

Mineralogicko-paragenetické pomery na Hg ložisku Merník

RUDOLF ĎUĎA, ELENA KALIČIAKOVÁ

Geologický prieskum, n. p., geologická oblasť, Garbanova 1, 040 11 Košice

Doručené 13. 4. 1987

Минералогическо-парагенетические условия на ртутном месторождении Мерник, Восточная Словакия

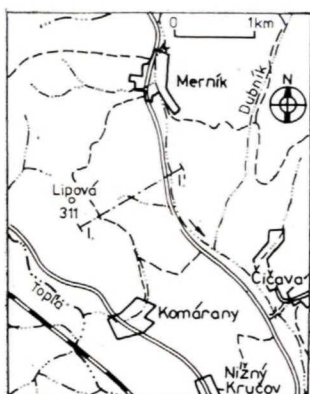
Ртутное месторождение до сих пор не было детальное изучение минералогических и петрографических вопросов. Приведено описание кислых магматитов (риодациты) и постмагматическая минерализация, которую представляет примерно 30 минералов. Примечательным являются органические минералы (земной воск) изучавшиеся разными методами. Для месторождения является нетипичная никель-кобальт-хромовая минерализация гальки ультраосновных пород в т. н. мерницком конгломерате. На месторождении вычленено несколько рудных формаций и минералогических ассоциаций с предполагаемым их временным развитием.

Mineralogical-paragenetic conditions on the Merník Hg deposit, Eastern Slovakia

The Merník mercury deposit have not been deeply characterized in mineralogical and petrological aspects up to now. The description of acid igneous rocks (rhyodacites) and postmagmatic mineralization consisting of cir. 30 minerals is submitted here. The permanent presence of ozokerites and organic minerals, which were investigated by various methods, is characteristic for the deposit. The presence of Ni-Co and Cr mineralization, bound on pebbles of ultrabasic rocks in the so-called Merník conglomerates, is not typical for the deposit. Several ore formations and mineral associations with their supposed chronological development have been separated on the deposit.

Ortuťové ložisko Merník sa nachádza cca 6 km na SSZ od mesta Vranov nad Topľou a 1 km na J od obce Merník. Nálezy hutníckych retort v okolí ložiska svedčia o ťažbe ortuti už v 17. storočí, ale prvé písomné správy o systematickej ťažbe sú až z r. 1830. Už v tej dobe existovala

šachta Lasch. Ťažba rúd sa ukončila v roku 1939. Celková hĺbka banských prác dosiahla 223 m. V dobe maximálnej ťažby patrilo ložisko Merník medzi významných producentov ortuti v Európe. Tomuto významu však nezodpovedali znalosti o petrológii a mineralógii ložiska. Prvé práce



o ložisku Merník mali viac-menej informatívny charakter a ucelenejší pohľad na geologickú stavbu a minerálnu výplň ložiska podal až Kuthan (1941). Uvádza aj výskyt tekutých živíc, rumelky, metacina-baritu, kalcitu, dolomitu, markazitu, kremeňa, pyritu a chalcedónu. Slavík (1937) tu opísal aj výskyt ihličiek hatchettínu. Metacina-barit a rumelku bližšie študoval Nováček (1933). Novšie mineralogické práce sa opierajú o vrtné a banské práce z rokov 1975—1984 (Ďuďa, 1983).

Stručná geologicko-petrologická charakteristika ložiska

Ložisko Merník je situované v severnej okrajovej zóne východoslovenskej neogénnej panvy, v tzv. mernicko-majerovskej Hg štruktúre smeru SZ—JV. Územie tu tvoria prevažne sivé, modrosivé až čierne detriticko-pelitické sedimenty flyšoidného charakteru. Cez sedimentárny komplex prenikajú mladšie žilné telesá svetlosivých až bielych kyslých magmatitov (obr. 1).

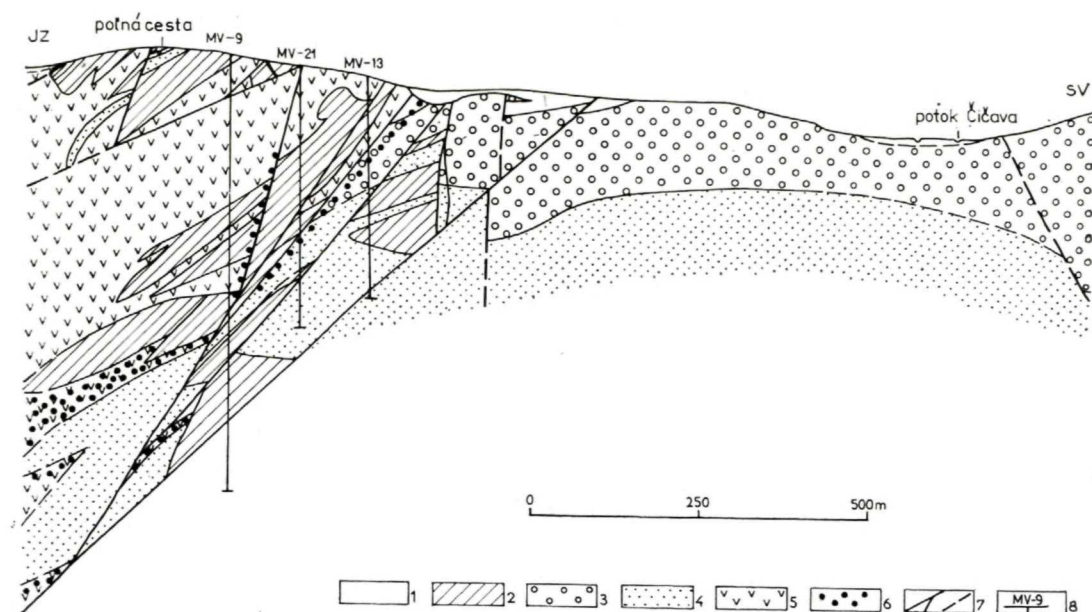
Vo flyšovom sedimentárnom súvrství rozlíšil Križáni et al. (1983) tri faciálne vývoje: pieskovcový, zlepenecový a ilovcový. Pieskovcový vývoj vystupuje v bazálnej časti flyšového súvrstvia. Charakterizuje ho striedanie jemnozrnných až hru-

bozrnných prevažne vápenitých drobových pieskovcov. V jeho nadloží vystupujú zlepenice s celkovou hrúbkou 5—20 m, v ktorých sú bloky kremencov, karbonátov a ultrabázik. Vrchný ilovcový vývoj tvoria väčšinou ilovce s vložkami pieskovcov, jeho hrúbka je 500—600 m. Stratigrafické zaradenie flyšových sedimentárnych vrstiev nie je zatiaľ doriešené. Chudobná mikrofauna z pelitických vrstiev flyšu poukazuje na spodnomiocénny (Brzobohatý in Križáni et al., 1983), ale i paleogénny vek (Kantorová in Križáni et al., 1983).

Vo flyšovom sedimentárnom súvrství vystupujú pňovité a žilné formy kyslých magmatitov, ktoré podľa Križániho et al. (1983) tvoria subvulkanické fácie ryodacitového vulkanizmu, s ktorými bezprostredne súvisí ortuťové zrudnenie. Z uvedených dôvodov ich budeme bližšie petrologicky charakterizovať.

Pňovité ryodacitové telesá vystupujú na povrch na kótach Lipovica a Urbársky les. Na povrchu majú priemer 200—350 m, do hĺbky sa zužujú a sú strmo uklonené na JZ. Žilné dajkovité ryodacitové telesá majú variabilný sklon a smer. Ich hrúbka kolíše od niekoľkých metrov do 150 m a dĺžka od 100 do 500 až 1500 m. Vek ryodacitovej magmatickej aktivity s prienikom žilných ryodacitových telies sa rádiometricky stanovil na 13,2 a 13,3 mil. rokov (Vass et al., 1978), t. j. na rozhranie vrchný bádén až spodný sarmat.

Ryodacity majú prevažne masívnu textúru, len v okrajových častiach telies pozorovať textúry až brekciovitú fluidálnu s časťami xenolitmi okolitých sedimentárnych hornín. Vyznačujú sa riedkou porfyrickou štruktúrou s drobnými výrastlicami plagioklasu, ortoklasu, zriedkavo kremeňa, biotitu a akcesoricky i granátu a apatitu. Množstvo porfyrických výrastlíc len ojedinele presahuje 5 % plochy výbrusu. Porfyrické výrastlice plagioklasov dosahujú priemernú veľkosť 1 mm, majú idiomorfné



Obr. 1. Geologický rez ložiskom (podľa Križániho, 1983). 1 — kvartérne sedimenty, 2 — ílovce, 3 — zlepenec, 4 — pieskovce, (2—4 — vrchný eocén), 5 — kyslé magmatity (ryodacit, smolok; vrchný báden — spodný sarmat), 6 — Hg mineralizácia, 7 — tektonika, 8 — vrty

Fig. 1. Geological profile through the deposit (according to Križáni, 1983). 1 — Quaternary sediments, 2 — claystones, 3 — conglomerates, 4 — sandstones, (2—4 — Upper Eocene), 5 — acid igneous rocks (rhyodacites, pitchstone; Upper Badenian — Lower Sarmatian), 6 — Hg mineralization, 7 — tectonics, 8 — boreholes

až hypidiomorfne obmedzenie a v prevažnej miere sú intenzívne kaolinizované. Ortoklas tvorí v hornine pomerne ojedinelé výrastlice do 1 mm, ktoré sú tiež postihnuté kaolinizáciou, menej sericitizáciou a karbonatizáciou. Zriedkavé sú drobné (do 1,5 mm), magmaticky korodované zrná kremeňa a šupinky baueritizovaných biotitov, po okrajoch často opacitizované. Akcesorické výrastlice granátu vytvárajú izometrické tvary s drsným povrchom a resorbovaným okrajom (Kaličiaková, 1983).

Základná hmota ryodacitov je najčastejšie mikrohypidiomorfno-alotriomorfne zrnitá s prechodmi do felzitickéj základnej hmoty. Je zložená z agregátov kremeňa,

živca, ojedinele i biotitu. Ďalším rozšíreným typom je sférolitická až felzosférolitická, ale aj fluidálna štruktúra tvorená bezfarebným alebo hnedastým vulkanickým sklom. Často sa stretávame aj so zmiešanými typmi štruktúr základnej hmoty, resp. s faktom, že pôvodná štruktúra horniny je zastretá hydrotermálnymi premenami a pozorujeme len relikty pôvodných štruktúr. Jedná sa hlavne o silicifikáciu, ktorá sa prejavuje narastaním zrnitých kremenných agregátov v póroch a puklinách horniny. Ešte častejšie dochádza k argilitizácii ryodacitov, pri ktorej bývajú výrastlice živcov úplne dezintegrované. Novovzniknuté sekundárne ílové minerály zastupuje hlavne kaoli-

TAB. 1
Chemické zloženie ryodacitov
Chemical composition of rhyodacites

C. Lokalizácia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +	FeO ²⁺	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	S	SO ₃	H ₂ O 350 °C	str. ž.	H ₂ O 105 °C	hum.	Σ
1 MV-14/99,5	77,22	14,40	0,24	1,75	0,67	0,23	0,04	0,06	0,03	0,08	0,36	st.	0,04	0,72	4,29	(0,6)	0,48	100,61
2 MV-18/81,0	74,95	15,71	0,11	0,21	0,24	0,12	0,07	0,06	0,006	0,50	3,12	0,05	0,11	0,46	4,03	(0,47)	0,74	100,48
3 MV-31/68,5	75,28	15,18	0,19	0,17	0,44	0,24	0,07	0,05	0,007	0,48	2,99	0,08	0,11	0,4	4,12	(0,51)	0,53	100,33
4 MV-21/213,5	76,03	13,97	0,38	1,68	0,30	0,08	0,1	0,05	0,043	0,21	1,99	0,14	0,13	0,91	4,18	(0,35)	0,76	100,95
5 MV-19/145,5	75,20	14,39	0,23	0,80	0,74	0,09	0,06	0,06	0,014	3,07	3,04	st.	0,03	0,45	1,49	(0,28)	0,28	99,94
6 MV-19/228,0	74,49	14,11	0,32	0,95	1,08	0,17	0,06	0,05	0,014	2,13	3,23	st.	0,05	0,39	2,68	(0,45)	0,81	100,53
7 MV-19/287,0	75,42	14,13	0,77	0,44	0,51	0,39	0,06	0,05	0,006	0,87	3,22	0,08	0,14	0,34	3,4	(1,34)	0,48	100,3
8 MV-19/346,0	72,4	12,11	0,25	2,18	1,94	0,55	0,12	0,06	0,06	2,36	3,71	st.	0,07	0,36	3,68	(0,23)	0,86	100,71
9 MV-19/363,5	71,3	15,27	0,31	2,2	0,91	0,42	0,07	0,07	0,022	0,13	2,46	1,38	0,04	0,45	5,99	(0,79)	0,58	101,6
10 MV-13/19,0	76,38	13,82	0,61	0,35	0,58	0,33	0,03	0,03	0,01	1,43	3,07	0,15	0,07	0,20	2,93	(0,79)	0,25	100,24
11 MV-13/33,0	75,41	14,31	1,67	0,35	0,62	0,39	0,07	0,04	0,031	0,95	2,40	0,03	0,06	0,08	3,4	(1,17)	0,46	100,27
12 MV-13/85,7	69,43	15,85	0,82	1,74	0,54	0,47	0,05	0,07	0,045	1,42	4,02	0,10	0,15	0,30	3,86	(1,26)	0,89	99,75
13 MV-13/95,0	77,30	13,76	0,75	1,23	0,20	0,36	0,09	0,05	0,026	0,07	0,40	0,03	0,09	0,80	4,76	(0,97)	0,77	100,68
14 MV-13/104,0	78,07	13,05	0,54	1,37	0,70	0,31	0,22	0,05	0,021	0,10	0,67	0,05	0,09	0,43	4,43	(1,34)	0,62	100,72
15 MV-24/8,0	76,01	14,22	0,52	0,21	0,68	0,23	0,07	0,04	0,008	2,24	2,89	0,03	0,03	0,29	2,20	(0,40)	0,31	99,98
16 MV-24/26,0	76,17	14,02	0,83	0,18	0,72	0,16	0,05	0,04	0,007	2,5	2,66	st.	0,04	0,21	2,13	(0,50)	0,15	99,87
17 MV-24/46,0	76,27	14,06	0,83	0,21	0,52	0,11	0,05	0,05	0,009	1,53	2,85	st.	st.	0,31	2,82	(0,65)	0,36	99,98
18 MV-24/69,5	75,32	13,97	1,74	0,35	0,46	0,14	0,05	0,05	0,022	1,35	3,10	0,03	0,04	0,35	2,76	(0,60)	0,20	99,93
19 MV-24/152,5	75,54	13,74	0,6	1,41	0,24	0,21	0,08	0,07	0,045	0,38	2,62	0,14	0,14	0,38	4,13	(0,67)	0,87	100,35
20 MV-24/162,3	77,67	13,03	0,59	1,71	0,45	0,25	0,06	0,05	0,045	0,06	0,44	0,11	0,18	0,36	5,52	(0,44)	1,0	101,52
Ø 1—20	75,29	14,15	0,615	0,97	0,627	0,262	0,074	0,052	0,022	1,093	2,46	0,12	0,078	0,41	3,64	0,69	0,57	

nit, menej illit a montmorillonit. Okrem toho sa pozorovala aj sericitizácia, karbonatizácia a turmalinizácia (Kaličiaková, 1983).

Hydrotermálne premeny ryodacitov detailnejšie študovala Karolusová (in Križáň, 1983). Vzorky podrobila derivatografickému, rtg-difraktografickému výskumu a štúdiu v scanning-mikroskope. Zistila, že do hĺbky cca 40 m je zóna argilitizovaných silicítov s lussatitom, hydrosľudou a pyrofylitom, do hĺbky okolo 68 m je zóna argilitizácie s prevahou illitu a kaolinitu, do hĺbky okolo 100 m je zóna kaolinizácie a v hĺbke nad 100 m (napr. vrt MV-19/583 metrov) je zóna sulfidickej pyritovo-markazitovej mineralizácie. Aj keď nemožno tvrdiť, že uvedená zonálnosť má všeobecnú platnosť, je viac-menej charakteristická iba pre centrálnu časť ložiska, možno ju v hrubých rysoch akceptovať.

Chemické zloženie ryodacitov je pomerne stále, malé odchýlky sú len v percentuálnom obsahu jednotlivých kyslíčnikov (tab. 1). Najväčšie výkyvy vykazuje Na_2O , K_2O a SiO_2 , čo možno vysvetliť prítomnosťou hydrotermálnych premien. Obsah SiO_2 je dosť vysoký, hodnoty kolíšu od 69,43 do 78,07 %, priemer je 75,29 %. Spôsobuje to silicifikácia základnej hmoty ryodacitov v čase prínosu SiO_2 . Obsah Na_2O a K_2O je u niektorých vzoriek veľmi nízky, v procese hydrotermálnych premien zrejme dochádza k ich odnosu. Maximálna hodnota Na_2O je 3,07 %, minimálna 0,06 %, priemerná 1,09 %. K_2O vo všetkých vzorkách prevláda nad Na_2O (max. 4,02 %, min. 0,36 %, priemer 2,46 %).

Charakteristika postmagmatickej mineralizácie

Na merníckom ložisku je tento typ mineralizácie najrozšírenejší, obsah rumelky je ekonomicky významný. Postmagmatická mineralizácia má žilnikovo-impregnačný charakter, ojedinele sa vyskytujú aj väč-

šie hniezda a žilky. Mineralizácia je lokalizovaná v kyslých magmatitoch (ryodacit) a v sedimentárnych horninách (pieskovce a zlepence). Doteraz sa na ložisku identifikovalo vyše 30 minerálov postmagmatického pôvodu (Ďuďa, 1983). Dominantné postavenie má rumelka (cinabarit). Vyskytuje sa v žilnikovej a impregnačnej forme. Tvorí jemné až submikroskopické zrnká v intergranulároch ryodacitov alebo v tmeli pieskovcov a zlepenčov. Takéto impregnácie rumelky tvoria často až niekoľkometrové mocnosti veľmi nepravidelných tvarov. Rumelku v nich sprevádza markazit, ilové a organické minerály a zemný vosk. Rumelka v žilkách má hrubší kryštalický vývoj. Vyskytuje sa v asociácii s dolomitom, kalcitom, chalcedónom, pyritom, markazitom, zriedkavejšie aj s metacinabaritom a organickými minerálmi (Ďuďa, 1983). Metacinabarit tu Nováček (1933) považoval za primárny minerál. Novšie zistená čierna práškovitá výplň metacinabaritu v asociácii s rumelkou, markazitom a organickými minerálmi viazaná na drobné žilky má skôr supergénny charakter. Túto ortuťovú asociáciu takmer vždy sprevádza markazit a pyrit. Oba minerály sa vyskytujú v impregnačných zónach zrudnenia, ale aj v hydrotermálnych žilkách. Pri pyrite prevládajú hexaédrické tvary kryštálov (predovšetkým v intenzívne hydrotermálne zmenených horninách) nad pentagonálno-dodekaédrickými (vyskytujú sa hlavne v hydrotermálnych žilkách). Pyrit aj markazit sa vyskytuje v dvoch generáciách, ale druhá generácia markazitu vznikla za supergénnych podmienok. Markazit vytvára drobné kryštalické drúzy, zubovité a pologuľovité agregáty kryštálov, častá je aj čierna práškovitá až jemnokryštalická výplň dutín a puklín.

Pri vrtných prácach sa viackrát zistili drobné žilky hrúbky 1–3 cm s polymetalickou mineralizáciou, tvorené predovšetkým dolomitom a manganokalcitom

s drobnými hniezdami čierneho sfaleritu, zriedkavejším galenitom, pyritom a chalkopyritom. Podľa výsledkov spektrálnych analýz obsahuje sfalerit vysoký podiel Fe (nad 5 ‰), ale veľmi málo Cd a In (pod 0,01 ‰). Charakteristická je preň prítomnosť Hg. Mikroskopicky sa vo sfalerite často našli inklúzie chalkopyritu. Hrubokryštalické agregáty sfaleritu zatláča mladší galenit. Arzenopyrit je na merníckom ťažisku vzácny a vyskytuje sa v asociácii s polymetálmi. Je jedným z najstarších minerálov (Ďuďa, 1983).

Iba raz sa v štôlni Júlia zachytili drobné ihličky až stĺpčeky realgáru v paragenezách s dolomitom a chalcedónom. Prítomnosť tohto minerálu na nízkohydrotermálnych vulkanogénnych ťažiskách je bežná.

Väčšie hniezda a žilky, ale aj výraznejšie impregnačné zóny zrudnenia sprevádza kremeň a karbonáty. Oba tvoria zóny silicifikácie a karbonatizácie hornín v sprievode ílových minerálov alebo výplň puklín a dutín, často s drúzovitým vývojom kryštálov. Kremeň je rozšírenejší v impregnačných zónach, karbonáty sa častejšie vyskytujú vo forme hniezd a žiliiek. Z karbonátov prevláda dolomit až Fe dolomit, v mladších asociáciách aj kalcit. S polymetalickou mineralizáciou je spätý manganokalcit. Zriedkavým minerálom polymetalickej mineralizácie je aj baryt (strednokryštalický, mliečnobiely, so zvýšeným obsahom Sr).

Rozšírená je asociácia ílových minerálov. Horniny ryodacitového zloženia sú postihnuté silicifikáciou a kaolinizáciou. V zónach argilitizácie má najväčšie rozšírenie illit, kým v horninách s vysokým podielom vulkanického skla prevláda montmorillonit (bentonitizácia). Výskyt hallozytu je úzko spätý so zónami intenzívnej markazitizácie. Má biele až modrobiele sfarbenie a jeho vznik je na rozhraní nízkohydrotermálnych až supergénnych procesov.

V periférnych častiach ortufovej mineralizácie (v karbonátových žilkách nachádzajúcich sa v pieskovcoch) sa často vyskytuje dawsonit. Je snehobiely, s hodvábnym leskom, ihličkovitý, vytvára charakteristické ježkovité agregáty. Na východnom Slovensku ho možno považovať za vzdialenejší indikátor ortufovej mineralizácie (Ďuďa — Križáni, 1979).

Bezprostredne s asociáciou Hg minerálov sa v žilkách vyskytuje chalcedón. Vytvára charakteristické nátekovité agregáty sivej až sivomodrej farby. Viackrát sa na nátekoch chalcedónu pozorovali drobné kryštálky rumelky (Ďuďa, 1983).

Na ťažisku Merník má zvláštne postavenie zemný vosk a organické minerály. V asociácii s rumelkou, metacinabaritom, markazitom, chalcedónom a karbonátmi vytvárajú výplň puklín a dutín v ryodacitoch. Najviac rozšírený je tekutý až plastický zemný vosk žltkavej, žltohnedej až čiernej farby, charakteristického zápachu, väčšinou ľahko sa odparujúci, zanechávajúci mastnú škvrnu. Druhým, menej rozšíreným typom sú kryštalické žlté, žltozelené až jasnozelené organické minerály viazané predovšetkým na žilky. Časť z nich na vzduchu a svetle reaguje a hnedne. Z organických minerálov sa identifikoval idrialín, curtisit, evenkit a bližšie neurčené zmesi uhľovodíkov.

Pomerne málo je tu vyvinutá oxidačná zóna. Preto sú v starých banských prácach iba zriedkavo zistené sekundárne minerály, mineralogickými metódami identifikované najčastejšie ako sadrovec, halotrichit, epsomit, copiapit a miestami aragonit (Ďuďa, 1983). Najrozšírenejším supergénnym minerálom je limonit v sprievode bližšie neurčených Mn oxidov a hydroxidov. Do tejto genetickej skupiny minerálov treba priradiť aj časť metacinabaritu a markazitu. V kôrach zvetrávania hornín sú rozšírené ílové minerály. Takto nepochybne vznikla aspoň časť illitu, montmorillonitu

a halloyzitu. Zvláštnosťou je výskyt smithsonitu. Zistil sa iba raz v štôlni Júlia vo forme sivobielych kryštálikov podobných karbonátom, určila ho rtg analýza.

Postavenie a charakter zemného vosku a organických minerálov

Ložíško Merník je charakteristické pomerne veľkým rozšírením organických minerálov a zemného vosku. Táto skutočnosť bola známa už od prvopočiatkov ťažby ortuti na ložíšku. Niektoré vzorky zemného vosku študoval Slavík (1937), drobné kryštáliky žltohnedej farby opísal ako hatchettín. Iný zemný vosk a organické minerály zostali neidentifikované, preto sme ich znovu začali hlbšie študovať v spolupráci s katedrou mineralógie (Mrázek) a katedrou chémie ropy (Stejskal) VŠCHT v Prahe.

Organické minerály môžeme rozdeliť na:

1. soli organických kyselín (whewellit, minguzzit, stepanovit, oxamit, humboldtin, mellit, julienit, earlandit atď.),

2. živice (ide tu predovšetkým o jantár alebo succinit a jeho rôzne obmeny — rumänit, ajkait, tasmanit, coorongit, neudorfit, muckit, burmit atď.),

3. uhľovodíky (fichtelit, hartit, evenkit, reficit, flagstaffit, hoelit, karpatiit, curtisit, idrialín, kratochvilít, simonellit, kladnoit, scharizerit atď.).

Chemickým zložením zodpovedajú minerály skupiny uhľovodíkov parafínom, polyaromátom, ich zmesiam alebo čistým látkam. Na zložení niektorých minerálov sa podieľajú tetrakozány, picény, chrysény, dibenzolfluorény atď.

Organické látky sa na ložíšku vyskytujú vo forme rtg amorfného až plastického zemného vosku a vo forme kryštalických organických minerálov.

Najväčšie rozšírenie má rtg amorfný zem-

TAB. 2

Chemické zloženie niektorých organických minerálov a vzorky M 3 z Merníka
Chemical composition of some organic minerals and of M 3 sample from Merník

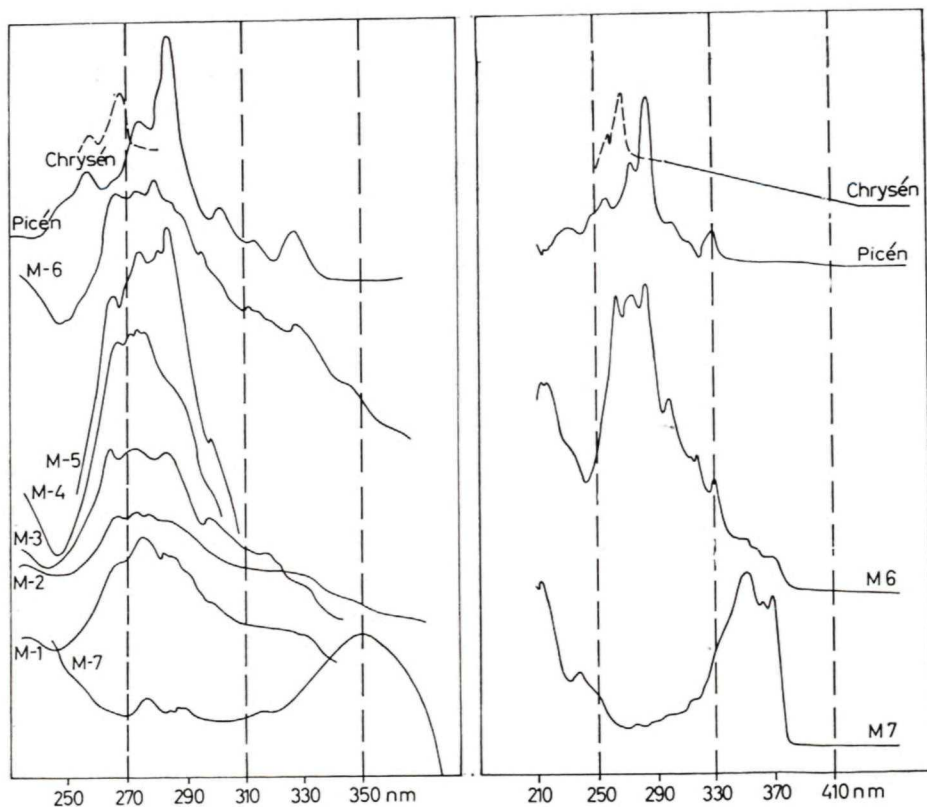
Minerál	Vzorec	Zloženie v %			Poznámka
		C	H	O	
vzorka M 3	$C_{34}H_{25}O_4$	81,56	5,05	13,39	Merník
evenkit	$C_{24}H_{50}$	85,09	14,91		teor. zloženie
		85,43	14,99		Skropyšev, 1953
		83,77	14,57		Duďa — Tözsér, 1978
curtisit	$C_{24}H_{18}$	94,07	5,93		teor. zloženie
	$C_{24}H_{18}O$	89,40	5,64	4,96	teor. zloženie
		94,27	4,85		Lazarenko et al., 1963
		94,14	5,12		Lazarenko et al., 1963
		93,09	6,10		Skropyšev, 1953
idrialín	$C_{22}H_{14}$	94,92	5,08		teor. zloženie
	$C_{80}H_{56}O_2$	91,56	5,39	3,05	teor. zloženie
karpatit	$C_{24}H_{12}$	95,61	4,39		teor. zloženie
	$C_{32}H_{17}O$	92,05	4,12	3,83	teor. zloženie
		92,22	4,08	3,70	Piotrovskij, 1955
x minerál	$C_{15}H_{32}O$	78,85	14,15	7,00	teor. zloženie
		78,45	14,41	7,14	Duďa — Tözsér, 1978
chrysén	$C_{18}H_{12}$	94,69	5,31		teor. zloženie
picén	$C_{22}H_{14}$	94,92	5,08		teor. zloženie

ný vosk, ktorý vyplňa dutinky a puklinky, často aj póry v sedimentárnych, ale predovšetkým v magmatických horninách. Jeho spätosť s Hg mineralizáciou je pravidelná, ale nie je ňou podmienená. Zemný vosk býva žltkavý, žltohnedý až hnedočierny, silne aromatický, veľmi ľahko sa odparuje a zostáva po ňom masťná škvrna. Je tekutý, častejšie plastický, zriedkavo pevný, veľmi variabilného a nestáleho zloženia. Priradujeme tu aj hatchettín, ozokerit a kvapôčky ropy.

Podradnejšie zastúpenie majú pevné kryštalické organické minerály. V asociácii s rumelkou, metacinarbitom, marka-

zitom, chalcedónom a karbonátmi vyplňajú puklinky a dutinky väčšinou v kyslých magmatitoch (ryodacitoch). Už podľa vzhľadu možno medzi nimi rozlíšiť niekoľko farebných variet. Prevládajú lupienkovité kanárikovožlté až žltozelené agregáty vplyvom oxidácie prechádzajúce do nahnedlých až žltohnedých variet. Vzácné sú vínovožlté až žltobiele tabuľky masťného lesku v asociácii s karbonátmi. Všetky zapáchajú po parafínoch a sú mäkké (1,5 až 2 podľa Mohsovej stupnice tvrdosti). Jasnožlté až žltozelené agregáty majú sklený lesk.

Vzorky vizuálne sa líšiacich variet or-



Obr. 2. Ultrafialové spektrá vzoriek z Merníka, picénu a chrysénu. a — analýza po 3 mesiacoch

Fig. 2. Ultraviolet spectra of samples from Merník and of picene and chrysene. a — the analysis after 3 months

ganických minerálov sa označili takto: M 1 — hnedozelené kryštalické agregáty lupienkovitej povahy, M 2, M 4 a M 5 — hnedožlté kryštalické a lupienkovité agregáty, M 3 — kanárikovožlté lupienkovité agregáty z pukliniek ryodacitov, M 6 — kanárikovožlté kryštáliky, M 7 — žltozelené kryštáliky.

Z charakteristiky je zrejmé, že vzorky M 1, M 2, M 4 a M 5 sú do značnej miery zmenené oxidickými procesmi. Kvantitatívne dostatočné množstvo materiálu bolo iba zo vzorky M 3, a preto iba ju sme chemicky analyzovali. Zloženie vzorky je: C — 81,56 %, H — 5,05 % a O — 13,39 % (dopočítané do 100 %). Prítomnosť kyslíka sa zistila na základe kvapalinovej chromatografie, prítomnosť dusíka sa v malom množstve preukázala v hmotnostnom spektre. Pomer C:H je cca 34:25, a ak zvyšok do 100 % prislúcha O, potom vzorec minerálu je $C_{34}H_{25}O_4$. Takéto zloženie je veľmi blízke zloženiu oksyloženého curtisitu vzorca $C_{24}H_{18}O$ alebo idrialínu vzorca $C_{80}H_{56}O_2$, ako ich uvádza Koděra et al. (1977). Podľa iných autorov (Bolewski, 1982; Ramdohr — Strunz, 1980; Strunz, 1977) idrialín aj curtisit má vzorec $C_{22}H_{14}$, kým karpait $C_{24}H_{12}$. Idrialín aj curtisit je zmesou picénu a chrysénu, karpait je koronen. Bližšie chemické zloženie niektorých uhľovodíkov uvádza tab. 2. Hmotnostná spektrometria charakterizovala organické minerály ako zmesi silne aromatických látok. Analyzovali sa vzorky M 3, M 7 a M 6. Hmotnostné spektrá vzoriek poukázali, že ide o zmesi s bohatým zastúpením niektorých aromatických uhľovodíkov s prevahou picénového, resp. chrysénového typu aromatického skeletu. Základne odlišné hmotnostné spektrum mala vzorka M 7. Ako vyplýva z chemického zloženia a hmotnostného spektra vzorky M 3, ide tu o značne oksyložený minerál prechodného charakteru medzi idrialínom a curtisitom.

Zo vzoriek M 7 a M 6 sa vyhotovili aj infračervené spektrá. Tie sú pomerne málo intenzívne, ale zjavne dokumentujú prítomnosť aromatických uhľovodíkov. Ultrafialové spektrá celej série vzoriek z ložiska Merník (obr. 2) sú podobné spektrám picénu a chrysénu, odlišný charakter má iba vzorka M 7 s maximom 350 nm, ktorá nie je podobná žiadnemu známemu základnému aromatickému uhľovodíku. Organické minerály sa teda majú charakterizovať ako nestále, iba relatívne, pretože ultrafialové spektrá tých istých vzoriek merané po troch mesiacoch ukazujú zmenený priebeh (obr. 2).

Fluorescencia všetkých vzoriek pod UV zdrojom 360 nm je modrofialová, iba pri vzorke M 7 je intenzívne modrá.

Bod tavenia väčšiny vzoriek (tab. 3) sa pohybuje od 250 do 290 °C. Z porovnania literárnych údajov vyplýva, že podobné body tavenia majú polyaromatické uhľovodíky a ich alkylderiváty (chrysén — 253 °C, picén — 364 °C, perylén — 273 až 274 °C), kým evenkit okolo 50 °C, curtisit a idrialín — 260 až 360 °C (podľa Turčeka — Kouřimského, 1953, idrialín z lokality Ordějov — 319 °C).

Rtg analýzy sa vykonali na vzorkách

TAB. 3

Body tavenia vzoriek M 1—5 z Merníka a niektorých organických minerálov
Melting points of M 1—5 samples from Merník and of some organic minerals

Vzorka	Bod tavenia (v °C)	Minerál	Bod tavenia (v °C)
M 1	270—285	evenkit	49—51
M 2	265—280	curtisit	260—360
M 3	280—286	idrialín	260—360 319*
M 4	250—260	x minerál**	70—80
M 5	278—282	karpait	430
		chrysén	253
		picén	264

** — Ďuďa — Tözsér, 1978; * — Tuček — Kouřimský (1953)

M 1, M 5 a M 7 a kvôli porovnaniu aj na vzorke syntetického picénu. Podľa týchto údajov vzorka M 7 obsahuje fázu, ktorú Strunz — Contag (1965) označujú ako idrialín s chemickým zložením $C_{22}H_{14}$ a zmes oxidačných produktov, ktoré sa bližšie nepodarilo identifikovať (tab. 4). Časť hodnôt je totožná aj s curtisitom, ale niektoré čiary sa líšia od všetkých známych uhľovodíkov. Rtg záznam vzorky M 1 sa bližšie nepodarilo špecifikovať, ale ako ukazuje záznam picénu (tab. 5), ide o zlúčeninu štruktúrne aj chemicky veľmi blízku, pravdepodobne o niektorý alkylderivát, čo spôsobuje zväčšenie bazálneho parametra na 16,0 oproti 14,0 pri picéne. Rtg údaje vzorky M 5 (tab. 6) pomerne dobre korelujú s picénom, sčasti aj s karpatitom.

Vzorky organických minerálov sa bezprostredne po odbere rtg analyzovali aj v laboratórnom stredisku Geologického prieskumu v Spišskej Novej Vsi. Vzorky vínovožltej farby, kryštalickej povahy a so silným zápachom po parafínoch sa rtg analýzou (tab. 7) identifikovali ako evenkit s prímiesou karpatitu, vzorky kanárikovožltej a žltozelenej farby, skleneného lesku a tabuľkovitého vzhľadu (tab. 8) ako idrialín s prímiesou karpatitu.

Pôvodný predpoklad, že na ložisku Mer-ník sú výskyty organických minerálov typu idrialín — curtisit, sa potvrdil. Analýzy poukazujú, že organické minerály majú charakter zmesí a na vzduchu a svetle všetkým postupne oxiduje pôvodný aromatický skelet (k zmenám možno dochádza už v primárnej pozícii na ložisku?). Skúmané

TAB. 4

Práškové difrakčné vzorky M 7 a porovnanie s údajmi idrialínu, picénu a curtisitu (v nm⁻¹⁰)
Pulverous diffraction data of M 7 sample and comparison with data for idrialine, picene and curtisite (in nm⁻¹⁰)

Vzorka M 7		Idrialín 18—1727		Picén		Curtisit*	
Im	dm	It	dt	It	dt	It	dt
90	15,6	—	—	100	14,0	—	—
60	7,11	20	7,08	51	6,72	—	—
100	4,93	100	4,94	4	4,97	2 10	5,20 4,95
31	4,46	20	4,43	11	4,48	—	—
42	4,34	—	—	—	—	—	—
50	4,18	—	—	—	—	—	—
98	4,03	60	4,04	3	4,04	8	4,022
24	3,77	5	3,72	—	—	2	3,877
48	3,56	—	—	—	—	2	3,565
72	3,39	80	3,40	4	3,37	9	3,387
9	3,20	5	3,22	—	—	—	—
26	3,14	5	3,13	—	—	—	—
35	2,86	—	—	10	2,86	1	2,657
15	2,56	—	—	—	—	—	—
18	2,49	30	2,48	—	—	5	2,466
10	2,33	—	—	3	2,25	—	—
8	2,06	20	2,06	—	—	3	2,055
12	1,92	10	1,92	—	—	—	—

18—1727 — Selected powder diffraction data for Minerals (1974), curtisit*
 — Strunz — Contag (1965)

TAB. 5

Práškové difrakčné údaje vzorky M 1
a porovnanie s údajmi syntetického picénu
(v nm⁻¹⁰)
Pulverous diffraction data of M 1 sample
and comparison with data for synthetic
picene (in nm⁻¹⁰)

Vzorka M 1		Picén (synt.)	
Im	dm	It	dt
100	16,17	100	14,0
18	7,91	51	6,72
21	4,93	4	4,97
17	3,38	4	3,37
24	3,34	—	—
21	2,95	—	—
9	2,86	10	2,86

TAB. 6

Práškové difrakčné údaje vzorky M 5
a porovnanie s údajmi syntetického picénu
a karpatitu (v nm⁻¹⁰)
Pulverous diffraction data of M 5 sample
and comparison with data for synthetic picene
and karpatite (in nm⁻¹⁰)

Vzorka M 5		Picén		Karpatit 28—2007	
Im	dm	It	dt	It	dt
100	14,47	100	14,0	—	—
20	7,26	51	6,72	100	7,43
28	4,92	4	4,97	10	5,09
4	4,436	11	4,48	5	4,41
4	4,388	—	—	—	—
4	4,172	—	—	—	—
10	4,020	3	4,04	40	3,96
10	3,373	4	3,37	60	3,49

28—2007 — Selected powder diffraction data
for Minerals (1981)

organické minerály možno rozdeliť na typ M 7 (fluorescenčné a ultrafialové spektrá nie sú známe v literatúre, rtg analýza je blízka idrialínu) a typ M 1, M 6 a iné (obsahujú v najvyššej koncentrácii aromatické uhľovodíkové štruktúry a obsahujú homologické série chrysénu, picénu

a ďalších polyaromatických uhľovodíkov, zodpovedajú zmesi idrialínu a curtisitu s prímiesou karpatitu).

V menšej miere sa zistil organický minerál typu evenkit (charakteristický je predovšetkým pre ortuťové ložisko Dubník).

Diskutabilná je otázka vzniku organických minerálov na hydrotermálnych ložiskách. Nedá sa vylúčiť ani katalyzačný účinok ortuťových minerálov, ktoré sa vyskytujú v ich priamom susedstve. Hnedočierne až žltohnedý asphaltický až kvapalný zemný vosk môže v genéze ložiska predstavovať destilačné zvyšky. Prítomnosť organických minerálov a zemného vosku je charakteristická predovšetkým pre ortuťové ložiská vulkanogénneho pôvodu.

Ni-Co a Cr mineralizácia obliakov ultrabázik z mernického zlepenca

Táto zvláštna a pre ložisko Merník netypická minerálna asociácia je bezprostredne spätá s obliakmi ultrabázických hornín v tzv. mernickom zlepeni. Mineralizácia má charakter jemných impregnácií a žiliek usporiadaných do šmúh a hniezd a je najpravdepodobnejšie magmatického až likvidno-magmatického pôvodu. Podstatnú časť rudných impregnácií tvoria oxidy Fe a Cr (magnetit, chromit, Cr magnetit). V malom zastúpení sa s nimi nachádza sulfidická mineralizácia, pozostávajúca z agregátov pyritu, pyrotínu, chalkopyritu, milleritu a awaruitu. Supergénny pôvod má magnezit a Ni vermikulit.

Magnetit je najviac rozšírený. Vyskytuje sa vo forme izometrických, silne katalasticky drvených zŕn s martitizovanými okrajmi. Magnetity majú pomerne často zvýšený podiel Cr, zvlášť v zónach intenzívnejšej silicifikácie ultrabázických obliakov. Elektrónovou mikroanalýzou sa zistil obsah Fe 55,6—58,8 % a obsah Cr 11,4—13,2 % (tab. 9). Takýto obsah má

TAB. 7

Rtg analýza evenkitu s prímiesou karpatitu (v nm⁻¹⁰)
X-ray analysis of evenkite with admixture of karpathite (in nm⁻¹⁰)

Vrt MV-15/185,7		Štôlna Júlia		Evenkit 28—2004		Evenkit*		Karpatit 28—2007	
Im	dm	Im	dm	It	dt	It	dt	It	dt
3	18,386	—	—	—	—	5	20,45	—	—
10	16,930	2	16,725	—	—	10	16,365	—	—
4	14,614	10	14,255	—	—	6	13,810	—	—
7	11,433	—	—	—	—	4	10,476	—	—
2	9,753	2	9,426	10	9,36	—	—	100	9,50
4	8,609	—	—	—	—	2	8,346	—	—
1	7,138	6	7,231	—	—	—	—	100	7,43
2	6,874	1	6,647	—	—	—	—	—	—
—	—	3	4,938	—	—	—	—	10	5,09
—	—	3	4,821	—	—	—	—	10	4,84
2	4,475	—	—	—	—	—	—	5	4,41
5	4,107	4	4,040	100	4,18	10	4,167	40	3,96
—	—	2	3,618	90	3,74	5	3,833	5	3,76
3	3,324	1	3,375	10	3,35	—	—	60	3,49
1	3,005	—	—	50	3,02	9	3,058	5	3,38
3	2,876	1	2,794	10	2,63	—	—	40	3,03
1	2,222	—	—	80	2,25	3	2,236	5	2,79
1	1,992	—	—	60	2,12	2	2,139	5	2,273

28—2004 a 28—2007 — Selected powder diffraction data for Minerals (1981);

* — Duda — Tözsér (1978)

TAB. 8

Rtg analýza idrialinu s prímiesou karpatitu (v nm⁻¹⁰)
X-ray analysis of idrialine with admixture of karpathite (in nm⁻¹⁰)

Štôlna Júlia		Vrt MV-15/185,7		Idrialín 28—2006		Karpatit 28—2007	
Im	dm	Im	dm	It	dt	It	dt
9	7,02	10	7,047	20	7,08	100	7,43
4	4,98	2	4,96	100	4,94	10	5,09
1	4,79	—	—	—	—	10	4,84
1	4,43	—	—	20	4,43	5	4,41
2	4,31	1	4,319	—	—	—	—
2	4,13	2	4,136	60	4,04	40	3,96
10	3,57	10	3,550	80	3,40	60	3,49
4	3,31	4	3,321	5	3,22	5	3,38
1	3,13	—	—	5	3,13	40	3,03
3	2,48	2	2,552	30	2,48	5	2,49
2	2,37	1	2,377	—	—	—	—
3	2,31	3	2,332	—	—	—	—
2	2,28	2	2,286	—	—	5	2,273
1	1,91	1	1,989	10	1,92	10	1,989
1	1,78	—	—	10	1,71	5	1,635

28—2006 a 28—2007 — Selected powder diffraction data for Minerals (1981)

TAB. 9

Chemické analýzy Cr magnetitov (v prepočte na kyslíčniky)
Chemical analyses of Cr-magnetites (in calculation to oxides)

Vzorka	FeO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	SiO ₂	Celkom
1	23,86	53,07	16,81	0,31	0,35	0,32	94,72
2	24,37	54,21	17,68	1,00	2,71	0,86	100,83
3	24,30	54,01	19,29	1,33	1,42	0,43	100,78
4	25,24	56,12	18,42	1,17	0,65	1,07	100,67
5	24,46	54,54	16,66	2,00	1,29	0,29	99,16

TAB. 10

Chemické analýzy milleritov a ich kryštalochemické vzorce
Chemical analyses of millerites and their crystallo-chemical formulae

Vzor- ka	Ni	Fe	Co	S	Celkom	Kryštalochemický vzorec
1	61,5	0,5	1,2	34,2	97,4	(Ni _{0.98} Co _{0.02} Fe _{0.01}) _{1.01} S _{0.99}
2	62,2	0,2	1,5	35,1	99,0	(Ni _{0.96} Co _{0.02} Fe _{0.01}) _{0.99} S _{1.00}
3	61,8	0,6	1,6	34,8	99,0	(Ni _{0.96} Co _{0.02} Fe _{0.01}) _{0.99} S _{0.99}
4	61,4	0,8	1,8	34,2	98,2	(Ni _{0.97} Co _{0.03} Fe _{0.01}) _{1.01} S _{1.00}
5	62,4	0,3	1,2	35,4	99,3	(Ni _{0.97} Co _{0.02} Fe _{0.01}) _{1.00} S _{1.01}

v zmysle Zhelyaskovej-Panajotovej (1971) Cr magnetit (obr. 3). Obsah Al sa nezistil. Veľmi ojedinele sa s magnetitmi až Cr magnetitmi vyskytujú bližšie neurčené Cr spinely. Spinely obsahujú malé množstvo Al, Mg, Mn a miestami aj Zn (podľa spektrálnych analýz). Rtg analýza identifikovala spinely ako zmes chrompicotitu až alumochromitu. Zatláčanie magnetitu mladšími sulfidmi je iba veľmi zriedkavé, dominantné postavenie tu má hydrotermálne korodovaný a kataklasticky drvený pyrit. Pukliny sú vyhojené pyrotinom, chalkopyritom a milleritom. Millerit tvorí mimo alotriomorfných zŕn aj charakteristické ihličkovité radiálno-lúčovité zoskupenia v puklinkách ultrabázických hornín. Elektrónová mikroanalýza zistila v milleritoch 1,2–1,8 % Co, 61,4–62,4 % Ni a 34,2–35,4 % S. Takýto obsah je veľmi blízky teoretickému zloženiu milleritu. Kryštalochemické vzorce

a chemické analýzy udávame v tab. 10.

Veľmi vzácnym a iba mikroskopicky určeným minerálom je awaruit. Vyskytuje sa v magnetite, má vysokú odrazivosť a v mikroskope je biely a izotrópný. Pre veľmi malé veľkosti zŕn (pod 10 μ m) sa vykonali iba kvalitatívne analýzy na elektrónovom mikroanalýzátore, ktoré poukazujú na vysokú distribúciu Ni a Fe.

Túto primárnu rudnú asociáciu spre-vádzajú supergénne minerály, z ktorých sa identifikoval magnezit (žltobiele až biele kompaktné hniezda) a Ni vermikulit. Oba minerály vznikli v kôre zvetrávania ultrabázických obliakov mernického zlepenca. Identifikovala ich rtg a DTA analýza (Ďuďa, 1983). Semikvantitatívna spektrálna analýza zaznamenala vo vermikulite zvýšený obsah (nad 1 %) Ni. Jeho tmavozelené až zelenohnedé matné a hrubolupienkovité agregáty sú veľmi podobné zvetranému biotitu.

zriedkavý je dawsonit a dolomit. V tejto rudnej formácii môžeme vyčleniť 5 minerálnych asociácií (tab. 11).

Časový vývoj mineralizácie na ložisku Merník treba chápať komplexne s vývojom magmatizmu v celom mernickom

TAB. 11

Rudné formácie a minerálne asociácie postmagmatickej mineralizácie
Ore formations and mineral associations of postmagmatic mineralization

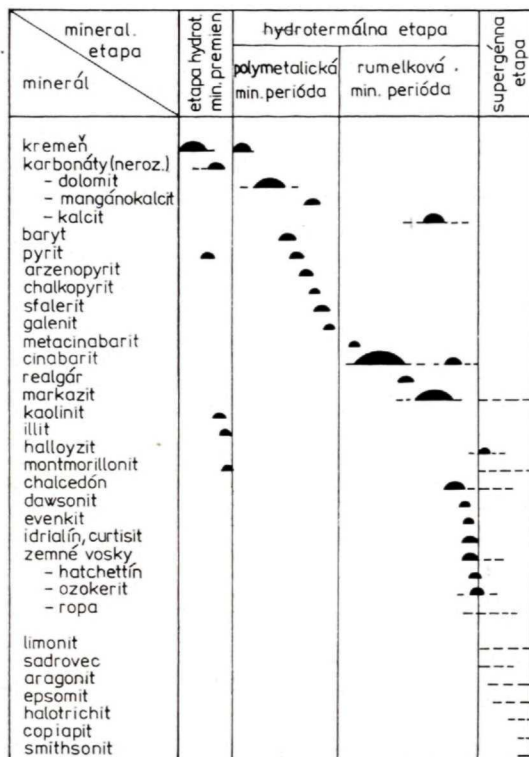
Vývojové etapy	Rudné formácie	Minerálne asociácie	Forma zrudnenia	Minerálne asociácie		
				hlavné	vedľajšie	akcesorické
1. etapa	hydrotermálnych premien	illitovo-montmorillonitovo-pyritová (tzv. argilitizácia)	impregnácie hniezda	illit, montmorillonit, pyrit	markazit, kalcit, dolomit, kaolinit	kremeň
		kaolinitová (tzv. kaolinizácia)	impregnácie hniezda	kaolinit	dolomit, kremeň	illit, montmorillonit, pyrit
		montmorillonitová (tzv. beaumontizácia)	impregnácie hniezda	montmorillonit		illit, halloyzit, kremeň
2. etapa	polymetalická	kremeňová ($\pm$ dolomit, pyrit)	žilky, hniezda	kremeň	dolomit, pyrit	kalcit, baryt, kaolinit, illit
		pyritovo-galenitovo-sfaleritová	žilky	sfalerit, pyrit, galenit	dolomit, mangano-kalcit	kalcit, baryt, chalkopyrit, arzenopyrit
		kalcitová ($\pm$ dolomit)	žilky	kalcit, dolomit	mangano-kalcit, baryt	pyrit, sfalerit, markazit
	ortuťová	rumelková	impregnácie hniezda	rumelka	metacina-barit	illit, montmorillonit
		markazitovo-chalcedónovo-rumelková	žilky	rumelka, markazit, chalcedón	metacinabarit, dolomit, pyrit	kalcit, illit, organické minerály
		markazitová ($\pm$ pyrit)	impregnácie žilky	markazit, pyrit	chalcedón	dolomit, kalcit, halloyzit
		dawsonitová ($\pm$ dolomit)	žilky	dawsonit	dolomit,	kalcit, kremeň
		organických minerálov	žilky, hniezda	idrialín, curtisit,	evenkit, chalcedón, zemný vosk	dolomit, kalcit, karpait, rumelka

rudnom poli. Najstarším prejavom hydrotermálnej mineralizácie je premena okolitých hornín. Počas nej vznikli ílové minerály, žilky a hniezda karbonátov, kremeňa a pyritu na úkor tmavých horninotvorných minerálov, živcov atď. Počas tejto etapy pravdepodobne nedochádzalo k významnejším látkovým prínosom, ich zdrojom boli samotné horniny (obr. 4). Potom došlo k prínosu hydroteriem spätých s doznievajúcim magmatizmom kyslého charakteru. Roztoky prenikali pozdĺž zlomov, využívajúc vhodné litologické prostredie, vyplňali puklinky, dutinky, resp. impregnovali silne porézne horniny. Ich

vyššie termálny charakter sa odráža vo vzniku žiliek polymetalickej mineralizácie bezprostredne viazaných na ryodacitu (polymetalická mineralizačná perióda). S doznievaním magmatickej aktivity klesala termálnosť roztokov a vylučovali sa typicky nízkotermálne minerály, akými sú rumelka, markazit, chalcedón atď. Na základe makroštruktúrneho aj mikroštruktúrneho pozorovania je zrejmé, že pukliny so staršou polymetalickou mineralizáciou neboli vždy vyplnené, resp. sa znovu otvárali, pretože nižšie termálne asociácie sa viackrát našli v žilkách so staršou polymetalickou mineralizáciou. Toto obnovenie hydrotermálnej činnosti, resp. jej oživenie, mohlo byť odrazom obnovenia sa magmatickej činnosti v celej oblasti východoslovenských neovulkanitov v období stredného sarmatu až spodného panónu. Táto mladšia rumelková mineralizačná perióda (obr. 4) prebiehala pravdepodobne v dlhšom časovom intervale a s jej postvulkanickými dozvukmi možno súvisí aj prínos organických minerálov.

Najmladšou etapou vývoja mineralizácie na ložisku Merník, ktorú rozlišujeme, je supergénna. Odráža zvetrávacie procesy a oxidačné pochody od ukončenia zrudňovacích procesov až do súčasnosti. Vzhľadom na pomernú monotónnosť primárnej mineralizácie je aj jej charakter pomerne jednoduchý (Ďuďa, 1983).

Mineralizáciu na ložisku Merník možno z genetického hľadiska považovať za hydrotermálno-epigenetickú, bezprostredne spätú s neogénnym magmatizmom. Ložisko zaraďujeme medzi vulkanogénno-vulkanické, ktoré sa nachádza v produktoch kyslého magmatizmu a v paleogénnych sedimentoch. Dá sa predpokladať, že polymetalická mineralizácia má magmatický zdroj látok, ale pri ortufovej mineralizácii dôležitým faktorom bolo aj okolité litologické prostredie, ktoré, ako ukazujú izotopy $\delta^{34}\text{S}$, bolo aspoň sčasti zdrojom rudo-



Obr. 4. Schéma časového vývoja postmagmatickej mineralizácie na ortufovom ložisku Merník

Fig. 4. Scheme of chronological development of postmagmatic mineralization on the Merník mercury deposit

nosných komponentov a samotný magmatizmus prispel k tomuto procesu svojou energiou (Ďuďa et al., 1981).

Literatúra

- Bolewski, A. 1982: Mineralogia Szczegółowa. 3. vyd. Warszawa, Wydaw. geologiczne, 542 s.
- Ďuďa, R. — Tözsér, J. 1978: Organické minerály — sprievodná asociácia ortufovej mineralizácie ložiska Dubník. *Miner. slov.*, 10, 539—549.
- Ďuďa, R. — Križáni, I. 1979: Dawsonit — sprievodný minerál ortufovej mineralizácie na východnom Slovensku. *Miner. slov.*, 11, 79—86.
- Ďuďa, R. — Černý, P. — Kaličiaková, E. — Kaličiak, M. — Tözsér, J. — Ulrych, J. — Veselovský, F. 1981: Mineralógia severnej časti Slanských vrchov. *Miner. slov. — Monogr., Bratislava, Alfa*, 78 s.
- Ďuďa, R. — Kaličiak, M. — Križáni, I. — Tözsér, J. 1981: Genetické a formačné typy ortufovej mineralizácie východného Slovenska. In: *Geologická stavba a nerastné suroviny hraničnej zóny Východných a Západných Karpát. Red. P. Grecula. Košice*, 101—114.
- Ďuďa, R. 1983: Mineralogická a paragenetická charakteristika ložiska Merník. *Manuskript — archív GP Spiš. Nová Ves*, 98 s.
- Kaličiaková, E. 1983: Petrograficko-petrochemická charakteristika ryodacitov. *Manuskript — archív GP Spiš. Nová Ves*, 47 s.
- Kodéra, M. — Ďurovič, S. — Masár, I. — Judinová, V. 1977: Slovenské názvy minerálov. *Miner. slov., Bratislava, Alfa*, 81 s.
- Križáni, I. — Valko, P. 1983: Čiastková správa a výpočet zásob, Merník — Hg, VP. *Manuskript — archív GP Spiš. Nová Ves*, 246 s.
- Kuthan, M. 1941: Ortufové ložiská Slovenska (Merník). *Práce Št. geol. Ústavu (Bratislava)*, 56 s.
- Lazarenko, E. K. — Lazarenko, E. A. — Baryšnikov, E. K. — Malgyna, O. A. 1963: Mineralogija Zakarpatja. *L'vov*, 614 s.
- Leško, B. 1954: Správa o geologickom výskume terénu Vranov — Strážske — Oreské. *Geol. Práce, Spr.*, 1, 93 s.
- Nováček, R. 1933: Několik poznámek o našich rtuťnatých rudách. *Věda přír. (Praha)*.
- Piotrovskij, G. I. 1955: Karpatit — nový organičeskij mineral iz Zakarpatija. *Mineral. Sbor. L'vov. geol. Obšč.*, 9, 118—127.
- Ramdohr, P. — Strunz, H. 1980: Klockmans Lehrbuch der Mineralogie. *Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag*, 876 s.
- Selected powder diffraction Data for Minerals, 1974, 1981: Data book, 833 s., 462 s.
- Skropyšev, A. V. 1953: O parafine iz polymetalických žil. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 4, 717—719.
- Slavík, F. 1937: Hatchettin z ložiska rumelky v Merníku. *Zbor. Slov. ban. Múz. (B. Štiavnica)*, 92 s.
- Strunz, H. — Contag, B. 1965: Evenkite, Flagstaffite, Idrialine und Reficite. *Neu. Jb. Mineral. Abh., Mh.*, 1, 19—25.
- Strunz, H. 1977: Mineralogische tabellen. 6. vyd. *Leipzig*, 621 s.
- Tuček, K. — Kouřimský, J. 1953: Výskyt curtisitu v Československu a jeho identita s idrialinem. *Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř.*, 3, 1—18.
- Vass, D. — Tözsér, J. — Bagdasarjan, G. P. — Kaličiak, M. — Orlický, O. — Ďurica, D. 1978: Chronológia vulkanických udalostí na východnom Slovensku vo svetle izotopických a paleomagnetických výskumov. *Geol. Práce, Spr.*, 7, 77—88.
- Zhelyazkova-Panayotova, M. 1971: On a rational classification of the spinel group from ultrabasic rocks. *Proc. IMA — IAGOD Met., Tokyo — Kyoto, 1970, Spec. Pap. I*, 174—179.
- Klasifikacija i nomenklatura magmatičeskich gornych porod. 1981. *Moskva, Netra*.

Mineralogical-paragenetic conditions on the Merník Hg deposit, Eastern Slovakia

The Merník deposit is situated at the northern marginal zone of the East Slovakian Neogene Basin, in the so-called Merník — Majerovce mercury structure of NW—SE strike. The area is built mainly by grey,

blue-grey to black detritic-pelitic sediments with flyschoid character. Križáni et al. (1983) have distinguished three facial developments: sandstone, conglomerate and claystone. The stratigraphical classification of flysch sedi-

mentary beds have not been solved yet. Stocks and dykes of acid igneous rocks occur in flysch sedimentary formation. They form, according to Križani et al. (1983), subvolcanic facies of rhyodacite volcanism. The mercury mineralization is closely connected with them. Stocks of rhyodacite protrude at the surface on the Lipová and Urbásky les elevation points. Their diameter is 200–300 m on the surface, they get narrow towards the depth and have steep dip towards SW. Dykes of rhyodacites have variable dips and strikes. Their thicknesses fluctuated from several metres to 150 m and their lengths from 100 m to 500–1,500 m. The radiometric age of rhyodacite magmatic activity with intrusions of rhyodacite dykes is 13.2 and 13.3 mil. years (Wass et al., 1978), e. i. it is the boundary between the Upper Badenian and the Lower Sarmatian.

Rhyodacites have mainly massive, compact structures, fluidal to brecciated structure with frequent xenoliths of surrounding sedimentary rocks is only in marginal part of intrusive bodies. They are characterized by thin porphyric texture with small phenocrysts of plagioclase, orthoclase, less frequently quartz, biotite, accessory garnet and apatite. The texture of rhyodacite groundmass is most frequently microhypidiomorphic — allotriomorphic granular with the transition to felsitic one. The groundmass is composed of quartz and feldspar aggregate and rarely of biotite. Spherulitic to felsospherulitic and also fluidal textures are further wide spread types of textures. They consist of colourless or brownish volcanic glass. The original texture of rock is often blurred by hydrothermal alterations and we observe only relicts of it. This is mainly the question of silicification, which is manifested by the growth of granular quartz aggregates. Argillitization of rhyodacites is even more frequent. Phenocrysts of feldspars are completely desintegrated by it. Among new formed secondary minerals there are mainly kaolinite, less illite and montmorillonite. Besides that sericitization, carbonatization and tormalinization have been observed. Chemical composition of rhyodacites is relatively constant (Tab. 1). Na_2O , K_2O and SiO_2 display the greatest amplitudes, which can be explained by the presence of hydrothermal alterations. Their position in $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ diagram is presented. They coincide with the fields for low alkaline rhyodacites and rhyolites.

The characteristic of postmagmatic mineralization

This type of mineralization is the most spread on the deposit and it reaches economical significance because of the content of cinnabarite. The postmagmatic mineralization has stockwork character, larger ore pockets and veinlets occur only scarcely. The mineralization is localized in acid igneous rocks (rhyodacites) and in sedimentary rocks (sandstones and conglomerates). More than 30 minerals of the postmagmatic origin have been identified on the deposit up to now. Cinnabarite has a dominant position among them. It occurs in two types: stockwork and disseminated type respectively. It is accompanied by markasite, clay minerals and ozokerite with organic minerals. Cinnabarite is coarse-crystalline in veinlets, it occurs with dolomite, calcite, chalcedone, pyrite, marcasite, rarely with metacinnabarite and organic minerals. Small veinlets with polymetallic mineralization, which is formed mainly by dolomite, manganocalcite and small pockets of sphalerite, less galena and chalcopryrite, have been found in boreholes. Arsenopyrite belongs to rare minerals on the deposit. The ore mineralization is accompanied by quartz and relatively wide spread clay minerals. There is mainly illite in argillitized zones, montmorillonite prevails in the rocks with high content of volcanic glass (so-called bentonitization). Dawsonite, which is common concurrent mineral of mercury mineralization in East Slovakia (Duša — Križani, 1979), often occurs in carbonate veinlets in peripheral parts of mercury mineralization. Ozokerites and organic minerals (evenkite, curtisite, idrialine and uncertain karpahite) have a special position on the deposit. They form fillings of joints and vugs in rhyodacites. Oxidized zone is developed in a smaller extent on the deposit. Only gypsum, halotrichite, epsomite, copiapite, aragonite, limonite and non-identified Mn-oxides have been found here.

The position and character of ozokerites and organic minerals on the Merník deposit

The deposit is characterized with a relatively large distribution of ozokerites and organic minerals. Only hattchetite was described here in the past (Slavík, 1973). Ozokerites, which fill vesicles and small

joints and also interstices in sedimentary but above all in igneous rocks, are the most spread among them. Their connection with Hg mineralization is regular, but not as a rule. Their colour is yellowish, yellow-brown to black, they are strongly aromatic and evaporate easily. They are liquid, plastic to solid. Their composition is very variable.

Solid, crystalline organic minerals are spread in a less extent. They also fill vesicles and small joints, but only in acid igneous rocks. They associate with cinnabarite, dolomite, metacinnabarite, marcasite, chalcedone and carbonates. They occur in form of leafy canary-yellow to yellow-green slabs, less wine-yellow to yellow-white slabs. Chemical composition of M 3 sample is very close to oxidized curtsite, with formula $C_{24}H_{18}O$ or to idrialine with formula $C_{80}H_{56}O_2$ (Koděra et al., 1977). Mass spectra of this sample have shown that it is a mixture of picene and chrysene. Ultraviolet spectra of samples (Fig. 4) are similar to those of picene and chrysene, but after three months was their record relatively different. It means that they are inconstant material. Most of samples has blue-violet fluorescence (360 nm), only M 7 sample has the blue one.

Melting points of samples are between 250 and 290 °C (Tab. 3). X-ray analyses confirmed that they are mixtures of minerals containing mainly phase of idrialine or curtsite type, almost always with the admixture of karpahite (Tab. 5, 6 and 8). The sample of wine-yellow colour, with the smell of paraffine, has been identified as evenkite (Tab. 7), while M 7 sample contains the phase close to curtsite, but it contains also the phase, which could not be identified (Tab. 4).

The question of the origin of organic minerals on hydrothermal deposits is debatable. There is offered an imagination of porous rocks, as corrective or chromatographic, very effective filling. Catalyse effect of mercury minerals, which are in their direct neighbourhood, cannot be excluded. The presence of organic minerals and ozokerites is characteristic mainly for the mercury deposits of volcanogenetic origin.

Ni-Co and Cr mineralization in pebbles of ultrabasic rocks of the Merník conglomerates

This specific and non-typical mineral assemblage for the Merník deposit is closely connected with pebbles of ultrabasic rocks in

so-called Merník conglomerates. The mineralization has a character of fine impregnations and veinlets respectively. Its origin is most probably liquid-magmatic. The overwhelming part of ore impregnations is formed by oxides of Fe and Cr (magnetite, Cr-magnetite, chromite). This primary ore mineralization is accompanied by millerite, pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite and awaruite. Chemical composition of Cr-magnetite and millerite is in Tab. 9 and 10.

Ore formations and mineral associations of the postmagmatic stage of mineralization and its chronological development

This deposit is situated at the northern margin of the Miocene molasse, at the crossing of the Močarany — Topľa fault system with the transverse faults of NNE—SSW strike. The ore mineralization is hydrothermal, epigenetic (Ďuďa et al., 1981). The depth range of the ore mineralization, verified by technical works, is 436 m. The mineralization is connected with acid Neogene magmatism and its postmagmatic manifestations. Ore bodies have a lenticular shape and they were formed during a rather wide interval of time, as isotopic analyses of $\sigma^{34}S$ for cinnabarite have shown. But surrounding lithological environment played also an significant role in this process (Ďuďa et al., 1981).

Two primary mineralization stages with several ore formations, resp. their manifestations and with several mineral associations (Tab. 11) have been ascertained on the Merník deposit. To the first, the oldest mineralization stage, there is included one, which caused intensive hydrothermal alterations in the deposit area, above all in bodies of acid rhyodacites. Younger stage of mineralization is formed by two ore formations. The older one is polymetallic, it is spread only locally, in a small extent. Younger — the mercury formation is the most spread and most significant one on the whole deposit. The mineralization of this formation has evidently low hydrothermal character, it forms impregnations and veinlets, mainly with cinnabarite and marcasite. Five mineral associations have been separated in this ore formation (Tab. 11).

The chronological development of mineralization on the deposit is necessary to comprehend in a complex with magmatism in the whole Merník ore district. The oldest mani-

festations of mineralization are connected with the stage of hydrothermal alterations of surrounding rocks, which form geological environment of the ore mineralization. Various clay minerals, veinlets and nets of carbonates, quartz and pyrite were formed detrimental to mafic rock-forming minerals, feldspars etc. during this stage. After it hydrothermal solution originated, dying out magmatism was their source. Hydrothermal solutions penetrated along the tectonics, using suitable lithological environment, stuffed joints, vesicles and impregnated very porous rocks. The third stage of mineralization (Fig. 4) is supergenous one, it reflects weat-

hering and oxidizing processes on the deposit till the end of processes of mineralization.

From the genetical point of view there is possible to consider the deposit mineralization as a hydrothermal-epigenetic one, which is connected with the Neogene magmatism. The deposit is classified with volcanogenetic-volcanic ones. There can be assumed that the source of material for the polymetallic ore formation was magmatic one. But it is necessary to consider lithological environment as a significant factor for the genesis of the mercury ore formation. The isotopic analyses of S have shown it.