As po rozpúšťaní v kyseline chlorovodíkovej a v oxaláte amónnom môžeme povedať, že As sa viaže dominantne na slabo kryštalické oxyhydroxidy Fe. Pozorovali sme aj významnú desorpciu As pri rozpúšťaní v destilovanej vode (12,38 g/kg).

Obsah Sb vo vzorkách v porovnaní s As je rádovo nižší (do 10 294 mg/kg), vyššiu koncentráciu po rozpúšťaní v oxaláte pripisujeme chybe merania. Opäť sme potvrdili výraznú desorpciu Sb pri rozpúšťaní v destilovanej vode (3 294 mg/kg).

Z iných potenciálne toxických prvkov sme pozorovali aj zvýšenú koncentráciu Zn (do 550 mg/kg) a Pb (do 159 mg/kg).

V rtg. difrakčnom zázname sa identifikovala prítomnosť detritických prímesí muskovitu, kremeňa a sideritu (obr. 9). Prítomnosť týchto minerálov vo vzorke sťažuje identifikáciu



Obr. 10. IČ spektrá vzoriek Fe okrov odobraných v rokoch 2007 a 2008.

Fig. 10. IR spectra of the Fe ochre samples collected in 2007 and 2008.

oxyhydroxidu Fe, prítomnosť ferrihydritu predpokladáme na základe porovnania so syntetickým materiálom. Prítomnosť tejto fázy potvrdzuje niekoľko iných faktov, ako napr. pomer $Fe_{ox.}/Fe_{dt.}$ = 0,96. To znamená, že vo vzorke je dominantná slabo kryštalická fáza a pri neutrálnom pH koexistujúcich vôd (7,04) je takouto fázou ferrihydrit. Jeho prítomnosť potvrdzujú aj IR spektrá vzoriek (obr. 10). Tie okrem vibračného pásu v oblasti 3 430 cm^{-1}, ktorý je typický pre ferrihydrit a priraďujeme ho k OH skupine, poukazujú na významný podiel organickej hmoty (vibrácie molekuly COO^- pri 1 400 cm^{-1}). Vo vzorkách sa výrazne prejavuje aj vibrácia v arzeničnanovom anióne AsO_4^{3-} v oblasti vlnovej dĺžky 800 – 900 cm^{-1} (Myneni et al., 1998). V oboch vzorkách, výraznejšie však vo vzorke z roku 2008, sa objavuje vibračný pás prislúchajúci k skupine SO_4^{2-}. Vzhľadom na vysokú koncentráciu Ca v tejto vzorke to pripisujeme prítomnosti sadrovca.

Diskusia

Na základe geochemického a mineralogického štúdia odkaliskového kalu a Fe okrov precipitujúcich z výtoku štôlne Murgaš sme potvrdili prítomnosť týchto dvoch zdrojov kontaminácie. Tretí možný zdroj sú haldy, ktoré sme z pohľadu kontaminácie prostredia zatiaľ neštudovali. Odkalisko aj štôlňa Murgaš sú zdrojom potenciálne toxických prvkov As a Sb, v menšej miere Pb a Zn. Ako sme potvrdili stanovením neutralizačného potenciálu, odkaliskový kal obsahuje dostatočný podiel karbonátov na neutralizáciu acidity tvorenej dekompozíciou sulfidov. Toto zistenie súhlasí so staršími prácami, ktoré opisujú prítomnosť karbonátového štádia mineralizácie na ložisku (Lalinská a Chovan, 2006).

Na arzenopyrite a pyrite sú vyvinuté oxidačné lemy, ktoré obsahujú prvky primárnych sulfidov. Na arzenopyrite však niekedy dochádza k ochudobneniu lemu o As, v lemoch na pyrite je obsah Fe v porovnaní s obsahom v primárnom pyrite často zvýšený. Reakciou pórových roztokov s oxidačnými lemami na sulfidoch sa obohacujú lemy na arzenopyrite najmä o Ca, menej o Sb. V lemoch na pyrite je zvýšený obsah najmä Sb a As a menej Ca. Sb a As sa dostávajú do pórových roztokov pri dekompozícii sulfidov a Ca z karbonátov. Sorpciu týchto prvkov na oxidačné lemy opisujú aj Majzlan et al. (2007) z ložiska Pezinok.

Koncentrácia As a Sb v kale odkaliska sa pohybuje v tisíckach mg/kg, pričom obsah As je približne 2x vyšší. Súhlasí to s publikovanými údajmi o hojnom zastúpení arzenopyritu v primárnej mineralizácii (Lalinská a Chovan, 2006). Aj keď je v prostredí vysoká koncentrácia As, tento prvok nevytvára samostatné minerálne fázy, ale najčastejšie nastáva sorpcia na oxidy a oxyhydroxidy Fe, menej často tvorí minerálne fázy spolu s Pb. Pozorovali sme aj oxidy Sb/Fe/As. Sb býva viazaný aj na oxidy Fe, no často tvorí samostatné oxidy Sb, Sb/Fe oxidy a niekedy aj Pb/Sb oxidy. V prípade oxidov Sb predpokladáme primárny vznik na hydrotermálnych žilách alebo priamou oxidáciou antimonitu v prostredí odkaliska. V druhom prípade predpokladáme prítomnosť minerálov stibikonitu, sennarmontitu a valentinitu, ktoré sú produktmi oxidácie antimonitu (Ashley et al., 2003), a viacerí autori ich identifikovali v súvislosti so zvetrávaním na opustených Sb ložiskách (Chovan et al., 1981; Andráš et al., 1985; Filella et al., 2009; Filella et al., 2002; Dill et al., 2008 a ďalší). Časť zmiešaných Sb/Fe oxidov pravdepodobne

prislúcha k minerálu tripuhyitu. Jeho kryštalizáciu predpokladáme priamo v telese odkaliska z pórových roztokov obohatených o prvky z rozpustených sulfidov. Rovnaký minerál vo veľmi podobných podmienkach sa potvrdil na odkalisku v Pezinku (Majzlan et al., 2008). V prípade Pb/Sb oxidov ide pravdepodobne o minerál bindheimit. Tento minerál môže vznikať oxidáciou Pb/Sb sulfidov, napr. jamesonitu (Bahfenne a Frost, 2009), ktorý je na ložisku Medzibrod bežný. Sekundárne minerálne fázy s Pb a As z opusteného antimonitového ložiska vo Francúzsku študovali Casiot et al. (2007). Publikovali WDS analýzy s obsahom 66,9 – 71,0 hm. % Pb a 13,5 – 13,6 hm. % As a predbežne identifikovali túto fázu ako minerál paulmooreit ($Pb_2As_2O_5$). Tieto analýzy sú veľmi podobné analýzam Pb/As oxidov z ložiska Medzibrod.

Framboidálne oxidy Fe s nízkym obsahom prímesí mohli vzniknúť oxidáciou framboidálneho pyritu, pričom viacero autorov potvrdilo jeho slabšiu odolnosť proti oxidácii v porovnaní s euhedrálnym pyritom (Weber et al., 2004; Boon et al., 1999).

Precipitácia ferrihydritu v podmienkach neutrálneho pH je v súlade s viacerými publikáciami (Bigham et al., 1992; Cornell a Schwertmann, 2003). Neskôr v procese starnutia prebieha transformácia na stabilnejší goethit.

Extrémne vysoký obsah As (do 205,9 g/kg), ktorý sa viaže na ferrihydrit, je v porovnaní s údajmi z domácej i zahraničnej literatúry zriedkavý. V jednom prípade bol publikovaný obsah až 180 000 mg/kg As v železitých arzeničnanoch z Pb-Zn ložiska vo Francúzsku, pričom išlo o precipitáciu z kyslých roztokov (pH 2,2 – 4) a za účasti rýchlo rastúcich mikrobiálnych štruktúr (Leblanc et al., 1996). Vysoký obsah As, do 62 000 mg/kg, je opísaný aj v súvislosti s precipitáciou ferrihydritu na miestach miešania hydrotermálnych fluíd s morskou vodou v Tutum Bay v Papue-Novej Guinei (Pichler a Veizer, 1999). Zo slovenských lokalít bol najvyšší obsah As opísaný vo väzbe na ferrihydrit v Pezinku (Majzlan et al., 2007). Autori na základe rtg. absorpčnej spektroskopie opísali aj spôsob väzby AsO_4^{3-} tetraédra na Fe oktaédre v štruktúre ferrihydritu. Zistili, že As tetraédre sa spájajú s Fe oktaédrami vrcholmi vo forme binukleárneho bidentátového alebo mononukleárneho bidentátového komplexu.

Zvýšená koncentrácia As spôsobuje posun difrakčných maxím k vyšším hodnotám. Tento fakt však nevieme potvrdiť v našej vzorke, kde nám to znemožňuje prítomnosť iných minerálov v zázname. Na lokalite Pezinok opísali autori posun oproti syntetickej vzorke o 0,21 Å. Podobné rozdiely súvisiace s vysokým obsahom As vo vzorkách opísali Rancourt et al. (2001) a Carlson et al. (2002), ktorí vo vzorke identifikovali posun až o 0,5 Å. Variácie v pozícii difrakčného maxima sú dané zmenami v úplnej radiálnej distribučnej funkcii (Waychunas et al., 1996), pričom zmeny rtg. záznamu vo ferrihydritoch bohatých na As sú následkom prítomnosti hojných párov As – O a Fe – As, ktoré spôsobujú dodatočný rozptyl a posun v rtg. zázname.

Väzbu Zn na oxyhydroxidy si vysvetľujeme podobne ako Juillot et al. (2008), ktorí na základe EXAFS spektier opísali spôsob väzby Zn na 2-line ferrihydrit a goethit. V prípade 2-line ferrihydritu opisujú Zn ako tetraédricky koordinovaný kyslíkom, v prípade goethitu oktaédricky, a v oboch prípadoch sa tieto bidentátové komplexy spájajú vrcholmi.

Väzbu Sb (do 10,3 g/kg) na oxyhydroxidy Fe môžeme vysvetliť na základe publikácií Ackermanna et al. (2009) a Scheinosta et al. (2006). Obe publikácie opisujú tvorbu komplexov spájajúcich sa vrcholmi aj hranami s oxidmi Fe. Scheinost et al. (2006) bližšie špecifikujú túto adsorpciu ako väzbu oktaédrov $Sb(O,OH)_6$ na Fe $(O,OH)_6$ oktaédre, pričom poukazujú na spájanie komplexov hranami aj vrcholmi.

Rozdiel v afinite Sb oproti As k oxyhydroxidom Fe, ktorú sme potvrdili štúdiom sekundárnych minerálnych fáz v prostredí odkaliska, vidíme aj v prípade oxyhydroxidov Fe precipitujúcich pri ústí štôlne Murgaš. Ženišová et al. (2009) udávajú viac ako dvojnásobnú koncentráciu rozpusteného Sb (445 μg/l) oproti As (180 μg/l) vo vode koexistujúcej so študovanými oxyhydroxidmi Fe, zatiaľ čo koncentrácia As vo vzorke Fe okra z roku 2008 je v porovnaní s Sb približne 20-krát vyššia.

Záver

Hlavným zdrojom znečistenia na ložisku Medzibrod sú odkaliskové kaly a močiar s Fe okrami pri ústí štôlne Murgaš.

Vrchnú časť sedimentov odkaliska spravidla tvorí zoxidovaný oranžovo-žltý piesčito-ílovitý kal. S hĺbkou nastáva striedanie oranžovo-žltých vrstiev s vrstvami sivého ílovitého kalu, ktorý v spodnej časti sond prevláda. Najspodnejšia vrstva je silne zvodnená.

Namerané hodnoty pH kalov odkaliska v destilovanej vode sa menia od 5,84 do 7,04, hodnota mernej elektrickej vodivosti vo vzorkách stúpa priamoúmerne s hĺbkou.

Podľa výpočtu neutralizačného potenciálu skúmaný materiál neprodukuje aktívnu aciditu, resp. všetku aciditu vyprodukovanú dekompozíciou sulfidov bezprostredne neutralizujú prítomné karbonáty.

V materiáli odkaliska sa zaznamenal vysoký obsah potenciálne toxických prvkov – As (6 177 mg/kg), Sb (3 799 mg/kg) a Pb (173 mg/kg).

V ťažkej frakcii oxidačnej zóny majú najpočetnejšie zastúpenie (asi 40 %) sekundárne oxidy a oxyhydroxidy Fe, Sb, As a Pb. Približne 20 % zŕn ťažkej frakcie tvorí arzenopyrit a pyrit, arzenopyrit prevláda nad pyritom v pomere 1,5/1,0. Karbonáty sú časté, sulfidy Sb sa v oxidačnej zóne nezistili.

Na arzenopyrite a pyrite sú vyvinuté oxidačné lemy, ktoré obsahujú prvky primárnych sulfidov. V lemoch na arzenopyrite dochádza k úbytku As oproti pôvodnému arzenopyritu, zvýšený je obsah Ca. V lemoch na pyrite je zvýšený obsah Fe, As a Sb.

Kryštalizáciou z pórových roztokov vznikajú v odkalisku oxidy a oxyhydroxidy, z ktorých najbežnejšie sú Fe/Sb oxidy, pomerne časté sú však aj oxidy s prevahou Sb nad Fe (Sb/Fe). Všetky tieto fázy majú zvýšený obsah As. Výnimočne sú rozšírené Pb/Sb oxidy, ktoré sú svojím chemickým

zložením blízke bindheimitu, a Pb/As oxidy, ktoré by mohli prislúchať k paulmooreitu. Existencia opísaných oxidov a oxyhydroxidov dobre zodpovedá minerálnemu zloženiu primárnych rúd. Častým javom je zatláčanie kryštálov karbonátu po puklinách a obvode zŕn Fe-Sb oxidmi.

Menšia stabilita antimonitu a iných Sb minerálov oproti arzenopyritu a pyritu sa prejavila neprítomnosťou sulfidov Sb v oxidačnej zóne odkaliska a naopak, v hojnom zastúpení oxidov s prevahou Sb nad Fe a As. As nevytvára samostatné oxidy, ale významne vstupuje do kryštálovej štruktúry oxidov Fe, Sb, zriedkavejšie do oxidov Pb.

Pri ústí štôlne Murgaš sme zaznamenali extrémne vysokú koncentráciu As (205,88 g/kg) sorbovaného na oxyhydroxidy Fe a rádovo nižšiu koncentráciu Sb (10,3 g/kg). Vzhľadom na to, že koexistujúca voda obsahuje skoro dvojnásobne viac rozpusteného Sb ako As, predpokladáme v porovnaní s As nižšiu schopnosť Sb viazať sa do štruktúry ferrihydritu.

Poďakovanie. Táto práca vznikla s pomocou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 a č. VVCE 0033-07.

Literatúra

Ackermann, S., Gieré, R., Newville, M. & Majzlan, J., 2009: Antimony sinks in the weathering crust of bullets from Swiss shooting ranges. *In: Sci. total Environment (Amsterdam), 407, 5, 1 669 – 1 682.*

Andráš, P. & Chovanec, V., 1985: Identifikácia niektorých hypergénnych minerálov na ložisku Sb rúd v Pezinku. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 17, 335 – 337.*

Ashley, P. M., Craw, D., Graham, B. P. & Chappell, D. A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *In: J. geochem. Explor. (Amsterdam), 77, 1 – 14.*

Bahfenne, S. & Frost, R. L., 2009: Vibrational spectroscopic study of the antimonate mineral bindheimite $Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$. *In: Spectrochim. Acta, Part A (London – Oxford – New York), 74, 100 – 103.*

Biely, A. (ed.), 1992: Geologická mapa Nízkych Tatier 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Boon, M., Brasser, H. J., Hansford, G. S. & Heijen, J. J., 1999: Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of Thiobacillus ferrooxidans or Leptospirillum ferrooxidans. *In: Hydrometallurgy, 53, 57 – 72.*

Bigham, J. M., Carlson, L. & Murad, E., 1992: Schwertmanite, a new oxyhydroxisulphate from Pyhäsalmi, Finland, and others localities. *In: Min. Mag. (London), 58, 641 – 648.*

Bigham, J. M. & Murad, E., 1997: Mineralogy of ochre deposits formed by the oxidation of iron sulphide minerals. *In: Auerswald, K., Stanjek, H. & Bigham, J. M. (eds.): Soils and Environment – Soil Processes from Mineral to Landscape scale, Advances, GeoEcology, 30, 193 – 225.*

Blaha, M., Očenáš, D., Turček, L., Fabianová, R., Adamják, M., Smrek, M. & Kupcová, Z., 1993: Záverečná správa úlohy „Haldy, skládky, odkaliská – Banská Bystrica, VP". Spišská Nová Ves, Geologický prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 67 s.*

Carlson, L. & Schwertmann, U., 1981: Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 45, 421 – 429.*

Carlson, L., Bigham, J. M., Schwertmann, U., Kyek, A. & Wagner, F., 2002: Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *In: Environ. Sci. Technol., 36, 1 712 – 1 719.*

Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Seidel, J. L. & Elbaz-Poulichet, F., 2007: Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *In: Appl. Geochem., 22, 4, 788 – 798.*

Cornell, R. M. & Schwetmann, U., 2003: The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. *Sec. ed. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 664 p.*

Dill, H. G., Melcher, F. & Botz, R., 2008: Meso- to epithermal W-bearing Sb vein-type deposits in calcareous rocks in western Thailand; with special reference to their metallogenetic position in SE Asia. *In: Ore Geol. Rev., 34, 242 – 262.*

Filella, M., Belzile, N. & Chen, Y.-W., 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence. *In: Earth Sci. Rev. (Amsterdam), 57, 125 – 176.*

Filella, M., Philippo, S., Belzile, N., Chen, Y. & Quentel, F., 2009: Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *In: Sci. total Environment (Amsterdam), 407, 6 205 – 6 216.*

Chovan, M., Horský, S. & Jeleň, S., 1981: Cervantit z antimonitového ložiska Dúbrava a Zlatá baňa. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 13, 233 – 234.*

Juillot, F., Maréchal, C., Ponthieu, M., Cacaly, S., Morin, G., Benedetti, M., Hazemann, J. L., Proux, O. & Guyot, F., 2008: Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 72, 19, 4 886 – 4 900.*

Koděra, M., Andrusovová-Vlčeková, G., Belešová, O., Briatková, D., Dávidová, Š., Fejdiová, V., Hurai, V., Chovan, M., Nelišerová, E. & Ženiš, P., 1990: Topografická mineralógia Slovenska II. *Bratislava, Veda, 585 – 1 098.*

Lalinská, B. & Chovan, M., 2006: Hydrotermálna mineralizácia na lokalitách Medzibrod a Sopotnická dolina. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 41, 2.*

Leblanc, M., Achard, B., Othman, D. B. & Luck, J. M., 1996: Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *In: Appl. Geochem., 11, 541 – 554.*

Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Milovská, S. & Göttlicher, J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 70, 4 206 – 4 220.*

Majzlan, J., Ackermann, S., Lalinská, B., Chovan, M., Göttlicher, J. & Steininger, R., 2008: The fate of arsenic and antimony at polluted sites: An X-ray absorbtion view. 2nd Central-European Mineralogical Conference 2008. *In: Mineralogia, Spec. pap., 32, 31 – 32.*

McKeague, J. A. & Day, J. H., 1966: Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *In: Canad. J. Soil Sci.(Ottawa), 46, 13 – 22.*

Mehra, O. P. & Jackson, M. L., 1960: Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *In: Clays and Clay Miner., Proc. 7th. N-Atl. Conf., 1958, A. Swineford, Ed., Washington D. C., Pergamon Press, 317 – 327.*

Michálek, J., Arvensis, M., Hauerová, J., Mudráková, M., Linkešová, M., Halásová, A., Dvoršťák, J. & Minko, J., 1988: Nízke Tatry Mts. – Záverečná správa, surovina antimonit – Au, vyhľadávací prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 163 s.*

Miller, S., Robertson, A. & Donahue, T., 1997: Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. *In: Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 533 – 549.*

Myneni, S. C. B., Traina, S. J., Waychunas, G. A. & Logan, T. J., 1998: Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 62, 19 – 20, 3 285 – 3 300.*

Pichler, T. & Veizer, J., 1999: Precipitation of Fe(III) oxyhydroxide deposits from shallow-water hydrothermal fluids in Tutum Bay, Ambitle Island, Papua New Guinea. *In: Chem. Geol. (Amsterdam), 162, 1, 15 – 31.*

Rancourt, D. G., Fortin, D., Pichler, T., Thibault, P. J., Lamarche, G., Morris, R. V. & Mercier, P. H. J., 2001: Mineralogy of a natural As-rich hydrous ferric oxide coprecipitate formed by mixing of hydrothermal fluid and seawater: Implications regarding surface complexation and colour banding in ferrihydrite deposits. *In: Amer. Mineralogist (Washington), 86, 834 – 851.*

Scheinost, A. C., Rossberg, A., Vantelon, D., Xifra, I. O., Kretzschmar, R. & Leuz, A. K., 2006: Quantitative antimony speciation in shooting range soils by EXAFS spectroscopy. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford),70, 3, 299 – 312.*

Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R. & Smith, R. M., 1978: Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils, Report EPA-600/2-78-054. *U. S. National Technical Information Service Report PB-280 495.*

VanReeuwijk, L. P., 1995: Procedures for soil analysis. *International soil reference and information centre (ISRIC) a FAO OSN. Technical report 9.*

Waychunas, G. A., Fuller, C. C., Rea, B. A. & Davis, J. A., 1996: Wide angle X-ray scattering (WAXS) study of "two-line" ferrihydrite structure: Effect of arsenate sorption and counterion variation and comparison with EXAFS results. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 60, 1 765 – 1 781.*

Weber, P. A., Stewart, W. A., Skinner, W. M., Weisener, C. G., Thomas, J. E. & Smart, R. S. C., 2004: Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques. *In: App. Geochem., 19, 12, 1 953 – 1 974.*

Ženišová, Z., Flaková, R., Jašová, I. & Cicmanová, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *In: Podzemná voda, 15, 1, 100 – 117.*

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 16. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Mineralogical and geochemical characterization of contamination sources at abandoned Sb-Au deposit Medzibrod

An important abandoned deposit of Sb-Au ores is located 15 km northeast of Banská Bystrica. Gold was the subject of limited historical prospecting and exploration, antimony was the main subject of mining from the 18th century. Intensive exploitation occurred between 1938 and 1947, when about 9 000 t of ores were recovered annually.

The deposit is developed in the so-called "productive belt", striking NE-SW, which is limited by the contact between the Mesozoic cover and crystalline basement. Mineralized concordant veins and lenses are 100 – 150 meters long and are localized in tectonically strongly reworked migmatite and gneiss. Mineralization is represented predominantly by quartz, Fe-dolomite, stibnite, pyrite and arsenopyrite.

The abandoned Sb deposit Medzibrod is a source of local As and Sb pollution and the tailing impoundment and Murgaš adit are the main sources of contamination.

The upper part of tailing impoundment consists of oxidized sandy-clayey sediments, while the amount of clay is higher in the lower parts of the tailing. Tailing material is not a source of acidity, as all acid generated by sulphides oxidation is neutralized by abundant carbonates. Concentrations of potentially toxic elements are high, As content is up to 6 177 mg/kg, Sb 3 799 mg/kg and Pb 173 mg/kg.

The most frequent in the oxidized layers of tailing impoundment are the secondary oxides and oxyhydroxides with various amounts of Fe, Sb, As and Pb. Arsenopyrite is the most common sulphide in these sediments, pyrite is also frequent, but Sb sulphides were not observed here, probably due to their lower stability in oxidizing conditions.

Oxidation rims developed on pyrite grains contain enhanced amounts of As and Sb in comparison with the primary pyrite. Rims on arsenopyrite grains are characteristic by decreased content of As in comparison with the primary sulphide.

Most frequent secondary minerals are Fe/Sb oxides, also oxides are abundant where Sb content dominates. Both types of oxides use to contain As. Less common are Pb/Sb oxides, which chemical composition is similar to bindheimite and Pb/As oxides close to the mineral paulmooreite.

Fe ochre (mainly composed of ferrihydrite) precipitating in connection with Murgaš adit contains extremely high concentrations of As (205.88 g/kg) and lower concentrations of Sb (10.3 g/kg). Due to lower concentrations of Sb than As dissolved in coexisting water, we assume lower affinity of Sb to bond in the structure of ferrihydrite.

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 109 – 120
ISSN 0369-2086

Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy

ĽUBOMÍR JURKOVIČ[1], PETER ŠOTTNÍK[2], RENÁTA FĽAKOVÁ[3], MICHAL JANKULÁR[1], ZLATICA ŽENIŠOVÁ[3] a MAREK VACULÍK[4]

[1]Katedra geochémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, jurkovic@fns.uniba.sk
[2]Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[3]Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[4]Katedra fyziológie rastlín, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Abandoned Sb-deposit Poproč: Source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment

Antimony and arsenic are specific environmental problems in Slovakia and untill recent a very small attention was focused on these threats. The presence of elevated levels of antimony and arsenic (Zn, Pb, Ni, Fe) on the surface, in groundwater, stream sediments and soils became the issue of environmental concern. This contribution is aimed at evaluation of potentially toxic elements in environmental constituents (natural water, soils, stream sediments, plants) of Olšava river catchment and their relative mobility. We found out, that waters, soils, stream sediments and plants are primary affected by point sources of contamination (drainage from old mine, tailing impoundments, waste dumps). The portion of water extractable fraction of Sb in soil ranges from 0.5 to 3.06 % and in stream sediments from 0.08 to 7.15 %. This, however, points to low mobility of Sb, but due to very high total content leaching of soils and stream sediments may cause a water pollution.

Key words: antimony, arsenic, pollution, abandoned mine, Poproč

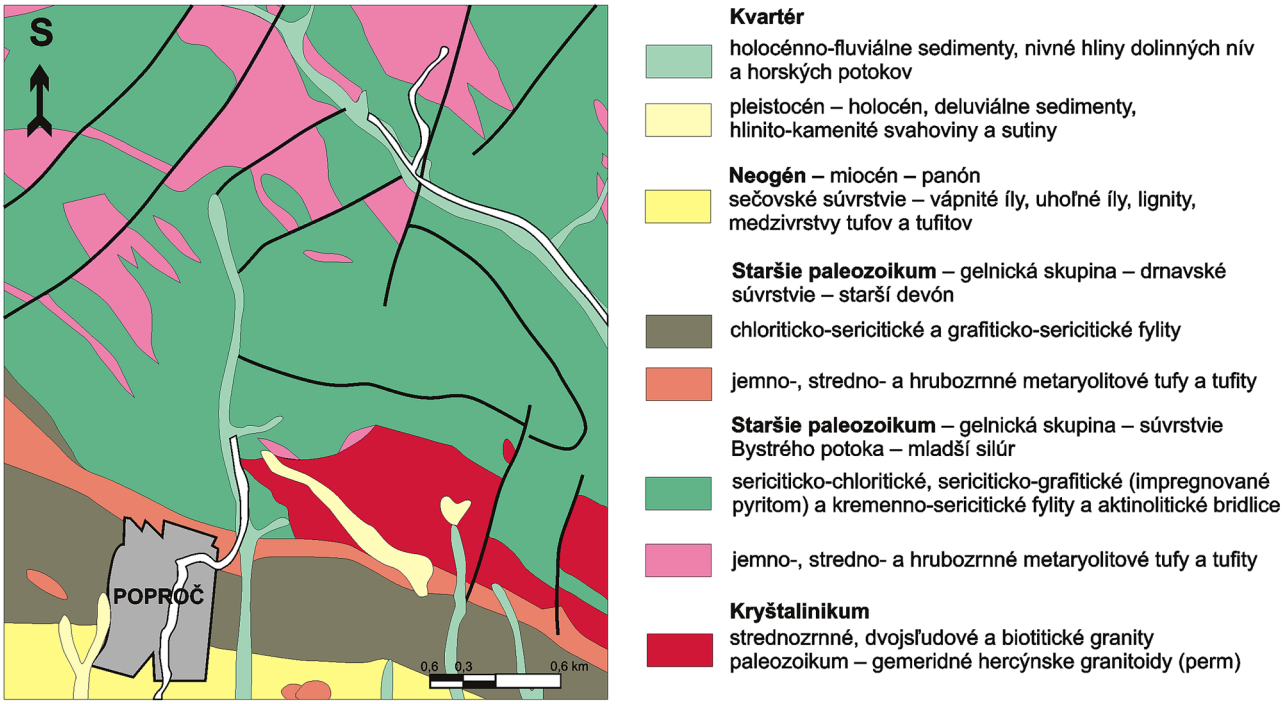
Úvod

Problematika štúdia kontaminácie území v okolí Sb ložísk širokou škálou potenciálne toxických prvkov so zameraním na Sb a As, spôsob ich migrácie, väzba na koloidné zložky a potenciál vstupovať do potravového reťazca prináša možnosť aplikácie poznatkov jednotlivých geologických odborov. Antimón ako prirodzene sa vyskytujúci chemický prvok v prírodnom prostredí s toxickými účinkami sa v súčasnosti stal cieľom mnohých vedeckých prác, napriek tomu mnohé aspekty správania Sb v prírodnom prostredí sú stále nepoznané (Filella et al., 2009).

Táto štúdia predstavuje výsledky hydrogeologického, mineralogicko-geochemického a botanického výskumu v okolí opusteného Sb ložiska Poproč, ktoré sa získali s pomocou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci riešenia projektu APVV č. 0268-06 *Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu*.

Sb mineralizácie na Slovensku sú známe vo variskom kryštaliniku – v tatrickej tektonickej jednotke (Pezinok, Pernek, Dúbrava, Medzibrod, Magurka) a v gemerickej tektonickej jednotke (Čučma, Poproč), pričom tieto regióny patrili k najvýznamnejším zdrojom Sb rúd v Európe. Antimonit sa začal ťažiť v polovici 17. storočia a ťažba pokračovala s drobnými prerušeniami do konca 20. storočia. Pred 2. svetovou vojnou bolo bývalé Česko-Slovensko na 6. mieste v produkcii Sb na svete (Chovan – ed., 1994).

Ťažba a spracovanie polymetalických rúd však prinášali aj významný zásah do kvality životného prostredia súvisiaci s vysokou produkciou banského a úpravníckeho odpadu s relatívne nízkou účinnosťou vtedajších flotačných technológií, a najmä s nevhodným nakladaním s odpadom. Komplexné štúdium vplyvu opustených Sb ložísk a rizika kontaminácie prostredia sa realizovalo v prípade ložiska Pezinok (Chovan et al., 2006). V rámci uvedenej štúdie sa potvrdila rozsiahla kontaminácia pôd arzénom a antimónom v okolí Sb ložísk v Malých Karpatoch (Veselský et al., 2003) a boli publikované viaceré výsledky štúdia väzby As a Sb na Fe okre (Trtíková et al., 1999; Majzlan et al., 2007). Predmetom záujmu bola aj problematika experimentálneho štúdia a dizajnu geochemickej bariéry (Lalinská a Šottník, 2007) a štúdia vplyvu ložiska Pezinok na kvalitu povrchových a podzemných vôd od kóty Čmele (ložisko Trojárová) až po ložisko Kolársky vrch (Fľaková et al., 2005). Tematicky orientovaný prieskum materiálu odkalísk a vplyvu ťažby a úpravy rúd na jednotlivé zložky životného prostredia sa realizoval aj na Sb ložisku Dúbrava (Arvensis et al., 1994). Výskyt antimónu



Obr. 1. Schematická geologická mapa študovanej oblasti Poproča (upravené podľa Káčera et al., 2005).

Fig. 1. Schematic geological map of studied area (surrounding of Poproč, modified after Káčer et al., 2005).

a arzénu vo vodách Slovenska, poznatky o jeho formách a distribúcii a jeho vzťah k rudným ložiskám na Slovensku boli podrobne charakterizované v práci Ženišovej et al. (2009a). Viacerými štúdiami sa preukázal významný vplyv kontaminácie jednotlivých zložiek životného prostredia dlhodobou banskou činnosťou s potenciálnym vplyvom na kvalitu zdravotného stavu obyvateľstva v Spišsko-gemerskom rudohorí (Rapant et al., 2006, 2009).

Charakteristika okolia opusteného Sb ložiska Poproč

Študované územie sa nachádza v jv. časti Spišsko-gemerského rudohoria v oblasti Petrovej doliny v katastri obce Poproč. Odvodňuje ho potok Olšava, ktorý je ľavostranným prítokom rieky Bodva. Opustené Sb ložisko Poproč patrí spolu s ložiskami Betliar, Čučma, Spišská Baňa a Zlatá Idka k významným historicky ťaženým rudným ložiskám južnej časti Slovenského rudohoria, ktoré prevažne sledujú štruktúry tvorené gemerickými granitmi (Rozložník et al., 1987). Na geologickej stavbe tejto oblasti sa podieľajú horniny staršieho paleozoika gemerika, gelnická skupina s telesom granitu, izolovaný výskyt permu a sedimenty neogénu a kvartéru (obr. 1). Rudné žily s antimonitom a zlatom sa nachádzajú v Petrovej doline 2,5 km severne od Poproča v staropaleozoických chloritických fylitoch (Grecula – ed., 1995). Vystupujú v blízkosti popročského granitového telesa a patria k Sb-Au typu hydrotermálnej mineralizácie. V území je známych 7 hlavných šošovkovitých žíl a indícií zrudnenia, viazaných na tektonické zóny v.-z. smeru, ktoré sú konformné s bridličnatosťou. Najvýznamnejšia žilná štruktúra je Anna-Agneška. Jej zrudnená časť ma dĺžku 1 300 m, hĺbkový dosah 220 m a priemernú hrúbku 1,5 – 2 m. Šošovky kremeňa s masívnym antimonitom miestami dosahujú hrúbku až 20 m. Vo východnej časti bola žilná štruktúra Anna-Agneška otvorená štôlňou Agneška, vyššie bola Dolná a Horná Lukáčka, Dolná a Horná Berta, Sv. Trojica a Sv. Štefan. Západnú časť štruktúry tvorila štôlňa Anna a vyššie Nová Anna (Grecula – ed., 1995). Vo výplni žíl sa okrem antimonitu, kremeňa a karbonátov zistila prítomnosť pyritu, arzenopyritu, kobaltínu, galenitu, sfaleritu, tetraedritu, Sb sulfosolí a zriedkavo aj zlata (Chovan – ed., 1994). Potvrdil sa pomerne častý výskyt Pb-Zn-Bi sulfosolí – berthieritu, zinkenitu, jamesonitu, chalkostibitu – a bol opísaný nový minerál z kremeňovo-antimonitových žíl na lokalite Poproč – fülöppit (Klimko et al., 2009). Východne od obce Poproč sa nachádza baňa Rúfus, v ktorej sa ťažila sideritová železná ruda.

Ložisko Poproč je východným zakončením južného ťahu antimonitových výskytov gemerika. Začiatky baníctva v Poproči sa datujú do polovice 18. storočia. Väčšia ťažba sa začala od r. 1790, najväčší rozmach ťažby nastal v 19. storočí. V r. 1939 bola postavená úpravňa. Ťažba pokračovala až do r. 1965, keď sa prevádzka zastavila a postupne sa likvidovala. Celkové množstvo vyťaženej a spracovanej rudy v rokoch 1931 – 1965 bolo 10,3 kt antimónu a 80 kg zlata (Grecula – ed., 1995). Po banskej a úpravníckej činnosti zostali v okolí Poproča haldy banskej hlušiny a odkaliská s deponovaným materiálom z flotačnej úpravne.

Haldy malého rozsahu sú situované pred ústiami starých banských diel. Ich materiál pozostáva z jaloviny, ruda je zriedkavá. Tento materiál sa často používal na

výstavbu lesných ciest a zvážnic (Kaličiaková et al., 1996). Výrazne väčšie rozmery mala halda bane Agnes pred ústím štôlne, kde v dôsledku využívania materiálu boli vyťažené asi 2/3 jej pôvodného objemu. Ďalšia väčšia halda bola pri zásobníkoch rudy na flotačnú úpravu v bočnom údolí na pravej strane Petrovej doliny.

Na ložisku Poproč boli v priebehu ťažby Sb rudy vybudované tri odkaliská, ktoré sú situované v pravej časti Petrovej doliny 0,5 – 1 km od obce. Odkaliská sú situované v alúviu potoka Olšava. Ani z jednej strany nie sú spevnené hrádzou a ich materiál sa voľne rozplavuje do prostredia. Poproč ské odkaliská sa detailne študovali s cieľom definovať Fe(Sb) oxidické minerálne fázy ako produkty oxidácie sulfidov v materiáli odkalísk (Klimko a Lalinská, 2009). Materiál z odkalísk a háld používali a dodnes používajú obyvatelia obce Poproč pri stavbe a úprave svojich obydlí.

V oblasti opusteného Sb ložiska Poproč sa zistilo výrazné znečistenie povrchových vôd, pôd a riečnych sedimentov v povodí toku Olšava (Kaličiaková et al., 1996). V niektorých vzorkách pôd bola prekročená limitná hodnota C (rozhodnutie MP SR č. 531/1994-540) pri arzéne až 400-násobne, obsah antimónu dosahoval hodnotu až 12 161 mg · kg^{-1}. Vo všetkých meraných vzorkách riečnych sedimentov bola prekročená limitná hodnota C v prípade arzénu aj antimónu (rozhodnutie MP SR č. 531/1994--540). V povrchových vodách potoka Olšava bol nameraný obsah Sb až 520 – 650 μg · l^{-1}, teda 100-násobne viac ako je najvyššia medzná hodnota pre vodu určenú na ľudskú spotrebu (nariadenie vlády SR č. 354/2006 Z. z.). Dôležitým zdrojom znečistenia v študovanej lokalite sú banské vody, ktoré predstavujú zvláštnu skupinu podzemných vôd. Banské diela umelo zvýšili priepustnosť horninového prostredia, ale tento efekt je len lokálny. V minulosti sa vody niektorých banských diel využívali ako zdroje pitnej vody. Chemické zloženie vôd poukazuje na drenážnu funkciu štôlní a na plytký obeh podzemných vôd. Výnimkou je štôlňa Agnes, kde vyššia teplota vody, mineralizácia a typ vody poukazujú na hlbší obeh vôd (Bačová et al., 1998). Mineralizácia banských vôd sa pohybuje v širokom intervale, od 64 do 2 384 mg · l^{-1}. Pre banské vody je typický zvýšený obsah stopových prvkov As, Sb, Fe, Mn a Ni (Méryová et al., 2005).

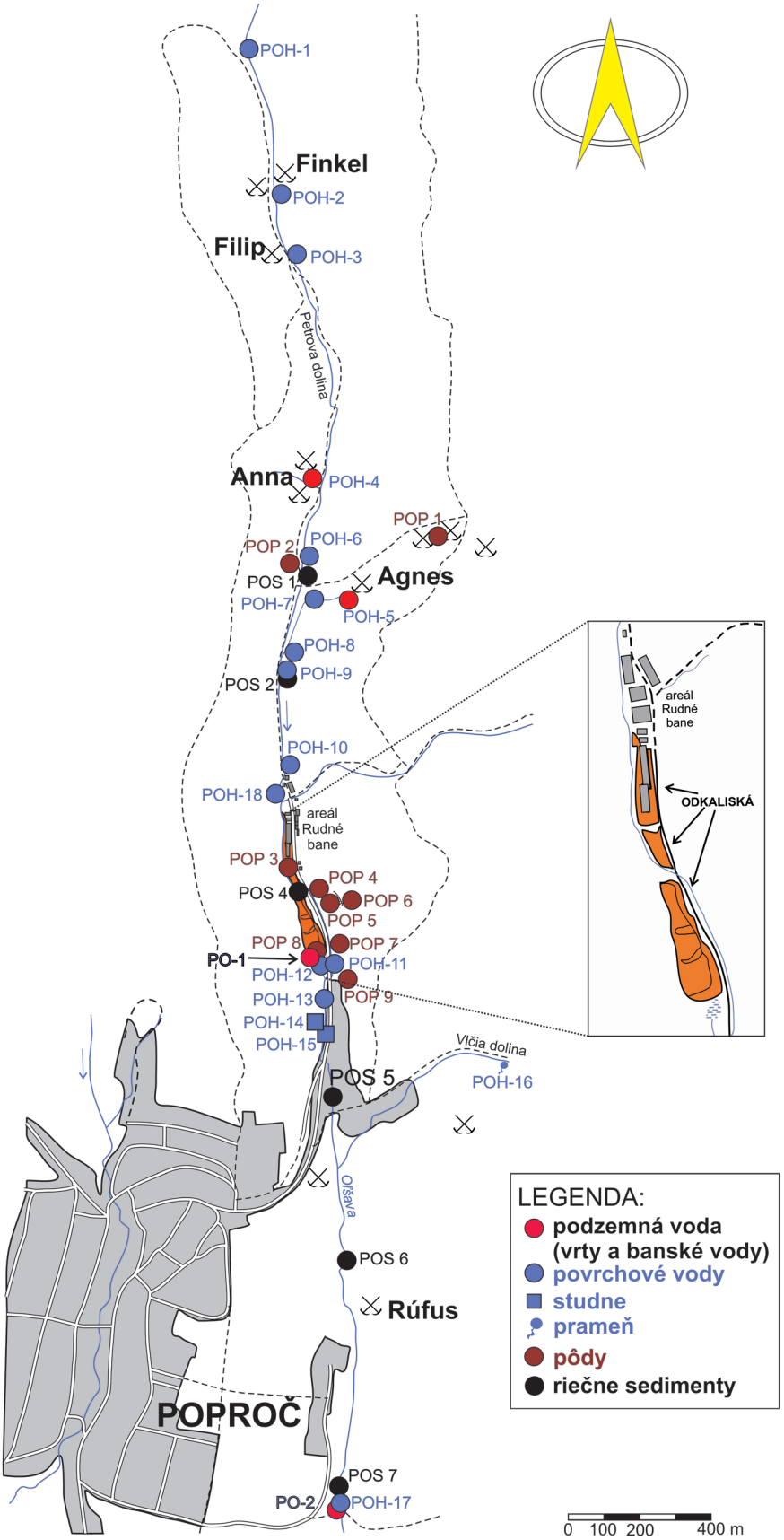
Metodika práce

S cieľom definovať a charakterizovať rozsah kontaminácie v študovanom území povodia Olšavy sa realizovali terénne odbery vzoriek jednotlivých médií prostredia (pôdy, prírodné vody a riečne sedimenty) a vybraných druhov rastlín štandardnými metódami. Lokalizácia odberov vzoriek (obr. 2) sa zamerala na blízke okolie potenciálnych bodových zdrojov kontaminácie As a Sb – výtoky zo štôlní, okolie háld hlušiny a neriadené odkaliská.

V rámci hydrogeologických prác sa na lokalite Poproč v rámci projektu APVV monitorovalo 18 miest – potok Olšava na 10 profiloch, výtok zo štôlne Agnes (POH-5) a zo štôlne Anna (POH-6), výtok pod odkaliskom (POH-9) a dve domové studne priamo v obci v alúviu pod odkaliskom (POH-14, POH-15). Monitoroval sa aj pravostranný prítok Olšavy v mieste pod sútokom s výtokom zo štôlne Agnes (POH-7) a ľavostranný prítok Olšavy v areáli Rudných baní, ktorý vyteká pod štôlňou Marianna (POH-18). V tejto lokalite sa v roku 2008 realizovali 2 prieskumné vrty v alúviu potoka Olšava (obr. 2). Vrt PO-1 sa nachádza v severnej časti obce Poproč v mieste pod odkaliskom. Vrt PO-2 je situovaný pri južnom okraji obce v alúviu na pravej strane od potoka Olšava pod areálom bane Rúfus. Na všetkých monitorovacích miestach sa vykonali terénne merania základných fyzikálno-chemických ukazovateľov vôd. V roku 2007 sa odobralo 14 vzoriek vôd. Chemické analýzy vôd sa realizovali v geoanalytických laboratóriách (GAL) ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi v tomto rozsahu: Na, K, Ca, Mg, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Si, Fe, Mn, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn. Jednotlivé parametre sa stanovili štandardnými analytickými metódami. Antimón a arzén sa stanovil metódou AAS, technikou generácie hydridov (Mackových a Šoltýsová, 2003) na prístroji AAS-Spectr AA 220 firmy Varian. Vzorky vôd na stanovenie stopových prvkov sa pri odbere filtrovali cez papierové filtre s veľkosťou oka 1 μm a následne v laboratóriu cez membránové filtre s veľkosťou oka 0,45 μm (zn. Milipore).

Odbery pôd a riečnych sedimentov sa realizovali systematicky zo S na J v smere toku Olšavy. Vzorky pôd sa odoberali ručným vrtákom (hĺbka 20 – 40 cm, zhruba 2 kg) a vzorky riečnych sedimentov plastovým naberačom (hmotnosť zhruba 3 kg). Laboratórne spracovanie vzoriek pôd a riečnych sedimentov sa robilo štandardným postupom. Vzorky sa vysušili pri laboratórnej teplote, homogenizovali a sitovali na frakciu menšiu ako 1 mm. Základné charakteristiky pôd a riečnych sedimentov (pH, vodivosť) sa zmerali vo vodných a 1 M výluhoch KCl podľa metodiky pre pôdy a zeminy (VanReeuwijk, 1995; Fiala et al., 1999). Celkový obsah chemických prvkov v pevných fázach pôd a riečnych sedimentov sa stanovil v akreditovaných laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Canada), metódami ICP-ES, resp. ICP-MS.

Extrakčné experimenty na stanovenie extrahovateľného, resp. bioprístupného podielu As a Sb v pôdach a riečnych sedimentoch sa vykonali v laboratóriách Katedry geochémie a Katedry ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave (PriF UK). Z hľadiska zabezpečenia homogenity výsledkov sa všetky extrakcie robili duplicitne. Jednoduchá extrakcia pôdnych vzoriek destilovanou H_2O sa urobila z vodnej suspenzie v pomere pevná fáza : roztok 1 : 20 (w/v) počas 16 hodín pri laboratórnej teplote 21 ± 2 °C (Kubová et al., 2008), extrakcia v 1 M NH_4NO_3 zo suspenzie v pomere pevná fáza : roztok 1 : 2,5 (w/v) v trvaní 2 hodiny (Itanna et al., 2008). Pre riečne sedimenty sa použila 3-stupňová sekvenčná analýza (Rauret et al., 1999). Táto metóda umožňuje vyčleniť tri rôzne fyzikálno-chemické špécie prvkov: *frakcia 1 – rozpustná vo vode* (podiel stopových prvkov rozpustných vo vodnej fáze vo forme prevažne anorganických solí), *frakcia 2 – ionovýmenná a karbonátová* (podiel stopových prvkov adsorbovaných na anorganických



Obr. 2. Lokalizácia odberov vzoriek.

Fig. 2. Location of samples.

soliach a viazaných v karbonátoch, ktoré sa uvoľňujú do vodného prostredia pri zmene neutrálnych podmienok na mierne kyslé, *frakcia 3 – redukovateľná* (podiel prvkov viazaných na oxidy/oxyhydroxidy Fe a Mn, ktoré sú termodynamicky nestabilné a uvoľňujú stopové prvky do vodného prostredia pri zmene Eh potenciálu). Extrakcie v každom kroku sa vykonali na laboratórnom multirotátore počas 16 hodín, počet výkyvov 30/min. (vychýlenie tuby 90° *„end to end"*), pri laboratórnej teplote 20 ± 2 °C. Po skončení extrakcie sa roztoky odstredili (15 min/3 000 rpm) a následne sa extrakty vákuovo filtrovali cez membránový filter (0,45 μm, zn. Milipore).

Odbery vzoriek biologického materiálu sa uskutočnili vo vegetačnom období rokov 2007 – 2008 s cieľom floristicky zmapovať výskyt rastlinných druhov. Vybrané rastlinné druhy sa podrobili analýze obsahu As a Sb. Korene rastlín odobraných priamo z háld a odkalísk sa viackrát premývali pod tečúcou vodou a následne sa premyli v destilovanej vode. Korene a nadzemné časti odobraných vzoriek sa sušili 2 týždne pri laboratórnej teplote a rozomleli sa na jemný prach. Obsah sledovaných kovov sa stanovoval v nadzemných a podzemných častiach bylín a drevín metódou AAS v GAL ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi.

Všetky získané terénne a analytické údaje o vzorkách prírodných médií sa spracovali do databáz (MS Access) a vizualizovali sa v prostredí GIS (MapInfo 8.0, ArcViewGis 3.2).

Výsledky

Kontaminácia povrchových a podzemných vôd v povodí Olšavy

V povrchových vodách sledovanej oblasti za prirodzený možno považovať obsah Sb a As do 3 $\mu g \cdot l^{-1}$ (tab. 1). Takýto obsah As a Sb sa zistil v hornej časti toku Olšavy (dokumentačný bod POH-1) a v prameni Vlčia dolina (POH-16), ktorý sa nachádza v jv. časti obce Poproč (obr. 2). Povrchová voda v rieke Olšava je kontaminovaná banskou vodou vytekajúcou zo štôlne Agnes, v ktorej sa zistila koncentrácia Sb 380 $\mu g \cdot l^{-1}$ a As 2 400 μg . l^{-1}. Vzhľadom na pomerne veľký prietok vytekajúcej banskej vody, ktorý počas odberu dosahoval 6,85 $l \cdot s^{-1}$, je tento zdroj kontaminácie veľmi významný. Vo vode zo štôlne Anna, ktorá je zachytená betónovou skružou (POH-4), dosahuje koncentrácia Sb 180 $\mu g \cdot l^{-1}$. Z ostatných stopových prvkov má v banských vodách významné zastúpenie Ni a Zn, resp. Co (101 $\mu g \cdot l^{-1}$) (tab. 1). Najvyššia koncentrácia Sb sa zistila v pravostrannom prítoku Olšavy pod sútokom s výtokom zo štôlne Agnes (POH-7). Je to pravdepodobne pôvodom banská voda zo štôlne Anna pretekajúca cez haldový materiál, ktorý je tiež zdrojom antimónu. Ďalším zdrojom kontaminácie vôd je neriadené odkalisko v areáli Rudných baní nad obcou Poproč. Vo vytekajúcej vode pod odkaliskom sa zistila koncentrácia Sb 400 $\mu g \cdot l^{-1}$ a As 1 950 $\mu g \cdot l^{-1}$ (tab. 1).

V obci Poproč v doline pod odkaliskom sa zistila kontaminácia podzemných vôd v domových studniach (tab. 1). Obsah Sb prekračoval najvyššiu medznú hodnotu (5 $\mu g \cdot l^{-1}$) podľa nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z. z. Táto časť obce nemá iný zdroj pitnej vody, ako sú domové studne.

V mieste pod odkaliskom sa preukázala kontaminácia povrchovej vody (tab. 1). Jej kvalita nevyhovuje všeobecným požiadavkám pre kvalitu povrchovej vody podľa nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z. z., lebo má vysoký obsah As, Co, Mn, Fe, Ni, Zn a síranov. Voda toku Olšavy výrazne redukuje znečistenie zriedeovaním. Napriek tomu v povrchovej vode v mieste pod baňou Rúfus pod obcou Poproč sa v roku 2008 zistila zvýšená koncentrácia arzénu (27 $\mu g \cdot l^{-1}$) a antimónu (440 $\mu g \cdot l^{-1}$).

Pôdy

Pôdne vzorky, účelovo odoberané v profile pozdĺž toku Olšavy, boli zamerané na zhodnotenie rozsahu kontaminácie spôsobenej dlhodobým výtokom kontaminovaných vôd zo štôlní a rozplavovaním materiálu háld a odkalísk, ako aj okrov štôlne Agnes. Vysoký celkový obsah vybraných stopových prvkov v pôdnych vzorkách tejto oblasti dokumentuje významné znečistenie pôd toxickými prvkami, najmä v bezprostrednom okolí bývalých štôlní, háld a odkalísk (tab. 2). Za referenčnú vzorku možno považovať vzorku POP-2 situovanú na protiľahlom svahu štôlne Agnes s hodnotami As 36,7 $mg \cdot kg^{-1}$ a Sb 13,4 $mg \cdot kg^{-1}$. Odobrané pôdne vzorky možno priradiť k dvom pôdnym typom: pôdy odobrané v okolí banských diel predstavujú rankery – iniciálne pôdy so silikátovým horizontom A zo skeletových zvetranín pevných a spevnených silikátových hornín, resp. aluviálne pôdy – fluvizeme – iniciálne pôdy (s ochrickým horizontom A z holocénnych fluviálnych sedimentov) (VÚPOP, 2000). Pôdne vzorky v Poproči majú typickú kyslú pôdnu reakciu (okrem POP-3 silno kyslá, s pH_{H_2O} = 3,04) a charakterizuje ich vysoký podiel hrubozrnnej frakcie. Vzhľadom na rozsiahlu banskú aktivitu v území je často zložité rozlíšiť vyvinutý pôdny profil od antropogénne ovplyvneného pôdneho profilu kombinovaného s navážkami a rozplaveným haldovým materiálom. Uvedenú skutočnosť reprezentuje extrémna hodnota Sb stanovená vo vzorke POP-1 (Sb = 6 786 $mg \cdot kg^{-1}$). Vzorky fluvizemí pod štôlňou Agnes v smere toku Olšavy sú intenzívne postihnuté prítomnosťou redeponovaného jemnozrnného materiálu z neriadeného ukladania flotačných kalov v svahoch a alúviu toku Olšavy v okolí závodu Rudné bane, š. p., Banská Bystrica. Vzorka POP-3 situovaná pod závodom vykazuje vysoký obsah As a Sb z analyzovaného materiálu pôd (As = 1 714 $mg \cdot kg^{-1}$, Sb = 3 079 $mg \cdot kg^{-1}$). V smere toku Olšavy so vzdialenosťou od bodových zdrojov kontaminácie v území (staré štôlne a neriadené odkaliská) sa obsah As a Sb v pôdnych vzorkách znižuje. Výnimkou je vzorka fluvizeme POP-8 z alúvia pod bývalým odkaliskom, kde sa zaznamenala opäť vysoká hodnota Sb (1 989,3 $mg \cdot kg^{-1}$). Z prospekčného hľadiska je zaujímavý zvýšený obsah zlata v pôdach v okolí banských diel (POP-1 = 226 $\mu g \cdot kg^{-1}$, POP-3 = 713 $\mu g \cdot kg^{-1}$, POP-8 = 284 $\mu g \cdot kg^{-1}$).

Výsledky jednoduchých extrakčných analýz vybraných vzoriek pôd vo výluhoch sú uvedené v tab. 3. Najvyššie celkové extrahované množstvo As a Sb sa stanovilo vo

Tab. 1
Chemické zloženie vôd na lokalite Poproč (august 2007)
Chemical composition of water in the Poproč mining area (August 2007)

Miesto odberu	EC	pH	SO_4^{2-}	Fe	Sb	As	Ni	Zn
	(mS · m^{-1})		(mg · l^{-1})	(mg · l^{-1})	(μg · l^{-1})	(μg · l^{-1})	(μg · l^{-1})	(μg · l^{-1})
Olšava, nad haldami POH-1	9,2	7,17	19,5	0,333	3	3	< 2	9
Štôlňa Anna POH-4	38,8	7,04	18,5	**4,400**	**180**	**12**	7	12
Olšava, nad výtokom zo štôlne Agnes POH-6	14,6	7,58	26	0,569	250	*175*	< 2	21
Štôlňa Agnes POH-5	74,6	6,52	**272**	**51,50**	**380**	**2 400**	**68**	793
Pravostranný prítok Olšavy POH-7	26,2	7,07	48,2	0,199	870	4	3	14
Olšava, pod sútokom s výtokom zo št. Agnes POH-9	35,8	7,08	104	*3,520*	340	*350*	17	145
Výtok pod odkaliskom POH-12	*77,4*	*6,37*	*278*	*12,80*	400	*1 950*	*70*	232
Olšava, pod odkaliskom POH-13	33,2	7,59	97,2	0,667	410	*100*	5	48
Domová studňa POH-14	34,0	7,02	31,9	0,074	**8**	1	< 2	17
Domová studňa POH-15	49,2	7,24	21,1	0,104	**23**	4	2	12
Prameň Vlčia dolina POH-16	17,4	6,07	38,2	0,067	3	2	< 2	5
NV č. 354/2006 Z. z.	**125**	**6,5 – 8,5**	**250**	**0,200**	**5**	**10**	**20**	**3 000**
NV č. 296/2005 Z. z.	–	*6 – 8,5*	*200*	*2*	–	*30*	*20*	*100*

Poznámka: **boldom** je vyznačená koncentrácia, ktorá prekračuje limit nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z. z., *italicom* je vyznačená koncentrácia, ktorá prekračuje limit nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z. z.

Concentration marked by **bold font** exceeds the limited value of the Act of the Government of the Slovak Republic, Law Collection No. 354/2006, concentration marked by *italic font* exceeds the Act of the Government of the Slovak Republic, Law Collection No. 296/2005.

vzorkách POP-4 a POP-8. Hodnota extrahovaného podielu Sb v bioprístupnej frakcii (rozpustná vo vode) bola v rozmedzí 0,50 – 3,06 % z celkového obsahu Sb vo vzorkách pôd. Napriek relatívne nízkemu percentuálnemu podielu Sb vo frakcii rozpustnej vo vode stanovené extrahované množstvo poukazuje na schopnosť mobilizácie Sb z kontaminovaných pôd študovanej oblasti a podieľa sa na kontaminácii povodia Olšavy.

Riečne sedimenty

Výsledky chemických analýz jemnej frakcie riečnych sedimentov (tab. 4) z lokality Poproč ukazujú, že v miestach výskytu priamych zdrojov znečistenia (haldy, opustené štôlne a odkaliská) nastáva kontaminácia riečnych sedimentov ťažkými kovmi. V riečnych sedimentoch v hornej časti toku pod prítokom zo štôlne Agnes a pod odkaliskom sme pozorovali vysoký obsah As (>5 500 mg · kg^{-1}) a Sb (>1 200 mg · kg^{-1}), ale aj Co a Pb.

Hodnoty pH vzoriek riečnych sedimentov z povodia toku Olšavy poukazujú na trend postupného zvyšovania hodnôt pH v smere toku. Namerané hodnoty pH sa pohybujú v rozmedzí 6,85 – 7,9. Výnimku tvorí vzorka POS-9 (reprezentujúca vplyv bane Rúfus), v ktorej bola stanovená hodnota pH_{H_2O} = 5,83, resp. pH_{KCl} = 5,35. Hodnoty mernej vodivosti (EC) riečnych sedimentov sa pohybujú v rozpätí od 152 μS/cm až do 275 μS/cm. Väčšiu vodivosť preukázali riečne sedimenty odobrané priamo pod prítokom zo štôlne Agnes (POS-2 = 489 μS/cm) a riečne sedimenty odobrané pod opustenou baňou Rúfus (POS-9 = 995 μS/cm). Tieto výsledky spolu s vysokým obsahom síranov vo vodnom výluhu zo vzorky POS-9 jednoznačne poukazujú na to, že banské drenážne vody bane Rúfus (ložisko metamorfno-hydrotermálnej žilnej sideritovo-sulfidickej mineralizácie, vyťažené a ťažba skončená v roku 1962) reprezentujú lokálny zdroj acidifikácie prostredia.

Výsledky trojstupňovej sekvenčnej extrakčnej analýzy riečnych sedimentov prinášajú údaje o podiele relatívne mobilizovateľných frakcií As a Sb z ich totálneho obsahu v riečnych sedimentoch. Z hodnotenia trojkrokovej sekvenčnej analýzy vyplýva, že v študovanom území je možné extrahovať z bioprístupných foriem približne 5 – 22 % antimónu (pričom podiel obsahu Sb vo frakcii rozpustnej vo vode sa pohybuje v rozmedzí 0,08 – 7,15 %, v ionovýmennej a karbonátovej frakcii v rozmedzí 0,09

Tab. 2
Analytické hodnoty vybraných ukazovateľov v pôdach lokality Poproč (obsah v mg · kg^{-1})
Analytical values of selected indicators in soil of locality Poproč (concentrations in mg · kg^{-1})

	pH_{H_2O}	pH_{KCl}	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Sb	Hg
POP-1	4,48	3,50	1,0	14,7	21,0	21,0	109,3	85	539,6	6 786,0	0,19
POP-2	4,44	3,42	0,2	11,6	14,9	25,2	26,0	60	36,7	13,4	0,15
POP-3	3,04	2,75	0,4	1,9	12,1	0,8	683,0	11	1 714,0	3 079,0	0,19
POP-4	6,36	6,15	1,1	21,3	30,5	26,6	92,3	407	315,5	693,6	0,15
POP-5	4,04	3,48	0,3	3,4	7,8	4,3	52,8	65	107,5	143,0	0,10
POP-6	3,68	3,16	0,2	5,4	5,2	4,4	31,3	31	27,8	33,0	0,11
POP-7	4,67	4,04	0,2	7,8	22,7	15,9	24,9	45	57,2	40,1	0,13
POP-8	4,39	3,89	0,4	7,8	15,1	15,0	203,2	40	154,5	1 989,3	0,41
POP-9	4,45	3,94	0,3	11,4	20,4	25,2	34,0	65	65,2	50,6	0,12

Tab. 3
Celkový obsah (mg · kg^{-1}) a extrahovaný podiel antimónu a arzénu v roztoku (mg · l^{-1}) prepočítaný na suchú hmotu (mg · kg^{-1}) vo vzorkách pôd
Total amounts (mg · kg^{-1}) and leached portion of antimony and arsenic in solution (mg · l^{-1}) recalculated to dry soil mass (mg · kg^{-1})

Vzorky		Celkový obsah [mg · kg^{-1}]		Extrahovaný obsah [mg · l^{-1}]		Prepočítaný celkový obsah [mg · kg^{-1}]	
		Sb	As	Sb	As	Sb	As
	POP 02 H			0,007	0,009	0,14	0,18
POP-2		13,4	36,7				
	POP 02 N			0,006	0,003	0,02	0,008
	POP 04 H			0,343	0,079	6,85	1,58
POP-4		693,6	315,5				
	POP 04 N			0,556	0,062	1,39	0,15
	POP 05 H			0,089	0,042	1,78	0,83
POP-5		143	107,5				
	POP 05 N			0,057	0,017	0,14	0,04
	POP 08 H			0,500	0,034	10,00	0,67
POP-8		1 989,3	154,5				
	POP 08 N			0,183	0,012	0,46	0,03
	POP 09 H			0,078	0,012	1,55	0,24
POP-9		50,6	65,2				
	POP 09 N			0,053	0,005	0,13	0,01

Poznámka: POP 02 H – extrakcia v H_2O, POP 02 N – extrakcia v NH_4NO_3.
POP 02 H – extraction in H_2O, POP 02 N – extraction in NH_4NO_3.

až 1,80 % a v redukovateľnej frakcii 3,35 – 12,74 %) a 44 – 73 % arzénu (podiel obsahu As vo frakcii rozpustnej vo vode sa pohybuje od 0,35 do 0,86 %, v iónovýmennej a karbonátovej frakcii medzi 0,63 – 3,72 % a v redukovateľnej frakcii od 39,5 do 71,5 %). Výnimku tvorí vzorka POS-2, z ktorej sa extrahovalo iba 7,87 % As, z toho 7,63 % sa viaže na redukovateľnú frakciu (obr. 3). Na celkové uvoľnené množstvo sledovaného prvku má významný vplyv celkový obsah sledovaného prvku, napr. zo vzorky POS-4 (pod odkaliskom) sa uvoľnilo len 9,9 % Sb. To však pri vysokom obsahu Sb (1 360 mg · kg^{-1}) predstavuje 3x viac uvoľneného Sb ako pri vzorke POS-9 (214 mg · kg^{-1}), z ktorej sa uvoľnilo percentuálne najviac Sb (až 22 % z celkového extrahovaného podielu).

V prípade arzénu bola stanovená prirodzená prednostná väzba arzénu na oxyhydroxidy Fe, ktorá je typická pre riečne sedimenty a pôdy a zabraňuje vysokej a priamej kontaminácii povrchových a podzemných vôd arzénom vo vzdialenejších monitorovacích bodoch.

Obsah As a Sb vo vybraných rastlinných druhoch

Pri hodnotení stavu životného prostredia v okolí toku Olšavy je dôležité zistenie miery bioprístupnosti vybraných stopových prvkov do nadzemných pletív vyšších rastlín. Pre vybrané rastlinné druhy rastúce na lokalite bývalého ložiska Poproč sa sledovala miera kontaminácie predovšetkým arzénom a antimónom. Zvýšený obsah As (45,8 mg · kg^{-1}) sme zistili pri druhu praslička močiarna *(Equisetum palustre)* rastúcom v okolí výtoku banských vôd zo štôlne Agnes. Pri príbuznom druhu praslička roľná *(Equisetum arvense)* obsah As dosahoval 10,1 mg · kg^{-1}. Vysoké hodnoty obsahu As (49,8 mg · kg^{-1}) sme zaznamenali aj pri púpave lekárskej *(Taraxacum officinale)* a pri čistci lesnom *(Stachys sylvatica)*, kde celkový obsah As dosahoval až takmer 70 mg · kg^{-1} suchej hmotnosti. Pri ostatných sledovaných rastlinných druhoch študovanej lokality sa celkový obsah As pohyboval v rozmedzí 2,9 až 5,9 mg · kg^{-1}, resp. celkový obsah Sb v telách vyšších rastlín v rozmedzí 0,7 – 1,8 mg · kg^{-1}.

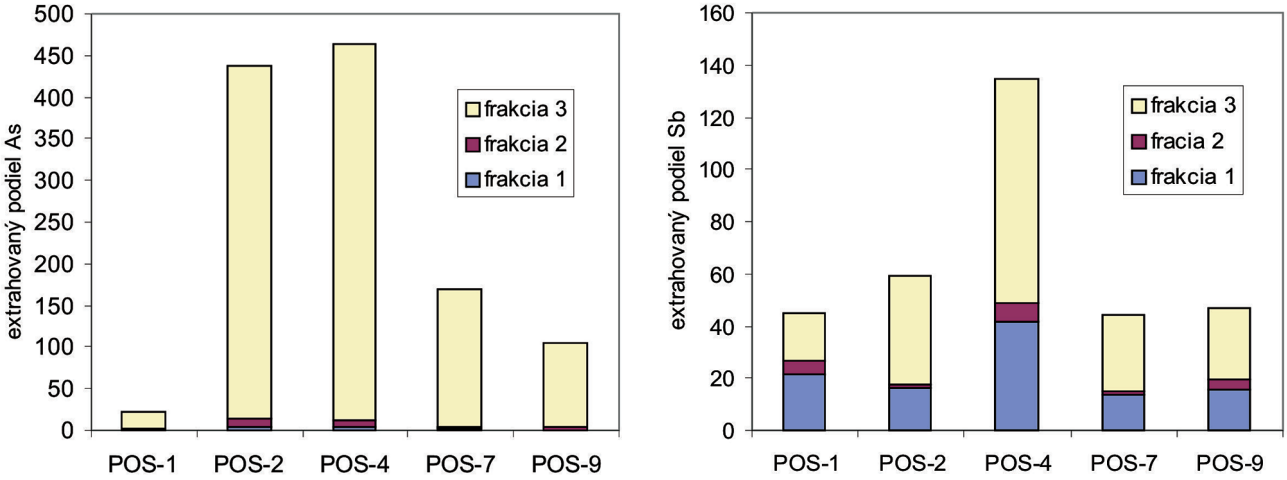
Tab. 4
Obsah vybraných chemických prvkov v riečnych sedimentoch (v mg · kg^{-1})
Content of selected chemical elements in stream sediments (mg · kg^{-1})

	Co	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Au	Hg
POS-1	13,9	11,0	26,2	44	22,7	51,9	0,1	372,7	14,1	0,04
POS-2	69,7	15,9	44,2	609	40,2	5 560,0	1,9	1 244,0	25,0	0,09
POS-4	40,5	15,4	128,8	338	24,1	633,7	1,2	1 360,0	84,9	0,10
POS-7	24,0	30,2	45,8	212	23,5	292,0	0,5	245,2	22,8	0,70
POS-9	22,9	28,6	58,0	291	25,3	170,6	1,0	214,5	37,6	0,80

Diskusia

Distribúcia hlavných sledovaných kontaminantov (As a Sb) vo všetkých študovaných médiách lokality Poproč v kontexte s geologickými poznatkami dokumentuje, že najvyššia koncentrácia týchto prvkov je typická pre oblasti s výskytom rudných formácií a asociácií najmä v Slovenskom rudohorí, Nízkych Tatrách a Malých Karpatoch (Lintnerová et al., 2003; Rapant et al., 2006; Majzlan et al., 2007). Vlastnosti prostredia – hodnoty pH, chemické zloženie prírodných vôd, fyzikálno-chemické vlastnosti a minerálne zloženie sedimentov a pôd – potom určujú, ktoré z uvedených procesov najviac ovplyvňujú mobilizáciu As a Sb (Filella et al., 2009; McComb et al., 2006; Hiller, 2003).

Najväčším zdrojom kontaminácie vôd v okolí ložiska Poproč je banská voda vytekajúca zo štôlne Agnes, pred ktorou bola ešte v roku 2004 vrstva Fe okrových precipitátov na ploche asi 200 m^2 vysoká asi 2 m. Pre okrové precipitáty je charakteristický vysoký obsah Sb (<10 000 mg · kg^{-1}) a As (<56 900 mg · kg^{-1}). Tvorí ich dominantne ferrihydrit, ktorý v procese starnutia prechádza do stabilnejšieho goethitu (Lalinská et al., 2009). Takto vytvorená nádrž bola mechanicky odstránená prebagrovaním a okre sa vyplavili vodou vytekajúcou zo štôlne (Lalinská et al., 2007). V súčasnosti je banská voda zo štôlne čiastočne zvedená žľabom a vteká do potoka Olšava. Pred ústím štôlne a v koryte pozdĺž toku sa neustále tvoria okrové nánosy (obr. 4). Najvyššia koncentrácia arzénu (2 400 μg · l^{-1}) sa zistila v banskej vode zo štôlne Agnes a v presakujúcej vode z odkaliska (1 950 μg · l^{-1}). Najvyššia koncentrácia antimónu sa zistila vo vode zo štôlne Anna, ktorá preteká haldovým materiálom (840 μg · l^{-1}), v banskej vode zo štôlne Agnes (380 μg · l^{-1}) a v presakujúcej vode z odkaliska (400 μg · l^{-1}). Zistený vysoký obsah As a Sb v prírodných vodách povodia Olšavy vysoko prekračuje fónový obsah As a Sb v neznečistených podzemných vodách. V prípade antimónu v podzemných vodách sa za prirodzenú považuje koncentrácia do 1 μg · l^{-1} (Pitter, 1999; Filella et al., 2002; Appelo a Postma, 2005). Pre podzemné vody Západných Karpát bola stanovená priemerná koncentrácia Sb 0,8 μg · l^{-1}, pričom najvyššia koncentrácia Sb sa viaže na vody kryštalinika z granitoidov so zrudnením s priemernou hodnotou 351 μg · l^{-1} a maximom 2 350 μg · l^{-1} (Rapant et al., 1996). Za prirodzený obsah arzénu v podzemných vodách sa považuje koncentrácia do 5 μg · l^{-1} (Pitter, 1999), resp. koncentrácia do 10 μg · l^{-1} (Smedley a Kinniburgh, 2002). Pre podzemné vody Západných Karpát je typické široké rozmedzie koncentrácie As, v granitoch so zrudnením 8,5 až 887 μg · l^{-1}, resp. v kryštalických bridliciach so zrudnením 0,5 – 820 μg · l^{-1} (Rapant et al., 1996). Vysoký obsah As a Sb v prírodných vodách je typický najmä v blízkosti banských oblastí. Príkladom je oblasť Endeavour Inlet v Marlborough, kde banská voda obsahuje 200 μg · l^{-1} Sb, resp. 1 650 μg · l^{-1} As (Wilson et al., 2004), a preukázaný vplyv opustených banských diel na kvalitu vody v rieke Flumendosa (Sardínia), kde obsah Sb vo vode je 9 600



Obr. 3. Extrahovaný podiel As a Sb (mg · kg^{-1}) v jednotlivých frakciách z celkového extrahovaného množstva.

Fig. 3. Leached portion of As and Sb (mg · kg^{-1}) in fractions from total leached amount.

$\mu g \cdot l^{-1}$ a obsah As 3 500 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Cidu et al., 2008). Podobný typ kontaminácie prírodných vôd sa zistil aj na opustených ložiskách Slovenska – Pernek-Križnica, Pezinok-Kolársky vrch, Dúbrava, Medzibrod, Čučma a Zlatá Idka (Ženišová et al., 2009a). Najvýznamnejším zdrojom kontaminácie na všetkých lokalitách je vytekajúca banská voda z opustených štôlní, pričom najvyššia stanovená koncentrácia antimónu v banskej vode bola zo štôlne Samuel (9 300 $\mu g \cdot l^{-1}$) na ložisku Dúbrava (Ženišová et al., 2009b). Najvyššia koncentrácia arzénu sa zistila v banskej vode vytekajúcej zo štôlne Agnes (2 400 $\mu g \cdot l^{-1}$) na študovanom opustenom ložisku Poproč a zo štôlne Gabriela na ložisku Čučma (1 350 $\mu g \cdot l^{-1}$). Povrchové vody na všetkých lokalitách riedia znečistenie, ich kvalita je relatívne dobrá, no na lokalitách Zlatá Idka, Poproč, Medzibrod a Pezinok aj v povrchovej vode v mieste pod zdrojmi kontaminácie je zvýšená koncentrácia arzénu a antimónu. Najviac kontaminovaný je potok Olšava, kde v mieste pod obcou Poproč je koncentrácia Sb 440 $\mu g \cdot l^{-1}$, a Borovský potok na lokalite Medzibrod, kde povrchová voda asi 100 m pod štôlňou Murgaš a odkaliskom obsahovala 135 $\mu g \cdot l^{-1}$ As a 175 $\mu g \cdot l^{-1}$ Sb (Ženišová et al., 2009a). Vysoká koncentrácia Sb (260 $\mu g \cdot l^{-1}$) sa zistila aj v potoku Laz v obci Čučma v mieste pod sútokom s Čučmianskym potokom. Potok Ida pretekajúci obcou Zlatá Idka je kontaminovaný od profilu pod zaústením banskej vody zo štôlne Breuner (Cicmanová a Baláž, 2007).

Dôležitým zdrojom kontaminácie prírodných vôd sú haldy, odkaliská a skládky v opustených závodoch na spracovanie rúd a ich okolí. Presakujúca voda z odkalísk sa vyznačuje extrémnou koncentráciou kontaminantov. Na ložisku Pezinok-Kolársky vrch sa zistila koncentrácia Sb 1 450 $\mu g \cdot l^{-1}$, resp. koncentrácia As 24 680 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Fľaková et al., 2005). Výtok pod odkaliskom v obci Poproč obsahoval 1 950 $\mu g \cdot l^{-1}$ As a voda z vrtu PO-1 pod odkaliskom obsahovala 1 000 $\mu g \cdot l^{-1}$ Sb.

Obr. 4. Fe okrové precipitáty vo výtoku zo štolne Agnes (foto M. Jankulár, máj 2008).

Fig. 4. Fe ochres precipitating from the adit Agnes outflow (photo: M. Jankulár, May 2008).

Medzi najvýznamnejšie faktory ovplyvňujúce formy výskytu antimónu a arzénu vo vodách patria hodnota pH a oxidačno-redukčný potenciál (Eh). Vo všetkých vzorkách vody sa stanovili neutrálne hodnoty pH (tab. 1) a hodnoty Eh vyššie ako 205 mV. Na základe nameraných hodnôt pH a Eh vo vodách na ložisku Poproč je možné predpokladať, že arzén sa vyskytuje vo vode vo forme As^{+5} a prevládajú formy $H_2AsO_4^-$ a $HAsO_4^{2-}$. Rovnako je možné predpokladať prítomnosť päťmocného antimónu s dominantnou formou $Sb(OH)_6^-$ (Appelo a Postma, 2005).

Stanovený totálny obsah vybraných polutantov As a Sb v pôdach je podstatne vyšší ako priemerný obsah v pôdach Slovenska (priemerný obsah As je 7,2 mg $\cdot$ kg^{-1} v horizonte A a 6,6 mg $\cdot$ kg^{-1} v horizonte C, priemerný obsah Sb je 0,7 mg $\cdot$ kg^{-1} v horizonte A a 0,5 mg $\cdot$ kg^{-1} v horizonte C; Čurlík a Šefčík, 1999). Zdrojom vysokého obsahu As a Sb v pôdach študovanej oblasti je kombinácia rozptylu znečisťujúcich látok do prostredia z banskej činnosti v popročskom rudnom poli (výtoky z banských diel, zvetrávanie haldového materiálu, mechanický znos rudných minerálov do alúvia) a uvoľňovania znečisťujúcich látok z deponovaných materiálov na odkaliskách. Fluvizeme v alúviu toku Olšavy, ako aj pôdy v okolí starých banských diel predstavujú potenciálny zdroj mobilizovateľných foriem As a Sb, ktoré sa v procesoch zvetrávania a vymývania zrážkovou činnosťou dostávajú do povrchových a podzemných vôd s potenciálom vstupovať do živých organizmov.

Pre riečne sedimenty Slovenska bola podľa *Geochemického atlasu SR* stanovená priemerná koncentrácia Sb v riečnych sedimentoch 3 ± 50 mg $\cdot$ kg^{-1} (Bodiš a Rapant – eds., 1999). Maximálna hodnota Sb sa zaznamenala vo vzorke POS-4 (1 360 mg $\cdot$ kg^{-1}) a vo vzorke POS-2 (1 244 mg $\cdot$ kg^{-1}). Hodnoty ostatných vzoriek sa pohybujú v rozmedzí 214,5 – 372,7 mg $\cdot$ kg^{-1}. Predstavuje to niekoľkonásobné prevýšenie hodnôt v celej skúmanej oblasti. Maximálna hodnota As nameraná vo vzorke POS-2 (5 560 mg $\cdot$ kg^{-1}), ako aj interval obsahu As vo všetkých odobraných vzorkách (51,9 – 633,7 mg $\cdot$ kg^{-1}) niekoľkonásobne prekračuje priemernú koncentráciu As v riečnych sedimentoch Slovenska 11 ± 49 mg $\cdot$ kg^{-1} (Bodiš a Rapant – eds., 1999).

Najviac Sb z celkového extrahovaného podielu v riečnych sedimentoch sa nachádza v redukovateľnej fáze (41 až 70 %). Môžeme to interpretovať ako väzbu na oxyhydroxidy Fe (prípadne na oxyhydroxidy Al a Mn). Oxyhydroxidy Fe predstavujú v oxidačných podmienkach pomerne stabilnú minerálnu fázu (Cornell a Schwertmann, 2003). V prípade, že riečny sediment/pôda obsahuje dostatok oxyhydroxidov Fe, nastáva účinná adsorpcia na tieto častice. Táto adsorpcia závisí od hodnoty pH. Ak sa rozpustený Sb vyskytuje ako oxyanión, adsorpcia na oxyhydroxidy Fe je účinnejšia pri nízkych hodnotách pH a desorpcia nastane pri zvyšovaní hodnôt pH (McComb et al., 2007). Pri zmene oxidačno-redukčných podmienok však môže nastať rozpúšťanie

týchto minerálnych fáz a spätné uvoľňovanie sorbovaných polutantov do prostredia.

Vážny problém v prípade študovaných pôd a riečnych sedimentov na lokalite Poproč predstavuje vysoký totálny obsah As a Sb. Uvoľňovanie relatívne nízkych percentuálnych podielov týchto prvkov (viazaných na frakciu rozpustnú vo vode) z vysoko kontaminovaných pevných materiálov poukazuje na príčinu vysokého obsahu As a Sb v povrchových, ale aj podzemných (domové studne) vodách. Relatívne nízky podiel As vo frakcii rozpustnej vo vode je typický pre mnohé lokality s rôznym typom kontaminácie na Slovensku (Hiller a Šutriepka, 2008; Hiller et al., 2009).

Rastliny rastúce na kontaminovaných územiach v dôsledku aktívnej baníckej činnosti v minulosti sa vyznačujú zvýšeným obsahom rôznych prvkov, ktoré sú pre ne neesenciálne (Bergqvist et al., 2009; Vaculík et al., 2009). Stanovené hodnoty As a Sb v nadzemnej časti vyšších rastlín na lokalite Poproč sú len mierne zvýšené oproti hodnotám obsahu Sb v rastlinách rastúcich na nekontaminovaných lokalitách (Coughtrey et al., 1983; Kabata-Pendias a Pendias, 2001). V prípade výskytu Sb v mobilnejšej forme môže nastať akumulácia rastlinami a to môže ovplyvniť ich rast (Flynn et al., 2003). Určité nebezpečenstvo môže predstavovať zvýšená akumulácia As v nadzemnej časti niektorých rastlín, ktoré sa zberajú a využívajú v tradičnom ľudovom liečiteľstve. Podobne niektoré druhy vyšších rastlín akumulujúce vo väčšom množstve As môžu byť potenciálne nebezpečné pre herbivorné živočíchy.

Záver

Obec Poproč a jej okolie sú výrazne zaťažené bývalou banskou činnosťou. Tento vplyv je spojený s priamym pôsobením bodových zdrojov znečistenia, ktorými sú opustené štôlne, drenážne banské vody, haldy a odkaliská. Prírodné vody na lokalite Poproč sú znečistené drenážnymi vodami štôlne Agnes a presakovaním z odkaliska v areáli Rudných baní.

Hlavné znečisťujúce látky vo všetkých sledovaných prírodných zložkách životného prostredia sú arzén a antimón a lokálne aj zvýšený obsah Pb, Zn a Cu.

Pôdy a riečne sedimenty na lokalite Poproč vykazujú veľmi vysoký celkový obsah As a Sb (pôdy: As_{max} 1 714 mg · kg^{-1}, Sb_{max} 6 786 mg · kg^{-1}; riečne sedimenty: As_{max} 5 560 mg · kg^{-1}, Sb_{max} 1 360 mg · kg^{-1}). Napriek relatívne nízkemu percentuálnemu podielu antimónu vo frakcii pôd rozpustnej vo vode (rozsah 0,5 – 3,06 %) a riečnych sedimentov (rozsah 0,08 – 7,15 %) sa bodové zdroje môžu významnou mierou podieľať na znečistení prírodných vôd, a to vzhľadom na vysoký celkový obsah Sb v sledovaných médiách.

Hodnoty As a Sb v nadzemnej časti vyšších rastlín na lokalite Poproč sú len mierne zvýšené oproti hodnotám v rastlinách rastúcich na nekontaminovaných lokalitách. Vysoké hodnoty obsahu As (49,8 mg · kg^{-1}) sa zaznamenali v listoch púpavy lekárskej *(Taraxacum officinale)* a v čistci lesnom *(Stachys sylvatica)*, kde celkový obsah As dosahoval až takmer 70 mg · kg^{-1}.

Z hľadiska zdravotného rizika pre obyvateľstvo sú alarmujúce fakty, že sa používa kontaminovaná voda z domových studní, odkaliskový materiál na stavebné účely (výsypka pod plynové potrubia) a kontaminované pôdy na pestovanie kultúrnych rastlín.

Poďakovanie. Táto práca vznikla s pomocou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 *Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu* a APVV-VVCE-0033-07 *Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu (Centrum excelentnosti APVV – SOLIPHA).*

Literatúra

Appelo, C. A. J. & Postma, D., 2005: Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd ed. *Rotterdam, A. A. Balkema Publishers, 649 p.*

Arvensis, M., Tupý, P., Kupcová, Z., Fodorová, V., Mudráková, M., Čechovská, K., Čamaj, P. & Klačan, J., 1994: Dúbrava – odkaliská, orientačný prieskum. *Spišská Nová Ves, Geologický prieskum, 188 s., 27 príl.*

Bačová, N., Komoň, J., Ujpál, Z., Krotký, A., Kobulský, J. & Karoli, S., 1998: Banské vody v oblasti Medzev, Poproč, Nováčany, ich využitie na pitné účely. Záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Bergqvist, C., Lux, A., Vaculík, M., Lalinská, B., Šottník, P., Jurkovič, Ľ. & Greger, M., 2009: Risk of arsenic accumulation in plant shoots from mining areas. Frontiers in trace elements, research and education. *In: 10th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Chihuahua, Mexico.*

Bodiš, D. & Rapant, S. (eds.), 1999: Geochemický atlas SR, časť VI: Riečne sedimenty. *Bratislava, GS SR – Vyd. D. Štúra, 145 s.*

Cicmanová, S. & Baláž, P., 2007: Historická ťažba rúd a kvalita prírodného prostredia v okolí obce Zlatá Idka. *In: Podzemná voda, 12, 89 – 99.*

Cidu, R., Fanfani, L., Frau, F., Biddau, R., Cabras, R. & Da Pelo, S., 2008: The abandoned antimony mines of SE Sardinia: Impact on surface waters. *In: Rapantova, N. & Hrkal, Z. (eds.): Mine water and the Environment, 10th IMWA Congress, Karlovy Vary, Česká republika, 127 – 130.*

Cornell, R. M. & Schwertmann, U., 2003: The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Second completely revised and extended edition. *Weinheim, Wiley-WCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 664 p.*

Coughtrey, P. J., Jacson, D. & Thorne, M. C., 1983: Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. *Vol. 3 A.A. Balkema, Rotterdam.*

Čurlík, J. & Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas SR, časť V – Pôdy. Bratislava, VÚPOP, 100 s., 83 máp.

Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, Ľ., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D. & Pechová, B., 1999: Záväzné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. *Bratislava, VÚPOP, 142 s.*

Filella, M., Belzile, N. & Chen, Y. W., 2002: Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence. *In: Earth Sci. Rev. (Amsterdam), 57, 125 – 176.*

Filella, M., Philippo, S., Belzile, N., Chen, Y. & Quentel, F., 2009: Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *In: Sci. total Environment (Amsterdam), ol. 407, 24, 6 205 – 6 216.*

Fľaková, R., Ženišová, Z., Drozdová, Z. & Milovská, S., 2005: Distribúcia arzénu v povrchových a podzemných vodách rudnej oblasti Kolársky vrch (Malé Karpaty). *In: Podzemná voda, 11, 90 – 103.*

Flynn, H. C., Meharg, A. A., Bowyer, P. K. & Paton, G. I., 2003: Antimony bioavailability in mine soils. *In: Environmental Poll. (London), 124, 93 – 100.*

Grecula, P. (ed.), 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria, zv. 1. *Bratislava, Geocomplex (ISBN 80-967018-2--7), 834 s.*

Hiller, E., 2003: Adsorpcia arzeničnanov na pôdach: štúdium rýchlosti adsorpcie a adsorpčných izoteriem. *In: J. Hydrol. Hydromech., 51, 4, 288 – 297.*

Hiller, E. & Šutriepka, M., 2008: Effect of drying on the sorption and desorption of cooper in bottom sediments from water reservoirs and geochemical partitioning of heavy metals and arsenic. *In: J. Hydrol. Hydromech., 56, 1, 4 5 – 58.*

Hiller, E., Jurkovič, Ľ., Kordík, J., Slaninka, I., Jankulár, M., Majzlan, J., Göttlicherd, J. & Steiningerd, R., 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments: Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *In: Appl. Geochem., 24, 11, 2 175 – 2 185.*

Chovan, M., Háber, M., Jeleň, S. & Rojkovič, I., 1994: Ore textures in the Western Carpathians. *Bratislava, Slovac Academic Press, 219 s.*

Chovan, M., Andráš, P., Čerňanský, S., Dlapa, P., Flaková, R., Hudáček, M., Krčmář, D., Kušnierová, M., Lalinská, B., Lux, A., Majzlan, J., Milovská, S., Moravanský, D., Ševc, J., Šimonovičová, A., Šlesárová, A., Šottník, P., Uhlík, P., Urík, M. & Ženišová, Z., 2006: Stanovenie rizika kontaminácie okolia Sb, Au, S ložiska Pezinok a návrh na remediáciu: toxicita As a Sb, acidifikácia. *Záverečná správa úlohy aplikovaného výskumu MŠ SR, reg. č. AV/901/2002 (VTP25). Manuskript. Bratislava, archív PriF UK, 225 s.*

Itanna, F., Breuer, J. & Olsson, M., 2008: The fate and bio-availability of some trace elements applied to two vegetable farms in Addis Ababa. *In: African J. Agricult. Res., 3, 11, 797 – 807.*

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 2001: Trace Elements in soil and plants. *Boca Raton, CRC Press, 315 p.*

Káčer, Š., Antalík, M., Lexa, J., Zvara, I., Fritzman, R., Valachovič, J., Bystrická, G., Brodianska, M., Podfaj, M., Madarás, J., Nagy, A., Maglay, J., Ivanička, J., Gross, P., Rakús, M., Vozárová, A., Buček, S., Boorová, D., Šimon, L., Mello, J., Poláк, M., Bezák, V., Hók, J., Teťák, F., Konečný, V., Kučera, M., Žec, B., Elečko, M., Hraško, Ľ., Kováčik, M. & Pristaš, J., 2005: Digitálna geologická mapa Slovenskej republiky v M 1 : 50 000 a 1 : 500 000. Záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Kaličiaková, E., Pacindová, N., Repčiak, M., Seliga, J. & Volko, P., 1996: Poproč – haldy, skládky, odkaliská – VP životné prostredie, stav k 31. 1. 1994. Záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Klimko, T., Chovan, M. & Huraiová, M., 2009: Hydrotermálna mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 41, 115 – 132.*

Klimko, T. & Lalinská, B., 2009: Mineralógia a geochémia Fe (Sb) oxidických minerálnych fáz ako produktov oxidácie sulfidov v materiáli odkalísk na opustených Sb ložiskách Dúbrava a Poproč. *In: Cambelove dni 2009, Zborník z konferencie (Jurkovič, Ľ., ed.), Banská Štiavnica 2009. Bratislava, Univerzita Komenského (ISBN 978-80-223-2720-6), 25 – 29.*

Kubová, J., Matúš, P., Bujdoš, M., Hagarová, I. & Medveď, J., 2008: Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. *In: Talanta, 75, 4, 1 110 – 1 122.*

Lalinská, B., Jurkovič, L., Šottník, P., Lintnerová, O., Šutriepka, M. & Vaculík, M., 2007: Predbežné výsledky mineralogicko--geochemického výskumu životného prostredia okolia opusteného Sb-ložiska Poproč. *In: Zborník referátov z konferencie Geochémia 2007. Bratislava, ŠGÚDŠ, 61 – 64.*

Lalinská, B. & Šottník, P., 2007: As and Sb removal by zerovalent iron: implication for in situ groundwater remediation. *In: Životní prostředí a úpravníctví, VŠB Ostrava.*

Lalinská, B., Piliarová, L., Homolová, K. & Milovská, S., 2009: Mineralogy and chemistry of iron ochres precipitated from mine drainages at various abandoned Sb deposits (Slovakia). *In: International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs sur Marne, Université Paris-Est Marne-La--Vallée, 2009, 97 – 98.*

Lintnerová, O., Šottník, P. & Šoltés, S., 2006: Dissolved matter and suspended solids in the Smolník Creek polluted by acid mine drainage (Slovakia). *In: Geol. Carpath. (Bratislava), 57, 311 – 324.*

Mackových, D. & Šoltýsová, H., 2003: Optimalizácia metodiky stanovenia Sb a As využitím sekvenčnej extrakcie metódou AAS technikou generácie hydridov. *In: Chem. Listy, 97, 613 – 614.*

Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, Ľ., Milovská, S. & Göttlicher, J., 2007: The formation, structure and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 71, 4 206 – 4 220.*

McComb, K., Craw, D. & McQuillan, J., 2007: ATRIR spectroscopic study of antimonite adsorption to iron oxide. *In: Langmuir, 23, 12 125 – 12 130.*

Méryová, E., Urbaník, J. & Méry, V., 2005: Hydrogeologická mapa južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria. Záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 145 s.*

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z. z. z 21. júna 2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd (účinnosť od 1. júla 2005).

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z. z 10. mája 2006, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu (účinnosť od 1. júna 2006).

Pitter, P., 1999: Hydrogeochemie. *Praha, Vysoká škola chemicko--technologická, 568 s.*

Rapant, S., Vrana, K. & Bodiš, D., 1996: Geochemický atlas Slovenska, Časť I, Podzemné vody. *Bratislava, GS SR – Vyd. D. Štúra, 127 s.*

Rapant, S., Dietzová, Z. & Cicmanová, S., 2006: Environmental and health risk assessment in abandoned mining area Zlatá Idka, Slovakia. *In: Environmental Geol. (Berlin – New York), 51, 387 – 397.*

Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Khun, M. & Letkovičová, M., 2009: Medical geochemistry research in Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Slovakia. *In: Environmental Geochem. Health, 31, 1, 11 – 25.*

Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. & Quevauviller, P., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *In: J. Environmental Monitoring, 1, 57 – 61.*

Rozhodnutie MP SR č. 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok. *In: Vest. MP SR, XXVI, 1, 3 – 10.*

Rozložník, L., Havelka, J., Čech, F. & Zorkovský, V., 1987: Ložiská nerastných surovín a ich vyhľadávanie. *Bratislava, ALFA – Praha, SNTL, 696 s.*

Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G., 2002: A review of source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *In: Appl. Geochem., 17, 517 – 568.*

Trtíková, S., Madejová, J., Kušnierová, M. & Chovan, M., 1999: Precipitation and chemical composition of iron ochres in the pyrite and stibnite in the Malé Karpaty Mts. *In: Slovak Geol. Mag. (Bratislava), 5, 179 – 186.*

Vaculík, M., Lux, A., Lalinská, B., Jurkovič, Ľ., Šottník, P. & Chovan, M., 2009: Arzén v rastlinách rastúcich na niektorých starých banských lokalitách Slovenska. *In: Vliv abiotických a biotických stresorů na vlastnosti rostlin, Praha, VURV, 348 – 351.*

VanReeuwijk, L. P., 1995: Procedures for soil analysis, Technical paper. *ISRIC, FAO, Netherland.*

Veselský, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ., Khun, M. & Streško, V., 2003: Environmentálnogeochemický prieskum chránenej krajinnej oblasti Malé Karpaty a jej okolia. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 35, 131 – 136.*

VÚPOP, 2000: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. Bazálna referenčná taxonómia. *Bratislava, Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy, 76 s.*

Willson, N. J., Craw, D. & Hunter, K., 2004: Contribution of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of rivers waters, Marlborough, New Zeland. *In: J. geochem. Explor. (Amsterdam), 84, 127 – 139.*

Ženišová, Z., Fľaková, R., Jašová, I. & Cicmanová, S., 2009a: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *In: Podzemná voda, 15, 100 – 117.*

Ženišová, Z., Fľaková, R., Jašová, I. & Krčmář, D., 2009b: Znečistenie podzemných vôd na lokalite Dúbrava zo starých banských zátaží. *In: Fľaková, R., Ženišová, Z., Jašová, I. & Ďuričková, A. (eds.): Hydrogeochémia ´09. Bratislava, Slovenská asociácia hydrogeológov, 66 – 68.*

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 17. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Abandoned Sb-deposit Poproč: Source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment

Abandoned Sb-deposit Poproč is located in the Gemeric tectonic unit and hydrothermal mineralization occurs here in the form of veins mainly in phyllites (Rozložník et al., 1987). Stibnite is the most abundant ore mineral, pyrite, arsenopyrite and few other Pb-Sb-Zn-Cu sulphides are also common (Klimko et al., 2009).

Natural water, soil, stream sediments and plants in investigated areas of abandoned Sb-deposits Poproč are primarily affected by point sources of contamination (drainage from old mine, tailing impoundments, waste dumps). Weathering of open adits, dumps and non-isolated tailing impoundments cause many problems such as water, soil and stream sediments contamination mainly by arsenic and antimony in the area.

Extremely high concentrations of Sb and As were observed in natural constituent in the catchments of Olšava river (waters: As_{max} 2 400 $\mu g \cdot l^{-1}$, Sb_{max} 410 $\mu g \cdot l^{-1}$; soils: As_{max} 1 714 $mg \cdot kg^{-1}$, Sb_{max} 6 786 $mg \cdot kg^{-1}$; stream sediments: As_{max} 5 560 $mg \cdot kg^{-1}$, Sb_{max} 1 360 $mg \cdot kg^{-1}$), but relatively high values of Fe, Pb, Zn, Mn, Al, SO_4^{2-} were monitored (Tabs. 1, 2 and 4).

Portion of water extractable fraction of Sb in soil ranges from 0.5 to 3.06 % and in the stream sediments from 0.08 to 7.15 % (Tab. 3, Fig. 3). This, however, points to low mobility of Sb, but due to a very high total content leaching of soils and stream sediments may cause water pollution.

Concentration of As and Sb in plants on locality Poproč are slightly increased, compared to values in plant growing on unaffected localities. High arsenic concentration was observed in leaves of *Taraxacum officinale* (49.8 $mg \cdot kg^{-1}$) and *Stachys sylvatica* (70 $mg \cdot kg^{-1}$).

Contamination of natural constituents of environment in locality of abandoned Sb-deposit Poproč is a result of several processes – mechanical redistribution of solid phases from spoil material, weathering of waste dump materials, occurrence of Fe-ochre layers with extreme content of antimony and arsenic, distribution of dissolved contaminants by surface waters from old adits and spoils, and their mobilization from the waste material stored on impoundments.

From the point of view of the population health risk, utilization of contaminated water from home wells, usage of impoundment material for construction purposes (embedding for gas pipeline) as well as contaminated soils for agriculture, are highly alarming facts.

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 121 – 132
ISSN 0369-2086

Mineralógia gabra a anortozitu z pohoria Tarvagatay nuruu (Centrálne Mongolsko)

BRIGITTA SNÁRSKA, MONIKA HURAIOVÁ a MARTIN CHOVAN

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie,
Mlynská dolina G, SK-842 15 Bratislava
snarska@fns.uniba.sk

Mineralogy of gabbro and anorthosite from Tarvagatay nuruu Mts. (Central Mongolia)

Research of gabbro rocks from Must ull in Tarvagatay nuruu Mountains (Archangay aymag) was aimed at describing of mineralogy, genesis and evaluation of the platinum group elements (PGE) potential of gabbroic rocks. Gabbroic massif consists of amphibolic gabbro and anorthosite. Observed Fe-Ti mineralization is represented by apatite, ilmenite and titanomagnetite. Main mineral assemblages of gabbros are amphibole, plagioclase, ± apatite and ore minerals – magnetite and ilmenite. Primary pyroxene – diopside ($Wo_{43–46}$ $En_{37–43}$ $Fs_{14–17}$) was replaced by several generations of amphiboles – hornblende, actinolite and tschermakite. Anorthosite mostly consists of plagioclase ($Ab_{54–66}An_{46–34}$ and $Ab_{71–72}An_{29–28}$). Ore minerals and apatite are evolved only subsidiarily. Extensive postmagmatic alteration is characteristic for studied samples. Mostly the saussuritization and sericitization prevail on plagioclases. Oxyexsolutions are found in magnetite and ilmenite. Results of the whole rock analysis imply a cumulate character of gabbro and anorthosite. Observations of mineral assemblages, oxyexsolutions and mineral chemistry suggest polymetamorphic evolution of gabbroic massifs. PGE mineralization has not been described in studied samples.

Key words: gabbro, anorthosite, alteration, Fe-Ti mineralization, Tarvagatay nuruu Mts., Mongolia

Úvod

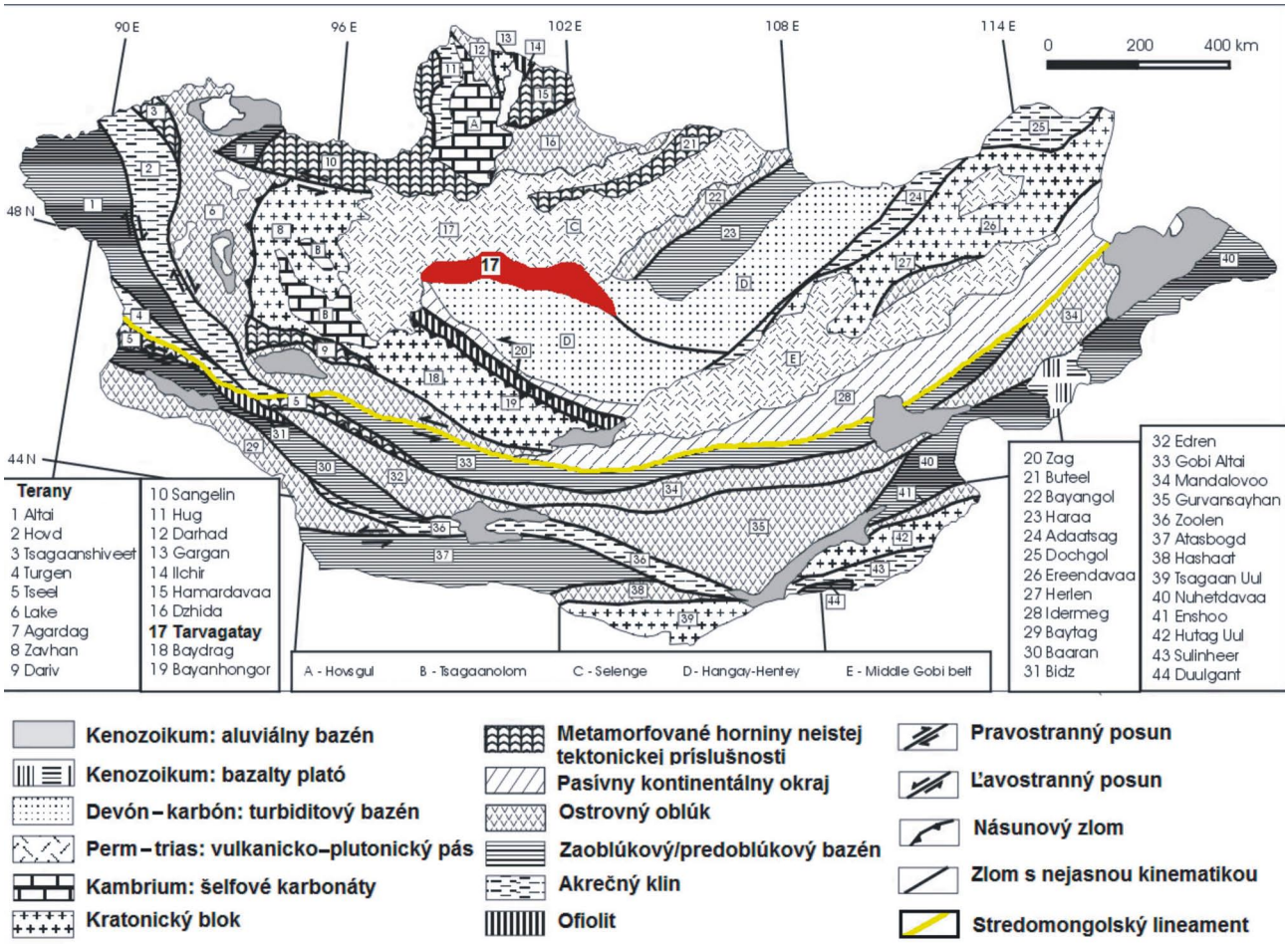
Hlavným cieľom spolupráce Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra, Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave a Úradu pre minerálne zdroje a ropu v Ulanbátare (MRPAM) v rámci rozvojového projektu UNDP prebiehajúceho v rokoch 2005 – 2006 bolo zhodnotenie minerálneho potenciálu prvkov skupiny platiny (PGE) západného Mongolska. V rámci projektu sa skúmala aj oblasť Tarvagatay nuruu, kde sa na lokalite Must ull zistila Fe-Ti mineralizácia v komplexoch gabroidných hornín. Pre tento typ hornín je okrem Fe-Ti oxidov charakteristická prítomnosť chromitu a s ním asociovaných minerálov prvkov skupiny platiny (PGE) (Maier, 2005). Najvýznamnejšie výskyty sa viažu na intrúzie vrchného archaika a proterozoika (Middlemost, 1997). V práci sa zaoberáme minerálnym zložením gabroidných hornín a ich genézou so zameraním na možnú prítomnosť PGE mineralizácie.

Metódy

Vzorky sa odobrali počas terénnych prác projektu UNDP v roku 2005. Študovali sa v prechádzajúcom a odrazenom polarizovanom svetle na mikroskope JENAPOL (Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK, Bratislava) pri 3,2-, 10- a 50-násobnom zväčšení a na mikroskope Olympus BX51 (Katedra ložiskovej geológie, PriF UK, Bratislava) pri 4-, 10- a 20-násobnom zväčšení. Chemické zloženie horninotvorných minerálov gabra a anortozitu sa stanovilo pomocou elektrónovej mikroanalýzy. Merania sa urobili prístrojom CAMECA SX 100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Použilo sa urýchľovacie napätie 15 keV, prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 5 μm a štandardy Na – albit, Si a Ca – wollastonit, K – ortoklas, Fe – fayalit, Al – Al_2O_3, Sr – $SrTiO_3$, Ba – barit, Mg – forsterit, P – apatit, Mn – rodonit, Ni – NiO, Ti – TiO_2 a Cr – Cr. Pri vyhodnotení impulzov sa použila ZAF korekcia (Armstrong, 1988). Celohorninová analýza a analýza stopových prvkov sa urobila v ACME laboratóriách vo Vancouveri (Kanada), údaje analýz sú prevzaté z práce Lexu et al. (2006). Hodnoty prvkov vzácnych zemín (REE) sme normalizovali na chondrit podľa Andersa a Grevesseho (1989).

Spolu sa makroskopicky študovalo 22 vzoriek, z toho 2 anortozity, 16 gabier s rôznou zrnitosťou a 4 gabrá s kumulátovou textúrou. Rovnaký počet vzoriek sa sledoval mikroskopicky, z toho 3 anortozity, 14 gabier s variabilnou zrnitosťou, 3 gabrá s kumulátovou štruktúrou a 2 vzorky masívnej Fe-Ti mineralizácie.

V článku sú použité skratky minerálov podľa Ozdína (2004): Act – aktinolit, Aln – allanit, Amp – amfibol, Ap – apatit, Dp – diopsid, Ilm – ilmenit, Mgt – magnetit, Mnz – monazit, Pl – plagioklas, Rt – rutil.



Obr. 1. Tektonická stavba Mongolska. Kratonický blok Tarvagatay je zvýraznený červenou farbou, stredomongolský lineament je zvýraznený žltou. Upravené podľa www.le.ac (2008).

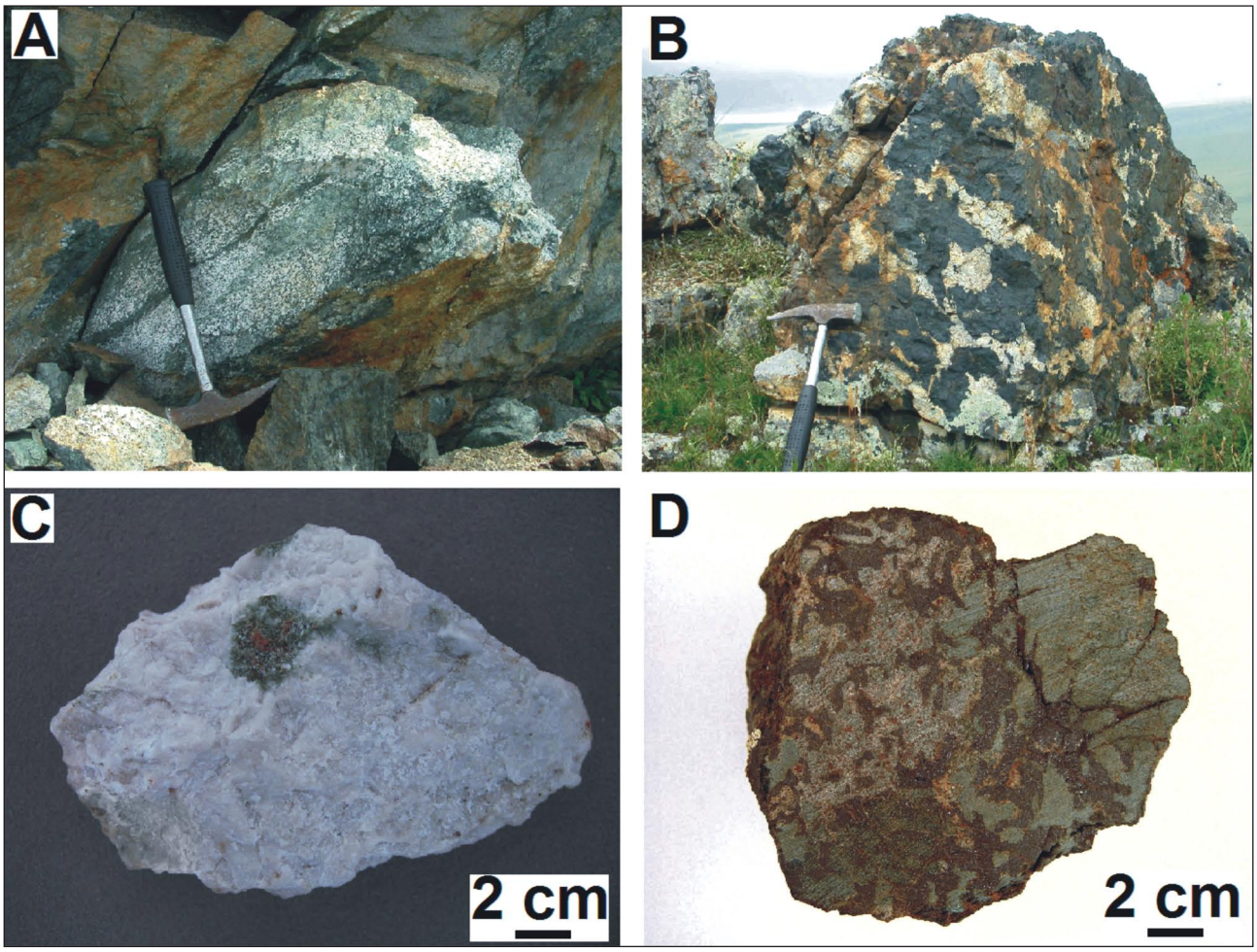
Fig. 1. Tectonic map of Mongolia. The cratonal block Tarvagatay is highlighted by red, Mid–Mongolian lineament is highlighted by yellow. Modified after www.le.ac (2008).

Geologická stavba

Tektonický vývoj územia Mongolska bol spojený s uzavretím malých oceánskych bazénov procesom viacnásobnej subdukcie ofiolitov a serpentinitov, akréciou a kolíziou ostrovných oblúkov a mikrokontinentov a tvorbou početných sutúrnych zón (Buchan et al., 2001). Mongolsko je rozdelené stredomongolským lineamentom na severnú oblasť formovanú kaledónskym orogénom a južnú oblasť formovanú variským orogénom. Štruktúrna hranica oddeľuje najmä prekambrické a spodnopaleozoické horniny na severe od spodno- až vrchnopaleozoických hornín na juhu (obr. 1).

Teran Tarvagatay reprezentujúci kratonický blok pozostáva z prekambrických metamorfovaných hornín (ruly, migmatity, amfibolity), do ktorých intrudujú anortozitové plutóny, a z neoproterozoických vulkanických hornín metamorfovaných vo fácii zelených bridlíc (Badarch et al., 2002). Prekrývajú ho neoproterozoické až spodnokambrické stromatolitické vápence, vulkanoklastické horniny, devónske a spodnokarbónske zlepence a pieskovce s obsahom morskej fauny, andezity, dacity, tufy a permské vulkanické a plutonické horniny, strednotriasové a spodnojurské klastické a vulkanické horniny. Teran pretínajú postakrečné devónske až triasové granitové plutóny. Kontinentálna kôra teranu pokračuje ďalej smerom na juh pod hrubým sedimentárnym pokryvom v regióne Changay (Badarch et al., 2002). Mafické a ultramafické horniny sa nachádzajú v prekambrických rulách, migmatitoch, amfibolitoch a kryštalických bridliciach, cez ktoré intrudujú gabrovo-anortozitové plutóny.

Skúmaná oblasť je situovaná v jz. časti pohoria Tarvagatay nuruu. Centrálna časť gabrovo-anortozitového masívu pozostáva z hrubozrnného anortozitu, gabra, leukogabra a vrstiev pyroxenitu (Lexa et al., 2006). Gabrovo-pyroxenitické horniny na severozápad od telesa anortozitu podstúpili rozsiahlu metamorfnú rekryštalizáciu, počas ktorej bol pyroxén nahradený amfibolom. V horninách je prítomná vtrúsená Fe-Ti mineralizácia. Na lokalite Must uul v jz. časti intrúzie sa zistila žilná ilmenitovo-titanomagnetitovo-apatitová mineralizácia,



Obr. 2. Gabroidné horniny. **A** – Striedanie svetlých vrstiev gabroanortozitu a tmavých vrstiev amfibolického gabra. **B** – Veľmi hrubozrnná textúra vyvinutá v gabre. **C** – Masívna textúra alterovaného anortozitu. **D** – Gabro s kumulátovou textúrou.

Fig. 2. Gabbroic rocks. **A** – Alternation of gabbro-anorthosite light layers and amphibolic gabbros dark layers. **B** – Very coarse-grained structure of gabbro. **C** – Massive structure of altered anorthosite. **D** – Gabbro with cumulate structure.

ktorá je spätá s prítomnosťou gabrovo-anortozitových a/alebo ultramafických komplexov.

Dejidmaa et al. (2005) vyčlenili na území Mongolska tri typy Fe-Ti mineralizácie:

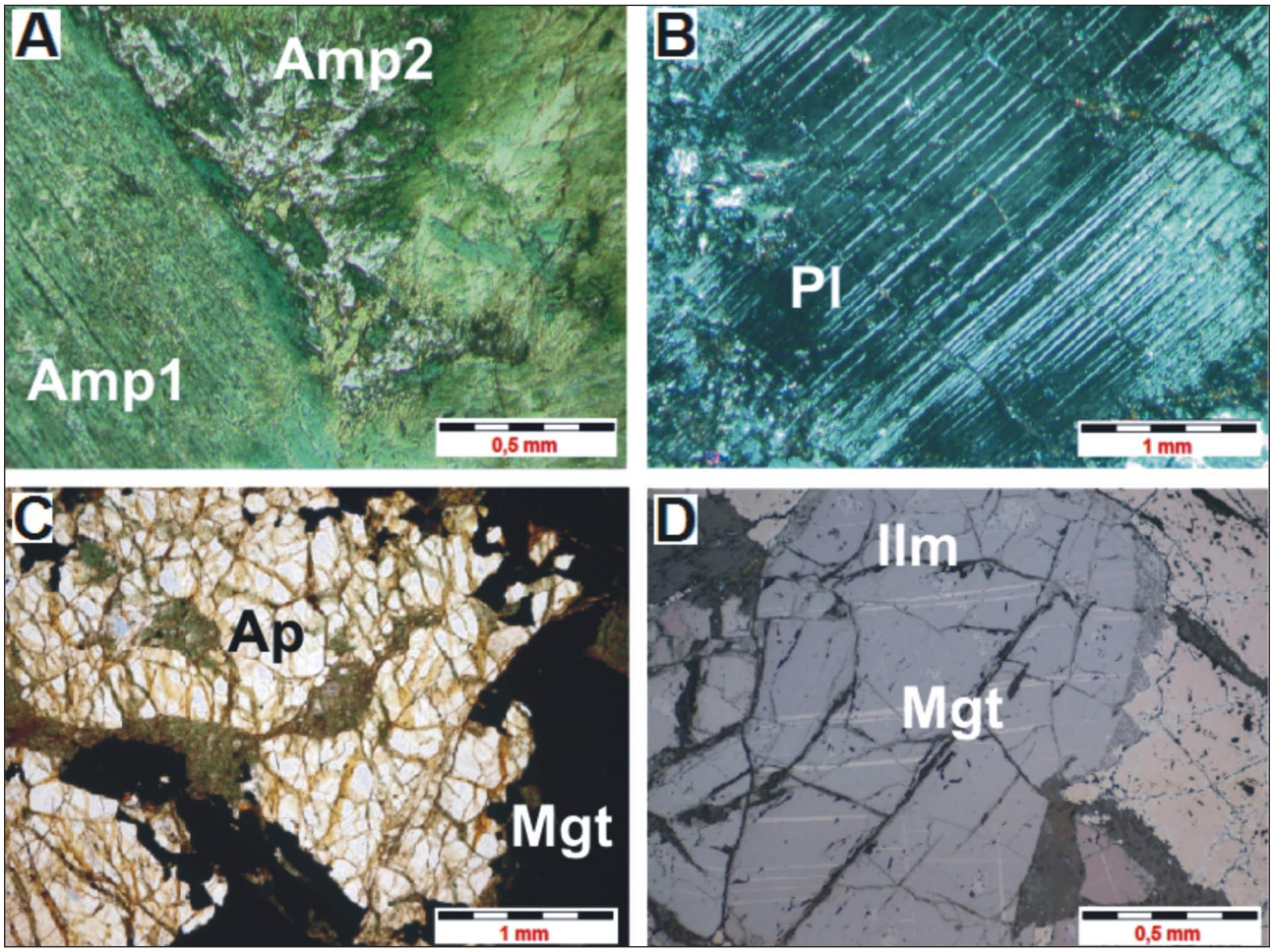
1. ilmenitovo-titanomagnetitové (apatitovo-ilmenitovo--titanomagnetitové) zrudnenie späté s gabro-anortozitmi,
2. Ti-Fe (titanomagnetit) zrudnenie späté s klinopyroxenitom-gabrom,
3. Ti-Fe zrudnenie späté s diabasovými sillmi.

Fe-Ti oxidická mineralizácia v severovýchodnej Ázii sa vyskytuje v diferencovaných gabroidných intrúziách (Obolenskiy et al., 2007). Rudné minerály bývajú prítomné vo vrchnej časti zvrstveného intruzívneho telesa, ktoré niekedy pretínajú ilmenitové žily. Syngenetické vrstvy a odlučnosť, ako aj masívne autointrúzie oxidov v čiastočne vykryštalizovanom gabre a geneticky príbuzných hostiteľských horninách sa vytvorili v dôsledku gravitačnej diferenciácie počas kryštalizácie anortozitu/gabra. Gabroidné intrúzie sa nachádzajú v komplexoch hornín tvorených granitickými rulami alebo vulkanosedimentárnymi jednotkami. Rudonosné vrstvy sú často asociované so zónami s výskytom hlbokých zlomov. Pre tento typ hornín je charakteristické prostredie tektonického umiestnenia v oblasti kontinentálnych okrajov alebo ostrovných oblúkov.

Mineralógia gabroidných hornín

Makroskopický opis

Vzorky sa odobrali z masívov amfibolického gabra a anortozitu. Spoločným znakom je rozsiahla alterácia hornín. Základná minerálna asociácia amfibolického gabra je amfibol, plagioklas, magnetit, ilmenit ± apatit. Charakteristické je striedanie gabrovo-anortozitových vrstiev s mafickými, pôvodne pyroxenitovými vrstvami (obr. 2A). Rudné minerály sa vyskytujú v podobe vtrúsenej mineralizácie, vo forme agregátov, masívnych žíl alebo kryštálov, ktoré spolu s hlavnými horninotvornými minerálmi môžu dosahovať centimetrové až decimetrové rozmery (obr. 2B). Anortozit je tvorený prevažne plagioklasom,



Obr. 3. Snímky gabroidných hornín z mikroskopu. **A** – Zatláčanie staršieho amfibolu po okrajoch mladším, sýto zeleným amfibolom a rast nových idiomorfných kryštálov. Pohľad v nepolarizovanom svetle. **B** – Plagioklas, na okrajoch a v smere lamiel alterovaný, v polarizovanom svetle. **C** – Agregát apatitu spolu s opakovými rudnými minerálmi v nepolarizovanom svetle. **D** – Ilmenit s exsolúciami magnetitu v odrazenom svetle.

Fig. 3. Microphotographs of gabbroic rocks. **A** – Replacing of older amphibole by younger, rich green colour, amphibole on the rim and growing of a new idiomorphic amphibole crystals. Plane polarized light. **B** – Plagioclase altered on rims and along lamella. Crossed polarized light. **C** – Aggregate of apatite together with opaque ore minerals. Plain polarized light. **D** – Ilmenite with exsolutions of magnetite in reflected light.

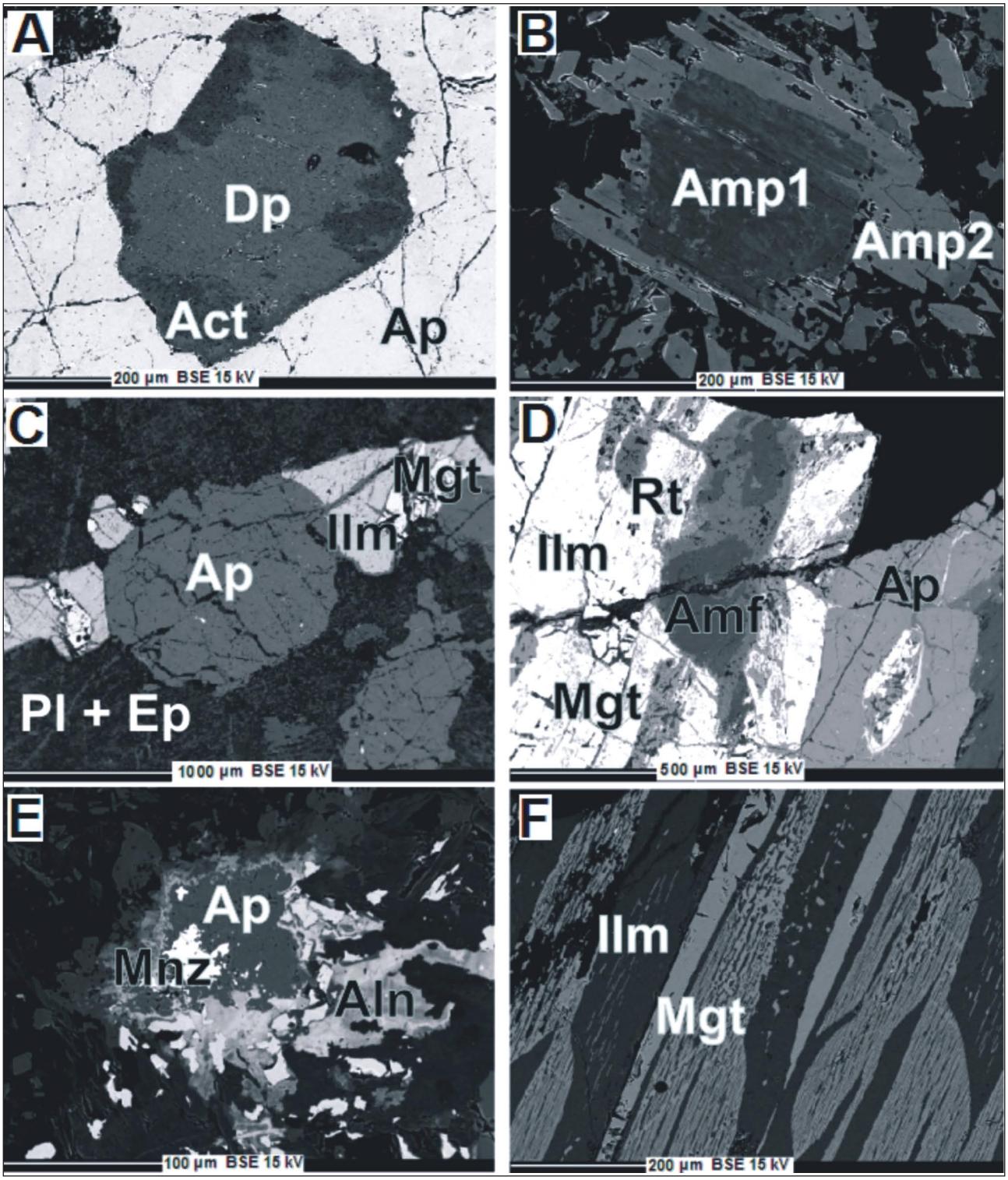
vtrúsená rudná mineralizácia je prítomná v nepatrnom množstve. Textúra je hrubozrnná až masívna (obr. 2C). Hornina je väčšinou chloritizovaná. Cez plutonické telesá miestami prenikajú rudné (ilmenit – magnetit) alebo doleritové žily. Textúra skúmaných hornín varíruje od jemnozrnnej po hrubozrnnú alebo má kumulátový charakter (obr. 2D).

Mikroskopický opis

Amfibolické gabro a anortozit sú poznačené rozsiahlou premenou. Najintenzívnejšie prejavy premien sú lokalizované na hraniciach zŕn. Produktom alteračných procesov je najmä chlorit, sericit, epidot a zoisit. Pôvodné, väčšinou hypidiomorfne ohraničené amfiboly zatláčajúce pyroxén sú nahradené mladšími amfibolmi. Tie sú v mikroskope v prechádzajúcom svetle farebne ľahko odlíšiteľné svojou sýtou tmavozelenou farbou (obr. 3A). Tvoria lemy alebo kryštály s idiomorfným ohraničením. Plagioklasy sú nahradené zmesou albitu, sericitu, kremeňa, draselného živca, chloritu a zoisitu (obr. 3B). V gabre a anortozite je často prítomný apatit, ktorý sprevádza rudnú mineralizáciu, reprezentovanú najmä magnetitom a ilmenitom (obr. 3C). V odrazenom svetle v magnetite a ilmenite pozorujeme „exsolučné“ procesy (obr. 3D). Napriek metamorfóze sa zachovali relikty pôvodných magmatických minerálov, rovnako aj magmatická kumulátová štruktúra (obr. 3C).

Chemické zloženie minerálov

Na základe pozorovania v mikroskope a prostredníctvom mikroanalýzy sa zistilo, že pôvodný mafický minerál gabier je pyroxén. V analyzovaných vzorkách je prítomný len vo forme ojedinelých reliktných jadier, väčšinou s amfibolovým lemom, uzatvorených v apatite. Pyroxén zložením zodpovedá diopsidu ($Wo_{43-46}En_{37-43}Fs_{14-17}$) (tab. 1, obr. 4A). Je zatlačený niekoľkými generáciami amfibolov.



Obr. 4. Snímky v BSE. **A** – Relikt pyroxénu zatlačeného amfibolom uzavretý v apatite. **B** – Zatláčanie staršieho amfibolu mladším. **C** – Asociácia apatitu s magnetitom a ilmenitom. **D** – Rozpad ilmenitu za vzniku rutilu. Ilmenit uzatvára relikt amfibolu, hraničí s apatitom, v ktorom je uzavretý ilmenit v štádiu rozpadu. Magnetit tvorí jemné a hrubé exsolúcie v ilmenite. **E** – Rozpad monazitu s charakteristickou zonálnosťou za vzniku apatitu a allanitu. **F** – Exsolučné štruktúry rudných minerálov.

Fig. 4. BSE images. **A** – Relict pyroxene enclosed in apatite is replaced by amphibole. **B** – Replacing of amphibole by younger amphibole. **C** – Formation of apatite and allanite by decomposition of monazite, forming characteristic zoning. **D** – Formation of rutile by decomposition of ilmenite. Ilmenite encloses relict amphibole and border on apatite, in which is enclosed decomposited ilmenite. Magnetite forms thin and coarse exsolutions in ilmenite. **E** – Association of apatite with magnetite and ilmenite. **F** – Exsolution structures of ore minerals.

Tab. 1
Reprezentatívne analýzy klinopyroxénu. Prepočet na 4 katióny je urobený podľa Morimota et al. (1988). Fe^{3+} je stanovené na základe nábojovej bilancie.
Representative analyses of clinopyroxenes. Calculation is based on 4 cations after Morimoto et al. (1988). Fe^{3+} is defined by the charge balance.

hm. % wt.%	TN-M-8 An 8	TN-J-2a An 28	TN-J-2a An 29
SiO_2	53,39	51,79	52,35
TiO_2	0,08	1,14	0,26
Al_2O_3	1,02	2,07	2,03
Cr_2O_3	0,02	0,01	0,03
FeO	8,76	7,92	8,91
MnO	0,30	0,26	0,34
MgO	13,63	13,39	14,03
CaO	23,11	21,53	20,85
Na_2O	0,27	0,53	0,58
Total	100,58	98,64	99,38
Si	1,980	1,954	1,956
Ti	0,002	0,032	0,007
Al	0,045	0,092	0,090
Cr	0,000	0,000	0,001
Fe^{3+}	0,010	0,000	0,030
Fe^{2+}	0,260	0,250	0,250
Mg	0,753	0,753	0,781
Mn	0,010	0,008	0,011
Ca	0,918	0,871	0,834
Na	0,019	0,039	0,042
Total	3,990	3,990	4,000

Všetky analyzované amfiboly patria k Ca amfibolom (tab. 2), zložením zodpovedajú hornblendu $Na_{0-0,34}K_{0,01-0,32}Fe^{2+}_{0-0,11}Mn_{0-0,01}Ca_{1,85-1,96}Na_{0-0,03}Al^{VI}_{0,13-0,69}Fe^{3+}_{0,04-0,27}Ti_{0-0,2}Cr_{0-0,01}Mg_{1,8-3,27}Fe^{2+}_{1,19-2,22}Mn_{0-0,04}Si_{6,6-7,86}Al^{IV}_{0,14-1,4}O_{22}(OH,F)$, aktinolitu $Na_{0-0,02}K_{0,01}Fe^{2+}_{0-0,06}Mn_{0-0,01}Ca_{1,88-1,89}Na_{0,04-0,08}Al^{VI}_{0,15-0,18}Fe^{3+}_{0,03-0,04}Ti_{0-0,02}Mg_{3,41-3,47}Fe^{2+}_{1,35-1,43}Mn_{0-0,02}Si_{7,87-7,88}Al^{IV}_{0,15-0,18}O_{22}(OH,F)$ a tschermakitu $Na_{0,33-0,35}K_{0,09-0,37}Fe^{2+}_{0-0,16}Mn_{0,01-0,03}Ca_{1,72-1,88}Na_{0-0,1}Al^{VI}_{0,38-0,74}Fe^{3+}_{0,1-0,35}Ti_{0,11-0,38}Mg_{1,73-2,77}Fe^{2+}_{1,36-2,22}Mn_{0-0,01}Si_{6,29-6,47}Al^{IV}_{1,53-1,71}O_{22}(OH,F)$ (obr. 5). Aktinolit tvorí najčastejšie lemy na zrnách hornblendu alebo rastie vo forme malých idiomorfných kryštálov (obr. 4B). Pozorujeme nahrádzanie aktinolitu so zvýšeným obsahom železa za aktinolit. Mladšie amfiboly majú vyšší obsah Al. Najmladší amfibol je tschermakit.

Na základe obsahu Al zisteného EDS analýzou môžeme v študovaných vzorkách odlíšiť dva typy chloritov – s nízkym a so zvýšeným obsahom.

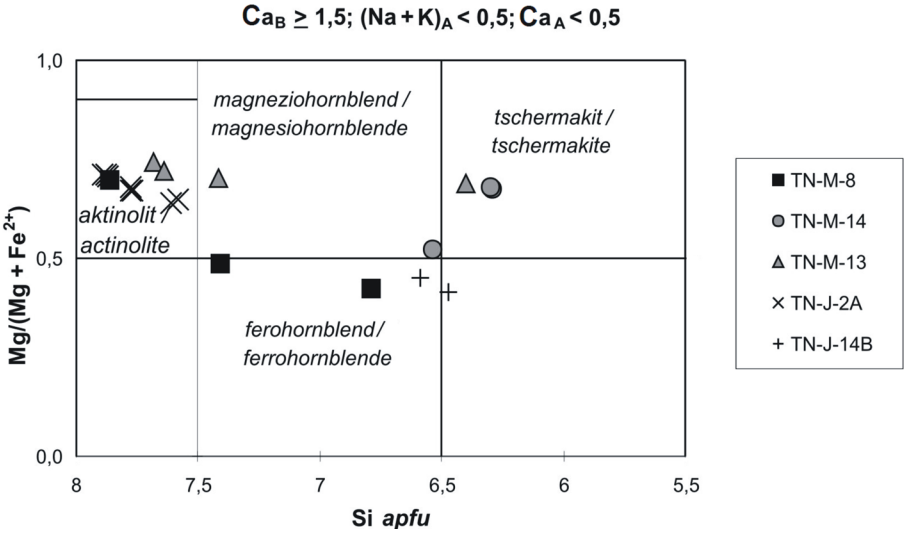
Plagioklasy sú do veľkej miery ovplyvnené retrográdnymi udalosťami a procesmi alterácie. Nezachovali sa pôvodné bázické členy. Plagioklasy majú v dôsledku intenzívnej saussuritizácie a sericitizácie kyslejšie zloženie (tab. 3, obr. 6). Zachované kryštály majú zloženie $Ab_{54-66}An_{46-34}$ a $Ab_{71-72}An_{29-28}$. Najintenzívnejšie prejavy alterácie pozorujeme predovšetkým na okrajoch zŕn a v smere lamiel. Albit ($Ab_{98-93}An_{2-7}$) je prítomný vo veľkom množstve, reprezentuje sekundárny produkt premien a sprevádza ho najmä epidot. Spolu tvoria podstatnú časť základnej hmoty. Pozorujeme aj K živec ($Ab_{4-12}Or_{96-88}$), taktiež prítomný v základnej hmote.

Tab. 2
Reprezentatívne analýzy amfibolu. Prepočet na 23 záporných nábojov je urobený podľa Leakea (1997). Fe^{3+} je priemernou hodnotou výsledkov z prepočtu na 13 e-CNK, 15 e-NK a 15 e-K.
Representative analyses of amphibole. Calculation is based on 23 oxygen atoms after Leake (1997). Fe^{3+} is an average value from calculation based on 13 e-CNK, 15 e-NK and 15 e-K cations.

hm. % wt.%	TN-M-14 An 3	TN-M-14 An 6	TN-M-13 An 6	TN-J-2a An 2	TN-J-2a An 31	TN-J-14b An 42	TN-M-8 An 10	TN-M-13 An 10
SiO_2	42,58	54,88	51,91	54,99	54,73	42,27	44,76	43,85
TiO_2	3,46	0,04	0,09	0,01	0,17	0,95	0,17	1,73
Al_2O_3	11,96	1,64	5,61	1,62	1,79	12,54	10,65	9,81
Cr_2O_3	0,03	0,07	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03
FeO	11,66	13,76	12,19	12,04	11,61	20,20	20,21	13,59
MnO	0,19	0,28	0,31	0,08	0,15	0,21	0,22	0,23
MgO	12,67	14,95	15,36	16,28	15,88	7,56	7,97	12,57
CaO	11,86	12,81	12,09	12,31	12,19	11,46	12,00	12,13
Na_2O	1,19	0,12	0,53	0,23	0,28	1,18	1,14	0,75
K_2O	1,99	0,05	0,26	0,03	0,05	0,45	0,32	1,69
Total	97,61	98,60	98,35	97,58	96,89	96,84	97,43	96,38
Si	6,290	7,852	7,421	7,871	7,877	6,473	6,785	6,601
Ti	0,379	0,005	0,010	0,001	0,019	0,109	0,020	0,196
Al	2,087	0,277	0,946	0,272	0,304	2,263	1,903	1,741
Fe^{3+}	0,099	0,004	0,159	0,029	0,000	0,349	0,269	0,230
Cr	0,006	0,008	0,000	0,000	0,004	0,001	0,000	0,003
Fe^{2+}	1,360	1,641	1,297	1,412	1,397	2,237	2,291	1,480
Mn	0,019	0,034	0,038	0,009	0,019	0,027	0,028	0,029
Mg	2,765	3,188	3,273	3,474	3,408	1,726	1,800	2,821
Ca	1,876	1,964	1,851	1,888	1,879	1,880	1,950	1,957
Na	0,434	0,032	0,147	0,064	0,079	0,352	0,335	0,219
K	0,372	0,010	0,047	0,006	0,009	0,089	0,062	0,323
Total	15,687	15,015	15,189	15,026	14,995	15,506	15,443	15,600

Tab. 3
Reprezentatívne analýzy živcov prepočítané na 8 kyslíkov
Representative analyses of feldspars. Calculation is based on 8 oxygen atoms

hm. % wt.%	TN-M-8 An 2	TN-M-13 An 11	TN-M-13 An 46	TN-J-2a An 22	TN-J-2a An 23	TN-J-2a An 26	TN-J-14b An 43	TN-J-4 An 1	TN-J-4 An 2
SiO_2	59,34	60,74	62,78	61,12	61,01	63,24	58,02	56,86	57,09
Al_2O_3	25,77	25,28	18,86	24,25	24,6	18,73	26,89	27,54	27,53
FeO	0,08	0,14	0,06	0,12	0,14	0,13	0,12	0,17	0,14
CaO	8,08	6,95	0,04	5,95	5,79	0,03	8,74	9,47	9,53
Na_2O	7,22	7,52	1,12	7,94	7,91	0,34	6,54	6,39	6,04
K_2O	0,07	0,18	13,26	0,15	0,11	14,44	0,14	0,09	0,07
SrO	0,00	0,00	0,04	0,22	0,23	0,00	0,07	0,18	0,14
BaO	0,00	0,00	3,81	0,03	0,04	3,05	0,01	0,00	0,00
Total	100,56	100,81	99,97	99,78	99,83	99,96	100,53	100,70	100,54
Si	2,637	2,699	2,789	2,716	2,711	2,810	2,578	2,526	2,536
Al	1,349	1,324	0,988	1,270	1,288	0,981	1,408	1,442	1,442
Fe	0,003	0,005	0,002	0,004	0,005	0,005	0,004	0,006	0,005
Ca	0,385	0,331	0,002	0,283	0,276	0,002	0,416	0,451	0,454
Na	0,622	0,644	0,102	0,686	0,683	0,031	0,565	0,554	0,523
K	0,004	0,010	0,751	0,008	0,006	0,818	0,008	0,005	0,004
Sr	0,000	0,000	0,000	0,010	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
Ba	0,000	0,000	0,070	0,002	0,000	0,060	0,000	0,000	0,000
Total	5,000	5,013	4,704	4,977	4,979	4,707	4,979	4,984	4,964
X_{An}	0,38	0,34	0,00	0,34	0,29	0,00	0,42	0,45	0,46
X_{Ab}	0,62	0,65	0,12	0,65	0,71	0,04	0,57	0,55	0,53
X_{Or}	0,00	0,01	0,88	0,01	0,01	0,96	0,01	0,00	0,00

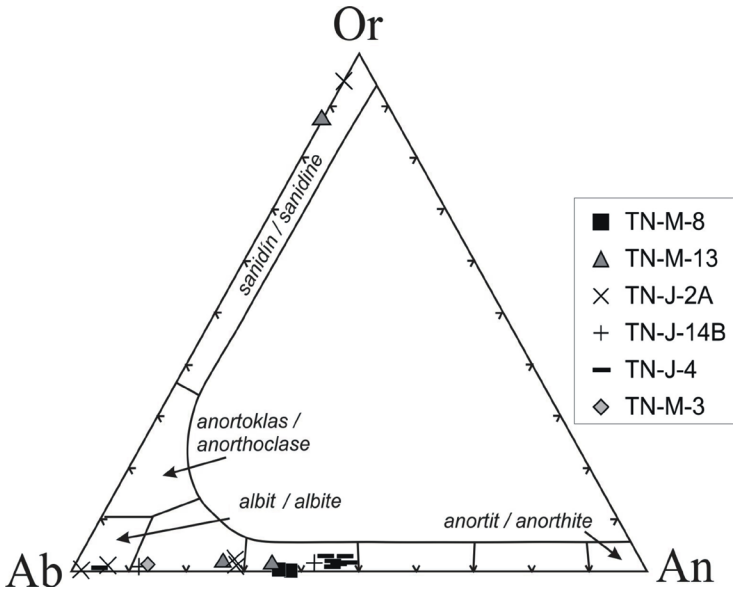


Obr. 5. Klasifikácia Ca amfibolov podľa Leakea et al. (1997).

Fig. 5. Classification of Ca amphiboles after Leake et al. (1997).

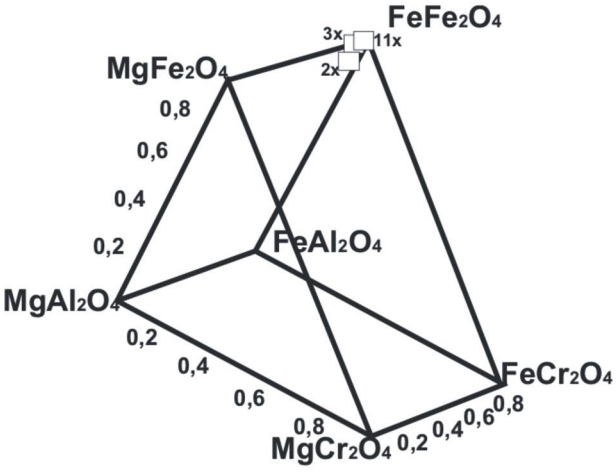
Vo všetkých analyzovaných vzorkách je prítomný apatit – CaF. Tvorí veľké hypidiomorfné kryštály a často vystupuje vo forme agregátov. Sprevádza rudnú mineralizáciu v gabre (obr. 4C), nachádza sa aj v anortozite. Väčšinou predstavuje primárny minerál, no v asociácii s allanitom a toritom reprezentuje produkt premeny monazitu. Pre takýto monazit je typický veľmi nízky až žiadny obsah Th, a teda nie je možné využiť jeho prítomnosť na datovanie. Spolu s týmito minerálmi vystupuje v okolitej zóne chlorit a kalcit (obr. 4E). Pozorujeme uzatváranie pyroxénu zatlačeného aktinolitom alebo rozpadajúceho sa amfibolu v apatite. Niekedy sa prerastá s magnetitom alebo je uzatvorený tschermakitom.

Najväčšie zastúpenie medzi rudnými minerálmi majú magnetit a ilmenit. Magnetit sa vyskytuje v podobe homogénnych kryštálov alebo s „exsolúciami“ ilmenitu vo forme rozpadajúcich sa zŕn so zachovanými reliktmi lamiel ilmenitu a vo forme inklúzií a „exsolúcií“ v ilmenite. Chemické zloženie je blízke koncovému členu ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$) (obr. 7). Obsah TiO_2 je vo väčšine analýz nízky (max. 0,5 hm. %, 0,01 *apfu*) (tab. 4), vyšší je v „exsolúciách“ (do 3,3 hm. %, 0,1 *apfu*). Obsah Cr_2O_3 a V_2O_3 je nízky



Obr. 6. Klasifikácia plagioklasov a vysokoteplotných alkalických živcov podľa Deera et al. (1963).

Fig. 6. Classification of plagioclases and high temperature alkaline feldspars after Deer et al. (1963).



Obr. 7. Spinelová klasifikačná prizma, čísla udávajú počet analýz spadajúcich do rovnakého bodu. Upravené podľa Lindsleya (1991).

Fig. 7. Spinel classification prism, numbers give amount of analyses falling to the same point. Modified after Lindsley (1991).

(do 0,9 hm. %, 0,03 *apfu* a do 0,5 hm. %, 0,01 *apfu* v „exsolúciách"). Magnetit je v mnohých prípadoch intenzívne chloritizovaný. Novotvorené, idiomorfne ohraničené zrná sa vyskytujú v korundových žilkách spolu s chloritom a bližšie neurčenou Al fázou. Na styku zŕn magnetitu a ilmenitu pozorujeme korund.

Ilmenit vystupuje vo forme veľkých kryštálov prevažne s „exsolúciami" magnetitu alebo je v štádiu rozpadu, pričom vzniká magnetit, rutil a titanit. Ilmenit obsahuje do 1,46 hm. %, 0,03 *apfu* MnO (tab. 4). Exsolvovaný ilmenit obsahuje vyššie množstvo MnO (do 3,4 hm. %, 0,07 *apfu*), pričom obsah MgO a CaO je veľmi nízky (max. 0,8 hm. %, 0,03 *apfu*). Okolo ilmenitu často pozorujeme titanitový lem. Ak je ilmenit uzatvorený v amfibole, nachádza sa už v štádiu rozpadu.

Rutil a titanit vystupujú spolu s ilmenitom. Rutil ako produkt rozpadu ilmenitu tvorí v ňom malé šošovky, prípadne tvorí lem okolo rozpadajúcich sa zŕn (obr. 4D). Takýto rutil má chemické zloženie blízke koncovému členu TiO_2, pozorujeme prímes Fe. Titanit tvorí žily, inklúzie a lemy, ktoré vytvára okolo ilmenitu. Tieto lemy, ktoré sú produktom rozpadu ilmenitu, majú niekedy zvýšený obsah Al a Fe (tab. 5) v porovnaní s titanitom v drobných žilkách.

Exsolučné procesy pozorujeme prevažne v magnetite a ilmenite (obr. 4F), vyskytujú sa aj v amfibole alebo reliktoch pyroxénov. Magnetitové „exsolúcie" v ilmenite sú bežnejšie ako ilmenitové v magnetite. Štruktúru „exsolúcií" sme pozorovali v polarizačnom mikroskope v odrazenom svetle a v BSE. Vyskytujú sa jednoduché lamely ilmenitu v magnetite rovnobežné s (111), mriežky tenkých „exsolúcií" alebo „exsolúcie" rôznych typov v rámci jedného zrna. Magnetit vytvára v ilmenite tenké rovnobežné lamely.

Celohorninová analýza

Na celohorninovú analýzu sa vybrali vzorky anortozitu (TN-J-1, TN-M-3) a amfibolického gabra (TN-J-14b, TN--M-14a). Anortozity majú kumulátový charakter. Potvrdzuje to vysoký obsah Ba a Sr a výrazne pozitívna Eu anomália (tab. 6, obr. 8). Kumulátový charakter gabier naznačuje nízky obsah Zr a mierne pozitívna Eu anomália. Pre horniny je typický nízky obsah Nb (max. 1,3 ppm) a Ta (max. 1 ppm) (Lexa et al., 2006). Gabro je subalkalické, so zložením blízkym tholeiitu. Z výsledkov analýz je zreteľné, že hornina nie je obohatená o prvky skupiny platiny.

Tab. 4
Reprezentatívne analýzy magnetitu a ilmenitu prepočítané podľa Carmichaela (1967)
Representative analyses of magnetite and ilmenite calculated after Carmichael (1967)

hm. %	TN-M-13	TN-M-8	TN-M-8	TN-M-13	TN-J-2a	TN-M-8	TN-M-8	TN-M-II	TN-M-13	TN-M-8	TN-M-8	TN-M-13	TN-J-2a	TN-M-8	TN-M-8	TN-M-II
wt.%	An 9	An 16	An 18	An 3	An 11	An 14	An 13	An 1	An 8	An 1	An 17	An 2	An 9	An 12	An 11	An 2
	magnetit/magnetite								ilmenit/ilmenite							
SiO_2	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
TiO_2	2,46	3,31	2,86	1,22	1,72	0,06	0,05	0,46	49,40	50,51	50,74	47,58	48,18	51,13	49,71	49,79
Al_2O_3	0,01	0,07	0,07	0,07	0,05	0,05	0,03	0,54	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
Fe_2O_3	61,60	60,40	61,00	61,20	63,50	66,10	66,80	63,40	3,80	1,60	1,40	4,30	4,80	1,10	3,20	2,60
Cr_2O_3	0,43	0,02	0,07	0,22	0,04	0,08	0,05	0,73	0,06	0,00	0,00	0,03	0,03	0,01	0,02	0,11
V_2O_3	0,13	0,33	0,23	0,00	0,00	0,45	0,41	0,91	0,21	0,00	0,18	0,00	0,00	0,19	0,23	0,31
FeO	32,10	33,30	32,70	29,80	31,70	30,10	30,40	30,40	40,30	45,35	44,20	39,90	41,50	44,40	43,20	42,50
MnO	0,14	0,06	0,05	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	3,39	1,41	1,29	2,21	1,45	1,46	1,41	0,95
MgO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	0,30	0,05	0,05	0,36	0,17	0,07	0,04	0,75
CaO	0,16	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,12	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02
Total	97,03	97,52	97,10	92,60	97,00	94,50	95,50	96,50	97,58	98,95	97,89	94,5	96,2	98,39	97,82	97,10
Si	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,073	0,098	0,085	0,038	0,051	0,002	0,002	0,014	0,960	0,984	0,984	0,956	0,952	0,987	0,966	0,970
Al	0,001	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,001	0,025	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Fe^{3+}	1,839	1,799	1,825	1,912	1,894	1,977	1,980	1,895	0,074	0,031	0,027	0,087	0,096	0,022	0,063	0,050
Fe^{2+}	1,062	1,096	1,083	1,036	1,051	0,999	1,002	1,011	0,871	0,951	0,954	0,891	0,912	0,952	0,934	0,920
Cr	0,014	0,001	0,002	0,007	0,001	0,003	0,002	0,023	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002
V	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014	0,013	0,029	0,004	0,000	0,004	0,000	0,000	0,004	0,005	0,006
Mn	0,005	0,002	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,074	0,031	0,028	0,050	0,032	0,032	0,031	0,021
Mg	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,003	0,012	0,002	0,002	0,014	0,007	0,003	0,002	0,029
Ca	0,007	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001
Total	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	2,999	3,000	3,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

Diskusia

Skúmaný gabrovo-anortozitový masív na lokalite Must ull reprezentuje zvrstvenú intrúziu umiestnenú v kratonickom bloku. Pozorujeme striedanie vrstiev pyroxenitu, anortozitu a gabra (Lexa et al., 2006). Vek anortozitu stanovený U-Pb datovaním zirkónov je 1 800 – 3 000 Ma (Rodionov et al., 2003). Pozorovanie asociácií minerálov, mikroštruktúr a variácií chemického zloženia potvrdzuje polymetamorfný vývoj gabroidného masívu. Pôvodné pyroxény boli retrográdne nahradené amfibolmi a hornina nadobudla charakter amfibolického gabra. Najmladšie minerály (amfibol, titanit a chlorit) majú zvýšený obsah Al. Svedčí to o ďalšom štádiu premeny, ktoré nasledovalo po retrográdnej metamorfóze. To môže charakterizovať reakcia

chlorit + zoisit + kremeň = tschermakit + plagioklas + H_2O,

ktorá predstavuje prechod z fácie zelených bridlíc do amfibolitovej fácie pri nízkom tlaku. Titanit so zvýšeným obsahom Al tvorí reakčný lem okolo rozpadových zŕn ilmenitu. Podľa Harlova et al. (2006) je tvorba takéhoto lemu v podmienkach amfibolitovej fácie asociovaná s prítomnosťou aktinolitu. Na rast titanitu je potrebný zdroj Ca a znižovanie obsahu Fe za prítomnosti fluidnej fázy. Vznik Al titanitového lemu ako dôsledok reakcií nahrádzajúcich pyroxén amfibolom vyžaduje zvýšenie oxidačného potenciálu prostredia. Do úvahy pripadajú reakcie Al – OH vzťahujúce sa na horninu obsahujúcu Ca amfibol, malé množstvo klinopyroxénu a magnetit. V podmienkach amfibolitovej fácie obsah Al závisí predovšetkým od zloženia koexistujúcej fluidnej fázy, nie od tlaku a teploty (Markl a Piazolo, 1999).

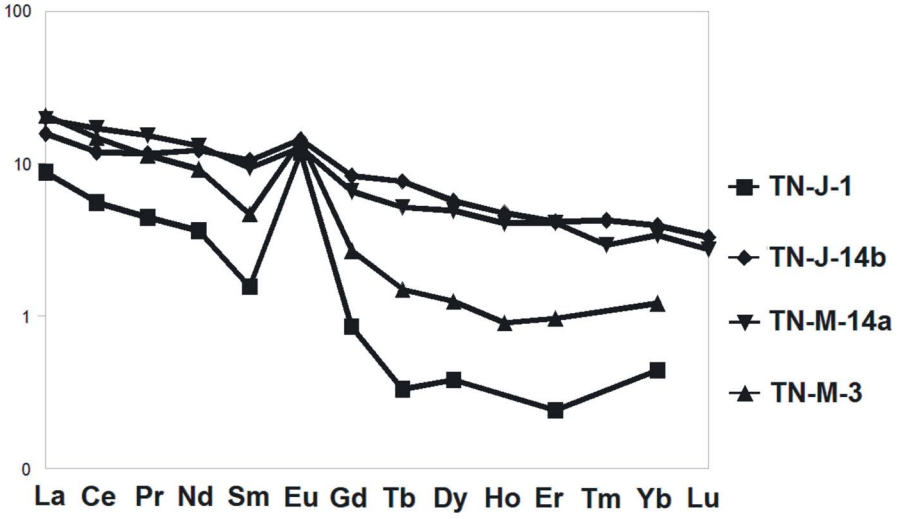
Primárna magmatická Fe-Ti oxidická mineralizácia nebola v dôsledku polymetamorfného vývoja horninového komplexu výrazne modifikovaná. Pozorujeme dva typy rudných minerálov – staršie zrná s vyvinutými oxyexsolúciami a mladšie, homogénne zrná. Sledovaním „exsolučných“ lamiel Fe-Ti oxidov môžeme odhadnúť priebeh chladnutia hornín (Lindsley, 1991). V pomaly chladnúcich horninách, kde prebiehala difúzia iónov dlhšie, sú

Tab. 5
Reprezentatívne analýzy titanitu prepočítané na 5 kyslíkov
Representative analyses of titanite. Calculation is based on 5 oxygen atoms

hm. % wt.%	TN-M-8 An 15	TN-J-14b An 32	TN-J-14b An 33	TN-J-2a An 16	TN-J-2a An 19
SiO_2	30,79	30,62	30,70	30,60	30,92
TiO_2	32,15	37,91	37,80	37,83	37,62
Al_2O_3	4,46	0,75	1,08	0,72	1,13
Cr_2O_3	0,07	0,00	0,00	0,03	0,00
FeO	4,29	0,79	1,21	0,74	1,07
MnO	0,03	0,04	0,02	0,06	0,05
MgO	1,49	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	25,56	26,94	27,18	27,20	27,33
Total	98,83	97,05	97,99	97,18	98,13
Si	1,018	1,026	1,021	1,026	1,027
Ti	0,800	0,956	0,946	0,954	0,939
Al	0,174	0,030	0,042	0,028	0,044
Cr	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000
Fe	0,119	0,022	0,034	0,021	0,030
Mn	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001
Mg	0,073	0,001	0,000	0,000	0,000
Ca	0,905	0,967	0,969	0,977	0,972
Total	3,092	3,002	3,013	3,007	3,013

Tab. 6
Celohorninové analýzy z anortozitu a gabra (Lexa et al., 2006)
Whole-rock analyses of anorthosite and gabbro (Lexa et al., 2006)

hm. %/wt.%	TN-J-1	TN-M-3	TN-M-14a	TN-J-14b
SiO_2	52,67	52,43	48,08	48,89
TiO_2	0,14	0,25	0,57	0,93
Al_2O_3	24,93	25,18	17,20	18,66
Cr_2O_3	0,006	0,023	0,050	0,007
Fe_2O_3	3,75	2,91	9,52	10,80
MnO	0,03	0,03	0,13	0,11
MgO	2,54	1,99	9,14	5,62
CaO	8,84	8,25	10,37	9,55
Na_2O	4,14	5,20	1,98	3,03
K_2O	0,86	0,89	1,02	1,33
P_2O_5	0,04	0,10	0,11	0,03
Total	99,65	99,66	99,89	99,77
ppm				
Ba	1 020,8	733,2	650,3	448,3
Co	18,1	10,2	51,3	34,5
Ga	19,4	18,6	15,6	25,7
Sr	1 261,1	1 538,7	562,2	724,4
V	11	17	161	210
Zr	3,2	22,4	35,6	17,3
Y	0,8	2,9	9,4	10,4
Mo	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu	3,1	2,7	16	21,4
Pb	0,4	0,8	1,4	0,5
Zn	22	33	25	35
Ni	22,8	12,7	49,4	31,5



Obr. 8. Chondriticky normalizované hodnoty obsahu prvkov vzácnych zemín (REE) podľa Andersa a Grevesseho (1989), upravené podľa hodnôt analýz prevzatých z práce Lexu et al. (2006).

Fig. 8. Chondrite-normalized diagram of REE after Anders and Grevesse (1989), modified after analyses from Lexa et al. (2006).

lamely hrubšie. Pri rýchlom, no nie prudkom ochladzovaní sa tvoria jemné lamely. Podľa našich pozorovaní sa v jednotlivých zrnách vyskytujú viaceré typy exsolúcií, ktoré charakterizujú rôzne procesy. Pozorujeme štruktúry typické pre vysokoteplotnú deuterickú oxidáciu ilmenitu za vzniku Fe rutilu, zrovnovážňovanie tuhého roztoku ilmenit – hematit, oxidáciu titanomagnetitu a subsolidovú redukciu ilmenitu (Lindsley, 1991).

Prítomnosť Fe-Ti oxidov vo zvrstvených gabroidných intrúziách môže naznačovať prítomnosť prvkov skupiny platiny. PGE ložiská sú asociované s rôznymi typmi maficko-ultramafických hornín zahŕňajúcich aj dunity, harzburgity, anortozity a diority. Podobné výskyty zvrstvených intrúzií sú napríklad v komplexe Rio Jacaré v Brazílii (Sá et al., 2005), Birch lake a Sonju lake v komplexe Duluth v Minnesote (Miller et al., 2002), Rincon del Tigre v Bolívii (Prendergast et al., 1998) či v komplexe Coldwell v Ontáriu (Barrie et al., 2002). Vek týchto intruzívnych telies sa prevažne pohybuje v rozmedzí 2 440 – 1 100 Ma. Mineralizácia prítomná v spomínaných komplexoch

vzhľadom na nízky obsah PGE (0,5 – 5,5 ppm) nie je ekonomická (Maier, 2005). V študovanom gabroidnom masíve na lokalite Must ull je situácia podobná, pričom obsah PGE je ešte nižší (ppb). Chromit, ktorý asociuje s PGE mineralizáciou, sa v našich vzorkách nenachádza. Magnetit a ilmenit kryštalizujú neskôr ako chromit (Irvine, 1975). Neskoré štádium frakčnej kryštalizácie Fe-Ti oxidov má za následok ich umiestnenie vo vrchnej časti zvrstvených intrúzií, chromit sa nachádza v bazálnej časti. Rudné minerály študovaných vzoriek vypĺňajú intersticiálny priestor medzi horninotvornými silikátmi. Je to možné vysvetliť mechanizmom oddelenia nemiešateľnej oxidickej taveniny zo silikátovej magmy bohatej na Fe a Ti (Kolker, 1982). Takáto tavenina je hustejšia ako silikátová a preniká ňou smerom do spodnejších úrovní intrúzie. Pre anortozit sa taktiež predpokladá vznik Fe-Ti mineralizácie z nemiešateľnej taveniny obohatenej o Fe a Ti (Naslund et al., 2002). V študovaných vzorkách sprevádza apatit rudnú mineralizáciu rovnako v gabre aj anortozite. Apatit je bežne asociovaný s oxidickými rudami, ktoré vznikli z nemiešateľných Fe-Ti tavenín (Jakobsen et al., 2005).

V Fe-Ti oxidoch, ktoré vznikli v procese frakčnej kryštalizácie zo silikátovej magmy, s postupujúcou diferenciáciou pozorujeme pokles obsahu V a Al a nárast obsahu Ti, Mn a Zn (Duchense, 1972). Magnetit s vyšším obsahom Cr kryštalizoval z taveniny s primitívnejším zložením (Lister, 1966). V analyzovaných zrnách magnetitu je obsah MgO a Al_2O_3 nižší ako 1 hm. %, čo odráža subsolidovú redistribúciu prvkov (Frost a Lindsley, 1991). Analyzovaný ilmenit má obsah MgO nižší ako 1 hm. %. Je to dôsledok reekvilibrácie s Fe-Mg silikátmi počas pomalého chladnutia. Reekvilibrácia oxidov pri vysokej teplote zahŕňa intergranulárnu výmenu Fe^{3+} a Ti medzi titanomagnetitom a ilmenitom (Frost, 1988). Pri strednej teplote sa titanomagnetit zrovnovážňuje procesom oxyexsolúcie. Pri nižšej teplote proces produkuje lamely ilmenitu v smere (111) v spineli. Počas chladnutia klesá v spineli obsah Ti. Vo väčšine plutonických hornín má spinel zloženie blížiace sa ku koncovému členu s nízkym obsahom Ti a len so stopovým množstvom MgO a Al_2O_3. To je charakteristické aj pre magnetit z analyzovaných vzoriek. Ilmenit je v mafických systémoch ochudobnený o ión Fe^{3+}.

Podľa výsledkov celohorninovej analýzy je obsah PGE prvkov veľmi nízky. V študovanom gabroidnom masíve sa tento druh mineralizácie nezistil ani napriek vhodnej geotektonickej pozícii (kratón), typu horniny (veľké gabroidné masívy so zvrstvenou textúrou, kumulátový typ hornín) a prítomnosti Fe-Ti oxidov.

Záver

Horniny gabroidných masívov na lokalite Must ull podstúpili polymetamorfný vývoj. Hlavným indikátorom metamorfných podmienok je viacero generácií amfibolu. Napriek pokročilému stupňu premeny pôvodnej horniny sa zachovali relikty magmatických minerálov a štruktúr. Prítomnosť Fe-Ti mineralizácie môže svedčiť o tom, že v skúmanej oblasti je odkrytá vrchná časť zvrstveného gabroidného masívu. Hoci v tektonickej pozícii skúmanej asociácie hornín je možné predpokladať prítomnosť PGE mineralizácie, celohorninové analýzy tento predpoklad nepotvrdili. Minerály prvkov skupiny platiny obvykle asociujú v tomto type hornín s chromitom, ktorý sa zvyčajne nachádza v hlbších úrovniach zvrstvených intrúzií. Na potvrdenie prítomnosti PGE mineralizácie je potrebný detailný vyhľadávací prieskum.

Poďakovanie. Práca nadväzuje na geologický výskum urobený v tejto oblasti v roku 2005. Ďakujeme vedúcemu tohto projektu Dr. J. Lexovi za poskytnutie vzoriek. Za vyhotovenie mikrosondových analýz ďakujeme Dr. P. Konečnému a Dr. I. Holickému z ŠGÚDŠ. Ďakujeme recenzentovi Dr. M. Ondrejkovi za pripomienky a návrhy na zlepšenie pôvodného rukopisu.

Literatúra

Anders, E. & Grevesse, N., 1989: Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *In: Geochim. cosmochim. (Oxford), Acta 53, 197 – 214.*

Armstrong, J. T., 1988: Quantitative analysis of silicate and oxide minerals: comparison of Monte Carlo, ZAF and phi-rho-z procedures. *In: Newbury, D. E. (ed.): Microbeam analysis – 1988. San Francisco, San Francisco Press.*

Badarch, G., Cunningham, W. D. & Windley, B. F., 2002: A new terrane subdivision for Mongolia: Implications for Phanerozoic crustal growth of Central Asia. *In: Journal Asian Sci., 21, 87 – 110.*

Barrie, C. T., MacTavish, A. D., Walford, P. C., Chataway, R. & Middaugh, R., 2002: Contact-type and magnetite reef-type Pd-Cu mineralization in ferroan olivine gabbros of Coldwell Complex, Ontario. *In: Cabri, L. J. (ed.): Can. Inst. Min. Metall. Petrol., Spec. He Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-group Elements, 54, 321 – 338.*

Buchan, C., Cunningham, W. D., Windley, B. F. & Tomurtuu, D., 2001: Structural and litostratigraphical characteristics of the Bayankhongor ophiolite zone, Central Mongolia. *In: J. Geol. Soc. London, 158, 445 – 460.*

Carmichael, I. S. E., 1967: The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates. *In: Contr. Mineral. Petrology (Berlin – New York), 14, 36 – 64.*

Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J., 1963: Rock-forming minerals 4. *New York, Wiley, 435.*

Dejidmaa, G., Dojrgotov, D., Gerel, O. & Gotovsuren, A., 2005: Preliminary description of mineral deposit models (types) for Mongolia. *In: Seltmann, R., Gerel, O., Kirwin, D. J.: Geodynamics and metallogeny of Mongolia with a special emphasis on copper and gold deposits, 31 – 52.*

Duchense, J. C., 1972: Iron-titanium oxide minerals in the Bjerkrem--Sogndal massif, South-Western Norway. *In: J. Petrology (Oxford), 13, 57 – 81.*

Frost, B. R., 1988: A review of graphites-ulphide-oxide-silicate equilibria in metamorphic rocks. *In: Rendiconti Soc. Ital. Mineral. Petrol., 43, 25 – 40.*

Frost, B. R. & Lindsley, D. H., 1991: Occurrence of iron-titanium oxides in igneous rocks. *In: Lindsley, D. H. (ed.): Oxide minerals: Petrologic and magnetic significance. Miner. Soc. Am. Rev. Miner., 25, 433 – 468.*

Harlov, D., Tropper, P., Seifert, W., Nijland, T. & Förster, H. J., 2006: Formation of Al-rich titanite ($CaTiSiO_4O$ – $CaAlSiO_4OH$) reaction rim on ilmenite in metamorphic rocks as a function of fH_2O and fO_2. *In: Lithos (Oslo), 88, 72 – 84.*

Irvine, T. N., 1975: Crystallization sequences in Muskox intrusion and other layered intrusions. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford), 39, 991 – 1 020.*

Jakobsen, J. K., Veksler, I. V., Tegner, C. & Brooks, C. K., 2005: Immiscible iron- and silica-rich melts in basalt petrogenesis documented in the Skaergaard intrusion. *In: Geology, 33, 885 – 888.*

Kolker, A., 1982: Mineralogy and geochemistry of Fe-Ti oxide and apatite (nelsonite) deposits and evaluation of the liquid immiscibility hypothesis. *In: Econ. Geol. (New Haven), 77, 1 146 – 1 158.*

Leake, B. E. (ed.), 1997: Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommitee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. *In: Canad. Mineralogist (Ottawa), 35, 219 – 246.*

Lexa, J., Chovan, M., Delgertsogt, B., Bačo, P., Bakos, F., Vojtko, R., Huraiová, M., Uher, P., Demko, R., Ozdín, D. & Bystrická, G., 2006: Platinum-group and rare-earth element mineralizations of Western Mongolia: A regional resource assessment. Final report of the UNDP project. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 151.*

Lindsley, D. H., 1991: Oxide minerals: Petrologic and magmatic significance. *In. Rev. Mineral., 25, 509.*

Lister, G. F., 1966: The composition and origin of selected iron--titanium deposits. *In: Econ. Geol. (New Haven), 61, 275 – 310.*

Maier, W. D., 2005: Platinum-group element (PGE) deposits and occurrences: Mineralization styles, genetic concepts, and exploration criteria. *In: Journal African Sci., 41, 165 – 191.*

Markl, G. & Piazolo, S., 1999: Stability of high-Al titanite from low-pressure calcsilicates in the light of fluid and host-rock composition. *In: Amer. Mineralogist (Washington), 84, 37 – 47.*

Middlemost, E. A. K., 1997: Magmas, rocks and planetary development. A survey of magma/igneous rock system. *London, Addison Wesley Longman limited, 299.*

Morimoto, N., Fabiers, J., Ferguson, A. K., Ginzburg, I. V., Ross, M., Seifert, F. A. & Zussman, J., 1988: Nomenclature of pyroxenes. *In: Mineral. Petrol., 39, 55 – 76.*

Naslund, H. R., Henriquez, F. & Nystrom, J. O., 2002: Magmatic iron ores and associated mineralization: Examples from the Chilean High Andes and Coastal Cordillera. *In: Porter, T. M. (ed.): Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective, 207 – 228.*

Obolenskiy, A. A., Rodionov, S. M., Ariunbileg, S., Dejidmmaa, G., Distanov, E. G., Dorjgotov, D., Gerel, O., Hwang, D. H., Sun, F., Gotovsuren, A., Letunov, S. N., Li, X., Nokleberg, W. J., Ogasawara, M., Seminsky, Z. V., Smelov, A. P., Sotnikov, V. I., Spiridonov, A. A., Zorina, L. V. & Yan, H., 2007: Mineral deposit models for Northeast Asia. *Web version of 4. 11. 2009.* http://minerals.usgs.gov/west/projects/minres.html

Ozdín, D., 2004: Skratky minerálov schválené IMA. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 36, 361 – 370.*

Prendergast, M., Bennett, M. & Henicke, G., 1998: Platinum exploration in the Rincon del Tigre Complex, Eastern Bolivia. *In: Trans. Inst. Min. Metallurgy (London), 107, 39 – 47.*

Reynolds, I. M., 1985: The nature and origin of titaniferous magnetite-rich layers in the upper zone of the Bushveld Complex: A review and synthesis. *In: Econ. Geol. (New Haven), 80, 1 089 – 1 108.*

Rodionov, S. M. (ed.), 2003: Preliminary metallogenic belt and mineral deposit maps for Northeast Asia. *USGS open file report, 204.*

Sá, J. H. S., Barnes, S.-J., Prichard, H. M. & Fisher, P. C., 2005: The distribution of base metals and platinum-group elements in magnetites and their host rock in Rio Jacaré Intrusion, Northeastern Brazil. *In: Econ. Geol. (New Haven), 100.*

www.le.ac (web version of 26.11.2008)

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 18. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Mineralogy of gabbro and anorthosite from Tarvagatay nuruu Mts. (Central Mongolia)

Our research was aimed at mineralogy, genesis and evaluation of platinum group elements (PGE) potential of gabbroic rocks. Mongolia is tectonically divided by Mid-Mongolian lineament into Northern area affected by Caledonian orogenesis and Southern area affected by Variscan orogenesis (Fig. 1; Buchan et al., 2001). Gabbro-anorthosite layered intrusion is situated on SW part of Tarvagatay nuruu Mts. in Must ull locality. Gabbroic rocks are emplaced in cratonic block in northern part of studied area. Central part of the gabbro–anorthosite massif consists of coarse-grained anorthosite, gabbro, leucogabbro and pyroxenite (Lexa et al., 2006). Gabbro often consists of light gabbro-anorthosite layers and mafic pyroxenite/gabbro layers (Fig. 2A). Gabbro has fine grained, coarse grained or cumulate structure (Fig. 2B, D). Anorthosite has coarse grained to massive structure (Fig. 2C). Gabbroic rocks underwent a retrograde metamorphic recrystallization. Main primary rock forming mineral is pyroxene with diopside composition (Tab. 1). It was replaced by amphibole (Figs. 3A and 4A). There are several types of amphiboles with hornblenditic, actinolitic and tschermakitic composition (Tab. 2, Fig. 5). Hornblende and actinolite represent retrograde stage of gabbro evolution. Both amphiboles are idiomorphic and rich green (Figs. 3A and 4B). We assume that the youngest amphibole (tschermakite) indicates a change of conditions from retrograde to higher temperature conditions. Plagioclase is often affected by saussuritization and sericitization and its composition is less basic due to retrograde processes and alterations (Tab. 3, Figs. 3B and 6). Observed apatite--ilmenite-titanomagnetite mineralization (Dejidmaa et al., 2005) is disseminated in gabbro (less in anorthosite) or forms veins in anorthosite. Hypidiomorphic apatite grains often form aggregates and are always associated with ore minerals in both, gabbro and anorthosite (Figs. 3C and 4C). Magnetite and ilmenite are the main ore minerals. Primary grains have various structural types of oxyexsolutions (Figs. 3D and 4F), homogenous grains are probably younger. Magnetite oxyexsolutions in ilmenite are more frequent than ilmenite oxyexsolutions in magnetite. Magnetite is close to the end member composition (Fig. 7) with low content of minor elements (Ti, Cr, V; Tab. 4). Ilmenite contains increased Mn, but it has low content of Mg and Ca (Tab. 4). Ilmenite breaks down and forms titanite Al-rich rims (Tab. 5; Fig. 4D). Monazite, observed as disintegrated grains (Fig. 4E), is surrounded by apatite and allanite. This monazite has very low or zero content of Th, thus is not suitable for U-Pb-Th chime dating. Based on the whole rock analysis, anorthosite and gabbro are cumulate rocks (Tab. 6, Fig. 8). Factors like the presence of Fe-Ti mineralization, lithology and emplacement of rock in cratonic block are good indicators to assume a presence of PGE mineralization, even though, we have not observed this.

Mineralia Slovaca, 42 (2010), 133 – 140
ISSN 0369-2086

11. ťažobný úsek Bane Nováky, nová ťažobná kapacita na Hornej Nitre

JOZEF HALMO, JÁN ŠARKAN, STANISLAV GURSKÝ, SEVERÍN TOMA,
IVAN LALÚCH a PAVOL BOGDAN

Hornonitrianske bane Prievidza, a. s., Matice slovenskej 10, 071 01 Prievidza

11th mining section of the Nováky mine: New exploitation capacity in the Horná Nitra region

Opening of the 11th mining section in the Nováky coal mine can be unambiguously denoted as the biggest mining investment in the recent history of the Slovak Republic. The expert team of HBP, a.s., Prievidza, in pre-investment and pre-opening phases solved numerous complexities preceding the opening, including transport, water management and energy net systems, owner relations as well as restriction concerning the Bojnice spa. Pre-opening process lasted 7 years (1999 – 2006). The project "Exploitation of the coal reserves in the 11th mining section, Nováky coal mine, detail exploration Nováky I." resulted in new mining capacity in the Horná Nitra region from 10/2009 with projected annual exploitation capacity 400 – 500 kt and durability till 2020.

Key words: coal deposit, mine, mining section, invoked investments, exploitation capacity study, economic reserves, exploitable reserves, heating capacity, safety pillar

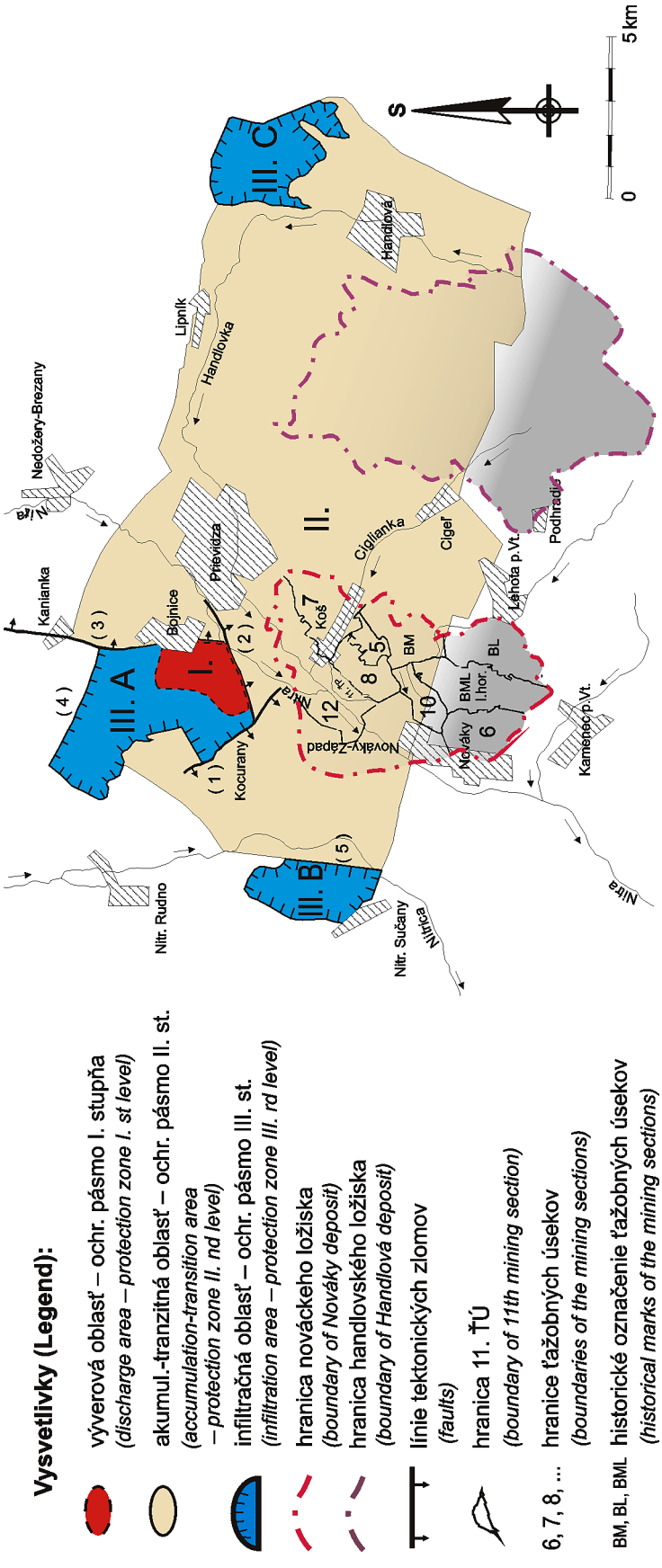
Úvod

Ťažba hnedého uhlia a lignitu v regióne Hornej Nitry v roku 2009 završuje okrúhlych 100 rokov. Hnedé uhlie vyskytujúce sa v Handlovsko-nováckej uhoľnej panve sa dobýva v troch hlbinných baniach – Baňa Handlová (r. 1909), Baňa Nováky (r. 1940) a Baňa Cigeľ (r. 1962). Tieto ťažobné organizácie v roku 1996 vytvorili zamestnaneckú akciovú spoločnosť Hornonitrianske bane Prievidza so sídlom v Prievidzi. V snahe udržať ťažobnú spôsobilosť HBP, a. s., Prievidza v úrovni okolo 2,3 mil. ton hnedého uhlia sa už v druhej polovici 90. rokov minulého storočia začalo s hodnotením zásob v rámci celého revíru Handlovsko-nováckej uhoľnej panvy. Z tejto analýzy ako najlukratívnejší vyšiel 11. ťažobný úsek, ktorý je lokalizovaný v sz. časti nováckeho uhoľného ložiska ako integrálna súčasť Bane Nováky (obr. 1). Základným problémom uvoľnenia uhoľných zásob 11. ŤÚ bola potreba „usporiadania" povrchu. Museli sa vyriešiť preložky vodohospodárskych, energetických, telekomunikačných a dopravných sietí tak, aby ich trasovanie bolo zabezpečené pred vplyvmi dobývania. Samozrejme, tento postup bol viazaný na technicko-ekonomickú efektivitu celého procesu. Celú predinvestičnú prípravu (štúdia predbežnej realizovateľnosti, štúdia realizovateľnosti – povrch, baňa) komplexne riešil tím pracovníkov HBP, a. s., v rokoch 1999 – 2006. Strategickým cieľom projektu bolo zabezpečiť dobývanie v 11. ŤÚ v Bani Nováky so zámerom udržať ťažobnú dispozíciu v Novákoch v úrovni okolo 1,3 – 1,5 mil. ton a predĺžiť životnosť HBP, a. s., Prievidza do roku 2025 – 2030. Hlavným výrobno-hospodárskym cieľom bolo pripraviť ťažobnú kapacitu s ročnou ťažbou 400 – 500 kt s priemernou technologickou výhrevnosťou 10,9 MJ · kg^{-1} s využitím zásob na úrovni okolo 67 – 68 %. Súčasnú územnú podobu nadobudol 11. ŤÚ v rámci spracovania štúdie predbežnej realizovateľnosti v roku 2000 (Halmo et al., 2000). Z celkových 52,86 mil. ton geologických zásob sz. okraja nováckeho ložiska sa pre 11. ŤÚ vyčlenili geologické bloky kontinuálne nadväzujúce na polia 8. ŤÚ. Severozápadná hranica novovytvoreného úseku je administratívna a vytvorila sa ochranným pilierom projektovaných vyvolaných investícií na povrchu. Odčlenilo sa zhruba 10,1 mil. ton bilančných zásob, pričom zvyškové zásoby sa preradili do novovytvoreného 12. ŤÚ. Dvanásty ŤÚ reprezentuje uhoľné zásoby nachádzajúce sa severne a západne od 11. ŤÚ až po okraj ložiska. Množstvo bilančných a vyťažiteľných zásob v úseku sa menilo najmä v závislosti od prieskumného procesu (Halmo et al., 2003) a od pozície posunu „preložiek" po maximálnu možnú hranicu sz. smerom (úpätie tzv. Bojnických vŕškov) a „zúženia koridoru", v ktorom sú situované preložky. Tento proces priniesol nárast zásob asi o 0,78 mil. ton.

Stručná geologická charakteristika

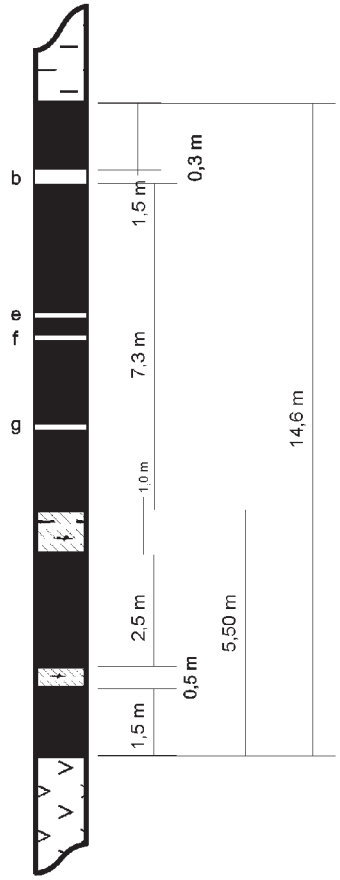
Hlbšie podložie nováckeho uhoľného ložiska tvoria zvrásnené a erodované paleogénne a spodnomiocénne sedimenty. Na povrch vystupujú spolu s predterciérnymi útvarmi len v okolitých jadrových pohoriach. Ložiskovú výplň Hornonitrianskej kotliny reprezentujú molasové sedimenty a vulkanity stredného miocénu.

Kamenské súvrstvie (spodný báden). – Ako kamenské súvrstvie sa vyčleňuje súvrstvie epiklastických vulkanických zlepencov a pieskovcov s nevulkanickým materiálom v podloží uhoľných slojov, ktoré sa



Obr. 1. Situačná mapa oblasti Nováckej a Handlovskej uhoľnej panvy.

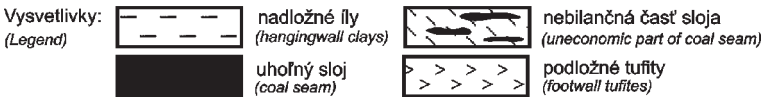
Fig. 1. Position map of Nováky and Handlová coal basins.



Výhrevnosť Q_i^r [MJ/kg] (Heat of combustion)	Objemová hmotnosť d_a^r [g/cm³] (Bulk density)	Pevnosť v prostom tlaku [Mpa] (Compressive strenght)
1,22	1,896	3,60
12,87	1,305	13,40
13,02	1,257	12,80
10,97	1,387	11,30
1,13	1,788	7,86

Obr. 2. Schematický geologický rez uhoľným slojom na 11. ťažobnom úseku.

Fig. 2. Schematic geological cross-section of coal seam in 11th mining section.



v bežnej zaužívanej terminológii označuje ako komplex podložných tufitov. Hrúbka súvrstvia je značne variabilná, maximálne okolo 350 m.

Novácke súvrstvie (vrchný báden). – Ako novácke súvrstvie sú vyčlenené produktívne vrstvy nováckeho uhoľného ložiska. Spodná hranica súvrstvia nie je ostrá, ale tvorí ju postupný prechod z podložného kamenského súvrstvia. Vrchná hranica sa kladie na strop uhoľného sloja. Súvrstvie v spodnej časti tvoria piesčito-ílovité a tufitické sedimenty, ktoré postupne prechádzajú do hnedých, tmavosivých až čiernych uhoľných ílov s uhoľným slojom. Hrúbka celého produktívneho súvrstvia je až 50 m. Najdôležitejší uhoľný sloj je tzv. ***hlavný sloj***, ktorý ako jediný je predmetom hospodárskeho záujmu. Novácke súvrstvie s vývojom hlavného uhoľného sloja je vyvinuté na celej ploche 11. ŤÚ. Slojové pásmo je vo vrchnej časti zložené z xyliticko-detritického uhlia s ojedinelými tufitickými preplástkami. V spodnej časti sloja sa striedajú polohy xyliticko-detritického a detritického uhlia s nerovnomerným obsahom minerálnej prímesi. Bilancovaná hrúbka uhoľného sloja sa pohybuje od 13,20 do 17,80 m (priemer 14,61 m). Charakteristický detail sloja 11. ŤÚ so základnými kvalitatívnymi a banskotechnickými parametrami je dokumentovaný na obr. 2. Z uhoľnopetrografickej stránky hlavný uhoľný sloj tvorí uhlie patriace k hnedouhoľným humitom. Stupeň preuhoľnenia zodpovedá rozhraniu hnedouhoľnej hemi- až ortofázy.

Košské súvrstvie (vrchný báden). – Ako košské súvrstvie sa označuje hrubé súvrstvie ílov a slienitých ílov v nadloží nováckeho súvrstvia – v bežnej zaužívanej terminológii sa označuje ako nadložné íly. Rozšírenie súvrstvia je obdobné ako v prípade nováckeho súvrstvia. V študovanom území ho zastupujú sivé a zelenosivé íly so zuhoľnatenými rastlinnými zvyškami. Íly sa miestami črepinovito rozpadajú. Vo vrchných častiach súvrstvia sa jeho charakter čiastočne mení. Pribúda piesčitej frakcie a ojedinele sa objavujú aj polohy pieskov. V bazálnej časti súvrstvia sa objavujú pomerne celistvé polohy sivých a tmavosivých diatomitických ílov. Celková hrúbka košského súvrstvia sa pohybuje v rozmedzí od 90 do 210 m.

Lehotské súvrstvie (vrchný báden). – Ako lehotské súvrstvie sa vyčleňujú štrky, piesky, piesčité íly a íly s mezozoickým a karbonátovým materiálom nad košským súvrstvím nadložných ílov, ktoré sa v bežnej zaužívanej terminológii označujú ako detriticko-vulkanická formácia. Súvrstvie je priestorovo nesúvislé, uložené na denudovanom reliéfe starších súvrství. Vrchnú hranicu v oblasti nováckeho uhoľného ložiska predstavuje styk s kvartérnymi horninami. Súvrstvie tvoria nepravidelne sa striedajúce, slabo vytriedené štrky a piesky, v menšej miere piesčité íly a íly s materiálom karbonátových hornín a kremencov mezozoika, menej žúl, kryštalických bridlíc a paleogénnych pieskovcov. V oblasti 11. ŤÚ sa lehotské súvrstvie overilo v klasickom štrkovo-piesčitom vývoji, len jeho bazálna časť pozostáva z polôh sivozelených piesčitých ílov prevrstvených polohami zaílovaných pieskov. Celková hrúbka súvrstvia sa pohybuje od 100 do 230 m.

Kvartér. – Najmladšie sedimenty v oblasti nováckeho uhoľného ložiska reprezentujú aluviálne náplavy rieky Nitry a jej prítokov, sutiny a ornica. V náplavoch sú zastúpené obliaky andezitu, mezozoických hornín, hornín kryštalinika a v menšej miere paleogénnych pieskovcov. Miestami sa nachádzajú polohy preplavených ílov a pieskov. Alúvium v tomto území dosahuje hrúbku od 10 do 30 m. Tvorí ho prevažne hnedá piesčitá hlina, v ktorej smerom do hĺbky postupne pribúda obliakového materiálu.

Tektonické pomery

Hlavná tektonická činnosť prebiehala po uložení nadložných ílov. Ložisko je porušené viacerými tektonickými poruchami poklesového charakteru a predstavuje zložitý systém priekopových prepadlín a hrastí. Generálny smer tektonických línií v južnej časti ložiska je smer S – J. Severným smerom sa tieto línie postupne stáčajú do smeru SZ – JV. Oblasť 11. ŤÚ možno z tektonického hľadiska rozdeliť na 4 bloky vymedzené niekoľkými výraznými tektonickými poruchami.

1. blok 11. ŤÚ. – Zo severnej strany ho ohraničujú poklesové tektonické prejavy smeru ZSZ – VJV s amplitúdou skoku okolo 60 m. Juhozápadné ohraničenie 1. bloku je determinované dislokáciou, ktorá sa zo smeru S – J v oblasti 5. bloku 8. ŤÚ stáča do sz. smeru. Postupne sa rozpadá na tektonické prejavy s priebehom v smere S – J, s amplitúdou asi 20 – 30 m a pozvoľným zmenšovaním skoku a na protiklonné tektonické prejavy s amplitúdou asi 60 m, ktoré vytvárajú z. a sz. demarkáciu bloku.

2. blok 11. ŤÚ. – Geologicko-tektonickú stavba tejto časti ložiska generálne formovali dve výrazné dislokácie prebiehajúce v smere ZSZ a VJV prichádzajúce do centrálnej časti od západu. Južnú hranicu bloku tvoria tektonické prejavy s výškou skoku okolo 60 m. V severnej časti územia sa pri formovaní úložných pomerov výrazne uplatnila tektonická porucha zsz.-vjv. smeru s amplitúdou skoku 150 m. Východným smerom sa rozpadla na zlomy členiace 2. blok 11. ŤÚ na 3 relatívne samostatné kryhy.

3. blok 11. ŤÚ. – Tento blok zakončuje hospodársky zaujímavé banské polia 11. ŤÚ. Hranice bloku tvoria dve tektonické línie. Západnú hranicu determinujú tektonické prejavy, ktoré vymedzujú 2. blok s výškou skoku do 30 m. Východnú hranicu 3. bloku tvorí zlom prebiehajúci v smere SZ – JV s amplitúdou okolo 50 m.

4. blok 11. ŤÚ. – Z východnej strany zakončuje uhoľné zásoby 11. ŤÚ. Tvorí samostatnú tektonickú kryhu, oddelenú od 3. bloku výraznými tektonickými prejavmi sz.-jv. smeru s amplitúdou okolo 50 m. Od banských polí 7. ŤÚ ho z východnej strany oddeľuje zlom so sz.-jv. priebehom a výškou skoku 50 m.

História projektu

Ministerstvo životného prostredia SR rozhodnutím zo dňa 16. 12. 1994 schválilo na výhradnom ložisku Nováky, DP Nováky, zásoby hnedého uhlia v množstve 166,4 mil. ton. Bilancia v rámci tejto hodnoty vzťahujúca sa na pôvodnú rozlohu 11. ŤÚ predstavuje 60,4 mil. ton geologických zásob, z toho 52,86 mil. ton je bilančných. Ide o zásoby viazané v OP železničnej dráhy Nováky – Prievidza a OP malomagurského zlomu (ochrana Kúpeľov Bojnice) až po okraj ložiska. Problémom viazanosti týchto zásob sme sa zaoberali už v záverečnej správe s výpočtom zásob k 1. 1. 1994 (Halmo et al., 1994), pričom povinnosť organizácie riešiť tento stav sa premietla aj do príslušného rozhodnutia ministra ŽP SR. Preto HBP, a. s., Prievidza sa začali 11. ŤÚ zaoberať koncom 90. rokov s tým, že zásoby v tzv. západnom koridore bude potrebné právne a technicky doriešiť. Vychádzajúc z množstva viazaných bilančných zásob, vedenie HBP, a. s., (11/1999) sa rozhodlo pristúpiť k spracovaniu štúdie predbežnej realizovateľnosti s cieľom zhodnotiť všetky aspeky uvoľnenia zásob – preložky riek Nitry a Handlovky, železnice, energetických a inžinierskych sietí. Úlohu pod názvom *Exploatácia uhoľných zásob 11. ŤÚ HBP, a. s., Baňa Nováky, o. z.,* začal riešiť projektový tím odborníkov HBP, a. s., Prievidza.

Rok 1999 – 2000. – V štúdii predbežnej realizovateľnosti (Halmo et al., 2000) sa rozpracovalo riešenie v dvoch alternatívach (alt. č. 1 – s preložkou rieky Nitry a Handlovky, alt. č. 2 – bez preložky riek). Alternatíva č. 2 sa vyhodnotila ako nerealizovateľná. Ďalej sa pokračovalo v projekcii alternatívy č. 1, ktorá sa hodnotila v 2 variantoch. Rozhodlo sa, že v ďalšom stupni projekcie sa bude pokračovať vo variante I – zachovanie železničnej stanice v obci Koš a časti kasární VÚ Nováky. Zároveň sa v rámci štúdie navrhol ťažobný ložiskový prieskum povrchovými vrtmi (6 vrtov) s cieľom spresniť geologicko-tektonické riešenie ťažobných polí 11. ŤÚ.

Rok 2003. – Realizoval sa ťažobný prieskum (6 vrtov). Technické práce vykonala Optima, a. s., Nová Baňa. Záverečnú správu s výpočtom zásob so stavom k 1. 11. 2003 spracovali pracovníci HBP, a. s. (Halmo et al., 2003). Prieskum potvrdil lukratívnosť zásob 11. ŤÚ s tým, že v rámci geologicko-tektonického riešenia sa vyčlenili bloky, z ktorých 1 – 3 sú vhodné na banské podnikanie. So stavom k 1. 11. 2003 sa vypočítalo 10,024 mil. ton geologických zásob s priemernou úložnou výhrevnosťou 11,75 MJ · kg^{-1} s priemernou hrúbkou 14,61 m a 6,218 mil. ton vyťažiteľných zásob.

Rok 2004. – Štúdia realizovateľnosti (Halmo et al., 2004) preukázala opodstatnenosť pokračovania na projekte vo variante I. Technicko-ekonomické parametre zámeru ťažby uhlia v 11. ŤÚ v nadväznosti na vyvolané investície boli pozitívne. Základná otvárka nadväzuje na ťažobnú základňu 8. ŤÚ. Dobývanie hrubého sloja sa riešilo v 4 variantoch. S plným dôrazom na ekonomiku ťažby (využitie zásob 68 %) sa prijala technológia odľahčujúceho nadstropu (1. vrstva) a medzistropu (2. vrstva).

Preložky na povrchu sa jednoznačne riešili vo variante I – koncentrovaným koridorom sz. od hranice 11. ŤÚ.

Rok 2005. – Prebiehal rozhodovací proces vo vrcholných orgánoch akciovej spoločnosti. Predstavenstvo akciovej spoločnosti v máji 2005 súhlasilo so spracovaním zámeru na posudzovanie vplyvov na životné prostredie (EIA) a určilo na to príslušný projektový tím. Podstatná časť roka zo strany projekčnej zložky HBP, a. s., bola zameraná na konzultácie so štátnymi orgánmi (MŽP SR, PriF UK Bratislava, OBÚ Prievidza, HBÚ Banská Štiavnica) o tom, či v území s určeným DP je potrebné spracovať EIA, keďže rozhodnutie o CHLÚ je rozhodnutím o využití územia. Problém sa uzavrel až v januári 2006 prijatím nového zákona o posudzovaní vplyvov na ŽP (zákon č. 24/2006 Z. z.). Vecná stránka obsahu EIA sa uzavrela s OÚŽP Prievidza v máji 2006.

Rok 2006. – V súlade so znením § 33 zákona č. 44/1988 Zb. v nasledujúcom znení sa uzavreli dohody o riešení konfliktu záujmov so všetkými dotknutými orgánmi a organizáciami – ŽSR Bratislava, Orange, a. s., Bratislava, Slovak Telecom, a. s., Bratislava, SVP, š. p., Banská Štiavnica, MO SR Bratislava, Meliorácie, š. p., Bratislava, SEPS, a. s., Bratislava, SPP, a. s., Bratislava, Stredoslovenská energetika, a. s., Žilina, VOP, a. s., Nováky. Plán otvárky a geologického prieskumu 11. ŤÚ v DP Nováky vypracovali pracovníci HBP, a. s., Prievidza (Bražina et al., 2005) a ako zmenu č. 2 ho v máji 2006 povolil OBÚ v Prievidzi. Envigeo, a. s., Banská Bystrica v úzkej súčinnosti s HBP, a. s., Prievidza vypracovala v júli 2006 zámer činností podľa zákona č. 24/2006 Z. z. o posudzovaní vplyvov na ŽP úlohu *Exploatácia uhlia v 11. ŤÚ, HBP, a. s., Prievidza* (Schwarz et al., 2006). Rozhodnutie ObÚŽP Prievidza bolo vydané v septembri 2006 s tým, že zámer exploatácie 11. ŤÚ sa nebude posudzovať. Týmto aktom sa predinvestičná fáza skončila.

Roky 2007 – 2008. – Začali sa práce na spracovaní príslušnej projektovej dokumentácie v súlade so stavebným poriadkom pre všetky úrovne konania. Generálnym projektantom súboru stavieb – povrch – sa stali Banské projekty, a. s., Bratislava. Toto obdobie tak isto nebolo jednoduché, najmä z pohľadu schvaľovania projektovej dokumentácie pre jednotlivé stupne stavebného konania (územné konanie, stavebné konanie) predovšetkým kvôli vlastníckym vzťahom. Na ilustráciu uvádzame, že plocha celkových trvale odňatých pozemkov na vyvolané investície – povrch – predstavuje 14,6 ha poľnohospodárskej a časti lesnej pôdy. Pri tomto rozsahu však bolo potrebné usporiadať asi 5 300 vlastníckych podielov. Túto činnosť pre HBP, a. s., Prievidza zabezpečovala súkromná geodetická a právna kancelária. Proces výkupov sa ešte v plnom rozsahu neskončil.

Rok 2008 – 2009. – Generálnym dodávateľom súboru stavieb na povrchu v súlade so zákonom o verejnom obstarávaní sa stal Váhostav-SK, a. s., Žilina. Stavebné práce na preložkách sa začali v septembri 2008 a vecne sa skončili v júni 2009. Začiatok ťažby v 11. ŤÚ je plánovaný na október 2009.

Koncepcia riešenia – povrch, podzemie

Základným technickým aspektom riešenia bola potreba uvoľniť povrch – preložky rieky Nitry a Handlovky, VTL-plynu, NTL-plynu, VVN-220 kV, VN-22 kV, železničná trať Nováky – Koš, železničná vlečka Nováky, VOP, a. s., Nováky, objekty kasární MO SR, optické káble Orange, a. s., a Slovenské telekomunikácie, a. s. Z hľadiska projekcie bol dominantný reliéf povrchu sz. časti 11. ŤÚ, ktorý tvoril aj priestorové limity pre potenciálne preložky. Išlo najmä o tzv. Bojnické vŕšky, ktorých päta svahu limitovala sz. demarkáciu vyvolaných investícií. Musel sa pri tom brať ohľad aj na dostatočné prevýšenie medzi obcou Opatovce nad Nitrou a mestom Nováky. Problém umocňovala aj skutočnosť, že v 8. ŤÚ prebiehala intenzívna ťažba. Už v úvodnej fáze projektu sa prijala koncepcia, že všetky líniové stavby budú sústredené do jedného koridoru. Pred týmto rozhodnutím sa analyzovali dve generálne alternatívy riešenia z pohľadu vyvolaných investícií:

– **alternatíva č. 1** – preložky všetkých dopravných, vodohospodárskych a energetických sietí,

– **alternatíva č. 2** – v rozsahu alternatívy č. 1, ale bez preložky rieky Nitry a Handlovky.

Pri hodnotení alternatívy č. 2 aj napriek vhodným banskotechnickým podmienkam dobývania (hĺbka uloženia sloja 350 – 400 m pod povrchom, ochranná hrúbka ílov košského súvrstvia viac ako 90 m) sme narazili na vážny vodohospodársky problém spojený s podrúbaním časti „živých“ korýt riek Nitry a Handlovky. Pri analýze modelu vplyvov poddolovania územia (podľa Balsa) pozdĺž koryta rieky Nitry vznikla v časti ťažobných polí 7., 8. a 11. ŤÚ veľmi zložitá depresná kotlina. Táto kotlina neumožňovala usmerniť tok Nitry z východnej strany s jeho následným zaústením do pôvodného koryta sv. od mesta Nováky. Technické riešenie v nadväznosti na úklon územia a potrebu usmernenia toku Nitry by si vyžiadalo realizáciu nákladných vodohospodárskych úprav – ochranných hrádzí. Preto sme sa v ďalšom riešení alternatívou č. 2 nezaoberali pre jej právnu, technickú a ekonomickú nerealizovateľnosť. Na základe uvedených skutočností v rámci štúdie predbežnej realizovateľnosti (Halmo et al., 2000) sa rozpracovala alternatíva č. 1 v dvoch variantoch s rôznou kombináciou ochrany nových povrchových objektov. Za ne sme považovali železničnú trať Nováky – Koš, objekty Prefabetónu, a. s., Koš, Železničnú stanicu Koš, objekty MO SR v Novákoch (kasárne) a riečne mosty na trase Koš – Opatovce nad Nitrou. Rámcove možno jednotlivé varianty charakterizovať takto:

Tab. 1
Technicko-ekonomická bilancia variantu I a II
Technical-economical parameters of variants I and II

Variant	Geolog. zásoby (mil. t)	Vyťažiteľné zásoby (mil. t)	Vyvolané investície (mil. Sk)	Zaťaženie vyvol. invest. (Sk/t)	Hospodársky výsledok (Sk/t)
I	9,975	5,985	217,250	38,21	–27,36
II	16,754	10,052	413,67	48,79	–34,55

Tab. 2
Bilancia zásob podľa ťažobných blokov k 1. 11. 2003
Resources and reserves balance in individual mining blocks as of 1. 11. 2003

Blok	Hrúbka (m)	Výhrevnosť (MJ/kg)	Geologické zásoby (t)	Vyťažiteľné zásoby (t)
1	14,25	11,61	3 304 362	1 985 921
2	14,88	11,92	5 194 410	3 121 840
3	14,45	11,48	1 271 343	764 076
4	14,55	10,89	253 930	152 612
Spolu			10 024 045	6 024 449

Tab. 3
Bilancia zásob 11. ŤÚ – porovnanie rokov 2004 a 2007
Resources and reserves balance of 11th mining section – comparison between 2004 and 2007

Blok	Hrúbka (m)	Výhrevnosť (MJ/kg^{-1})		Geologické zásoby (t)		Vyťažiteľné zásoby (t)	
		2004	2007	2004	2007	2004	2007
1	14,25	11,61	11,63	3 304 362	3 555 752	2 316 313	2 409 068
2	14,88	11,92	11,99	5 194 410	5 904 951	3 784 942	4 223 004
3	14,45	11,48	11,44	1 271 343	1 140 278	875 783	752 429
4	14,55	10,89	10,89	253 930	182 388	165 055	0
Spolu	14,61	11,74	11,79	10 024 045	10 783 369	7 142 093	7 384 501

Tab. 4
Objektová sústava 11. ŤÚ – povrch
Surface infrastructure in 11th mining section

Stavebné celky	m	Náklady v mil. Sk
SC-01, Železničná trať	2 930	91,00
SC-02, Železničná vlečka + most	882	38,00
SC-03,VVN 220 kV	1 858	24,40
SC-04, VN 22 kV	550	2,20
SC-05, Opt. vedenia	2 700	1,40
SC-06, Vodné toky	2 600	113,50
SC-07, VTL-plyn	2 608	24,00
SC-08, Stav. VÚ Nováky		6,00
Ventilátor, jama B		60,00
Projekt, Výkupy pozemkov, prieskumy		92,00
Spolu	–	452,50

Variant I – zachováva železničnú stanicu v Koši a kasárne v Novákoch.

Variant II – zvažuje sa asanácia železničnej stanice v Koši, kasární v Novákoch a objektov Prefabetónu, a. s., Koš.

V rámci technicko-ekonomickej analýzy v nadväznosti na náklady preložiek a prognózne množstvo vyťažiteľných zásob (porovnanie variantov) ako efektívnejší vyšiel variant I. Vychádzajúc zo štúdie predbežnej realizácie, rámcové parametre zámeru sumarizuje tab. 1 (cenová úroveň 10/2000).

Základným problémom v tejto fáze projektu bola jednoznačne potreba realizácie ťažobného geologického prieskumu. Podiel uhoľných zásob v kategórií Z-3 (predpokladané zásoby) bol okolo 92 %. V súlade s platnými predpismi to zodpovedalo preskúmanosti zhruba na úrovni kritérií pre vyhľadávací prieskum. Realizácia prieskumu bola nosnou podmienkou pokračovania prác na projekte. V roku 2002 bol vypracovaný projekt geologického prieskumu v poliach 11. ŤÚ v rozsahu variantu I (Halmo et al., 2002). Pozostával zo 6 povrchových vrtov. Prieskumné práce sa skončili čiastkovou záverečnou správou s výpočtom zásob so stavom k 1. 11. 2003 (Halmo et al., 2003). Výsledky prieskumu sumarizuje tab. 2.

Následne sa otvárka a exploatácia uhoľných zásob 11. ŤÚ riešila štúdiom realizovateľnosti. Základný problém „riešenia povrchu“ bol rozpracovaný vo variante I. Po dohode s MO SR sa pristúpilo k čiastočnej asanácii objektu kasární v Novákoch. V rámci projekcie už definitívnych línií preložiek (Banské projekty, s. r. o., Bratislava, 2008) sa dohodlo určité stlačenie koridoru preložiek priemerne o zhruba 50 m. To prinieslo ďalší nárast zásob na ťažbu. Porovnanie pohybu zásob medzi štúdiou realizovateľnosti (obr. 10) r. 2004 a projektovou dokumentáciou pre územné konanie (2007) je spracované v tab. 3.

Zhrnutie technicko-ekonomického riešenia preložiek povrchových objektov v spojitosti s exploatáciou 11. ŤÚ je spracované podľa jednotlivých stavebných celkov v tab. 4 (cenová úroveň z roku 2008). Základná otvárka 11. ŤÚ nadväzuje z jv. strany na ťažobnú základňu 8. ŤÚ. Je pokračovaním realizovaných banských prác v rámci otvárky II. etapy BML. Generálna banská dispozícia je zrejmá z obr. 11. Bola rozpracovaná v rámci štúdie realizovateľnosti (2004) a doplnená v pláne prípravy a prieskumu (Bražina et al., 2005). Každý blok 11. ŤÚ sa rieši samostatne, navzájom nezávislým spôsobom. Dobývanie v nadväznosti na hrúbku sloja (h = 14,61 m) je naprojektované v dvoch vrstvách. Prvýkrát sa použije technológia stenovania s krátkym nadstropom (h_R = 7,30 m) a v druhej vrstve sa bude aplikovať technológia stenovania s medzistropom. Kumulatívny výsledok hospodárenia v rámci štúdie (2004) bez nákladových úrokov bol spracovaný v dvoch alternatívach. Alternatíva č. 1 (dobývanie stenovaním na plnú hrúbku) pri aplikovanej technológii reprezentuje celkovú ťažbu 5,350 mil. ton. Alternatíva č. 2 (dobývanie stenovaním na 2x – odľahčovací nadstrop, medzistrop) predstavuje celkovú ťažbu 6,400 mil. ton. Spracovanie efektívnosti ťažby z 11. ŤÚ v spomínaných alternatívach sa urobilo na základe použitia ekonomických prvkov a postupov využívaných v HBP, a. s. (hodnotenie nákladov po procesoch, hodnotenie ekonomickej efektívnosti ťažobných blokov, kalkulačné výsledky uhlia atď.). Výpočty sa robili na základe štatistických údajov a z predpokladaných vstupov v roku 2004. Z kumulatívneho výsledku hospodárenia (r. 2005 – 2022) vyplýva, že hospodársky výsledok úseku bude v červených číslach len do roku 2014. Rámcové náklady na realizáciu základnej otvárky – baňa – predstavujú 433,0 mil. Sk. Celkové investičné náklady na sprístupnenie uhoľných zásob 11. ŤÚ (povrch, baňa) sa odhadujú na 885,5 mil. Sk. Celková dĺžka otvárkových chodieb predstavuje 7 870 m, realizovať sa budú v 2 etapách. Doplňujúci ťažobný prieskum banských diel je projektovaný v rozsahu 2 000 m.

Záver

V rámci úlohy *Exploatácia uhoľných zásob 11. ŤÚ nováckeho uhoľného ložiska, DP Nováky* HBP, a. s., Prievidza postupovali štandardným spôsobom. V predinvestičnej fáze projektu sa vypracovali príslušné dosahové a hodnotiace štúdie, v ktorých sa preukázala technicko-ekonomická opodstatnenosť realizácie zámeru. Celková predinvestičná príprava trvala 6 rokov (2000 – 2006) v rámci príslušných rozhodovacích procesov na úrovni vedenia akciovej spoločnosti. Vďaka dobrej predinvestičnej príprave (štúdie, EIA) sa značne skrátilo obdobie projekcie celého zámeru a následne aj výstavby.

Nemenej významným vstupom pre začatie otvárky 11. ŤÚ Bane Nováky bolo vyriešenie vzťahu ťažby uhlia na nováckom uhoľnom ložisku k prírodným liečivým zdrojom Kúpeľov Bojnice. Preukázalo sa (Halmo et al., 1997, 2006), že ťažba uhlia v nováckej depresii nemôže negatívne ovplyvniť kvantitatívne ani kvalitatívne parametre termálnej minerálnej vody žriedelnej štruktúry bojnickej vysokej kryhy. Vydaním vyhlášky MZ SR č. 255/2008 Z. z., ktorou sa vyhlasujú ochranné pásma prírodných liečivých zdrojov v Bojniciach, sa skončil 25-ročný geologický prieskumný a výskumný proces v Hornonitrianskej kotline v tejto oblasti.

Nemalým problémom bola aj potreba doriešiť financovanie celého projektu. Z viacerých rozpracovaných variantov sa nakoniec prijalo rozhodnutie, že investičný zámer exploatácie 11. ŤÚ sa bude financovať kombinovane zo zdrojov HBP, a. s., Prievidza a úverom z komerčnej banky. Strategický cieľ projektu zabezpečiť dobývanie v 11. ťažobnom úseku DP Nováky I so zámerom udržať ťažobnú spôsobilosť Bane Nováky v objeme asi 1,3 mil. ton ročne a predĺžiť životnosť HBP, a. s., Prievidza do roku 2026 až 2030 sa napĺňa. Teraz bude záležať na výrobnej zložke organizácie, aby sa naplnili aj výrobné ciele projektu, a to zabezpečiť ročnú ťažbu z úseku okolo 500 kt s priemernou technologickou výhrevnosťou okolo 10,85 MJ · kg^{-1} a s využitím zásob na úrovni 68 %.

Celý projektový zámer *Exploatácia uhoľných zásob 11. ŤÚ...* prebehol štandardným hodnotiacim a projekčným procesom. Preukázalo sa, že aj v nových spoločensko-ekonomických podmienkach je možné otvoriť novú uhoľnú baňu. Vďaka patrí všetkým, ktorí sa na projekte podieľali.

Vysokú odbornú zdatnosť preukázali aj dodávatelia stavebných prác, ktorí excelentne zvládli najmä tvrdé podmienky zimy rokov 2008 – 2009. Výstupom snaženia v rokoch 2000 – 2009 je sprístupnenie pravdepodobne najlukratívnejších uhoľných zásob v SR.

Literatúra

Bražina, M., Šarkan, J., Mjartan, J., Matúš, V., Toma, S. & Bednár, O., 2005: Plán otvárky a geologického prieskumu, zmena č. 2, HBP, a. s., Prievidza. *Manuskript. Prievidza, archív HBP.*

Čertík, P., Bereš, L. & Nagy, V., 2007: Otvárka 11. ťažobného úseku – povrch projekt pre DUR, Banské projekty, s. r. o. *Manuskript. Bratislava, archív HBP.*

Halmo, J., Verbich, F., Toma, S. & Beláček, J., 1994: Záverečná správa s výpočtom zásob, výhradné ložisko Nováky, stav k 1. 1. 1994, HBP, š. p., Prievidza. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Halmo, J., Lalúch, I., Šarkan, J., Toma, S. & Juriš, J., 2000: Exploatácia uhoľných zásob 11. ŤÚ, HBP, a. s., Baňa Nováky, štúdia predbežnej realizovateľnosti, HBP, a. s., Prievidza. *Manuskript. Prievidza, archív HBP.*

Halmo, J. & Šarkan, J., 2002: HBP, a. s., BN, o. z., Nováky – 11. ŤÚ, ťažobný prieskum, projekt, HBP, a. s.. *Manuskript. Prievidza, archív HBP.*

Halmo, J., Šarkan, J. & Toma, S., 2003: HBP, a. s., BN, o. z., Nováky – 11. ŤÚ, ČZS etapy ťažobného prieskumu, OPTIMA, a. s., Nová Baňa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Halmo, J., Toma, S., Šarkan, J., Bražina, M., Sásik, J. & Beláček, J., 2004: Exploatácia uhlia nováckeho uhoľného ložiska, DP Nováky, štúdia realizovateľnosti, HBP, a. s., Prievidza. *Manuskript. Prievidza, archív HBP.*

Halmo, J., Panák, D. & Tkáčik, P., 2006: Revízia ochranných pásiem prírodných liečivých zdrojov kúpeľného miesta Bojnice, HBP, a. s., Prievidza. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Schwarz, J., Halmo, J. & Slobodník, V., 2006: Exploatácia uhlia v 11. ŤÚ, HBP, a. s., Baňa Nováky, zámer činnosti (EIA), ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica. *Manuskript. Prievidza, archív HBP.*

Rukopis doručený 1. 2. 2010
Revidovaná verzia doručená 18. 2. 2010
Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Geovestník

Informačný spravodajca pre geológiu, baníctvo, úpravníctvo a životné prostredie

Príloha časopisu Mineralia Slovaca, roč. 42, č. 1

NOVÉ VÝSLEDKY PRIESKUMU LOŽÍSK A MODERNÉ TRENDY V ŤAŽBE RUDNÝCH NERASTNÝCH SUROVÍN V ZÁPADNÝCH KARPATOCH

KONFERENCIA VENOVANÁ ING. L. SOMBATHYMU

New results in exploration and modern trends in mining in the Western Carpathians – *conference dedicated to Ing. L. Sombathy*

25. – 26. 2. 2010 Banská Štiavnica

František Bakos a Lucia Ďurigová

Abstract: *On February 25 – 26, 2010 the conference entitled* ***New results in exploration and modern trends in mining in the Western Carpathians*** *took place in the old mining town Banská Štiavnica. Because the turn of the 3rd millennium is characterized by the entry of foreign capital into geological exploration and mining in Slovakia as well as by the use of modern methods and technologies, the aim of the conference was to discuss new trends and results of geological exploration, to evaluate mineral deposits and effects of mining on the environment, to solve conflicts of interests and to inform the public about activities in these fields. The contribution brings the selected presentations from the conference.*

On February 25 – 26, 2010 the conference entitled *New results in exploration and modern trends in mining in the Western Carpathians* took place in the old mining town Banská Štiavnica. The event was dedicated to Ing. Ladislav Sombathy and was realized under the auspices of the Minister of Environment of the Slovak Republic. The Conference was initiated by the firm Eastern Mediterranean Resources – Slovakia, s. r. o. (EMED), together with the Faculty of Natural Sciences of the Comenius University, the Geological Institute of the Slovak Academy of Sciences, the State Geological Institute of D. Štúr, the Slovak Association of Economic Geologists, Geological Department of the Ministry of Environment, and the Slovak Mining Museum.

The turn of the 3rd millennium is characterized by the entry of foreign capital into geological exploration and mining in Slovakia and by the use of modern methods and technologies. As the exploration and mining process modernized, geological legislative has changed and renewed. The attitude of exploration and mining companies towards the public and environment has also changed. The aim of the conference was to discuss new trends and results of geological exploration, to evaluate mineral deposits and effects of mining on the environment, to solve conflicts of interests and to inform

V dňoch 25. – 26. februára 2009 sa v Banskej Štiavnici uskutočnila konferencia s názvom *Nové výsledky prieskumu ložísk a moderné trendy v ťažbe nerastných surovín v Západných Karpatoch*. Podujatie bolo venované Ing. Ladislavovi Sombathymu a uskutočnilo sa pod záštitou ministra životného prostredia SR. Organizovanie konferencie iniciovala spoločnosť Eastern Mediterranean Resources – Slovakia, s. r. o. (EMED), spolu s Prírodovedeckou fakultou Univerzity Komenského, Geologickým ústavom Slovenskej akadémie vied, Štátnym geologickým ústavom Dionýza Štúra, Slovenskou asociáciou ložiskových geológov, sekciou geológie a prírodných zdrojov Ministerstva životného prostredia SR a Slovenským banským múzeom.

Pre koniec 2. a začiatok 3. tisícročia je charakteristický výrazný vstup zahraničného kapitálu do geologického prieskumu a ťažby nerastných surovín na Slovensku, začali sa využívať nové metódy a modernizovať technológie. S modernizáciou prieskumu a ťažby sa zmenila a doplnila geologická legislatíva, zmenil sa postoj prieskumných a ťažiarskych spoločností k verejnosti a životnému prostrediu. Cieľom konferencie bolo diskutovať o nových trendoch a výsledkoch geologického prieskumu, hodnotení ložísk nerastných surovín, vplyvov ťažby na životné prostredie a riešení konfliktu záujmov vo vzťahu k obyvateľstvu, ako aj

the public about the development in these fields. Selected contributions from the conference are published in this issue of Mineralia Slovaca (42/1/2010), informative contributions and abstracts of lectures, which were part of the conference, are published below. We believe that the published data will be a valuable source of new information about mineral deposits in the Western Carpathians.

informovať širokú odbornú verejnosť. Vybrané príspevky z tejto konferencie sú uverejnené v tomto čísle (42/1/2010) časopisu Mineralia Slovaca, informatívne príspevky a abstrakty prednášok, ktoré odzneli na konferencii, nasledujú za týmto textom. Veríme, že publikované údaje budú tradične cenným prameňom nových informácií o ložiskách nerastných surovín v Západných Karpatoch.

Obr. 1. Konferencia sa konala v reprezentatívnych priestoroch Rytierskej sály Starého zámku. Foto F. Bakos.

Fig. 1. The conference took place in representative rooms of the Knight´s Hall in the Old Castle. Photo F. Bakos.

Abstrakty – Abstracts

P. BAČO[1], J. BAŠISTA, K. EGYÜD, J. KOMOŇ, M. REPČIAK[1] a J. TÖZSÉR: **Nové údaje o drahokovovej mineralizácii v oblasti Hlivíšť a Ruskej Bystrej (Vihorlatské vrchy)**

[1]Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, Jesenského 8, 040 01 Košice

Cieľom geologických prác realizovaných v nedávnom období v prieskumnom území Ruská Bystrá bolo preveriť možnú prítomnosť produktov drahokovovej mineralizácie v centrálnej zóne stratovulkánu Diel vo Vihorlatských vrchoch a v priľahlej časti flyšového pásma identifikovať užší priestor zlatonosných hrubodetritických fácií a možnosti výskytu rozsypov v sedimentoch recentnej hydrosiete.

V centrálnej zóne stratovulkánu Diel sa realizoval komplex geologických (geologické mapovanie, mineralógia), geofyzikálnych (VP, SOP, magnetometria a gravimetria) a geochemických (pôdna geochémia, litogeochémia) prác.

Geologickým mapovaním a špeciálnym mineralogickým štúdiom sa v centrálnej zóne stratovulkánu charakterizovali a priestorovo interpretovali zóny alterácie typu propylitizácie, argilitizácie a zistili sa minerálne premeny typu pokročilej argilitizácie.

V rámci argilitizácie môžeme vyčleniť a interpretovať priestorové rozšírenie jednotlivých zón s charakteristickou asociáciou sekundárnych minerálov. Periférnu zónu argilitizácie tvorí asociácia montmorillonit/smektit ± illit a vnútornejšiu zónu predstavujú intenzívne alterované horniny s asociáciou montmorillonit/smektit ± illit ± kremeň, montmorillonit/smektit + illit ± kremeň a montmorillonit/smektit + illit + kremeň ± kaolinit. V tomto prostredí je ojedinele prítomná aj pyritizácia. Pre najintenzívnejšie prejavy premien sú charakteristické premeny typu pokročilej argilitizácie. Sekundárne asociácie tvorí illit, kaolinit a kremeň v rôznom vzájomnom pomere alebo s výraznou dominanciou jedného druhu. Ich priestorová pozícia koinciduje s prítomnosťou brekciovitých kavernóznych hornín hydrotermálno-explozívneho charakteru a pravdepodobne sú súčasťou fosílneho hydrotermálneho centra. Charakteristická je prítomnosť turmalínu v matrixe týchto hornín a sulfidická (Cu, Pb, Zn a Fe) mineralizácia v mikroskopickom vývoji. Prejavy drahokovovej mineralizácie sa zaznamenali iba sporadicky vo veľmi nízkom obsahu – do 0,01 ppm. Pozitívne vzorky priestorovo koincidujú s nateraz zistenou sulfidickou mineralizáciou v hydrotermálno-explozívnych brekciách. Pre tento predpokladaný epitermálny systém je typická prítomnosť Bi a Te v množstve, ktoré umožňuje vystupovanie ich samostatných minerálnych druhov. S vnútornou zónou alterácií priestorovo koinciduje interpretovaný komplex intruzívnych hornín, ktorý sa gravimetricky prejavuje ako kladná anomália na mape Bougerových anomálií. Nad interpretovaným intruzívnym telesom

a čiastočne aj v jeho okolí v hĺbke je prítomná anomália indukovanej polarizácie.

V širšom okolí predpokladaného fosílneho hydrotermálneho centra sa vyskytujú koncentrické anomálie Te, Se a As. Stotožňujú sa s anomáliami indukovanej polarizácie a sú nad Bougerovými anomáliami, ktoré indikujú apikálne časti intruzívneho komplexu. Asociácia prvkov Cu, Pb a Zn vytvára koincidujúce anomálie lokalizované na západných a východných svahoch centrálnej zóny a čiastočne presahujúce za hrebeňovú líniu. Oproti predchádzajúcim prvkom majú lineárny charakter s.-j. až sv.-jz. smeru. Sú v prostredí zóny nízkoteplotnej argilitizácie a vystupujú na západnej (jz.) aj východnej (sv.) strane anomálií Te, As, IP aj gravimetrie. Obsah prvkov drahokovovej mineralizácie (Au a Ag) v metalometrických vzorkách bol pomerne nízky – maximálne prvé desiatky ppb – a ich výskyt sa sústreďuje v centrálnych, najvnútornejších zónach alterácií. Na základe týchto údajov predpokladáme, že erozívnym zrezom je odkrytá apikálna časť epitermálneho systému so zrudnením v hĺbke asi 50 až 100 m a potenciálnu prítomnosť ekonomicky zaujímavej koncentrácie drahokovovej mineralizácie môžeme očakávať až v hĺbke okolo 200 – 300 m od dnešného povrchu

Problematika klastogénneho zlata v prostredí flyšového pásma sa riešila v širšom okolí Ruskej Bystrej. Zvýšený počet zlatiniek bol identifikovaný v znosovej oblasti pravostranného prítoku Sobraneckého potoka nad obcou Podhoroď, ľavostranných prítokov potoka Stežná po ústie potoka Luhy, v doline potoka Tichá voda a v pravo- aj ľavostranných prítokoch potoka Luhy v oblasti obce Ruská Bystrá.

Koncentrát ťažkých minerálov sa získaval z objemu 20 l sedimentu, v miestach zvýšeného obsahu zlata – zlatiniek – sa odobrali veľkoobjemové šlichové vzorky z objemu 100 l. Časť veľkoobjemových vzoriek sa spracovala na koncentračnom stole. Suchý šlich sa pripravil zo vzorky konglomerátu vystupujúceho v sv. oblasti obce Ruská Bystrá.

Veľkosť zlatiniek v štandardných šlichových vzorkách sa v priemere pohybuje do 0,5 mm a maximálne do 2 mm. Charakterizuje to dynamické prostredie vrchnej časti recentných sedimentov a sústredenie väčších zlatiniek do spodnejších horizontov. Zlatinky majú jasnožltú farbu a iba zriedkavo v tomto priestore je na povrchu vyvinutá tenká vrstvička oxidov a hydroxidov Fe a Mn. Najčastejšie majú šupinkovitý, prípadne elipsoidálny tvar. Charakteristický je aj drsný jamkovitý povrch po vtlačených zrnách iných rezistentných minerálov, najmä kremeňa. Prítomnosť zrniek kremeňa vtlačených do povrchu zlatiniek signalizuje blízkosť ich zdroja a tiež to poukazuje na ich klastogénny pôvod. Koncentrácia a prítomnosť väčších zlatiniek vo vrchných častiach sedimentov je v priestoroch prirodzených pascí, ktoré sa vytvárajú v údoliach s priečnou orientáciou na smer flyšových súvrství. Na týchto miestach pozorujeme jav, pri ktorom sú jednotlivé šupinkovité zlatinky vzájomne stepávané a vytvárajú elipsoidálne a malé diskovité nuggety alebo nuggety nepravidelných tvarov. Pri veľkoobjemových šlichových vzorkách počet zlatiniek prevyšuje násobok objemu ryžovaného materiálu a odzrkadľuje narastanie obsahu zlata smerom ku skalnému podkladu. Počet zlatiniek sa výrazne zvyšuje aj vo vyšších zrnitostných triedach a ojedinele už pribúdajú nuggety zlata.

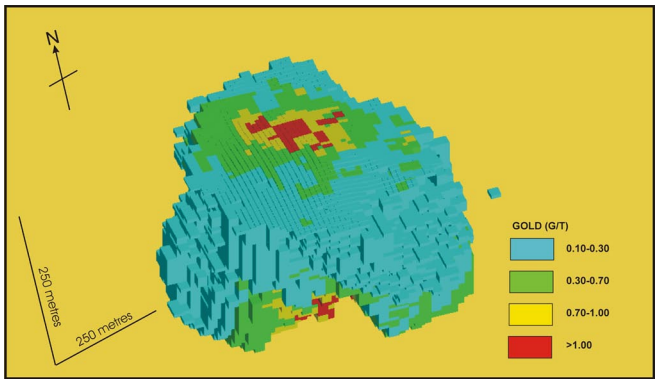
Na základe výsledkov vykonaných prác teda predpokladáme, že v širšom okolí obce Ruská Bystrá sa vyskytujú také akumulácie recentných sedimentov, v ktorých môžeme očakávať rozsypové akumulácie zlata s obsahom do 3 g · m^{-3} a jeho sprievodných minerálov – granátu do 2 800 g · m^{-3} a rutilu do 400 g · m^{-3}.

F. BAKOS[1], P. ŽITŇAN[1], R. HANES[1], P. FUCHS[1], E. CHAPMAN[2], N. A. ADAMIDES[1], R. D. CUNNEEN[1], D. C. CONSTANTINIDES[1], J. N. CRAN[1], A. G. FARCI[1], J. RAYNER[1] a M. URBAN[1]: **Výpočet zásob na ložisku Au porfýrových rúd Detva-Biely vrch**

[1]Eastern Mediterranean Resources – Slovakia, s. r. o. (EMED), Železničiarska 12, 969 01 Banská Štiavnica

[2]Snowden, Suite 600, 1090 West Pender Street, Vancouver BC V6E 2N7, Canada

Ložisko Detva-Biely vrch sa nachádza v severovýchodnej časti stratovulkánu Javorie. Bolo objavené v roku 2006 a v súčasnosti predstavuje najväčšie ložisko Au na Slovensku. Na ložisku sa realizovalo 44 jadrových vrtov s celkovou dĺžkou 13 245,2 m. Na výpočet zásob sa po štatistickom spracovaní údajov a testovaní pomocou variogramov zvolila metóda tzv. krigingu. Rudné teleso do hĺbky 500 m obsahuje celkove 140 Mt geologických zásob rudy s priemerným obsahom 0,57 ppm Au (80 t čistého Au). Pri alternatívnom výpočte pri cene Au 800 US $/tr. oz. (obr. 1) a okrajovej vzorke 0,3 ppm Au ložisko obsahuje 33,6 Mt bilančných zásob rudy s priemerným obsahom 0,77 ppm Au (25,9 t čistého Au). Priemerná objemová hmotnosť rudy je 2,44 t/m^3. Ruda je nenáročná na úpravu, má priaznivé zloženie a nízky obsah škodlivín (0,2 % S, 18 ppm As, 1 ppm Cd). Vzhľadom na nízky obsah úžitkovej zložky je možné rudu ekonomicky spracúvať metódou hromadného kyanidového lúhovania na halde. Na prípadnú ťažbu je vhodná alternatíva povrchového lomu do hĺbky 250 m n. m. Optimálnu výťažnosť Au – okolo 85 % v prípade oxidickej a argilitovej rudy a okolo 60 % v prípade primárnej a zmiešanej rudy – je možné dosiahnuť pri drvení na zrnitosť 12,5 mm.



Obr. 1. 3D model blokov geologických zásob ložiska Au porfýrových rúd Detva-Biely vrch.

Fig. 1. 3D resource block model of Detva-Biely vrch Au porphyry deposit.

M. CHOVAN, B. LALINSKÁ, R. FĽAKOVÁ, P. ŠOTTNÍK, L. JURKOVIČ a T. KLIMKO: **Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb-Au ložísk Nízkych Tatier a Slovenského rudohoria**

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

Sb-Au žilné ložiská v Západných Karpatoch sa postupne od 13. storočia ťažili ako ložiská zlata, neskôr od 18. storočia sa začala intenzívna ťažba antimónu. Začiatkom 20. storočia patrili Sb ložiská ZK k trom najväčším svetovým producentom antimónu a takmer počas celého dvadsiateho storočia zabezpečovali potreby česko-slovenského priemyslu. Najdôležitejšie ložiská boli v Slovenskom rudohorí (Čučma, Poproč a ďalšie), Nízkych Tatrách (Magurka, Dúbrava, Medzibrod a ďalšie) a v Malých Karpatoch (Pezinok, Pernek). Antimón je pre územie dnešného Slovenska charakteristický prvok, ktorý okrem úžitku predstavuje aj významný environmentálny problém. Chemicky a svojou toxicitou je antimón podobný na arzén a obidva tieto prvky sú nebezpečné pre ľudské zdravie.

Monitoring kvalitatívnych ukazovateľov vôd a chemické analýzy podzemných a povrchových vôd umožnili charakterizovať plošný rozsah znečistenia na sledovaných lokalitách – Pernek, Dúbrava,

Medzibrod, Čučma a Poproč. Z výsledkov vyplýva, že najväčším zdrojom kontaminácie sú opustené štôlne, resp. výtoky zo štôlní a výtoky spod odkalísk. Najvýraznejšie kontaminanty sú Sb a As, v menšej miere sírany a Fe. Na lokalite Dúbrava je najvyšší obsah Sb vo vode vytekajúcej zo štôlní až do 9,3 mg/l, obsah As do 0,62 mg/l, no maximálny obsah As sa zistil vo vode na lokalite Čučma, až do 1,350 mg/l.

Riedením v povrchovej vode sa eliminuje znečistenie vo vode, ale výraznejšia je potom kontaminácia riečnych sedimentov a pôd. Extrémne vysoká koncentrácia As a menej aj Sb sa viaže na oxidy a hydroxidy Fe, niekedy (napr. na lokalite Dúbrava) sa väčšia časť Sb viaže vo forme rozpustnej vo vode. Niekedy sa zistil aj zvýšený obsah Fe, Pb, Zn, Mn, Al a SO_4^{2-}. V pôdach je obsah As od 60 do 2 800 mg · kg^{-1}, v riečnych sedimentoch od 25 do 5 500 mg · kg^{-1} a obsah Sb v pôdach od 40 do 2 000 mg · kg^{-1} a v riečnych sedimentoch od 50 do 1 400 mg · kg^{-1}.

Hlavným produktom oxidácie sulfidov v sedimentoch odkalísk sú oxidy a oxyhydroxidy železa s významným obsahom As a Sb. Pri oxidácii vznikajú na pôvodných sulfidoch pyrite a arzenopyrite oxidačné lemy, na sulfidoch Sb sú oxidačné lemy zriedkavé. Oxyhydroxidy Fe sú obohatené nielen o pôvodné prvky premenených sulfidov, ale aj o Fe, As a Sb, ktoré sú rozpustené v roztokoch odkalísk. Z týchto roztokov sa tvoria aj Fe-Sb-As hydroxidy s rôznym pomerom týchto prvkov. Tieto fázy sú podobné na minerály stibikonit a tripuhyit. Na väčšine lokalít dochádza k vyzrážaniu okrov z banskej vody pri ústí štôlní, na lokalitách Čučma a Dúbrava aj k precipitácii okrov z vôd presakujúcich spod odkalísk. Z mineralogického hľadiska okre tvorí prevažne zmes ferrihydritu a goethitu, zriedkavo pri nižších hodnotách pH vzniká schwertmannit (Pernek). Na všetkých lokalitách sa zistil vysoký obsah toxických prvkov. Maximálny obsah As – 202 500 ppm – je vo vzorkách z Medzibrodu, najvyšší obsah Sb – 12 360 ppm – je z lokality Poproč. Najnižší obsah oboch prvkov je v okroch spod ústia štôlní v Perneku – As 1 110 ppm a Sb 1 436 ppm.

Kontaminácia okolia starých opustených baní sa prejavuje najmä zvýšeným obsahom toxických prvkov As a Sb v pôdach, riečnych sedimentoch a vody. Je výsledkom viacerých procesov prebiehajúcich v opustených banských dielach a na úložiskách odpadu – odkaliskách a haldách. Poznanie týchto procesov je nevyhnutné na to, aby sa navrhli správne remediačné opatrenia a aby sa podarilo čo najviac obmedziť únik toxických prvkov do životného prostredia.

Poďakovanie. Výskum financovala Agentúra na podporu výskumu a vývoja a riešil sa v rámci projektu č. APVV-0268-06 *Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu* a APVV-VVCE-0033-07 *Výskumno--vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu (SOLIPHA).*

B. LALINSKÁ, M. CHOVAN, J. MAJZLAN and S. MILOVSKÁ:

Mineralogical and geochemical study of contamination sources and remediation project at abandoned Sb deposit Pezinok-Kolársky vrch

Comenius Univ., Faculty of Natural Sciences, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovakia

Antimony mineralization has been intensively exploited from numerous deposits in Slovakia. This work focuses on the Pezinok--Kolársky vrch deposit, being a significant source of As and Sb pollution. The source of the metalloids is represented by two tailing impoundments which hold ~380 000 m^3 of mining waste and also several adits outflows. The tailings and the discharged water have circumneutral pH values (7.0 ± 0.6) because the acidity generated by the decomposition of the primary sulphides (pyrite, FeS_2; arsenopyrite, FeAsS; stibnite, Sb_2S_3) is rapidly neutralized by the abundant carbonates.

The weathering rims on the primary sulphides are iron oxides which act as very efficient scavengers of As and Sb. Oxidation rims on pyrite obtain up to 10.12 wt.% of As and up to 7.5 wt.% of Sb; As content in rims on arsenopyrite is lower according to primary sulphide, conversely Sb content is up to 50 wt.%. There were not observed rims on stibnite, but there is a large amount of secondary Sb and Sb-Fe oxides present in mine tailings. We suggest that Sb oxides are products of stibnite oxidation and Sb-Fe oxides (including tripuhyite) have probably crystallized from solutions in the environment of mine tailings.

We have also investigated mineralogy and chemical composition of ochreous sediments collected mainly from mine drainages and also from drill holes in alluvium sediments and mine tailings. Fraction under 0.063 mm was analysed using conventional methods, including X-ray diffraction, IR spectroscopy and sequential extractions. Schwertmannite was identified as predominant mineral phase in acidic conditions, but while carbonates are very common in the studied locality, neutral pH prevails and therefore ferrihydrite is precipitating most often. In older sediments ferrihydrite transforms to more stable goethite. Total content of As is up to 9 152 mg/kg in the case of schwertmannite sample and varies from 433 mg/kg to 130 g/kg in ferrihydrite samples; Sb content in schwertmannite is up to 59.8 g/kg and in ferrihydrite samples it is in the range from 16.42 mg/kg to 20.3 g/kg.

The problem of contaminated groundwater is significant and one of the possible remediation method is the Permeable Reactive Barrier system (PRB). We have performed 3 batch and 4 column tests to study the usefulness of zero-valent iron for arsenic and antimony removal from contaminated water. In the first phase, batch tests were run with three different types of iron: iron powder (Lambda), Fe chip (Merck) and turnings. All pilot experiments were successful, with the best results observed in the case of laboratory Fe chips (100 % removed in 4 hours). In the second phase we have focused on effectiveness of these materials in column experiments. We used various mixtures of filling material such as: iron powder mixed with sand in the ratio 700 g of sand/70 g of iron powder; 700 g of sand/140 g of iron powder; pure iron powder in combination with pure sand; iron turnings and, finally, turnings mixed with sand. The best results were observed by using iron turnings as the reactive material, where content of As decreased from 22.5 mg/l to 20 μg/l and content of Sb decreased from 4 480 μg/l to 29 μg/l.

J. MICHŇOVÁ a D. OZDÍN:

Primárna hydrotermálna Cu-sulfidická mineralizácia v okolí Ľubietovej a Španej Doliny

Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

V okolí Ľubietovej sme študovali mineralizáciu na lokalite Podlipa, Svätodušná a Kolba, v okolí Španej Doliny na lokalite Špania Dolina--Piesky, Staré Hory-Richtárová, Haliar a Polkanová. Mineralizácia sa nachádza v prostredí sedimentárnych hornín permského veku (lokality Špania Dolina-Piesky, Staré Hory-Richtárová, Haliar a Ľubietová-Podlipa) a v horninách kryštalinika veporika (Polkanová, Ľubietová-Svätodušná a Kolba; Polák – ed., 2003).

V minulosti sa problematike tejto mineralizácie venoval celý rad autorov (napr. Bergfest, 1951; Hauerová et al., 1989; Háber, 1983; Kusein a Maťová, 2002; Zepharovicha, 1859 a ďalší), no genetické štúdium mineralizácie sa intenzívnejšie začalo až v posledných rokoch (napr. Chovan et al., 2002; Chovan et al., 2006). Mineralizácia v kryštaliniku v Ľubietovej sa označuje ako sulfidická mineralizácia na sideritových žilách. Spája sa s podobnými procesmi vzniku ako na ostatných sideritových mineralizáciách v Západných Karpatoch. V horninách permu mineralizácia prejavuje znaky podobné mineralizácii na lokalitách v Ľubietovej (Kolba a Svätodušná), ale aj znaky podobné Cu mineralizáciám v sedimentárnych horninách permu (Novoveská Huta).

Dosiahnuté výsledky poukazujú na vznik v niekoľkých štádiách, ktoré sú na všetkých lokalitách približne rovnaké. Najstaršie je karbonátové štádium, nasleduje štádium alpskej paragenézy a ako najmladšie väčšinou vystupuje sulfidické štádium mineralizácie. Na lokalite Špania Dolina-Piesky a Staré Hory-Richtárová je ako najmladšie štádium vyčlenené Ca-karbonátové štádium (nadväzuje na sulfidické štádium). Na lokalite Staré Hory-Polkanová a Haliar sú vyčlenené len dve štádia mineralizácie: staršie, karbonátové štádium a mladšie, kremeňovo-sulfidické štádium.

Študovali sa aj fluidné inklúzie jednotlivých mineralizačných štádií. Dolomit z karbonátového štádia mineralizácie z lokality Špania Dolina-Piesky obsahuje inklúzie H_2O–NaCl s nízkou salinitou (8 až 23,9 hm. % NaCl ekv.) a homogenizačnou teplotou 111 – 224 °C. V barite z lokality Staré Hory-Haliar sú prítomné inklúzie H_2O–NaCl s vyššou salinitou (16,06 – 23,74 hm. % NaCl ekv.) a homogenizačnou teplotou 219 – 314 °C. Izotopové štúdium karbonátov poukazuje na ich juvenilný zdroj alebo zmes kôrových zdrojov. V skoryle zo štádia alpskej paragenézy sú prítomné inklúzie H_2O–NaCl so salinitou 3,4 – 14,4 hm. % NaCl ekv. Asociujúci kremeň obsahuje aj inklúzie H_2O–CO_2 – NaCl, ktoré poukazujú na metamorfný pôvod fluíd. Homogenizačná teplota inklúzií sa pohybuje od 161 do 337 °C. Na lokalite Špania Dolina-Piesky sa z chemického zloženia chamozitu vypočítala priemerná teplota vzniku tohto štádia 321 °C. V kremeni sulfidického štádia mineralizácie na lokalite Svätodušná a Kolba sú prítomné inklúzie H_2O–NaCl s nízkou salinitou (4,86 – 18,12 hm. % NaCl ekv.) a homogenizačnou teplotou 156 – 259 °C. Obsahuje aj inklúzie H_2O–CO_2 – NaCl s nízkou salinitou (2,24 – 9,94 hm. % NaCl ekv.) a teplotou homogenizácie 253 – 304 °C. V kremeni z lokality Špania Dolina-Piesky sú prítomné inklúzie H_2O–NaCl s vyššou salinitou (6,52 – 19,36 hm. % NaCl ekv.) a nižšou teplotou homogenizácie (120 – 215 °C) ako v Ľubietovej. Tento rozdiel pravdepodobne spôsobuje rozdielne horninové prostredie.

Výsledky poukazujú na rovnaký vznik mineralizácií v procese pometamorfného chladnutia a extenzie, podobne ako v tatriku.

F. MOLNÁR[1], L. MOLNÁR[1] and P. BAČO[2]: **Mineralogical, petrological and fluid inclusion study of the Brehov ore deposit (Eastern Slovakia)**

[1]Department of Mineralogy, Eötvös Loránd University, Pázmány Péter sétány 1/C, 1117 Budapest, Hungary
[2]State Geological Institute of D. Štúr, Jesenského 8, 040 01 Košice

We have analysed drillcore (VSB-2 and VSB-2a) and surface samples from the buried base metal ore deposit near Brehov. The samples were divided into four lithological groups: rhyodacite, hydrothermal breccias, pyroclastics and diorite. The rhyodacite samples are heavily altered to illite-sericite, while kaolinite is the product of steam heated acid-sulphate alteration in pyroclastics. The ore forming minerals occur in stockwork and veins (sphalerite, galena, pyrite and hematite). The gangue minerals are quartz together with barite in pyroclastics and rhyodacite and calcite in diorite. Results of fluid inclusion study, which was carried out on quartz samples, show that boiling occurred at different depths of the same paleohydrological system and thus the 10 wt.% NaCl boiling curve can be fitted to the location of samples from various depths. This data shows that we can count about 200 meters of erosion in relation to the paleogroundwater table. Compared to the Tokaj Mts., the age of the volcanic rocks and mineralization fits into the trend observed in the Tokaj Mts., where hydrothermal centres exposed on the surface are progressively younger towards south. Fluid inclusion data for the Brehov deposit show similar salinity as fluids in the transitional zone between the porphyry and epithermal mineralization in the Zlatá Baňa stratovolcano. According to these results, a base metal sulphide rich low sulphidation type epithermal mineralization is present near Brehov and the hydrothermal system can be connected to the subvolcanic diorite intrusions of this area.

J. SCHWARZ: **Skúsenosti z procesu posudzovania vplyvov na životné prostredie činnosti *Zlatý projekt Kremnica***

ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica

V decembri 2005 predložila spoločnosť Kremnica GOLD, a. s., Banská Bystrica, dcérska spoločnosť Tournigan Gold Corporation, Vancouver (Kanada), zámer činnosti podľa zákona č. 127/1994 Z. z. (v súčasnosti nahradený zákonom č. 24/2006 Z. z.) o posudzovaní vplyvov na životné prostredie na činnosť *Zlatý projekt Kremnica*.

Po útlme banskej činnosti po r. 1989 a postupnom uzatváraní banských prevádzok, ktoré sa však začalo ešte pred r. 1989, to bol prvý pokus o obnovenie ťažby drahých kovov v nových ekonomických podmienkach s ambíciou plne vyhovieť všetkým environmentálnym požiadavkám vyplývajúcim z členstva Slovenska v Európskej únii a z medzinárodných dohovorov.

Environmentálny manažment projektu vykonávala spoločnosť Golder Associates (UK) z Londýna, ako lokálny environmentálny konzultant participovala na činnosti aj spoločnosť ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica.

Prednáška oboznamuje s rozsahom monitorovacích a environmentálnych prác vykonaných v rámci vypracovania zámeru *(Base Environmental Study)*. Išlo o podrobný monitoring kvality podzemnej vody (11 odberných bodov), prietoku a kvality povrchovej vody (6 profilov), vybraných ukazovateľov bioty (rastlinstvo a vegetácia, živočíšstvo – 7 lokalít) a kampaňovitý monitoring kvality ovzdušia (6 meracích bodov v dvoch sezónach).

Opisuje priebeh procesu posudzovania vplyvov – od predloženia zámeru činnosti cez náročné rokovania o rozsahu hodnotenia, analyzuje rozsah hodnotenia aj to, aké požiadavky z neho vyplývajú na vykonávanie dodatočných štúdií, analýz a meraní (asi 30 špecifických požiadaviek). Informuje aj o intervencii maďarského ministerstva životného prostredia s požiadavkou na dodanie informácií podľa Dohovoru z Espoo (50 dodatočných požiadaviek).

Proces posudzovania vplyvov na drahokovovom ložisku Kremnica – Šturec bol po viacerých stránkach unikátny, či už z hľadiska rozsahu prác vykonaných v rámci zámeru, alebo z hľadiska intenzity odporu určitých skupín obyvateľstva, ktoré sa postavili proti realizácii zámeru. Do istej miery sa tento proces vplyvom medializácie a kvôli svojej ojedinelosti stal meradlom kvality projektov podobného zamerania.

Pre organizačné zmeny u navrhovateľa, na ktoré mal zrejme vplyv aj pokles ceny zlata na svetových trhoch, sa v procese posudzovania vplyvov nepokračovalo podľa harmonogramu – teda správa o hodnotení nebola vypracovaná.

Hoci sa navrhovateľovi nepodarilo dosiahnuť svoj cieľ a dotiahnuť proces hodnotenia vplyvov na životné prostredie do konca, snahy o otvorenie rudných ložísk na Slovensku pretrvávajú. Aj skúsenosti z tohto procesu môžu byť pre banícku komunitu zaujímavé.

P. UHLÍK, P. KODĚRA a M. JÁNOŠÍK: **Analýza hrúbky ílových minerálov – indikátor geologických dejov**

Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

Ílové minerály sú významný produkt okolorudných alterácií. Patria medzi indikačné minerály napríklad na odlíšenie vysoko sulfidačných a nízko sulfidačných hydrotermálnych premien. Popri identifikácii ílových minerálov sa z hľadiska poznania hydrotermálnych aktivít ukazuje perspektívna aj znalosť priemernej hrúbky kryštálov vrstvovitých silikátov, ako aj ich distribúcie. Bertautova-Warrenova-Averbachova (BWA) technika uspokojivo vyriešila meranie hrúbky koherentne difraktujúcich domén. BWA technika oddeľuje interferenčnú funkciu, ktorá je závislá od hrúbky kryštálov, z intenzity rtg. difrakčného reflexu. Rastúca hrúbka kryštálov poukazuje na zlepšujúce sa podmienky na kryštalizáciu. Tie súvisia napríklad so zvyšujúcou sa teplotou, vhodnými geochemickými podmienkami alebo cirkuláciou fluíd. Z distribúcie hrúbky kryštálov je možné odvodiť mechanizmus rastu

kryštálov. Prítomnosť bimodálnej, resp. polymodálnej distribúcie indikuje existenciu dvoch či viacerých fáz (generácií) toho istého minerálu.

Využili sme relatívne bohatú kolekciu monominerálnych vzoriek ílovej frakcie z oblasti Kremnických vrchov na analýzu hrúbky kryštálov a ich distribúcie. Databáza vzoriek sa vytvorila na riešenie genézy premien ryolitových vulkanitov pomocou štúdia stabilných izotopov. Vznikla tak unikátna možnosť porovnania dvoch nezávislých parametrov. Prvé údaje sa získali o smektitoch. Distribúcia hrúbky ich kryštálov je lognormálna. Parametre lognormálnej funkcie všetkých študovaných vzoriek poukazujú na mechanizmus rastu smektitových kryštálov riadený povrchom. Ich priemerná hrúbka sa pohybuje od 5 do 15 nm. Izotopové zloženie kyslíka smektitov klesá s rastúcou hrúbkou smektitových kryštálov. Je možné to interpretovať ako dôsledok zvyšujúcej sa teploty kryštalizácie. Smektity v tejto oblasti dosahujú široký rozsah oboch typov údajov, no s obmedzenou variabilitou pre jednotlivé lokality. Preto je možné použiť ich pri rekonštrukcii distribúcie teploty a smerov prúdenia paleofluíd v oblastiach ich výskytu.

J. ŽITŇAN[1], P. KODĚRA[1], J. LEXA[2] a A. BIROŇ[3]:

Charakteristika premien typu pokročilej argilitizácie na Au porfýrovom ložisku Biely vrch

[1]Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; kodera@fns.uniba.sk
[2]Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava; Jaroslav.Lexa@savba.sk
[3]Geologický ústav SAV, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica; biron@savbb.sk

Premena typu pokročilej argilitizácie je najvrchnejšia a obvykle najmladšia zóna premien prítomná na objektoch s porfýrovým typom mineralizácií. Vzniká kondenzáciou magmatických pár obohatených o kyselinotvorné zložky (najmä SO_2). Na Au porfýrovom ložisku Biely vrch tvorí na povrchu dve rozsiahle, štruktúrne kontrolované zóny dlhé niekoľko sto metrov. Smerom do hĺbky sa postupne vyklinujú a v hlbších častiach ložiska sú už len úzke zóny s hrúbkou od decimetrov až po prvé desiatky metrov. Táto mineralizácia je naložená na staršie typy premien, najmä strednú argilitizáciu a draselno-metasomatickú premenu, pričom lokálne má aj formu hydrotermálno-explozívnych brekcií.

V oblastiach intenzívnej premeny vplyvom kyslého lúhovania prebiehal odnos alkálií a vznikali kaolinit a pyrofylit zatláčajúce magmatické minerály a produkty starších premien. Oba minerály hojne tvoria aj žilky. Röntgenovou difrakčnou analýzou sa zistila aj prítomnosť dickitu, alunitu, augelitu, dumortieritu, millosevichitu, topásu a rozličných, bližšie neidentifikovaných fosfátov-sulfátov. Elektrónovou mikroanalýzou (WDS) sa potvrdila prítomnosť kaolinitu, alunitu, augelitu, rutilu a pyritu a zistila sa aj prítomnosť natroalunitu, woodhouseitu a andaluzitu, ktoré sa vyskytujú najmä na tenkých žilkách. V oblastiach najintenzívnejšej premeny došlo aj k odnosu hliníka za vzniku zón s dominantným poréznym kremeňom a intenzívnou silicifikáciou. Tieto zóny pravdepodobne predstavujú prívodné cesty kyslých alteračných fluíd s pH < 2.

Oblasti postihnuté pokročilou argilitizáciou nie sú zrudnené, s výnimkou zón výskytu kremenných žiliek, ktoré aj inde na ložisku korešpondujú s oblasťou výskytu Au zrudnenia. Kremenné žilky sú vždy staršie ako žilky s minerálmi pokročilej argilitizácie. Zlato sa tu vyskytuje najmä v širšom okolí kremenných žiliek v asociácii s kaolinitom alebo pyrofylitom, zriedkavejšie aj s rutilom alebo v kremenných zrnách silicifikovaných zón. Rozmery zlata tu dosahujú od 4 μm do 10 μm, zriedka až do 37 μm. Zlato v zónach s pokročilou argilitizáciou, s výnimkou jednej vzorky, obvykle vykazuje veľmi vysokú rýdzosť, 992 až 994, ktorá je vyššia ako v mineralizovaných zónach bez tejto premeny (875 – 978). To môže poukazovať na jeho remobilizáciu spôsobenú fluidami zodpovednými za túto premenu.

Štiavnicko-hodrušský rudný rajón v 20. storočí

The Štiavnica-Hodruša ore district in the 20th century

Ladislav Sombathy

Trate mládeže 3, 969 01 Banská Štiavnica

Abstract: *The contribution presents the history of mining in the Štiavnica-Hodruša ore district from its beginnings before 13th centrury (Early-Slavic phase), through German phase (13th century until the first half of 19th century), Hungarian phase (second half of 19th century –1918), Czechoslovak phase (1918 – 1940) and Slovak phase (from 1940). The primary establishing of principal mines is reported in historic relations and the ups and downs of the metal production in economic consequences. The possible future economic ore exloitation in this ore district is not excluded because of still not fully known geological and deposit settings and the movement of the ore market prices.*

Keď sa na území dnešného Slovenska natrvalo usadili naši slovanskí predkovia, boli už skoro všetky lokality známe. Naši predkovia začali dobývať aj rudy, pričom od predchádzajúcich kultúr zdedili spôsoby dobývania a zhutňovania rúd. Historici poskytujú čoraz viac dokladov o slovanskom kmeni, z ktorého vznikli Slováci, preto etapu dobývania rúd až do začiatku 13. storočia nazývame staroslovenskou. Začiatkom 13. storočia získali spravovanie baní národy z nemecky hovoriacich zemí, preto sme túto etapu prevádzkovania baníctva na našom území nazvali nemeckou. Trvala zatiaľ najdlhšie, až do druhej polovice 19. storočia, keď po rakúsko-uhorskom vyrovnaní prevzali vedenie baní do rúk Maďari (okrem niektorých súkromných ťažiarskych spoločností). Maďarská etapa vedenia baní trvala do roku 1918, vystriedala ju česko--slovenská etapa a od roku 1940 postupne nastúpila slovenská etapa riadenia baníctva (Slovenská republika – tzv. slovenský štát, Československá republika s federatívnym usporiadaním a Slovenská republika po roku 1993). V 20. storočí sa teda vystriedali v Štiavnicko-hodrušskom rudnom rajóne (ďalej SHRR) tri etapy riadenia baníctva.

Nástup maďarskej etapy riadenia baníctva v SHRR spadá do nepriaznivého obdobia. Sústavný pokles svetových cien najmä striebra na jednej strane, pokles kovnatosti a stúpanie výrobných nákladov na druhej strane sa prejavili prvýkrát v roku 1869 stratou v podnikaní. Tú sa už nepodarilo odstrániť ani v 20. storočí a vyžadovala si sústavné dotácie do výroby. V roku 1873 bol zrušený Hlavný komornogrófsky úrad (ďalej HKG) a nahradil ho iný úrad s názvom Maďarské kráľovské banské riaditeľstvo v Banskej Štiavnici. Hlavného komorského grófa nahradil banský riaditeľ Anton Péch, ktorý prevzal celý aparát HKG. Úspešne s ním riadil všetky erárne banské a hutnícke závody. Ako poslanec budapeštianskeho parlamentu dosiahol podporu štátu nielen pre SHRR, ale aj pre všetky podriadené závody. Urýchlene dokončili razenie Voznickej dedičnej štôlne, začali s investičnou otvárkou baní, ale paralelne s mestom Banská Štiavnica sa starali o rozvoj sídla podniku. Na rozdiel od rakúskej vlády, skúpej voči baniam a mestu, zamerali sa na rozvoj celého regiónu, ktorý prebiehal až do začiatku 1. svetovej vojny. V rámci koncentrácie prevádzky vybudovali novú modernú hutu na mieste Dolnej huty, ktorá nahradila huty v Banskej Bystrici, Žarnovici, Kremnici a Hornú hutu v Banskej Štiavnici. Banské závody s hutou a železničnou stanicou prepájala úzkokoľajová trať s parnou trakciou.

Začiatkom 20. storočia sa skončila prevádzka bývalého základného závodu Hlavnej dedičnej štôlne Bieber na Vindšachte. Jeho funkciu prevzal základný závod štôlne Pacher.

Na rozhraní 19. a 20. storočia boli v prevádzke okrem erárnych baní aj závody únie Gerambovcov. Na šachte Michal v Banskej Štiavnici dobývali olovenú rudu a zlatú a striebornú rudu na žile Schöpfer v Banskej Hodruši. Spoločnosť vlastnila hutu v Banskej Belej na mieste, kde dnes stojí továreň na dinasové výrobky. Nerentabilnú ťažbu sa spoločnosť pokúšala vyriešiť zavedením druhovýroby na báze olova v novopostavenej továrni v blízkosti huty (olovené plechy, rúry a broky) a na báze striebra vo fabrike Sandrik v Hodruši (príbory). Prvá továreň pracovala od roku 1894, druhá od roku 1895. Výrobnú stratu sa však nepodarilo odstrániť, preto svoje závody v roku 1906 predali banskému eráru.

Štátne bane ako jediný ťažiar v SHRR spracovali v rokoch 1905 až 1908 projekt modernizácie baní, ktorý mal riešiť stratovosť výroby. Projekt sa realizoval od roku 1908 až do skončenia 1. svetovej vojny v roku 1918. V rámci projektu sa prehĺbili šachty František a Mária po II. hĺbkový obzor a na III. obzore (150 m pod dedičnou štôlňou) bola sledovaná žila Grüner. Na 5. obzore šachty Maximilián sledovali plochú žilu. V nadloží žily Špitáler na úrovni Voznickej dedičnej štôlne bola založená slepá šachta Emil s cieľom preskúmať hĺbkové pokračovanie rudného stĺpa Michal. V Banskej Štiavnici, Hodruši a vo Vyhniach sa modernizovali mokromechanické gravitačné úpravne. Celkom novú úpravňu odovzdali do prevádzky cez vojnu, ale tá spracovala len nepatrné množstvo rudy. Pri nej bola pripravená zásoba 107 kt rudy, väčšina z nej sa spracovala na flotačnej úpravni po roku 1931. V budove tejto úpravne bola po roku 1923 zriadená mechanická dielňa závodu a byty pre technikov. Do tohto obdobia spadá aj reorganizácia vysokej školy. Dostala názov Vysoká škola banícka a lesnícka. Na jej čele stál rektor volený profesorským zborom. Tým sa škola organizačne úplne oddelila od baní. Banské riaditeľstvo vydržiavalo banícku školu pre nižších úradníkov.

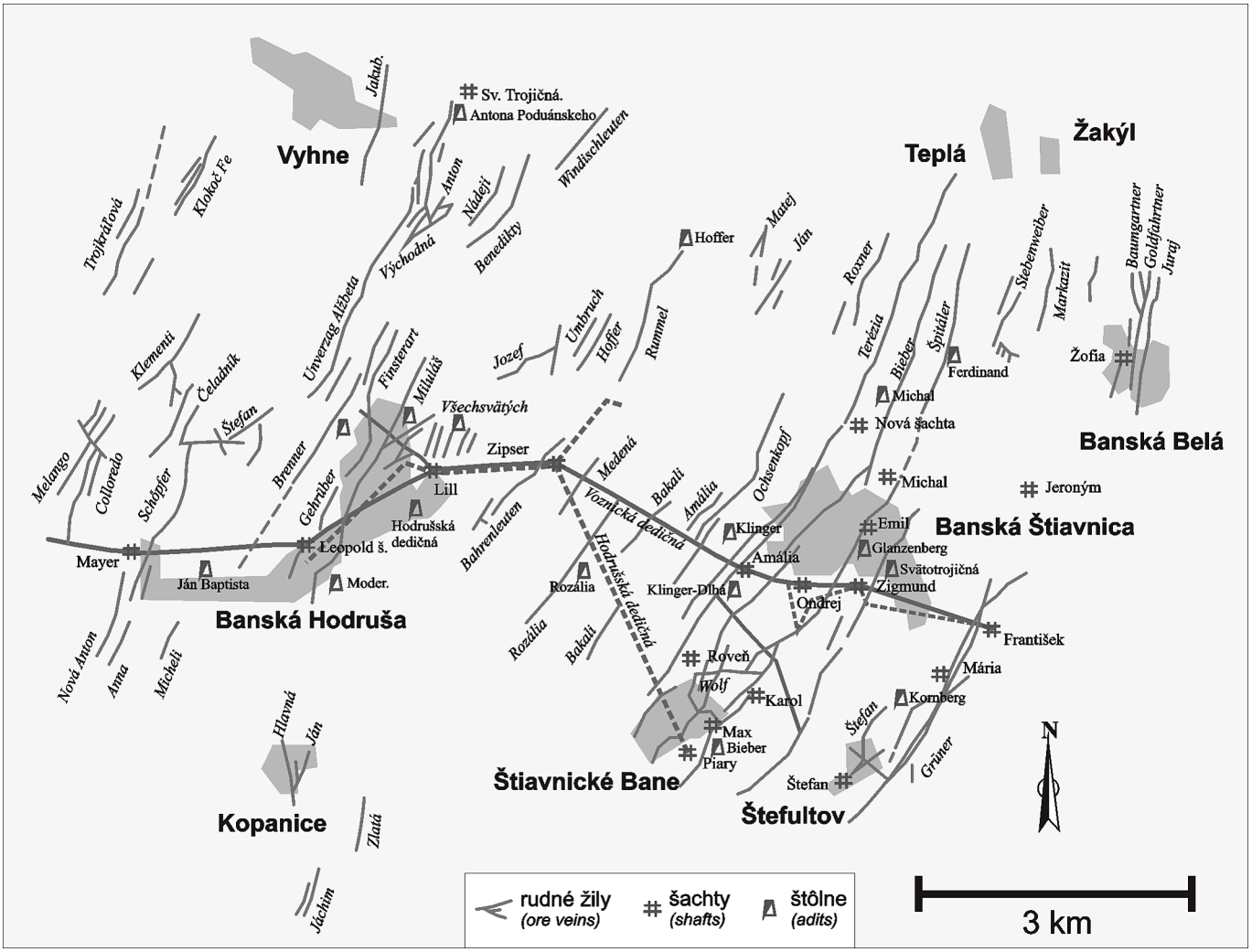
Obdobie rokov 1900 – 1919 možno charakterizovať ako úspešné. V ťažkých podmienkach sa udržala dobrá spolupráca aj s mestom, ktoré sa po rokoch živorenia vybudovalo na

municipálne mesto. Malo práva župných miest a právne podliehalo pod maďarské ministerstvo vnútra. V roku 1900 malo mesto 16 375 obyvateľov. Pri dnešnom stupni poznatkov možno naznačiť aj nedostatky tohto obdobia. Spočívali v relatívne nižšej úrovni geologickej služby, aj keď jediný geológ Ľudovít Cseh vykonal na prelome storočí mimoriadne cenné práce. Tento stav do značnej miery zapríčinila nízka zainteresovanosť vysokej školy na geologickoložiskovej problematike baní. Ešte aj v tomto období pretrvával Rittingerov kult gravitačnej úpravy, hoci v Amerike už bola známa flotačná úprava rúd. V roku 1906 sa postavila flotačná úpravňa aj v Pezinku, ako prvá v Rakúsko-Uhorsku.

Za obdobia 1900 – 1919 spomenieme len spoločnú výrobu kovov za celý SHRR. Vyťažilo sa 945 kt rudy s obsahom 2,224 t zlata, 104,334 t striebra, 7 247 t olova a 382 t medi.

Dňa 3. januára 1919 sa stal Ing. Bohuslav Križko komisárom pre štátne bane a huty v Šrobárovej vláde. Pri preberaní baní z maďarskej etapy do česko-slovenskej však nezvolil postup Pécha, ktorý sa postavil na čelo personálne aj materiálne dobre vybudovaného zanikajúceho Hlavného komornogrófskeho úradu a len pod zmeneným názvom organizácie neprerušene riadil nové Maďarské banské štátne riaditeľstvo. Križko si v prvom rade začal budovať komisariát na celkom novom mieste a s celkom novými ľuďmi. Z dobre organizovaného štiavnického kolektívu sa pre komisariát v Bratislave zobrala len časť kancelárskeho nábytku. Skúsených ľudí nahradil novými pracovníkmi, ktorí nemali ani poňatie o problematike podriadených podnikov a závodov. Križkov postup musíme označiť ako slovenskú nedostatočnosť, ktorá viedla po pol roku pôsobenia k jeho odvolaniu z funkcie a v roku 1926 k zrušeniu bratislavského úradu.

Pomoc českých inžinierov sa prejavila v baniach, úpravniach i v hute. Jej účinnosť sa znižovala častým striedaním, nové kádre sa museli zoznamovať s problematikou dlhší čas. Jediný banský inžinier Bergfest pracoval ešte z obdobia maďarskej etapy vedenia bane. Pochopil, že prijaté



Obr. 1. Prehľadná mapa najznámejších štôlní, šácht a priebeh najvýznamnejších žíl v Štiavnicko-hodrušskom rudnom revíre (upravené podľa Sombathyho, 1981).

Fig. 1. Overview map of important adits, shafts and veins in the Štiavnica-Hodruša ore field (adapted after Sombathy, 1981).

opatrenia najmä v oblasti množstva a kvality zásob nie sú dosť účinné. Intenzívne študoval ložiskové pomery a presadil realizáciu prieskumno-otvárkového programu v 30. rokoch. V Banskej Štiavnici sa začala znovu otvárať šachta Maximilián a Svätotrojičná dedičná štôlňa. Pristúpilo sa k realizácii staršieho plánu prepojiť na Voznickú dedičnú štôlňu šachtu František so šachtou Žofia v Banskej Belej cez pomocné banské diela, štôlňu Jeroným a šachtu s tým istým menom. V roku 1937 však narazili na dislokáciu, z ktorej statické zásoby vôd zatopili šachtu do výšky 90 m. Preto sa od tohto plánu upustilo a neskôr sa začala zmáhať šachta Žofia v Banskej Belej. Šachtu Emil vyhĺbili pod III. hlbokým obzorom a začalo sa s hĺbením šachty František pod IV. hlbokým obzorom. V Hodruši sa mala šachta Mayer prehĺbiť 50 m pod Voznickou dedičnou štôlňou a na tejto úrovni sa mala preskúmať žila Colorado. Na úrovni Voznickej dedičnej štôlne sa mal zo severnej časti žily Schöpfer vyraziť prekop až na Trojkráľovú žilu. Práce sa však časovo presunuli už do ďalšej etapy vedenia baní. Arpád Bergfest pripravil návrh na prieskum medenej žily Rozália.

V období tejto etapy bolo organizačne postihnuté aj mesto Banská Štiavnica. Od 1. januára 1923 zrušili jeho postavenie municipálneho mesta. Vznikol okres s novými ľuďmi, ktorí vôbec nepoznali problematiku regiónu. S tým sa stratila aj účinná spolupráca mesta s baňami. Situáciu mesta vystihuje vývoj počtu obyvateľstva: v roku 1900 bolo 16 375 obyvateľov, v roku 1910 už len 15 185, v roku 1920 bolo 14 274 obyvateľov a v roku 1930 len 13 395 obyvateľov. Počas etapy v rokoch 1919 až 1940 bola v meste postavená jediná budova meštianskej školy.

Napriek uvedeným problémom sa podarilo Štátnemu banskému riaditeľstvu v súčinnosti s Ministerstvom verejných prác a školstva otvoriť v Banskej Štiavnici v roku 1927 Banské múzeum Dionýza Štúra. Stalo sa vedeckým ústavom pod vedením správcu Františka Fialu.

Pri tejto príležitosti treba spomenúť, že počas maďarskej etapy (1870 – 1918) vznikol hiát v prenose bohatých baníckych tradícií, lebo Maďari boli zásadne proti všetkému, čo bolo nemecké. Bolo to aj pochopiteľné. Medzi nemeckými a maďarskými akademikmi vznikali časté šarvátky. Napríklad v Banskej Štiavnici sa zabudlo, že asi v 16. storočí tu vznikla pieseň *Der Bergmannsstand* (Banícky stav). Pravdepodobne akademik Jozef Hrabák (neskôr profesor na VŠB v Příbrami) preniesol pieseň z Banskej Štiavnice do Příbrami, kde poopravili jej pekný preklad do češtiny pod názvom *Hornický stav*. Český preklad priniesli do Banskej Štiavnice dvaja českí banskí inžinieri (Ing. V. Slaboch a Ing. J. Granát), ktorí vyučovali po 1. svetovej vojne na tunajšej baníckej škole. Všetci boli presvedčení, že pieseň pochádza z Příbrami. Len nedávno sme dokázali, že v skutočnosti vznikla v Banskej Štiavnici.

So zmenou politickej situácie koncom 30. rokov nastúpila posledná etapa vedenia baní v 20. storočí. V marci 1939 vznikla Slovenská republika, tzv. slovenský štát, novým podmienkam sa muselo prispôsobiť aj vedenie baní, ktoré sme nazvali slovenským. Mimoriadne sťažené podmienky – odtrhnutie južných častí Slovenska, vojnové pomery, odchod značnej časti českých odborníkov – postavili domácich ľudí do pozície, v ktorej sa museli rozhodnúť: viesť svoje mestá a dediny, okyptený štát, svojou cestou, alebo sa rozhodnúť pre parcelovanie Slovenska. Našťastie, väčšina odborných pracovníkov sa postavila k neľahkým úlohám zodpovedne. Aj slovenské baníctvo obmedzené o železné rudy v oblasti Rožňavy, Poproča a bane Lucia, o antimonitové bane v Čučme a Poproči, o magnezitové závody v Jelšave a Košiciach malo šťastie. Do čela sa postavil výborný odborník, skromný a pracovitý Ing. Samuel Piltz. Aj v takých chaotických podmienkach začal systémovo riešiť najzávažnejšie problémy baníctva. Pretože ho zvolili aj za predsedu podnikateľského združenia Slovenský banský revír, mohol ovplyvňovať aj súkromné ťažiarske spoločnosti. Hneď na začiatku činnosti sa mu podarilo dosiahnuť pre študentov baníctva zvýhodnené štipendium. Prví štipendisti začali prichádzať ako banskí inžinieri od roku 1943 a hneď nastupovali na zodpovedné pracovné miesta v baniach. Boli medzi nimi aj doktori práv, smerovaní na prácu v banských úradoch. Na Piltzov návrh sa v roku 1942 začala výučba banského inžinierstva v prvých dvoch ročníkoch na Slovenskej vysokej škole technickej v Bratislave. O desať rokov sa štúdium doplnilo o ďalšie dva ročníky a vznikla kompletná fakulta, ktorá pôsobí od roku 1952 v Košiciach. Piltzovým pričinením bol v roku 1940 založený Slovenský geologický úrad, dnes ŠGÚDŠ.

Opatrenia sa priamo dotkli aj baníctva v ŠHRR a vedenia mesta Banská Štiavnica. Za riaditeľa Štátneho banského riaditeľstva bol vymenovaný Ing. Arpád Bergfest a inžiniersky káder doplnili banskí a hutnícki inžinieri, ruskí emigranti. Bergfest pochopil, že realizované opatrenia z rokov 1923 až 1930 sú nedostatočné. Najmä v hodrušských závodoch sa nepriaznivo prejavilo to, že kovnatosť bola podstatne nižšia, než sa predpokladalo v pláne na rekonštrukciu závodu. Preto v Banskej Štiavnici urýchlili prieskumné práce na šachte Maximilián a na Svätotrojičnej dedičnej štôlni. Šachtu František prehĺbili o 100 m s vyrazením náraziska na V. hĺbkovom obzore (150 m pod Voznickou dedičnou štôlňou). Na VI. hĺbkovom obzore (200 m pod Voznickou dedičnou štôlňou) sa malo vyraziť nárazisko a vybudovať čerpacia stanica, aby sa mohlo pristúpiť k razeniu prieskumných diel na V. a VI. obzore naraz kvôli vetraniu. Ministerstvo schválilo aj projekt vybudovania liečivých kúpeľov pri termálnom prameni v bani. Na šachte Žofia v Banskej Belej sa pripravoval prieskum žíl Baumgartner a Goldfahrtner na II. obzore. Horšie to bolo na závodoch v Hodruši. Kvalita ťaženej rudy od zavedenia flotačnej úpravne v roku 1929 sústavne nedosahovala plánované hodnoty. Bergfest nevidel inú možnosť, len nájsť náhradu za nebilančné rudy. Rozhodol sa pre medenú žilu Rozália. Tým zachránil prevádzku hodrušského závodu v rokoch 1950 – 1990. Plán dopravy Cu rudy z bane Rozália sa začal urýchlene realizovať so súhlasom generálneho riaditeľa Piltza. Visutou lanovkou sa mala ruda z Dolnej štôlne Rozália dopravovať k šachte Zipser, ňou na VOŠ a ďalej lokomotívou pod šachtu Mayer, ktorou sa mala dostať do flotačnej úpravne. Na šachte František sa zaviedli retiazkové šatne. Zlepšilo to prevádzku sociálneho zariadenia.

Podstatne sa zmenilo aj vedenie mesta Banská Štiavnica a spolupráca s banským riaditeľom. Napriek vojnovým pomerom sa začala rozsiahla výstavba mesta. Postavila sa nová budova pošty, hotel Grand, budova Stredoslovenských elektrární a veľmi potrebné sídlisko pri starej železničnej stanici. V roku 1943 firma Velflík začala práce na výstavbe novej železničnej stanice a tunela, bola vybudovaná obchvatová cesta okolo Piargskej brány. V meste vznikli aj ďalšie menšie textilné továrne a iné priemyselné prevádzky. Bez zveličenia možno povedať, že v čele všetkých snáh stál dekan – farár František Jankovič, ktorý bol aj poslancom Slovenského snemu.

Po prechode frontu v marci 1945 sa všetko zmenilo. Ing. Arpáda Bergfesta, riaditeľa podniku, nepustili k práci. Jeho funkciu prevzal Ing. Petr Polák, ktorý dovtedy vykonával funkciu prevádzkového inžiniera. Vo vedení mesta sa ocitli ľudia, čo na túto prácu mali najmenej predpokladov. Po znárodnení priemyslu vzniklo riaditeľstvo národného podniku Rudné bane a huty na farebné kovy v Banskej Bystrici. V Banskej Štiavnici zostali 2 závody – Baňa a Huta, v Hodruši 2 banské závody – Hornohodrušský a Dolnohodrušský. V roku 1947 sa zastavila ťažba Au a Ag rúd pre nízku cenu kovu. V dôsledku toho sa skončila ťažba na Hlavnej žile Grüner a v Hornohodrušskom závode. Aby sa nahradil výpadok ťažby Au a Ag rúd zo žily Grüner v Banskej Štiavnici, rozšíril sa prevádzkový prieskum aj na úseky Ferdinand a Maximilián, kde bolo možné rýchlo preskúmať a pripraviť ťažbu polymetalických rúd, najmä na žile Terézia. Intenzívne sa začal vyhľadávací prieskum aj v centrálnom banskom poli v okolí šachty Michal. Ukázalo sa, že sú tu dobré rudné celky. Prírastky rudných zásob načrtávali možnosť uvažovať o rekonštrukcii zastaraných banských zariadení, ktoré mnohokrát brzdili intenzívnejší prieskum.

V Hodruši sa vyostrila situácia aj v súvislosti s kvalitou a množstvom rudy. Odborné posudky Ing. Aurela Lehotského vyzneli proti otváraniu žily Rozália a v prospech prieskumu na žile Schöpfer. Spôsobilo to prerušenie prác na Bergfestovom projekte žily Rozália. Našťastie, rýchlo sa zistilo, že ide o osobný spor medzi Lehotským a Bergfestom, a po roku sa všetky sily sústredili na otváranie Rozálie. Nadšenie Hodrušanov prispelo k tomu, že od roku 1951 mohli zabezpečovať Cu rudy pre úpravňu až do roku 1990.

Reorganizácia priemyslu podľa vzoru ZSSR na prelome rokov 1951 – 1952 postihla bane farebných kovov tým, že bane od huty sa oddelili. Dostali sa do celkom inej hlavnej správy a neskôr aj do iného rezortu. Poklesla zainteresovanosť hút na domácich surovinách, bolo potrebné budovať samostatné chemické laboratóriá. Organizačné zmeny boli až také výrazné, že koncentráty vyrobené v Štiavnici sa museli voziť do huty v Příbrami a tým sa zvyšovali náklady. Vznik samostatných prieskumných podnikov narušil úzku spätosť s banským závodom.

Do baní začali prichádzať noví banskí inžinieri a geológovia, vyhotovovali sa základné výpočty zásob, ktoré boli základom investičnej činnosti. V Banskej Štiavnici v opustených priestoroch nad Voznickou dedičnou štôlňou (VDŠ) sa zistilo toľko zásob, že bolo možné dočasne dať obzory pod VDŠ na mokrú konzerváciu. Zistili sa nové typy zrudnenia, metasomatické a žílníkovo-impregnačné. Po dlhom objasňovaní podmienok sa vypracovalo niekoľko návrhov na rekonštrukciu závodu. Až v roku 1964 sa pristúpilo k hĺbeniu Novej šachty na Šobove, pri ktorej sa postavilo nové úpravnícke centrum, ktoré začalo svoju činnosť v júli 1975.

Geologický prieskum vypracoval projekty na rozšírenie rudných zásob v južnom banskom poli a na hĺbkovom pokračovaní. V rámci toho vybudoval Novú odvodňovaciu štôlňu a šachtu Roveň. Nová šachta na Šobove bola vyhĺbená až po V. obzor (500 m pod VDŠ). Na II. obzore sa prekopom zachytili žily Špitáler, Bieber a Terézia, ktoré sa pred skončením prevádzky dobývali. V dôsledku zvýšenia ceny zlata sa začali otvárať rudné celky aj na plytkých obzoroch v centrálnom rudnom poli, kde sa zistili nevydobyté rudné celky.

V rámci nových politicko-hospodárskych podmienok sa prevádzka baní v Štiavnici v roku 1993 zastavila bez využitia možnosti pripraviť Au rudy na ťažbu. V Hodruši vznikla spoločnosť Slovenská banská, s. r. o., ktorá ešte dnes dobýva Au rudy na plochých žilách.

Napriek ťažkostiam s vlastnou prevádzkou podniku Rudné bane v roku 1952 podporili založenie inštitúcie Centrálneho banského archívu, ktorý dodnes pôsobí v Banskej Štiavnici pod názvom Štátny ústredný banský archív. Je začlenený do rezortu Ministerstva vnútra Slovenskej republiky. Prispeli aj pri rozhodovaní o osude Banského múzea. Podarilo sa vytvoriť organizáciu s celoslovenskou pôsobnosťou a pri Slovenskom banskom múzeu vybudovať banský skanzen. Mesto Banská Štiavnica malo hneď po vojne priaznivé vyhliadky na rozvoj, spracované v smernom územnom pláne v roku 1947. Začalo veľmi upadať, v roku 1960 bol zrušený okres Banská Štiavnica. S rozvojom baníctva sa začali realizovať opatrenia na zlepšenie nevyhovujúceho stavu. Začala sa výstavba sídliska Drieňová a generálna oprava mestskej pamiatkovej rezervácie. Hlavne pričinením primátora Mariána Lichnera mesto zviditeľnilo svoje priority. Vyvrcholením bol zápis mesta do Zoznamu svetového kultúrneho dedičstva Unesco v roku 1993. Zdalo sa, že mesto ožije, no strata pracovných príležitostí po roku 1989 bola taká veľká, že v súčasnosti bez mimoriadnej pomoci niet nádeje vrátiť mestu hospodárske pozadie, ktoré by umožnilo prekonať nepriaznivý stav.

Útlm baníctva po nežnej revolúcii postihol celý región. V tom čase boli postihnuté aj tie priemyselné odvetvia, ktoré vznikli už na začiatku 19. storočia ako náhradné a mali zamestnať robotníkov uvoľňovaných v baníctve v dôsledku rastúcej mechanizácie (tabaková továreň, textil, obuv, drevovýroba). Počet obyvateľov mierne presahuje 10 tisíc. V regióne je v súčasnosti málo schopných podnikateľov, ktorí by vedeli využiť domáce možnosti alebo pritiahnuť cudzích podnikateľov a nahradiť stratené pracovné príležitosti.

Posledné obdobie (slovenské vedenie baníctva) charakterizujú mnohé nedostatky – odborné, organizačné aj výkonné. V geologickom prieskume sa nepodarilo vytvoriť podmienky na dobrú spoluprácu. Likvidácia závodov neprebehla dostatočne organizovane a zodpovedne. Mnohé prevádzky bolo potrebné dať do takého stavu, aby ich bolo možné využiť v budúcnosti, a to najmä preto, že ani geologický prieskum nemôžeme považovať za skončený.

Od roku 1900 do roku 2000 sme z ložísk v ŠHRR vydobyli 8,9 mil. ton rudy, ktorá obsahovala 10 ton zlata, 350 ton striebra, 81 680 ton olova, 101 300 ton zinku a 24 680 ton medi.

Na záver treba dodať, že útlm baníctva v regióne ŠHRR nenastal v histórii po prvýkrát. Možnože tak, ako sa dobývanie obnovilo v minulosti, vznikne potreba obnoviť prevádzku aj teraz alebo v budúcnosti. Ložiskové pomery nie sú doriešené ani na klasických žilách. Ukazuje sa oprávnenosť revidovať staré opustené rudné celky, ktoré svojou kvalitou vyhovujú na súčasné využitie. „Ploché“ zrudnenie môže byť pre ťažbu zaujímavé pri revidovaní starín. Spôsob nášho útlmu prevádzky oproti tomu, ako sa vykonával v minulosti, obnovu prevádzky sťažil. Útlm nepostihol len nás. Prejavil sa v rudných regiónoch skoro celej Európy. Vo väčšine známych banských závodov však, na rozdiel od našich, zostali zakonzervované prevádzkové zariadenia, ktoré je možné začať prevádzkovať.

Literatúra

Sombathy, L., 1981: K otázke metalogenetickej terminológie v štiavnicko-hodrušskej oblasti. *In: Miner. Slov. (Bratislava), 13, 6, 555 – 559.*

Ako ďalej s baníctvom na Slovensku?

What is the future of Slovak mining?

Juraj Knésl

Šalgotarjánska 3, 974 04 Banská Bystrica

Abstract: *The contribution in six chapters describes the beginning of mining in Slovakia and the general recent and future trends. The first chapter – preface – deals briefly with famous mining history in Slovakia. The second one describes the main reasons of the present aversion of public opinion against mining. The third chapter indicates the November 1989 not only as a fall of the totalitary régime, but also as a turning point of the Slovak mining, with the enter of foreign mining companies into Slovakia. The fourth and fifth chapters deal briefly with newly discovered gold and uranium deposits and finally, the sixth chapter recommends the tight collaboration between enviromental and mining organizations with one common aim – the successful opening and mining of the newly discovered deposits.*

Úvod

Hlavným podnetom na napísanie tohto príspevku je, prirodzene, samotné konanie tejto konferencie. Musím sa však priznať, že súčasne by som rád odpovedal aj na článok kolegu Milana Trégera *Prečo len proti ťažbe uránu?*, ktorý bol uverejnený v denníku Sme 27. 10. 2009.

Baníctvo a osobitne ťažba zlatých a strieborných rúd je to najznámejšie a najcennejšie, čím Slovensko prispelo do európskej histórie. Dejiny územia súčasného Slovenska sú úzko späté s vyhľadávaním a dobývaním týchto kovov. Až do objavenia Ameriky koncom 15. storočia bolo územie terajšieho Slovenska jedným z popredných producentov týchto kovov v Európe. Centrá vtedajšieho baníctva, najmä Banská Štiavnica a Kremnica, boli v stredovekej Európe pojmami. Druhýkrát sa slovenské baníctvo preslávilo v 18. storočí, a to rozvojom banskej techniky a školstva. V roku 1762 bola v Banskej Štiavnici založená banská akadémia (Banská a lesnícka akadémia) ako jedna z prvých technických škôl na celom svete. Na rozvoji baníctva sa podieľali desiatky generácií keltských, staroslovanských, slovenských, nemeckých, maďarských a českých baníkov, hutníkov a ďalších pracovníkov. Je paradoxom, že časťou našej verejnosti také zaznávané slovenské baníctvo predstavovalo v minulosti výrazné dominanty duchovnej aj materiálnej histórie, na ktoré môžeme byť právom hrdí.

Hlavné príčiny averzie verejnej mienky voči baníctvu

Keď porovnáme verejnú mienku o baníctve začiatkom 90. rokov minulého storočia a teraz, musíme pripustiť, že nastal prudký obrat v neprospech baníctva. Príčiny sú mnohé, za hlavnú však treba považovať možnosť slobodného vyjadrovania názorov, na ktorú sme dovtedy neboli navyknutí. Či ide o rozumné, ekonomicky podložené akcie, alebo ide o stavby, o ktorých účelnosti je možné oprávnene pochybovať, veľká väčšina verejnosti je zo zásady proti nim. Za totality zdrvujúca časť verejnosti mlčala, myslela si svoje a zo strachu verejne svoje názory nevyjadrovala, podľahla všeobecne rozšírenej letargii. V regiónoch, kde bolo baníctvo historickou tradíciou (stredné Slovensko, SGR, Malé Karpaty a pod.), boli sympatie k baníctvu podporované aj určitými materiálnymi výhodami a v neposlednom rade aj tradíciou. Od roku 1989 pod vplyvom intenzívnych kampaní rôznych environmentálnych organizácií (najznámejšia je Greenpeace) sa začala postupne verejná mienka prikláňať na stranu odporcov baníctva. Nie vždy boli argumenty týchto hnutí fér. K autorite týchto organizácií v nemalej miere prispela aj skutočnosť, že v období totality boli tieto hnutia v podstate jediné, ktoré mohli (pravda, iba do istej miery) kritizovať nedostatky totalitného režimu týkajúce sa životného prostredia.

November 1989 – nielen pád totality, ale aj prelom v baníctve

Za zásadný prelom týkajúci sa perspektív slovenského baníctva treba pokladať ústavou zaistenú možnosť podnikania súkromného zahraničného kapitálu na Slovensku. Z hľadiska politicko-spoločenských cieľov deklarovaných v Ústave SR a procesu integrácie SR do Európskej únie musí surovinová politika pri ťažbe a spracovaní nerastných surovín rešpektovať princípy sociálne a ekologicky orientovanej trhovej ekonomiky. Musí dbať aj o šetrné využívanie prírodných zdrojov. Funkcia štátu ako vlastníka nerastného bohatstva spočíva vo vytváraní vhodných podmienok pre podnikateľské subjekty a v účinnej kontrole racionálneho a efektívneho využívania nerastných surovín včítane platnej legislatívy. Banská činnosť sa v štruktúre nákladov vyznačuje vysokým podielom ľudskej práce. Tým predstavuje významný zdroj zamestnanosti. V záujme štátu je preto vytvoriť primerané podnikateľské prostredie v baníctve pri súčasnom rešpektovaní princípov trvalo udržateľného rozvoja (uznesenie vlády č. 6/2006).

Už začiatkom 90. rokov 20. storočia začali na území Slovenska pôsobiť zahraničné prospekčné a banské spoločnosti. V období 1990 – 1996 to boli najmä RTZ, Argosy, Placer Dome, Golden Regent Resources a ďalšie. Po dočasnom útlme činností spoločností zo zahraničia v rokoch 1997 – 1999 vyvolanom prudkým poklesom cien zlata a znásobenom tzv. busanským škandálom sa od roku 2000 na Slovensku znova zintenzívnili práce financované zahraničným kapitálom (spoločnosti Tournigan, Emed a ich sesterské pobočky). Prínos zahraničného kapitálu prejavujúci sa v perspektívach rudných a energetických surovín je jednoznačný a presvedčivo ukazuje pozitíva trhovej ekonomiky v baníctve. Rozdiel medzi našimi vedomosťami o Au a U mineralizácii v roku 1990 a 2009 je priepastný. Jednoznačne to poukazuje na prínos zahraničného kapitálu v ložiskovej geológii.

Au mineralizácia

Na ložisku Kremnica v južnej časti kremnického poľa (ložisko Šturec) sa zistili (spoločnosti Argosy a Tournigan) povrchovo ťažiteľné zásoby Au-Ag rúd. Overilo sa tu 12 mil. ton Au-Ag rúd s priemerným obsahom kovu 2,5 g/t Au a 10 g/t Ag. Do prieskumu a prípravy otvorenia ložiska iba spoločnosť Tournigan investovala asi 500 mil. Sk. Uvažuje sa, že počas 10-ročnej povrchovej ťažby sa tu získa okolo 26 ton zlata a 200 ton striebra. Nedávno k projektu pristúpil ďalší európsky partner (britská firma Ortag Plc – webová stránka www.kremnica-gold.com).

Impregnačné typy Au rúd sa na území Slovenska začali vyhľadávať iba od 90. rokov 20. storočia. Významný úspech tu dosiahli pracovníci Emed Slovakia v oblasti stredoslovenských neovulkanitov. V priestore rudného rajónu Poľana – Javorie západne od Detvy tu na lokalite Biely vrch objavili a preskúmali povrchovo ťažiteľnú akumuláciu Au rúd porfýrového typu. Vypočítalo sa tu zatiaľ 41 700 000 ton Au rudy s priemerným obsahom 0,79 g/t Au. Predstavuje to zhruba 32 ton Au, pričom hĺbkové zakončenie mineralizácie nie je známe. V súčasnosti sa riešia najmä administratívne, geotechnické a metalurgické podmienky prípadnej ťažby. Napriek nízkemu obsahu kovu niet sporu o tom, že tento objav patrí k najvýznamnejším výsledkom prospekčnej geológie vôbec (webová stránka www.emed-mining.com). Ako ukazujú výsledky doteraz uskutočnených prác, porfýrové typy Au mineralizácie predstavujú v súčasnosti najperspektívnejší typ výskytu Au na Slovensku (Sillitoe, 2007). Hoci pre doteraz preskúmané ložisko Biely vrch je charakteristický extrémne nízky obsah kovu a vysoké ceny Au sú do istej miery ovplyvnené slabým dolárom, vypočítané množstvo zásob predstavuje na slovenské pomery mimoriadnu akumuláciu Au rúd.

Perspektívnymi oblasťami výskytu porfýrovej Au mineralizácie sú rudné rajóny, ktoré sú kompletne alebo sčasti budované neovulkanickými komplexmi prerážajúcimi cez mladšie horniny dioritového charakteru (celá oblasť stredoslovenských neovulkanitov, rudný rajón Slanských vrchov v oblasti východoslovenských neovulkanitov). Ďalšie typy impregnačných Au rúd (typ Carlin v karbonatických silicifikovaných sedimentoch, mineralizované zóny v kryštaliniku) nie sú v súčasnosti dostatočne preskúmané a nateraz ich považujeme za neperspektívne (Knésl, 2009).

Prítomnosť rozptýlenej Au mineralizácie z flyšových paleogénnych hornín na východnom Slovensku je zaujímavá nielen z hľadiska možnej prítomnosti tzv. paleorozsypov (obsah Au tu miestami dosahuje až bilančné hodnoty), ale je možné považovať ju aj za indikátor možnej prítomnosti podzemne ťažiteľných Au rúd v podloží magurského flyšu (Knésl, 2009).

Uránová mineralizácia

Popri Au venovali zahraniční investori hlavnú pozornosť rádioaktívnym surovinám v podobe U_2O_3. Uránová mineralizácia sa na niektorých lokalitách skúmala ešte v období totality (napr. v okolí Jahodnej pri Košiciach, v okolí Spišskej Novej Vsi v SGR a v západnej časti Považského Inovca). V jadrovej energetike nastali v uplynulom období výrazné zmeny (uznesenie vlády SR č. 29/2006; Daniel a Mesarčík, 2008). Zvyšuje sa výkon jadrových elektrární, zefektívňujú sa palivové cykly, zlepšuje a zvyšuje sa jadrová bezpečnosť, uvažuje sa o stavbe nových jadrových blokov. Slovensko sa zaraďuje medzi krajiny, ktoré počítajú s rozvíjaním jadrovej energetiky aj v budúcnosti, a má na to všetky predpoklady. Energetika je kľúčový faktor ovplyvňujúci takmer všetky odvetvia hospodárstva a je jedným zo základných článkov ekonomiky (Constantinides, 2009). Podiel druhov primárnych energetických zdrojov na vyrobenej elektrine na Slovensku bol v roku 2008 takýto (Koprda, 2008):

Energetický zdroj	Podiel (%)
Uhlie	18,31
Plyn	11,37
Voda	12,68
Jadro	57,46
Vietor	0,19

V prospech využívania jadrovej energie jednoznačne hovorí kolísanie cien fosílnych palív, znižovanie energetických rezerv, riziká z klimatických zmien, zaistenie bezpečnostných štandardov súčasne prevádzkovaných elektrární, schopnosť konkurencie a kompatibilita so životným prostredím. Výrazné pozitívne výsledky, ktoré dosiahla spoločnosť Tournigan Energy na lokalite Jahodná (www.tournigan-com), spolu s pozitívnymi výsledkami Tourniganu a ďalších spoločností na iných lokalitách (oblasť SGR a Považského Inovca) vyvolali však aj obavy verejnosti pred negatívnymi dosahmi ťažby a následného technologického spracúvania U rúd. Výrazný odpor vyvrcholil v predložení petície proti ťažbe uránu na Slovensku s viac ako 100 000 podpismi do Národnej rady SR, ktorá sa má prerokúvať už vo februári 2010. V tejto súvislosti treba poznamenať, že analogické občianske aktivity existujú aj proti ťažbe zlata v Kremnici (občianska nadácia Kremnica nad zlato). Stanovisko Slovenskej banskej komory k petícii ponúka riešenie, ktoré by mohlo byť akceptovateľné pre obidve strany (Čičmanec, 2009).

V prospech ťažby uránových ložísk jednoznačne hovoria dosiahnuté pozitívne výsledky (najmä na ložisku Jahodná--Kurišková), priaznivé geologické podmienky s predpokladmi výskytu ďalších U ložísk a neustály rast svetových cien uránu (zatiaľ čo v roku 2000 bola cena 8 USD/libru U_3O_8, v roku 2004 to bolo už 20 USD/libru a v roku 2008 dokonca až 90 USD/libru). S ohľadom na predpokladanú výstavbu nových jadrových blokov vo svete možno očakávať, že ceny budú rásť aj naďalej.

Predpokladaný vývoj spotreby elektriny na Slovensku do roku 2030 (Koprda, 2008) uvádza prehľadná tabuľka:

Zdroj	Rok 2010	Rok 2015	Rok 2025	Rok 2030
Jadrová energia	164	1 106	2 306	2 306
Tepelné a kogener. zdroje	142	412	1 612	1 612
Obnoviteľné zdroje energie	264	700	1 400	2 100
Prečerpávacia elektráreň Ipeľ			600	600
Spolu	569	2 218	5 918	6 618

(obnoviteľné zdroje energie – biomasa, slnečná energia, vodná energia, geotermálna energia, veterná energia)

Záver

Ako ukazuje súčasná situácia v EÚ, postoj politikov aj verejnosti sa postupne prikláňa v prospech baníctva (Šandová, 2009). Konkrétny príklad toho, kam vedú cesty zákazov baníckej činnosti, máme z ČR. V parlamente sa neuvážene a odborne nekvalifikovane úplne zakázala kyanizácia pri procese úpravy Au rúd. Tento zákaz odpudil všetkých potenciálnych zahraničných investorov v oblasti vyhľadávania zlata. Tým znemožnil prieskum a možné otvorenie takých ložísk, ako sú Kašperské hory, Mokrsko-západ, Petráčkova hora a celý rad ďalších (Morávek, 2010).

Som presvedčený, že článok *Prečo len proti ťažbe uránu?* (Tréger, 2009) nie je v skutočnosti proti ťažbe uránu na Slovensku ako takej, ale je zameraný proti súkromným spoločnostiam, úspešne operujúcim na území Slovenska. Pretože práva zahraničných aj domácich banských spoločností a štátnych spoločností zaručuje Ústava SR, vlastne celá petícia proti ťažbe uránu je protiústavná. Slovenské ložiská uránu patria k najväčším a najbohatším v Európe, Slovensko počíta s ďalším rozvojom jadrovej energetiky. Bolo by teda absurdné, aby jeho ťažba bola zakázaná.

Environmentalistické organizácie ako Greenpeace, Duha, Sosna, Brečtan, Kremnica nad zlato a iné sú zásadne proti ťažbe uránu, zlata a ďalších rudných surovín. Na uránovú mineralizáciu sa viaže aj Mo mineralizácia, ktorá dosahuje až ekonomické parametre a v budúcnosti možno očakávať aj jej praktické využitie. Nie sú vylúčené ani objavy ďalších rudných ložísk – napr. Cu a Sb. Niekedy to pôsobí tak, akoby hlavným cieľom environmentalistických organizácií bolo znemožnenie ťažobnej činnosti ako takej. Úloha jednotlivých environmentálnych hnutí by však nemala byť reštrikčná, ale práve naopak. V úzkej spolupráci s banskými odborníkmi by mali dbať na to, aby sa negatívne dosahy ťažby minimalizovali. Som presvedčený, že vždy sa nájde pozitívne riešenie v takom zmysle, aby sa dodržali zásady trvalo udržateľného rozvoja, ktoré predstavitelia týchto hnutí vždy hlásajú. Inými slovami, chce to úzku spoluprácu pri ceste za spoločným cieľom, nie vzájomný boj a osočovanie.

Literatúra

Constantinides, D. C., 2009: Všetko, čo máme, pochádza z prírodných zdrojov. *In: Montanrevue, 2, 4.*

Čičmanec, P., 2009: Stanovisko Slovenskej banskej komory k petícii „STOP uránu na Slovensku". *In: Montanrevue, 2, 4.*

Daniel, J. & Mesarčík, I., 2008: Surovinové zdroje uránovej mineralizácie z pohľadu možností ich využívania pre jadrovú energetiku. *In: Enviromagazín, 5.*

Knésl, J., 2009: Perspektívy jednotlivých typov Au mineralizácie na Slovensku. *In: Zborník prednášok Demänová 2009.*

Koprda, V., 2008: JE a OZE spoločne k trvalo udržateľnému rozvoju. *In: Zborník prednášok Častá-Papiernička 2008.*

Morávek, P., 2010: Perspektívy těžby zlata v České republice. *In: Uhlí a Rudy – Geol. Průzk., 1 – 2.*

Sillitoe, R. H., 2007: Geological model and potential of the Biely vrch Gold prospect and Environs, Detva licence area, Slovakia. A report prepared for EMED Mining plc.

Šandová, V., 2009: Přístup k nerostným zdrojům – od politiky EU k praktickému využití. *In: Zborník prednášok Demänová 2009.*

Tréger, M., 2009: Prečo len proti ťažbe uránu? *In: Denník Sme 27.9. 2009.*

Uznesenie vlády SR č. 29/2006: Aktualizácia surovinovej politiky Slovenskej republiky pre oblasť nerastných surovín. Bratislava, Ministerstvo hospodárstva a Ministerstvo životného prostredia SR.

www.emed-mining.com – webové stránky spoločnosti EMED.

www.kremnica-gold.sk – webové stránky spoločnosti Kremnica Gold.

www.tournigan-energy.sk – webové stránky spoločnosti Tournigan.

Ladislav Sombathy, jeho prínos pre slovenské baníctvo a geológiu

Ladislav Sombathy: His contribution to Slovak mining and geology

Abstract: *The paper presents the biography and professional career of Ing. Ladislav Sombathy (*29. 12. 1923), the leading deposit geologist and mining manager in the Banská Štiavnica region (Central Slovakia). Moreover, his addition to revitalization of the Mining museum at Banská Štiavnica, to establishing of the Czechoslovak Scientific and Technical society at Slovak Academy of Sciences as well as numerous foreign expertises are reported.*

Ladislav Sombathy sa narodil 29. decembra 1923 v Hornej Hute, miestnej časti Banskej Štiavnice. V roku 1929 sa s rodičmi presťahovali do miestnej časti Šandorka (meno podľa stupy Alexander) a v roku 1936 do časti Dolina pri Dolnej Hute. V roku 1964 sa presťahovali na ulicu Trate mládeže, kde žije doteraz. V Banskej Štiavnici absolvoval aj gymnázium a v roku 1944 sa zapísal na štúdium banského inžinierstva na Slovenskej vysokej škole technickej v Bratislave. V októbri 1945 prestúpil na Vysokú školu banskú do Příbrami. Tam sa v krátkom čase zoznámil s tradíciami školy, ktorá sa ešte do konca roku 1945 presťahovala do Ostravy.

Po skončení štúdia v Ostrave v apríli 1949 sa zamestnal v novovzniknutom n. p. Rudné bane a huty na farebné kovy v Banskej Bystrici vo výskumnom odbore. Jeho cieľom bolo vykonávať prieskumno-otvárkové práce v závodoch. V krátkom čase sa mu podarilo vybudovať prieskumné odbory aj v závodoch zo skúsených strednotechnických kádrov, lebo inžinierov bol veľký nedostatok. Napriek tomu sa práce dobre rozbehli. Centrálne ich riadil Ústav pre výskum nerastných surovín, ktorý zriadilo generálne riaditeľstvo Československých baní a hút v Kutnej Hore. Banskobystrický podnik mal 15 prieskumných lokalít.

Na prelome rokov 1951 – 1952 nastala postupná reorganizácia priemyslu, ktorá sa dotkla aj baní. Odlúčili sa huty aj geologický prieskum, pre ktorý vznikla samostatná hlavná správa. Prieskumné lokality banských podnikov sa začlenili do jej nadobudnutých podnikov. Banským podnikom ťažby zostala úloha realizovať prieskum v rámci dobývacích polí. Pre túto službu boli jednotne zavedené geologicko-meračské odbory. Ing. Sombathy sa stal v roku 1952 vedúcim tohto odboru na podnikovom riaditeľstve. Dostavili sa aj výsledky pri vyhotovovaní geologickej meračskej dokumentácie a výpočtov rudných zásob v zmysle nových smerníc.

V marci 1956 bol Ing. Sombathy vyslaný do Albánska ako vedúci česko-slovenskej geologickej prieskumnej expedície s cieľom zabezpečiť dodávku Ni-Co rúd pre pripravovanú hutu v Seredi. Práce sa začali vyhotovovaním polohopisných a výškopisných máp v mierke 1 : 10 000 v ťažkom teréne na ploche 169 km^2. V lete 1958 odovzdala skupina výpočet rudných zásob ložísk v okolí Ochridského jazera, a tak bolo možné začať ťažbu a dopravu rudy na predzásobenie huty.

V roku 1958 nastúpil Ing. Sombathy na podnikovom riaditeľstve Rudných baní do funkcie vedúceho výroby, ale dlho tam nezostal. Na konci roku 1959 ho preložili do závodu v Banskej Štiavnici. Tam vykonával najprv funkcie hlavného inžiniera a od roku 1962 vedúceho závodu. Závod prežíval ťažké obdobie. Išlo o to, či bude ložisko zaradené na likvidovanie, alebo na prežitie. Ing. Sombathymu sa podarilo získať schopných spolupracovníkov. Spolu dokázali pripraviť podmienky, na základe ktorých sa závod zatriedil medzi rozvojové ložiská a bolo možné začať prípravu na jeho rekonštrukciu. V roku 1964 začali hĺbiť Novú šachtu a budovať úpravňu, ktoré dali do prevádzky v júli 1975.

V roku 1961 sa začal Ing. Sombathy zaoberať nevyhovujúcim postavením Banského múzea. S Ing. Bernáthom pripravil koncepciu organizácie múzea s celoslovenskou pôsobnosťou a vybudovaním múzea v prírode. Závod Rudné bane v rámci tejto koncepcie odovzdal múzeu budovu Kammerhofu a priestor šachty Ondrej na vybudovanie skanzenu. Po schválení základných zásad organizácie sa začalo s vyhotovovaním vykonávacích projektov. Pri realizácii prác výdatne pomáhal závod Rudných baní. Ing. Sombathy do roku 1970 vykonával funkciu predsedu vedeckej rady múzea. Otvárka Banského múzea bola úzko spojená s prípravou osláv 200-ročného jubilea Vysokej školy banskej. Ing. Sombathy so spolupracovníkmi celého závodu pripravili úspešný priebeh osláv a medzinárodného sympózia, ako aj obnovenie tradičného *Šachtágu* a *Salamandra*.

Mechanické dielne a dobrí remeselníci podnietili Ing. Sombathyho k úvahám o lepšom využití aj tejto činnosti. Závod začal vykonávať najprv generálne opravy banských strojov pre cudzie podniky. Činnosť sa postupne rozšírila odchodom Pohronských strojární z rámca generálneho riaditeľstva Rudných baní a magnezitových závodov. Ing. Sombathy získal na vykonávanie tejto činnosti dobrého odborníka Tibora Chovanca. Prevádzka sa rozšírila a zamestnávala až 165 pracovníkov.

Popri hlavnej činnosti sa venoval aj iným úlohám alebo bol nimi poverený. V roku 1956 bol zakladajúcim členom Československej vedecko-technickej spoločnosti organizovanej popri SAV. V roku 1960 bol poverený pripraviť pre vládu návrh pomoci Česko-Slovenska baníctvu na Kube, kde pôsobil v auguste až októbri. V rokoch 1965 až 1970 bol členom Komisie pre klasifikáciu nerastných surovín pri vláde ČSSR. V rokoch 1967 – 1970 viackrát navštívil Turecko s cieľom prešetriť možnosti spolupráce s tamojšími držiteľmi ťažobných licencií.

V roku 1970 v rámci normalizačného procesu bol pozbavený funkcie riaditeľa závodu. Potom po krátkom pobyte v Turecku pracoval na riaditeľstve podniku v Banskej Bystrici, a to až do odchodu do dôchodku v roku 1985.

Na dôchodku sa venuje štúdiu histórie slovenského baníctva. Od roku 1992 je členom riadiaceho výboru Banskoštiavnicko-hodrušského baníckeho spolku, v ktorom bol v rokoch 1994 – 2002 vedúcim vzdelávacej sekcie. Pri plnení jeho ďalších osobných aj verejných cieľov mu želáme dobré zdravie.

Magdaléna Sombathyová

Inštrukcie autorom

Všeobecné inštrukcie

1. Rukopis v dvoch exemplároch a originály obrázkov musia byť zhotovené podľa inštrukcií pre autorov časopisu *Mineralia Slovaca.* V opačnom prípade redakcia článok vráti autorovi pred jeho zaslaním recenzentovi.
2. Rozsah článku je najviac 30 rukopisných strán včítane literatúry, obrázkov a vysvetliviek. Uverejnenie rozsiahlejších článkov musí schváliť redakčná rada a ich zaradenie do tlače bude zdĺhavejšie.
3. Články sa publikujú v slovenčine, češtine alebo v angličtine. Uprednostňuje sa angličtina. Abstrakt a skrátené znenie článku napísaného v slovenčine alebo češtine (resumé) musia byť v angličtine.
4. Text článku spracovaný v editore MS Word PC zašlite redakcii v dvoch vytlačených exemplároch s riadkovaním 2 a tiež na CD. Obrázky a tabuľky musia byť vytlačené samostatne vo formáte nepresahujúcom formát A4 a na CD uložené v samostatných súboroch.
5. Súčasne s článkom treba redakcii poslať autorské vyhlásenie, že nijaká časť rukopisu ešte nebola publikovaná a originálne sú aj obrázky. Kópie obrázkov z iných publikácií musia byť legalizované získaním práva na publikovanie. Vyhlásenie musí obsahovať meno autora (autorov), akademický titul a trvalé bydlisko.

Text

1. Úpravu textu aj zoznamu literatúry treba prispôsobiť súčasnej úprave článkov v časopise.
2. Text sa má písať s dvojitou linkovou medzerou (riadkovačom 2), na strane má byť približne 30 riadkov, šírka riadka je asi 60 znakov.
3. Abstrakt stručne sumarizujúci hlavné výsledky článku môže mať najviac 200 slov a nemá obsahovať citácie.
4. Text má mať úvod, charakteristiku (stav) skúmaného problému, použitú metodiku práce, zistené údaje a poznatky, diskusiu, záver a zoznam literatúry.
5. V článku treba zreteľne odlíšiť východiskové údaje od interpretácií.
6. Údaje z tabuliek a obrázkov v texte neopakovať, iba ich komentovať a odvolať sa na príslušnú tabuľku, resp. obrázok.
7. Text treba členiť nadpismi – hlavné písať do stredu a vedľajšie na ľavý okraj strany. Použiť možno najviac tri druhy hierarchických nadpisov a podľa dôležitosti ich vyznačiť ceruzkou na ľavom okraji strany: 1 – najvyšší, 2 – nižší, 3 – najnižší.
8. V texte sa uprednostňuje citácia v zátvorke, napr. (Dubčák, 1987; Hrubý et al., 1988), pred formou ... podľa Dubčáka (1987). Krstné (rodné) mená sa ani v jednom prípade neuvádzajú.
9. Umiestnenie obrázkov a tabuliek sa označí ceruzkou na ľavom okraji rukopisu. Nie je vhodné, aby text v editore MS Word obsahoval vložené obrázky.
10. Grécke písmená použité v texte treba identifikovať na ľavom okraji slovom (napr. sigma).
11. Pri písaní treba dôsledne odlišovať pomlčku od spojovníka.
12. Symboly, matematické značky, názvy skamenelín, slová a pod., ktoré sa majú vysádzať kurzívou, autor v rukopise podčiarkne vlnovkou.
13. Články napísané v slovenčine alebo češtine musia obsahovať anglický preklad názvu, abstraktu, kľúčových slov, resumé a popisov k obrázkom a tabuľkám.

Ilustrácie

1. Ilustrácie musia byť vysokej kvality, majú dokumentovať a vysvetľovať text. **Musia sa pripravovať s vedomím, že budú zmenšené na šírku stĺpca (81 mm) alebo strany (170 mm).** Tomu treba prispôsobiť ich veľkosť a formu, resp. zoskupenie. Vhodne upravený obrázok (veľkosť písmen, hrúbka čiar) možno reprodukovať aj v pomere 1 : 1, ale kresby (perovky) odporúčame urobiť väčšie, ako budú vytlačené. Perovky majú byť zhotovené sýtym čiernym tušom. Úmerne k predpokladanému zmenšeniu treba zvoliť hrúbku čiar, veľkosť písma, čísiel, hustotu šrafovania a pod. Obrázky treba popisovať šablónou, nie voľnou rukou. Optimálna veľkosť písma v časopise po zmenšení je pri veľkých písmenách a číslach 2 mm. Ak je článok v slovenčine, popisy v obrázkoch musia byť v slovenčine, ak je v angličtine, aj ilustrácie musia byť v angličtine. Originál (pred zmenšením) môže mať najviac 340 x 210 mm. **Maximálny rozmer ilustrácie vytlačený v časopise je 170 x 230 mm.** Skladacie ilustrácie treba podľa možnosti úplne vylúčiť.

Obrázky urobené na počítači musia byť vytlačené laserovou tlačiarňou v kamerálnej podobe pri vysokom rozlíšení (min. 300 DPI) a musia sa poslať spolu s textom na CD. **Pri počítačovej tvorbe obrázkov redakcia odporúča pracovať s programami vo vektorovom zobrazení (napr. Corel Draw).** Veľmi tenké čiary (tzv. vlasovej hrúbky) sa nesmú používať ani na obrysy, ani vo výplni. Vylučuje sa používanie softvérovej výplne (napr. v Corel Draw). Výplne v obrázkoch sa musia skladať zo samostatne vysádzaných objektov. Vhodné nie sú ani rastrové výplne.
2. Všetky ilustrácie včítane fotografií musia obsahovať grafickú (metrickú) mierku.
3. Zoskupené obrázky, napr. fotografie a diagramy, musia byť pripravené (nalepené) ako jeden obrázok a jeho časti treba označiť písmenami (a, b, c atď.). Takto zoskupené obrázky sa citujú ako jeden obrázok.
4. Fotografie musia byť ostré, čiernobiele, kontrastné a vyhotovené na lesklom papieri. Je vhodné, aby sa pre tlač zmenšovali najmenej o 50 %. **Pri zasielaní fotografií vo forme počítačových súborov (vo formáte JPG alebo TIF) sa požaduje vysoké rozlíšenie – minimálne 600 DPI.**
5. Na všetkých obrázkoch sa na okraji (na fotografiách na zadnej strane) ceruzkou uvedie číslo obrázka a meno autora a na fotografiách sa šípkou označí aj orientácia obrázka.
6. Na mapách a profiloch treba voliť jednotné vysvetlivky, ktoré sa uvedú pri prvom obrázku.
7. Názvy obrázkov s vysvetlivkami treba priložiť k textu na osobitnom liste v slovenčine a v angličtine.
8. Všetky ilustrácie sa musia citovať v texte.
9. Ilustrácie sa zasielajú redakcii už imprimované. Pri korektúre ich už nemožno opravovať a dopĺňať.
10. Farebné ilustrácie vysokej kvality možno publikovať po dohode s vydavateľstvom.
11. Redakcia si vyhradzuje právo vrátiť autorovi grafické prílohy na opravu po jazykovej úprave, resp. požiadať o ich nahradenie za prílohy v požadovanej kvalite.

Tabuľky

1. Tabuľky treba písať na osobitný list. Ich rozsah a vnútornú úpravu limituje maximálna šírka tlačového stĺpca (81 mm) alebo strany (170 mm). **Rozsiahlejšie tabuľky sa neprijímajú.**
2. Údaje sa zaraďujú do tabuľky, iba ak sa nedajú uviesť v texte.
3. Vertikálne čiary sa v tabuľkách nepoužívajú.
4. Tabuľky sa číslujú priebežne a uverejňujú sa v číselnom poradí.

Literatúra

1. V zozname literatúry sa v abecednom poradí uvádza iba literatúra citovaná v danom článku. Citácia označená „v tlači“ sa môže uviesť v zozname, len ak je z citovaného článku aspoň stĺpcová korektúra. „Osobná informácia“ sa cituje iba v texte (Zajac, os. informácia, 1988).
2. Spôsob uvádzania literatúry
Knižná publikácia
Gazda, L. & Čech, M., 1988: Paleozoikum medzevského príkrovu. *Bratislava, Alfa, 155.*
Časopis
Vrba, P., 1989: Strižné zóny v komplexoch metapelitov. *In: Miner. Slov., 21, 135 – 142.*
Zborník
Návesný, D., 1987: Vysokodraselné ryolity. *In: V. Romanov (red.): Stratiformné ložiská gemerika. Špec. publ. Slov. geol. spol., Košice, 203 – 215.*
Manuskript
Radvanský, F., Slivka, B., Viktor, J. & Srnka, T., 1985: Žilné ložiská jedľoveckého príkrovu gemerika. Záverečná správa z úlohy SGR--geofyzika. *Manuskript. Spišská Nová Ves, archív ŠGÚDŠ, 28.*
3. Pri článku viac ako dvoch autorov sa v texte cituje iba prvý autor s dodatkom et al., ale v zozname literatúry sa uvádzajú všetci.
4. Ak sa v článku (v knižnej publikácii) cituje názov, údaje a pod. iného autora, ktorý nie je spoluautorom publikácie, v texte sa cituje vo forme (Gerda in Kubka, 1975), ale v zozname literatúry sa uvádza iba Kubka, J., 1975.

V prípade nejasností si možno vyžiadať podrobnosti e-mailom na adrese mineralia.slovaca@geology.sk, alena.wolfova@geology.sk, zoltan.nemeth@geology.sk

PÔVODNÉ ČLÁNKY – ORIGINAL PAPERS

Bakos, F., Fuchs, P., Hanes, R., Žitňan, P. & Konečný, V.
Au-porphyry mineralization in the mantle of the Štiavnica stratovolcano (Western Carpathians)
Au porfýrová mineralizácia v plášti štiavnického stratovulkánu 1

Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P. & Konečný, V.
Exploration results of Au porphyry mineralization in the Javorie stratovolcano
Výsledky prieskumu Au porfýrovej mineralizácie v stratovulkáne Javorie 15

Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A. & Žitňan, J.
Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia
Au mineralizácia a asociované alteračné zóny na Au porfýrovom ložisku Biely vrch 33

Žitňan, P., Bakos, F. & Schmiderer, A.
Importance of alluvial gold geochemistry for exploration: Examples from placers in the Western Carpathians
Význam geochémie aluviálneho zlata pre prieskum – príklady z vybraných rozsypov v Západných Karpatoch . . 57

Michňová, J. & Ozdín, D.
Primárna hydrotermálna mineralizácia na lokalite Polkanová
Primary hydrothermal mineralization in locality Polkanová (Špania Dolina, Slovakia) 69

Lalinská, B., Chovan, M., Kučerová, G., Šottník, P. & Petrák, M.
Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložisku Čučma
Processes of sulphides oxidation and As, Sb migration in the environment of tailing impoundment at abandoned Sb-Au deposit Čurma 79

Chovan, M., Lalinská, B., Šottník, P., Hovorič, R., Petrák, M. & Klimko, T.
Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod
Mineralogical and geochemical characterization of contamination sources at abandoned Sb-Au deposit Medzibrod 95

Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Fľaková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z. & Vaculík, M.
Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy
Abandoned Sb-deposit Poproč: Source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment 109

Snárska, B., Huraiová, M. & Chovan, M.
Mineralógia gabra a anortozitu z pohoria Tarvagatay nuruu (Centrálne Mongolsko)
Mineralogy of gabbro and anorthosite from Tarvagatay nuruu Mts. (Central Mongolia) 121

METODICKO-REŠERŠNÁ ČASŤ – METHODOLOGY AND SUMMARIES

Halmo, J., Šarkan, J., Gurský, S., Toma, S., Lalúch, I. & Bogdan, P.
11. ťažobný úsek Bane Nováky, nová ťažobná kapacita na Hornej Nitre
11th mining section of the Nováky mine: New exploitation capacity in the Horná Nitra region 133

Obsah pokračuje na strane „iv“ v úvode čísla/for continuation see p. “iv” at the beginning of the number.