

Geochemické anomálie Sn a Mo v rudonosnom vulkanickom horizonte staršieho paleozoika gemerika

MARTIN RADVANEC*, PAVOL GRECU**

* Geologický prieskum, n. p., 052 40 Spišská Nová Ves

** Geologický prieskum, n. p., geologická oblasť, 040 11 Košice

(3 obr. v texte)

Doručené 28. 2. 1985

Геохимические аномалии олова и молибдена в рудоносном вулканическом горизонте нижнего палеозоя геме́рика (З. Карпаты)

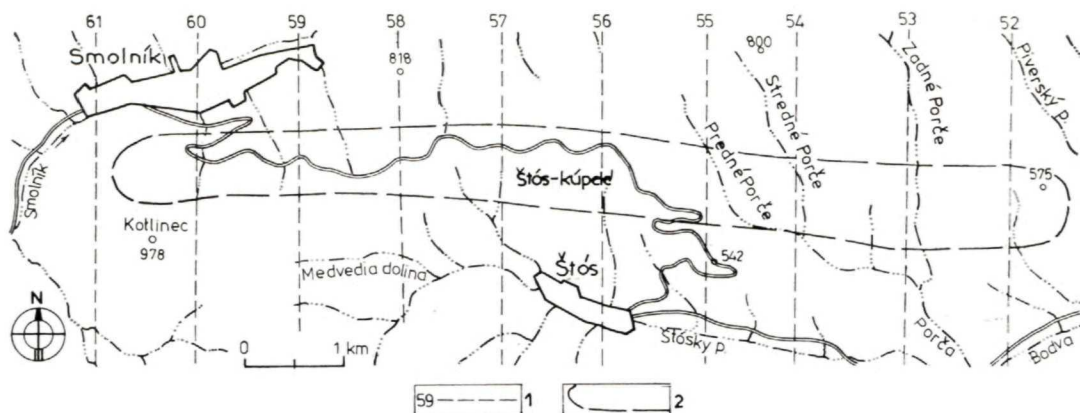
Южнее месторождения Смолник (стратиформные полиметаллические руды в нижнем палеозое геме́рика) определились в литостратиграфическом горизонте с базальт-кератофировым вулканизмом геохимические аномалии олова (260—960 ppm и молибдена (250—855 ppm). Длина аномалии 8 км, мощность горизонта находится в пределах 40—200 м. Молибденово-оловянное оруденение является стратиформного типа.

Geochemical anomalies of tin and molybdenium in the ore-bearing volcanic horizon of the Gemic Lower Paleozoic sequences (West Carpathians)

Southernly from the Smolník ore deposit (base metal ore located in Lower Paleozoic sequences of the Gemic unit), a stratabound ore mineralization of molybdenium and tin has been found in a lithostratigraphic level basalt-keratophyric with volcanic manifestations. The ore was stated by surficial sampling and geochemical anomalies (Sn = 260—960 ppm, Mo = 200—855 ppm). The anomalous area attains 8 km strike length and the thickness of ore-bearing horizon is 40 to 200 m. The mineralization is of stratabound type.

Cínové zrudnenie v telesách granitov gemerika je známe z viacerých miest, kým molybdénová mineralizácia je veľmi zriedkavá. V ostatnom čase sme našli prejav Mo (možno aj Sn) zrudnenia, ktoré sa nachádza v rovnakom litostratigrafickom horizonte ako sírnikové polymetalické zrudnenie ložiska Smolník. Mo a Sn prejavy sa neviažu na granity, ani ne-

vznikli účinkom procesov spätých s granitmi. Viazu sa na vulkanický (bazaltovo-keratofýrový) horizont, resp. na spodný pestrý vulkanický horizont (v zmysle Greculu, 1982), v ktorom sa nachádza aj spodný rudonosný horizont stratiformného polymetalického zrudnenia. Tento rudonosný horizont je nositeľom aj novozistených prejavov Mo (Sn?) mineralizácie juž-



Obr. 1. Situačná mapa geochemických anomálií. 1 — priebeh geochemických profilov, 2 — anomálna oblasť Sn a Mo

Fig. 1. Localization map of geochemical anomalies. 1 — geochemical profile, 2 — anomalous area of tin and molybdenum

ne od Smolníka. Molybdénovú mineralizáciu reprezentuje molybdenit. Kassiterit, resp. iné Sn minerály sme tu zatiaľ nezistili, a to aj napriek vysokým obsahom Sn v horninách.

Geologická situácia

Regionálnymi geologicko-geochemicko-geofyzikálnymi prácami v rámci úlohy SGR-geofyzika sme zistili medzi dolinou Zadné Porče — štósska kaplnka — Kotlinec geochemické anomálie Mo a Sn (obr. 1). Identifikovala ich pôdna, neskôr aj horninová metalometria. Verifikáciou geofyzikálnych a geochemických výsledkov a petrografickým štúdiom sme týmto anomáliám prisúdili aj litologické pozadie.

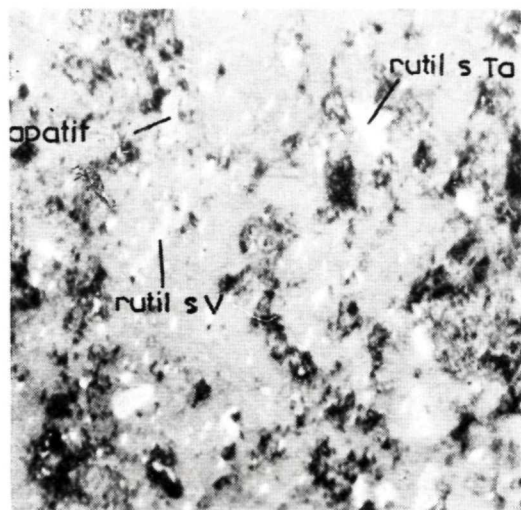
Staršie paleozoikum, v ktorom sa našli geochemické anomálie a neskôr aj mineralizácia, v tejto oblasti tvoria pelitické a laminované siltovcovo-pelitické čierne fylity (betliarske súvrstvie). Vyššie leží súvrstvie zelenkavých fylitov (smolnícke súvrstvie), ktoré v spodnej časti obsahuje pestrý vulkanický komplex (bazaltové a keratofýrové metapyroklastiká, ojedinele dolerit, ďalej vulkanosilicity a silicifiko-

vané zelenkavé fylity — rudonosné) s opísanými geochemickými anomáliami a mineralizáciou. Podstatnú časť smolníckeho súvrstvia tvoria zelené laminované fylity. Najvyššie je vulkanické (hnílecké) súvrstvie, ktoré sa tu zachovalo iba miestami. Tektonický štýl je šupinovitý s izoklinálnymi až uzatvorenými vrásami, ktoré sú silne deštruované. Metamorfóza hornín je vo fácií zelených bridlíc. Podľa údajov gravimetrie sa v blízkosti nevyskytujú telesá granitov.

Geochemické anomálie cínu

Najvyšší obsah Sn sa zistil na profile 59 v metráži 122,0. Anomálne pásmo je medzi profilmi 52 a 60. Obsah Sn z horninových vzoriek na profile 59 je 260—960 ppm (priemer 487 ppm; 6 vzoriek). Obsah stopových prvkov je v tab. 1.

Sn sa viaže na chloriticko-sericitický fylit, ktorého minerálne zloženie je: sericit 60 %, veľkosť šupiniek 0,05 mm; chlorit 20 %, veľkosť šupiniek 0,05 mm; kremeň 10 %, rutil 5 %, veľkosť minerálu 0,01—0,1 mm; ilmenit 1 %, veľkosť zŕn 0,01—0,1 mm; apatit 2 %, veľkosť zŕn



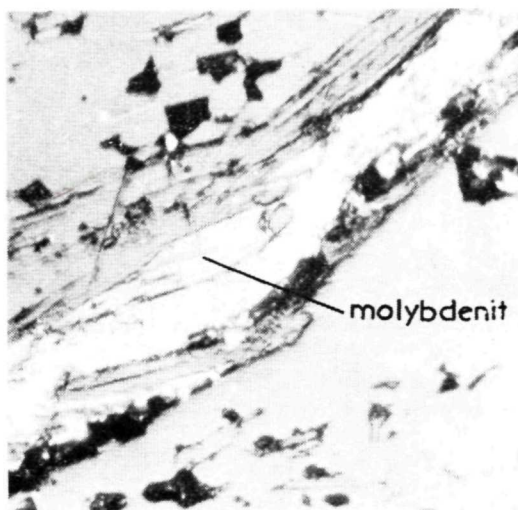
Obr. 2. Rutil a apatit v chloriticko-sericitických fylitoch
Fig. 2. Rutile and apatite in chlorite — sericite lybdenium content in chlorite — sericite phyllite

0,08 mm; pyrit 2 ‰, veľkosť minerálu do 2 mm. Akcesoricky sa vyskytuje leukoxén (0,02 mm), zirkón (0,03 mm), magnetit (2 mm), hematit (0,02) mm. Hornina má lepidoblastickú štruktúru. Sericit je dvoch generácií. Šupinky mladšieho sericitu sú čisté, kým starší sericit obsahuje množstvo rutilu a ilmenitu.

Zrná rutilu majú pretiahnutý prizmatický tvar, ale sú aj nepravidelne obmedzené (obr. 2). V odrazenom svetle sú sivobielej farby so slabou anizotrópiou bez vnútorných reflexov. Na foliačných plochách rutil je nevýrazne orientovaný. V hornine je rovnomerne rozptýlený.

Apatit vytvára idiomorfne hexagonálne zrná, ktoré sú súhlasne orientované s foliáciou, alebo sú všesmerne usporiadané. S apatitom vystupujú väčšie šupinky sericitu a chloritu.

Idiomorfne obmedzené zrná má magnetit a pyrit. Zvetrávaním horniny je magnetit na okrajoch zŕn nahradzovaný hematitom a pyrit limonitom.



Obr. 3. Šupinky molybdenitu v keratofýrových metapyroklastikách
Fig. 3. Molybdenite flakes in keratophyre metapyroclastics

V hornine sme ojedinele pozorovali minerály podobného obmedzenia ako majú rutil a ilmenit, aj s podobnými optickými vlastnosťami ako má rutil. Minerál má však výrazné vnútorné reflexy. Predpokladali sme, že ide o kassiterit. Lepšiu optickú identifikáciu sme nemohli urobiť, pretože veľkosť zŕn je len okolo 0,01 mm.

Minerály sme študovali na mikroanalýzátore ARL-SEMQ pomocou energiového disperzného analyzátora Tracor-europe TN-2000 v laboratóriu rtg mikroanalýzy ÚÚG v Prahe. Analýzy robila L. Jilemnická. Kassiterit sa nám však nepodarilo identifikovať. Potvrdili sme len minerálnu asociáciu z optického štúdia horniny.

Za nositeľa Sn považujeme rutil (prípadne aj iné minerály), hoci sa v nich Sn nepodarilo zistiť, a to ani ako heterogénnu, ani izomorfnú prímes. Pravdepodobná príčina je v tom, že medza detekcie Sn semikvantitatívnej rtg mikroanalýzy je okolo 0,05 ‰, a práve takýto obsah Sn predpokladáme. Zrná, ktoré sa

Obsah prvkov v horninách z oblasti geochemických anomálií na profile 59
(hodnoty sú v ppm)
Element content in rock samples from geochemical anomalies along the Profile No 59
(data in ppm)

Tab. 1

Metráž	Hornina	Počet vzor.	Sn	Ag	Cu	Pb	Zn
122,0	chloriciticko-sericitické fylity	6 priemer	260—960 487	0,1—0,6 0,18	2—5 4	5—10 6	36—47 39
120,0 122,0	vulkanosilicity	6 priemer	2—316 58	0,9—5,1 2,7	22—224 92	8—233 53	21—79 38

Ni	Co	Mo	W	B	Ba	Sr	Y
3—41 26	1—24 12	st st	5—10 7	5—160 94	180—1400 865	60—80 67	21—38 29
1—7 4	1—2 1	200—855 565	st st	5—10 7	60—340 192	20—30 28	4—27 17

La	Zr	Nb	As	Sb	Bi	Rb
42—165 77	73—126 101	20—30 23	st-70 st	st st	st st	22—300 218
2—36 18	13—76 42	20 20	st-600 170	4—315 167	st-40 st	st-110 37

* Analyzovalo Laboratórne stredisko GP Spišská Nová Ves.

mikroskopicky stanovili ako kassiterit, sa chemizmom nelíšia od rutilu. Vysoký obsah rutilu v hornine (5 ‰), s predpokladaným obsahom Sn v minerále okolo 0,0X, najpravdepodobnejšie spôsobuje geochemické anomálie cínu v danej oblasti.

Štúdium apatitov na mikroanalýzátore prinieslo z hľadiska obsahu Sn ten istý výsledok. Apatitu je v hornine oveľa menej ako rutilu, ale aj v ňom predpokladáme prítomnosť Sn s obsahom na hranici detekcie. (Obsah Sn v apatitoch z ložiska Hnilec-Medvedí potok je 52—410 ppm — Drnziková, 1983).

Zaujímavý je výskyt stopových prvkov v rutilo. Vo všetkých meraných rutilo

je na rozdiel od ostatných rudných minerálov v hornine zvýšený obsah Th. Na profile 59 sa v metráži 122,0 namerá pri geofyzikálnom meraní zvýšený obsah tohto prvku. Z nášho štúdia minerálov vychádza, že túto geofyzikálnu anomáliu spôsobil práve výskyt rutilu s obsahom Th.

Rutil má aj anomálny obsah vanádu, tantálu a železa. V tých zrnách ilmenitu, kde je V, nikdy sa nevyskytuje Ta a naopak. Oba prvky sú v zrnách viazané izomorfne vždy s Fe (minerálne heterogenity sme nepozorovali). Sú to odrody rutilu s izomorfnou prímiesou spomínaných prvkov. Chemický vzorec odrôd rutilu podľa

A. G. Betehtina je FeTa_2O_6 — tapiolit; FeTiO_3 — nigrin. Izomorfia V je podľa autora v rutile zriedkavejšia. Chemickú špecifikáciu rutilu (Fe, Ta, V typ) spôsobila pravdepodobne metamorfóza vo fácií zelených bridlic.

Molybdenitová mineralizácia

V kyslých horninách, ktoré sú v asociácii s vyššie opísanými chloriticko-sericitickými fylitmi, sme na profile 59 (od metráže 120,0 po 122,0) zistili anomálie Mo, a to v rozsahu 200—855 ppm (priemer 565 ppm zo 6 vzoriek — tab. 1).

Petrografickým štúdiom sa zistilo nasledujúce zloženie horniny: kremeň 85 %, veľkosť zŕn 0,1—1 mm, často sa vyskytuje aj vo forme krátkych žiliek s hrúbkou 2 mm; pyrit 10 %, chlorit a albit, ktorý prevláda nad K živcom. Veľkosť zŕn všetkých opisovaných minerálov je 0,1—1 mm, iba pyrit tvorí väčšie zrná, ktoré len veľmi zriedka presahujú 2 mm.

Hornina predstavuje vulkanosilit, ktorý sa vyskytuje spolu s keratofýrovými pyroklastikami. Je zelenkavobielej farby a tvorí aj desiatky metrov mocné polohy.

Pyrit je často lemovaný chloritom (samoostatne sme chlorit v hornine nenašli, vždy iba v asociácii s pyritom).

Uvedenú minerálnu asociáciu sme skúmali na mikroanalýzátore. Pyrit, ako najčastejší rudný minerál, uzatvára heterogénnu prímes chalkopyritu. Chlorit je bez uzavrenín. Mikroanalýzou sme identifikovali medzi kmeňom drobné alotriomorfne zrná Na a K živca.

Mikroskopickým štúdiom nábrusov sa nám nepodarilo zistiť minerál, ktorý by mohol byť nositeľom Mo. Predpokladali sme, že ide o jemnošupinkovitý molybdenit, ktorý musí byť v hornine rozptýlený, lebo hodnoty obsahu Mo vo vzorkách sú veľmi podobné (rozsah 200—

855 ppm). Až po starostlivej príprave nábrusu sa podarilo identifikovať molybdenit pomocou mikroanalýzy (obr. 3). Molybdenit sa vyskytuje spolu s ferimolybditom $\text{Fe/MoO}_4/3 \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ide o typomorfny minerál v oxidačnej zóne. Vzniká len v prítomnosti pyritu, kde je molybdenit nahradzovaný železitým ferimolybditom (Smirnov, 1983). Molybdenit je intimne prerastaný sulfosolami Sb, As, Cu. Vo ferimolybдите je pozoruhodná aj prítomnosť La.

Mo a Sn v stratiformných polymetalických ložiskách gemerika

Prítomnosť Mo a Sn v stratiformných ložiskách gemerika je známa z viacerých prác. V ložisku Smolník (Ilavský — Babčan, 1965; Jarkovský — Cambel, 1966; Ilavský — Kupčo, 1975) Sn sa viaže najmä na pyrit. V rudnom koncentráte je okolo 0,0X %.

Podľa L. Drnzíkovej (in Grecula, 1977) v ložisku Jalovičí vrch pri Mníšku nad Hnilcom zvýšený obsah Sn je v pyrite, sfalerite, ale v chalkopyrite jeho obsah je do 0,01 %. Sn sa na rudné minerály viaže izomorfne (ibid). V koncentráte rudy z Jalovičieho vrchu je okrem hlavných prvkov aj Ag, In, Mo a Sn — obsah Mo je tu v rozpätí 0,01—0,001 %.

Kassiterit sa však vyskytuje iba na ložisku Alžbeta v Bystrom potoku (Kantor, 1953; Drnzíková — Mandáková, 1970). Je v asociácii s pyritom, chalkopyritom, kmeňom, apatitom, cinvalditom, sfaleritom, galenitom, pyrotinom, arzenopyritom, markazitom, karbonátmi a sludami. Kassiterit sa vyskytuje v chalkopyrite, ale tvorí aj idiomorfne zrná 0,4 mm veľké prizmatického tvaru (poukazuje to na jeho vznik pri vysokých teplotách). Podľa J. Kantora (l. c.) ruda obsahuje až 1,6 % Sn, najčastejšie 0,X % a Mo v hodnotách 0,0X %. L. Drnzíková — K. Mandáková

(1970) v kusových vzorkách zistili obsah Sn 0,06—0,48 ‰, Mo, La, Nd 0,01—0,001 ‰ a Y, Yb 0,1—0,01 ‰.

Podľa našich zistení ložisko Alžbeta leží vo vyššie metamorfovanom horninovom prostredí (čomu odpovedá aj vyššie teplotná asociácia minerálov a vyšší obsah Sn, Mo a iných prvkov). Ložisko Smolník a Jalovičí vrch sa nachádza v prostredí nízko metamorfovaných hornín.

Záver

Geochemické anomálie Mo a Sn v stratiformnom rudonosnom horizonte južne od Smolníka upozornili na možný výskyt obdobnej mineralizácie. Preukázala sa iba prítomnosť molybdenitovej mineralizácie, kým Sn sa najpravdepodobnejšie viaže na rutil. Zaujímavý je najmä výskyt Mo mineralizácie v keratofýrových metapyroklastikách a silicitoch. Obsah Mo v hor-

nine je v rozpätí 200—855 ppm. Tento stratiformný typ a výskyt na povrchu si žiada orientačné preskúmanie.

Prítomnosť Mo a Sn v rudonosnom horizonte stratiformného zrudnenia v staršom paleozoiku gemerika dávame do súvisu s geohydrotermami, ktoré časove a geotektonicky boli úzko späté s bazaltovokeratofýrovým vulkanizmom spodného pestrého vulkanického komplexu.

Význam nálezů spočíva aj v tom, že tento horizont môže byť v gemeriku potenciálnym zdrojom Mo, Sn a iných vzácnych kovov, a to vtedy, ak horniny tohto pestrého vulkanického horizontu (komplexu) boli postihnuté vysokým stupňom metamorfózy a anatexiou. Vzniknutá granitoidná tavenina sa stala aj rudonosnou taveninou, z ktorej v nasledných procesoch sa mohla sformovať cínová a vzácno-kovová mineralizácia spätá s granitmi gemerika.

Recenzoval M. Slavkay

Geochemical anomalies of tin and molybdenium in the ore-bearing volcanic horizon of the Gemeric Lower Paleozoic sequences (West Carpathians)

Geological, geochemical and geophysical fieldwork of regional extent recently under realization over the whole extent of the Gemeric unit stated significant geochemical anomalies of tin and molybdenium southernly from Smolník. The length of anomalous area is some 8 km. Anomalous tin and molybdenium content was stated firstly in soil samples, later confirmed by rock sampling (lithogeochemistry). Single anomalous contents are confined to a belt of metavolcanites of basalt to keratophyric composition in Lower Paleozoic sequence (Devonian) and to associating silicite levels. High concentrations of tin occur in green phyllite (basalt metavolcanoclastics): 260—960 ppm at an average of 487 ppm. High molybdenium contents have been stated in keratophyric metavolcanoclastics and silicite: 200—855 ppm at an average of 565 ppm. Single analyses of molybdenium have been confirmed by microanalytical

technique: mineral grains are fine flaky and disseminated in the rock. No cassiterite has been found in the respective rocks and high tin concentrations are probably bound to rutile (up to 5 ‰ of rutile in the rock), or to apatite.

The lithostratigraphic level containing the ore controls, in the near vicinity, also a base-metal stratabound mineralization in Smolník and Mníšek nad Hnilcom deposits (Jalovičí vrch locality) where higher tin and molybdenium contents are also characteristic. The general metamorphic grade is that of lower green-schist facies.

The origin of this ore mineralization is plausibly explained by geohydrotherms synchronously acting with the basalt—keratophyric volcanism during the beginning rapid rifting of the Lower Paleozoic sedimentary basin development.

Preložil I. Varga