

ZÁPADNÉ KARPATY

SÉRIA

1 B 107 b

509/93

mineralógia

petrografia

geochémia

metalogenéza 15

ZÁPADNÉ KARPATY • MINERALÓGIA, PETROGRAFIA, GEOCHÉMIA, METALOGENÉZA 15

ISBN 80-85314-18-5

GEOLOGICKÝ ÚSTAV DIONÝZA ŠTÚRA, BRATISLAVA 1992

Ústredná geologická knižnica SR
ŠGÚDŠ



3902001020229

**ZÁPADNÉ
KARPATY**

SÉRIA

mineralógia
petrografia
geochémia
metalogenéza

15

Vedecký redaktor

RNDr. TIBOR ĎURKOVIČ, CSc.

Redakčný okruh

RNDr. JOZEF GUBAČ, CSc., RNDr. ANNA VOZÁROVÁ, DrSc., RNDr. MILAN KOHÚT, RNDr. EVA ŽÁKOVÁ,
CSc., RNDr. JOZEF HATÁR, CSc., RNDr. JÁN HORNIŠ, RNDr. IVAN REPČOK, Prof. RNDr. DUŠAN
HOVORKA, DrSc.

ZÁPADNÉ KARPATY

SÉRIA

mineralógia
petrografia
geochémia
metalogenéza 15



Geologický ústav D. Štúra KNIHOVNA, Bratislava
Signatúra : <i>1B 1046</i>
Inv. čís. : <i>509/93</i>
Sk : <i>45,-</i>
Získané : <i>71</i>
Prílohy : <i>-</i>

© Geologický ústav Dionýza Štúra, 1992

ISBN 80-85314-18-5

OBSAH - CONTENT

Ján Kantor - Milan Mišík

Isotopic compositions of oxygen and carbon in selected Mesozoic and Tertiary limestones and dolomites in Slovakia - Izotopové zloženie kyslíka a uhlíka vybraných vápencov a dolomitov a terciéru Slovenska	7
Introduction	7
I. Group of pelagic limestones	8
II. Group of shallow-marine limestones	9
III. Triassic dolomites	13
IV. Freshwater and brackish limestones	15
Conclusion	17
Appendix	20
References	24
Izotopové zloženie kyslíka a uhlíka vybraných vápencov a dolomitov mezozoika a terciéru Slovenska (resumé).....	25

Ivan Repčok - Karol Eliáš - Elígia Ferenčíková - Martin Garaj - Anna Hašková - Jozef Határ - Anna Kovářová - Ivan Rúčka - Magdaléna Sládková

Výsledky izotopového výskumu Mo-W zrudnenia pri Rochovciach	
Styčná zóna gemerika a veporika	29
Úvod	29
Doterajšie poznatky z predbežného izotopového výskumu v oblasti Rochoviec	30
Geologická, petrologická, mineralogická a metalogenetická charakteristika oblasti Mo-W zrudnenia pri Rochovciach	33
Distribúcia izotopov S, O, C v jednotlivých mineralizačných štádiách a etapách Mo-W zrudnenia pri Rochovciach	36
Termometrický výskum kvapalno-plynných uzavrenín	39
Interpretácia výsledkov izotopového a termometrického výskumu	41
Vzájomné vzťahy sulfidov na základe izotopového zloženia síry	49
Diskusia	52
Literatúra	57
Isotopic and thermometric research on Mo-W ore mineralization at Rochovce	58

Jozef Beňka - František Caňo

Mineralógia, paragenéza a geochémia antimonitových žíl v oblasti Betliar - Čučma - Volovec	61
Úvod	61
Textúry a štruktúry antimonitových žíl	62
Záver	87
Literatúra	88
Mineralogy, mineral assemblages and geochemistry of stibnite veins in the Betliar - Čučma - Volovec area (Summary)	89

JÁN KANTOR - MILAN MIŠÍK

Isotopic compositions of oxygen and carbon in selected Mesozoic and Tertiary limestones and dolomites in Slovakia

9 Figs.

A b s t r a c t. Isotopic compositions of oxygen and carbon suggest that nearly all shallow marine limestones of the West Carpathians underwent diagenesis in a marine environment. Triassic dolomites were formed in a schizohaline environment (model Dorag). Keuper dolomites of the Krížna nappe display negative $\delta^{13}\text{C}$ values indicating terrigenous effects of waters enriched in CO_2 as a result of decaying organic matter. Isotopic analyses have proved fresh-water origin of the Upper Cretaceous limestones in the Stratenská hornatina Upland.

Key words: Isotopes C, O, carbonate rocks, Mesozoic, Tertiary, West Carpathians.

Introduction

Only scarce isotopic analyses have so far been available from West Carpathian carbonate rocks. R. DEMOVIČ - U. HOEFS - K. H. WEDEPOHL (1972) give values $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ concerning 35 travertines of Quaternary and Pliocene age. They stress that the carbon in them is relatively heavy and was probably precipitated from hot waters of igneous or metamorphic origin. J. VEIZER - J. HOEFS (1976, p. 1394) give 41 analyses of Mesozoic limestones and dolomites in the West Carpathians (sample location is in J. VEIZER - W. COMPSTON, 1974, p. 1479-1480) but do not comment on them. These rocks range from the Precambrian to recent in age, and the authors prove that the $\delta^{18}\text{O}$ value decreases with time. We compare their analyses of the West Carpathian rocks with ours.

Ing. RNDr. Ján Kantor, CSc., Dionýz Štúr Institute of Geology, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava
Prof. RNDr. Milan Mišík, DrSc., Department of Geology and Paleontology, Faculty of Natural Sciences,
Comenius University, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

J. HLADÍKOVÁ - H. ELIÁŠOVÁ - M. ELIÁŠ (1987) made 51 analyses of corals, molluscs, micrite matrix and sparite calcite from the Štramberk bioherm limestone (Tithonian of the Silesicum). They assume temperatures of 19.5 °C - 26 °C on the reef and 12.5 - 16 °C on its slopes.

J. KANTOR - K. ŠUTOVSKÁ (1992) analysed the Karpatian foraminifers of Southern Slovakian Basin. Their isotopic composition shows on the lower part and moderate rise in the upper part of Karpatian.

41 samples of carbonatic rocks from the most characteristic facies of diverse West Carpathian stratigraphic horizons (see Appendix and numerical review of results in Tab. 1) have been chosen for an orientative study of oxygen and carbon isotopes. Our evaluation also included 26 analyses published by J. VEIZER - J. HOEFS (1976).

I. Group of pelagic limestones

Tithonian-Neocomian: facies Biancone (Fig. 1)

These pelagic sediments, widely distributed in the Tethys mobile area, display fairly homogeneous results from different tectonic units. 6 samples yielded $\delta^{13}\text{C}$ values from +1.04 to 3.31 ‰ and $\delta^{18}\text{O}$ values from -1.14 to -3.69 ‰. The oxygen values roughly correspond to temperatures ranging from 18 to 29 °C. The Biancone-facies limestones were formed of the finest calcareous nannoplankton detritus of calcite composition whose habitat was in surface warm tropical waters. Reequilibration with cold near-bottom waters is unlikely to have taken place. If the reequilibration did take place, it must have been at a time when the sediment was already relatively deeply buried.

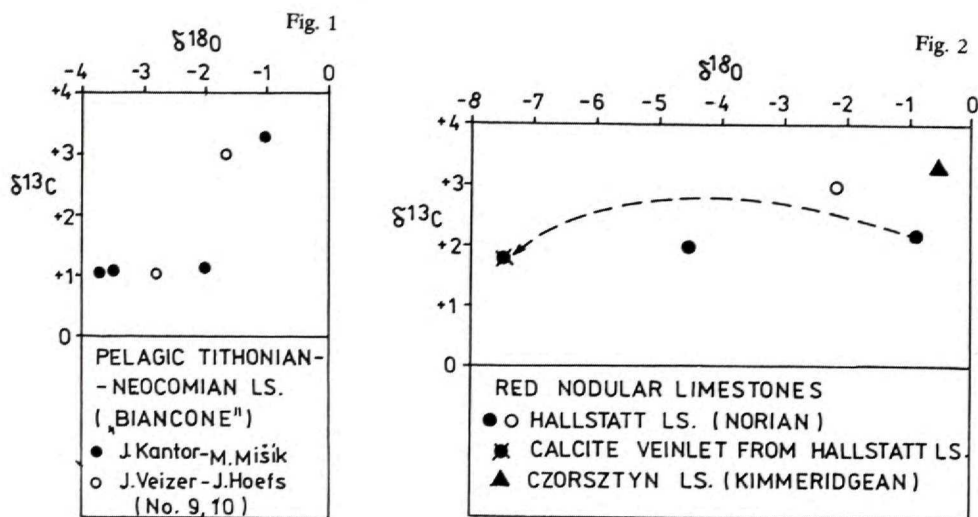
Red nodular limestones and problem of calcite veinlets (Fig. 2)

These limestones were presumably formed in a neritic environment (most probably at depths of 50-200 m) with partial submarine dissolution of CaCO_3 . Three samples of the Hallstatt Limestone (Norian) and one sample of the Czorsztyn Limestone (Kimmeridgian) yielded $\delta^{13}\text{C}$ values roughly ranging from 2.0 to 2.5 ‰ and $\delta^{18}\text{O}$ values from -0.5 to 4.5 ‰.

To compare our results concerning the Hallstatt Limestones, we note that F. FABRICIUS et al. (1970) analysed brachiopod and molluscan shells from the Hallstatt Limestones in the Eastern Alps. Eight $\delta^{18}\text{O}$ analyses varied from -0.05 to -2.83 ‰

indicating water temperatures 16.7 to 29.7 °C with a mean value of some 26 °C (l. c. Fig. 2, 5).

An epigenetic calcite veinlet in the Hallstatt Limestone (Fig. 2) was orientatively analysed. Its high negative $\delta^{18}\text{O}$ value -7.38 ‰ suggests that the calcite



was deposited in the fissure at increased temperatures due to fairly deep burial of the complex. The small fissures were largely formed in the Upper Cretaceous and Tertiary. The above $\delta^{18}\text{O}$ value is very dissimilar to that of -0.87 ‰ in the surrounding rock (Upper Triassic Hallstatt Limestone) whose deposition and diagenesis took place in a marine environment. $\delta^{13}\text{C}$ values are approximately equal both in the limestone and the veinlet, which suggests that the calcite filling of the fissure was deposited at depth and not in a near-surface environment affected by meteoric waters.

Isotopic analyses of veinlets of several generations in a given limestone seem to be a promising technique to provide additional information on diagenetic and tectonic processes in some rock complexes.

II. Group of shallow-marine limestones

Rhetian oolitic limestones (Fig. 3)

All three analysed samples yielded the highest negative $\delta^{18}\text{O}$ values of all marine limestones. The oolites precipitated in shallow, very warm waters oversaturated with CaCO_3 . Isotopic ratios might have also changed during subsequent diagenesis at depth and at considerable temperatures.

For the sake of comparison, we note much lower negative $\delta^{18}\text{O}$ values -2.25 ‰ and -2.75 ‰ observed in Rhetian oolitic limestones from the Eastern Alps (F. FABRICIUS ET AL., 1970). These authors assumed that the above $\delta^{18}\text{O}$ values had been original, unchanged and concerned the sea waters of that time and thus derived water temperatures 26.9 and 29.4 °C.

Lias and Dogger crinoidal limestones (Fig. 3)

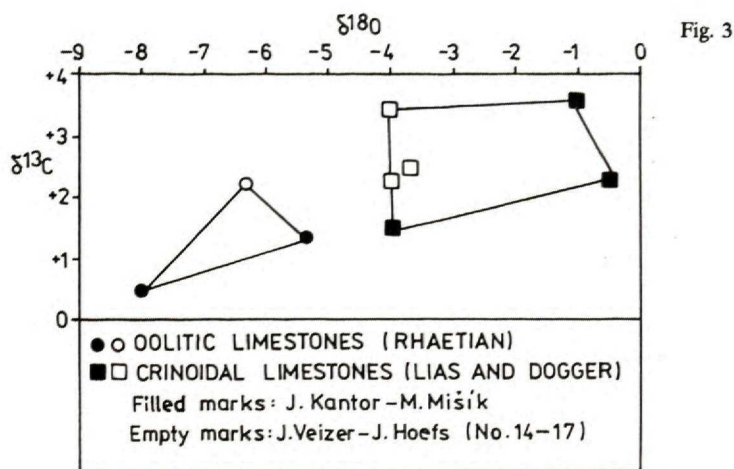
The values of six crinoidal biosparite samples range from -0.5 to -4.0 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and from +1.5 to 3.6 ‰. Approximately one quarter of the whole rock volume is formed by sparite cement. The diagenesis is likely to have taken place in an environment of phreatic sea waters.

Barremian-Aptian Urgonian biodetrital limestones (Fig. 4)

Analyses of 6 samples vary considerably from -0.7 to -5.9 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and from +0.7 to +2.7 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$.

Ladinian Wetterstein Limestones and isotopic composition of cement (Fig. 5)

Two samples of the for-reef facies Wetterstein Limestone consist of an earlier well-developed light-yellow radial-fibrous calcite cement and younger isometric blocky clear



groundmass. The latter fills central parts of original pores (small voids) between intraclasts of pre-reef breccia. An intraclast of the original, partly dolomitized sediment in a sample from Trebichava yielded rounded $\delta^{18}\text{O}$ value -3.8‰ whereas the earlier radial-fibrous cement yielded -4.6‰ (beginning filling of voids in a marine phreatic environment). The younger cement contains considerably heavier oxygen -0.8‰ . More saline water enriched in lighter carbon from bacterial decay was probably introduced from a nearby lagoon, which is suggested by the reduced, negative $\delta^{13}\text{C}$ value -0.2‰ .

In the second sample, these three analysed components only slightly differ from each other. Deposition and diagenesis took place in the same marine environment. A more detailed reconstruction of the deposition and diagenesis of the Wetterstein Limestones would, of course, require a much higher number of analysed samples.

Fig. 4

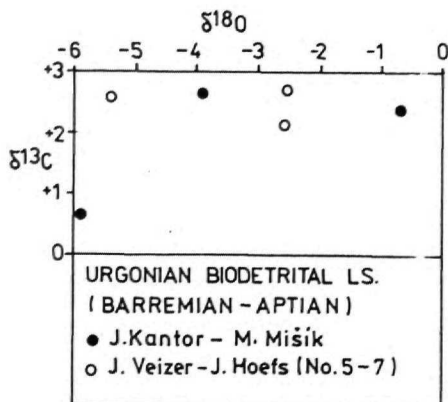
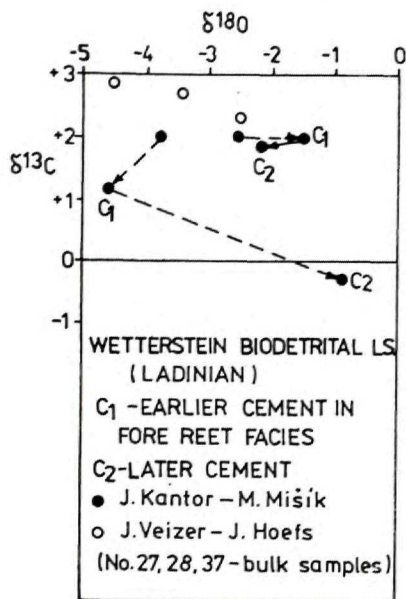


Fig. 5

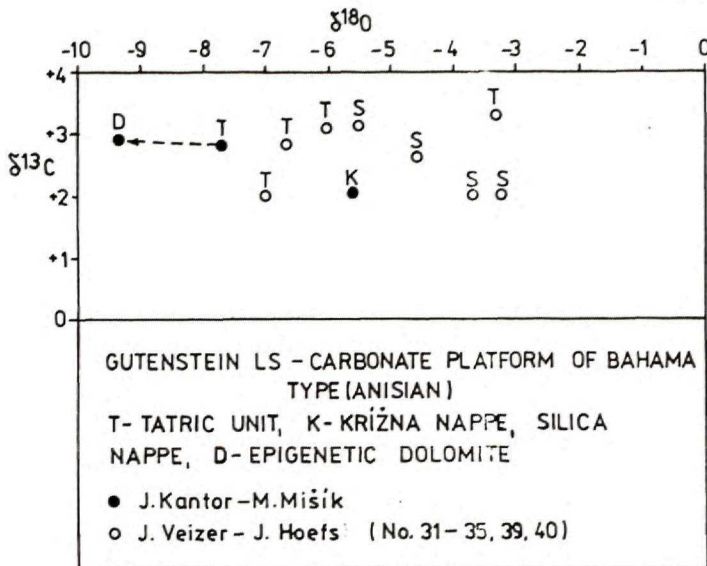


Anisian Gutenstein Limestones (Fig. 6)

The Gutenstein Limestones represent an analogue to calcareous muds of the Bahama Platform. Some samples are slightly dolomitized. Both our samples display surprising high negative oxygen values ($\delta^{18}\text{O}$ -5.58 and -7.69‰). The analysed rock originated

from a hypersaline environment, which is suggested by the presence of pseudo-morphs after small gypsum and anhydrite crystals and therefore one would expect heavier oxygen related to the evaporation. The muds, however, were originally aragonite and their diagenesis was accompanied by great isotopic changes. Relatively

Fig. 6

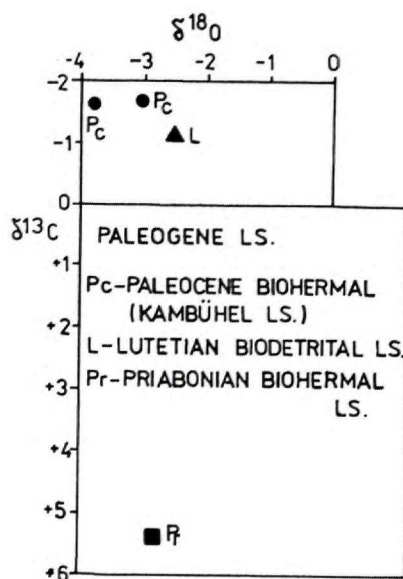


small differences between individual positive carbon values noted in all ten analysed samples ($\delta^{13}\text{C}$ from +2.2 to +3.3 ‰) indicate that meteoric waters did not participate in the process of diagenesis. As mentioned in the further text, the formation of epigenetic dolomites in the Gutenstein Limestones implies virtually no changes in carbon values, but $\delta^{18}\text{O}$ contents attain higher negative values.

Paleogene bioherm and biotritral limestones (Fig. 7)

Four samples yielded $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from -2.5 to -3.8 ‰. $\delta^{13}\text{C}$ values are positive except for a sample of Priabonian reef limestone ($\delta^{13}\text{C}$ -5.4 ‰) whose diagenesis took place in an environment of meteoric phreatic waters enriched in lighter carbon originating from bacterial decay of organic matter. Tab. 1 shows an analysis of Oxfordian bioherm limestone which underwent diagenesis in a marine environment and so did both Paleocene Kambühel bioherm limestones.

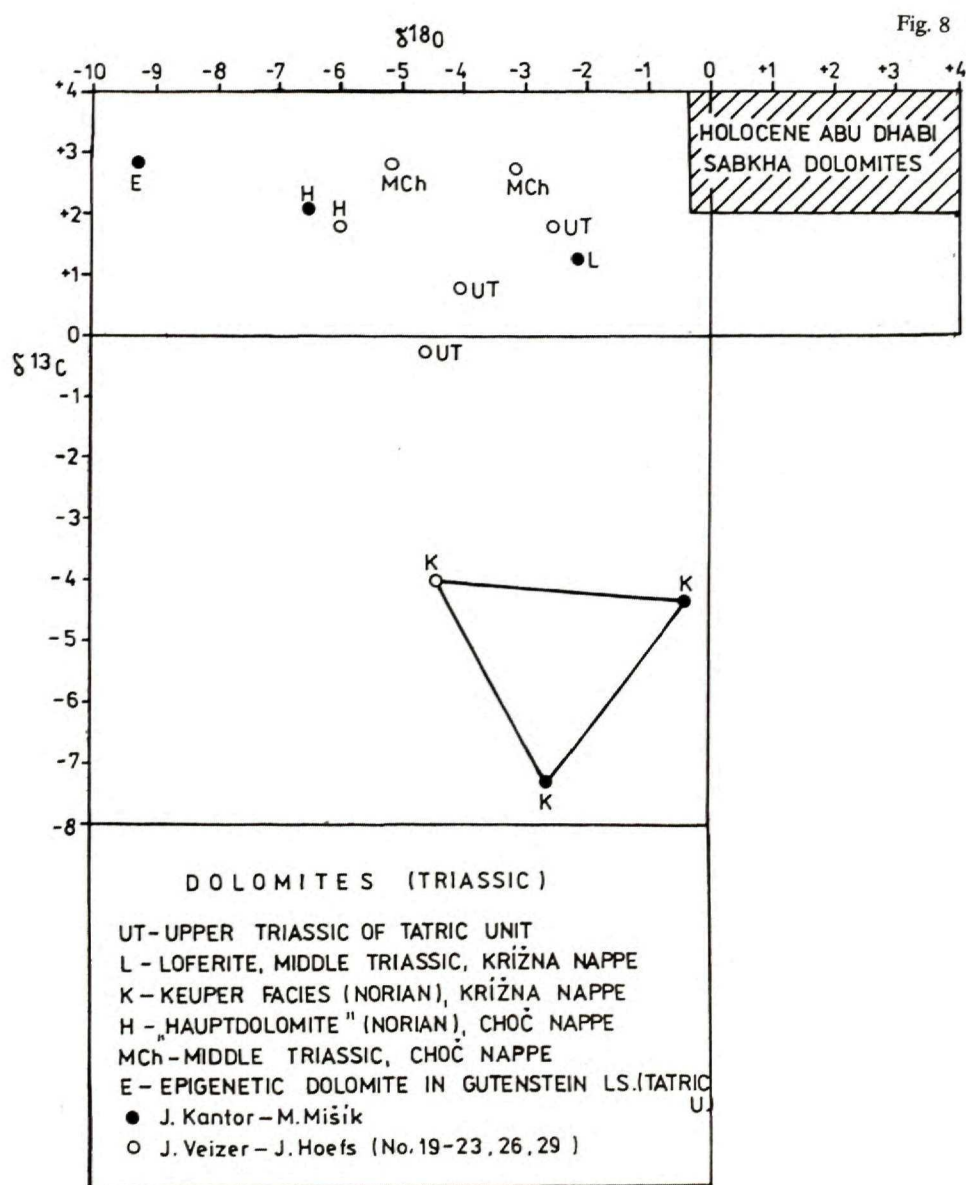
Fig. 7



III. Triassic dolomites (Fig. 8)

All eleven samples yielded negative $\delta^{18}\text{O}$ values and largely positive $\delta^{13}\text{C}$ values (only Keuper dolomites of the Krížna nappe displayed negative values). Holocene marine evaporation dolomites in the Persian Gulf have $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from +1.3 to 4.0 ‰ (S. R. TAYLOR, 1983). Similar values are given by J. A. MCKENZIE (1981, Fig. 8) as well. Our isotopic analyses therefore indicate that Triassic dolomites in the West Carpathians were probably formed according to the model of mixing sea and meteoric waters in a schizohaline environment. This mixing-zone model was put forward by L. BADIOZAMANI (1973) and R. L. FOLK - L. S. LAND (1975). F. THÉRIAULT - I. HUTCHEON (1987) assume that Devonian dolomites in Canada are of equal origin. Their $\delta^{18}\text{O}$ values are similar to ours: -2 to -8 ‰. Carboniferous dolomites in Great Britain are also interpreted as mixing-zone dolomites (A. J. SEARL, 1988). Once again, their values resemble ours: $\delta^{18}\text{O}$ from -2.96 to -6.06 ‰ and $\delta^{13}\text{C}$ from +2.32 to +3.55 ‰. A notable group of Keuper dolomites in the Krížna nappe (one meter-thick dolomite layers within a red shale formation) with negative $\delta^{13}\text{C}$ values suggests that

the waters here were enriched in carbon released from decaying organic matter. The other Middle and Upper Triassic dolomites display virtually no differences. Relatively heavier oxygen was noted in a typical lopherite from intertidal and/or supratidal zones. The lightest oxygen, whose $\delta^{18}\text{O}$ amounted to -9.32‰ , was observed in a single



sample of epigenetic dolomite (nest-like dolomitization in the Gutenstein Limestones including selective dolomitization of stylolites). This epigenetic dolomite is likely to have been formed at considerable depths at increased temperatures (burial dolomitization).

IV. Freshwater and brackish limestones (Fig. 9)

Unlike the analysed limestones of marine origin, freshwater limestones deposited in a lacustrine environment (3 samples) or in a brackish environment with regressive regime (2 samples) as well as fossil Middle Miocene sinter-stalagmite (1 sample) are characterized by negative $\delta^{13}\text{C}$ values.

This allows to distinguish unfossiliferous freshwater limestones from marine ones. E. g. limestone at Dobšinská ľadová jaskyňa containing exclusively alga *Munieria grambasti* was erroneously regarded by J. BYSTRICKÝ (1978) as Lower Cretaceous. We noted (M. MIŠÍK - M. SÝKORA, 1980) that it is in fact a freshwater limestone of Upper Turonian - Coniacian age. Such a limestone at Betlanovce was found by P. SNOPOKOVÁ to contain Upper Cretaceous palynomorphs. In spite of that some authors continued to accept J. BYSTRICKÝ'S groundless assignation (J. MICHALÍK ET AL., 1987, p. 189, Fig. 5). A sample directly containing *Munieria* yielded $\delta^{13}\text{C}$ value +0.01 ‰ which is much lower than those from all 20 marine limestones analysed by us (except for one case). All three samples of freshwater limestones analysed by us displayed values within a range identical with 30 Cretaceous freshwater limestones from Spain investigated by T. FREEMAN ET AL. (1982, Fig. 9). Tertiary freshwater limestones of Spain yielded $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -5 ‰ to +1 ‰ (H. OBERHÄNSLI - P. A. ALLEN, 1987).

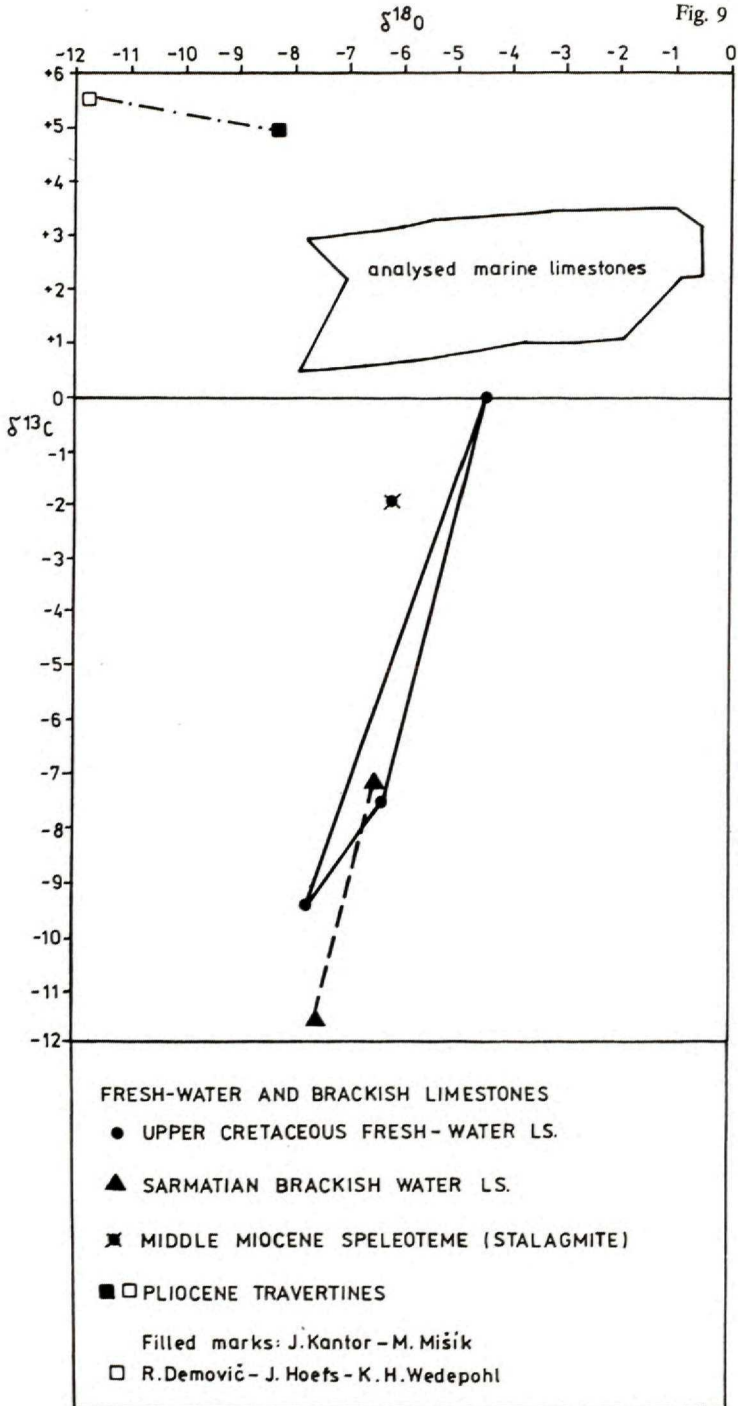
Carbon isotopic composition could prove the presence of freshwater limestone pebbles in conglomerates, if this question cannot be resolved by thin-section studies.

Brackish Sarmatian limestones (2 samples) were deposited under a regressive regime. They were subsequently enriched in light carbon from soil carbon dioxide during meteoric diagenesis and, thanks to their great porosity, the equilibration may have continued still further in hypergene conditions.

In accordance with our expectations, sinter from a fossil Middle Miocene karst also displayed light carbon originatig from bacterial soil carbon dioxide.

In contrast, Pliocene travertine limestone from Dubná Skala contained heavy carbon whose $\delta^{13}\text{C}$ value was +4.91 ‰. Unlike the above-mentioned Upper Cretaceous limestones, this one is not of lacustrine origin but represents an old travertine accumulation deposited from fossil bicarbonate hot springs situated along a marginal fault fringing the Turiec Basin. R. DEMOVIČ - U. HOEFS - K. W. WEDEPOHL (1972) analysed the rock from the same locality (sample No. 7) and obtained almost equal $\delta^{13}\text{C}$ value +5.5 ‰ and even higher negative $\delta^{18}\text{O}$ value -11.7 ‰ (our analysis

Fig. 9



amounted to -8.20 ‰). As is the case in many other travertine occurrences in Slovakia, the authors also here derive the rock origin from magmatic and/or metamorphic CO₂ sources from hot springs active in that period. The metamorphic origin is much more probable (J. VEIZER, pers. comm.).

Conclusion

All but one analysed shallow water Mesozoic and Paleogene limestones of the West Carpathians were subjected to diagenesis in a marine environment (positive $\delta^{13}\text{C}$ values). The only exception is Priabonian reef limestone whose diagenesis was affected by meteoric waters, as is suggested by its $\delta^{13}\text{C}$ value -5.40 ‰. A low negative $\delta^{13}\text{C}$ value and much heavier oxygen in comparison with the original sediment were noted in a younger radial-fibrous cement of the pre-reef facies Wetterstein Limestone (percolating waters from a lagoon).

Brackish Sarmatian limestones of regressive regime, Upper Cretaceous lacustrine freshwater limestones as well as calcareous sinter of the Middle Miocene karst are enriched in light carbon. Isotopic analyses may be employed to prove freshwater origin, if other evidence is inadequate. Travertines deposited from hot springs are characterized by heavy carbon suggesting metamorphic origin of CO₂ containing in their waters.

Despite numerous signs indicating a hypersaline environment identical to the Holocene dolomite crusts in sabkhas of the Persian Gulf, the Middle and Upper Triassic dolomites in the West Carpathians contain very different isotopic composition. That is why their exclusively marine, evaporation origin must be ruled out. They were deposited in an environment of mixing waters (Dorag-type schizohaline dolomitization model). A sample of epigenetic dolomite from Gutenstein Limestones yielded $\delta^{18}\text{O}$ value as high as -9.32 ‰ indicating that the dolomites had been formed at a substantial depth at high temperatures (calcite from an epigenetic veinlet in the Hallstatt Limestones bore similar signs). Unlike the other dolomites, those in the Keuper of the Krížna nappe yielded negative $\delta^{13}\text{C}$ values suggesting a strong influence of a continental environment.

Acknowledgements

The authors thank Prof. Dr. Ján Veizer (Ottawa University, Canada and Bochum University, Germany) for his valuable critical remarks to the manuscript.

Tab. 1 Review of analysed samples

				$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
1	Gutenstein Limestone	Anisian	Polom	2.09	-5.58
2	Do.	Anisian	Snilovské sedlo pass	2.84	-7.69
3	dolomite from above limestone	Anisian	Snilovské sedlo pass	2.93	-9.32
4	dolomite-lopherite	Ladinian	Čremošné	1.33	-2.20
5	Hauptdolomite	Norian	Čierny Váh	2.07	-6.50
6	Keuper dolomite	Norian	Zázrivá	-4.35	-0.36
7	Do.	Norian	Široké sedlo pass	-7.29	-2.63
8	Wetterstein Limestone, intraclast	Ladinian	Trebichava	2.01	-3.81
9	Do.	earlier, radial-fibrous cement		1.18	-4.59
10	Do.	younger, radial-fibrous cement		-0.21	-0.79
11	Wetterstein Limestone, intraclast	Ladinian	Vajarská	1.99	-2.47
12	Do.	radial-fibrous cement		1.99	-1.49
13	Do.	blocky isometric cement		1.93	-2.21
14	Hallstatt Limestone (red, nodular)	Norian	Silická Brezová - quarry	1.95	-4.50
15	Do.			2.28	-0.87
16	calcite veinlet in the above limestone			1.81	-7.38

Tab. 1 – continued

				$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
17	oolitic limestone	Rhetian	Valča	0.50	-8.01
18	Do.	Rhetian	Donovaly	1.36	-5.31
19	crinoidal limestone	Lias	Bzince	1.54	-3.99
20	Do.	Dogger	Branč	2.25	-0.47
21	Do.	Dogger	Vršatec	3.58	-0.99
22	Vršatec bioherm limestone	Oxfordian	Vršatec	3.33	-1.76
23	Czorsztyń Limestone (red, nodular)	Kimmeridgian	Vršatec	2.54	-0.48
24	marly limestone ("biancone")	Neocomian	Brodno	1.11	-2.00
25	Do.	Neocomian	Manínska úžina gorge	3.31	-1.14
26	Do.	Neocomian	Stoh	1.13	-3.45
27	Do.	Neocomian	Biely Potok	1.04	-3.69
28	Urgonian Limestone (biodetrital)	Barremian–Aptian	Belušské Slatiny	2.69	-3.93
29	Do.		W. Rowien	0.68	-5.88
30	Do.		Nižná	2.39	-0.68
31	freshwater (lacustrine) limestone	Turonian–Coniacian	Dobšinská ľadová jaskyňa	0.01	-4.47
32	Do.		Betlanovce	-7.52	-6.24
33	Do.		Čachtice	-9.49	-7.87

Tab. 1 – continued

				$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
34	Kambühel bioherm limestone	Paleocene	Beňatina	1.66	-3.75
35	Do.		Hričovské Podhradie	1.75	-3.00
36	nummulite lime- stone	Eocene	Uhrovec	1.09	-2.47
37	bioherm lime- stone	Priabonian	Východná	-5.40	-2.76
38	brackish coquina limestone	Sarmatian	Devínska Kobyla	-7.29	-6.55
39	brackish serpulid reef limestone	Sarmatian	Devínska Kobyla	-11.50	-7.62
40	fossil sinter (stalagmite)	Middle Miocene	Dúbravka	-1.95	-6.32
41	travertine lime- stone (from hot springs)	Pliocene	Dubná Skala	4.91	-8.20

Appendix

1. Black Gutenstein Limestone with white dolomite pseudomorphs after small gypsum and anhydrite crystals. Anisian, Krížna nappe, quarry Polom near Žilina, Malá Fatra Mts. The rock is illustrated in M. Mišík (1968, thin- and polished-sections, Fig. 18, thin-section Fig. 19, p. 218), chemical analysis. Micrite (dismicrite) with exceptional "fibre" cross-sections (juvenile molluscs). Hypersaline environment of a limestone platform, sabkha-type shallows. MgO content -3.5 %, dolomite druse aggregate occurs only in vugs after leached evaporite crystals.

2. Dark-gray dolomitic limestone with dolomite pseudomorphs after gypsum and anhydrite crystals and microconcretions. Anisian, Malá Fatra unit, between Snilovské sedlo pass and Mts. Chleb, Malá Fatra Mts. Thin-section is illustrated in M. Mišík (1972, Tab. XXXII., Fig. 2). As above, but dolomite is more abundant. No organic remains. Calcite was analysed separately.

3. Do. Separately analysed dolomite.

4. Stromatolite dolomite with bird's eyes, lopherite-type, Ladinian, Krížna nappe, beyond Čremošné, Žarnovická dolina valley, near road to Flochová, Veľká Fatra Mts. Illustrations: M. Mišík (1972, thin-section, Tab. XXVIII, Fig. 1, polished section Tab. LXI, Fig. 1, 2).

Supratidal or intertidal environment, penecontemporaneous sabkha-type dolomite, dolodismicrite. The dolomite mass itself is very fine-grained (grains under 4 μm , average grainsize 1.5 μm (H. GERTHOFFEROVÁ – M. MIŠÍK, 1971, p. 173, illustration of fracture plain seen in electron microscope Tab. XXXIII, Fig. 1–4). Exceptional relics of cyanophyta fibres. Contraction pores (bird's eyes) filled with fine-grained dolomite aggregate.

5. White megalodont dolomite, Hauptdolomite. Norian, Choč nappe. Foundation excavation for the upper dam of Čierny Váh hydroelectric power station. Late diagenetic dolomite formed by dolomitization of a lumachelle limestone (oyster bed). Undulose yellowish dolosparite grains filling Megalodon molluscs account for some 65 volume %, relict dolomicrite makes up approximately 25 %. Open vugs lined with colourless or zonal syntaxially grown dolomite rhombohedrons account for some 3 %.

6. Blue-gray slightly marly mud dolomite with brownish coloration. Intercalation in variegated shales, Keuper, Norian, Križna nappe. Závrivská dolina valley, Malá Fatra. Dolointramitic with darker fragments – dolomicrite intraclasts surrounded by lighter dolomicrite to dolomicrosparite groundmass. Intraclasts contain exceptional pellets and contraction crevices filled with clay-mineral aggregates; exceptional grains of clastic silt quartz. No organic remains. Lagoonal-terrestrial environment.

7. Light-grey slightly marly dolomite with grey coloration. One-meter-thick bed intercalated in Keuper red shales. Norian, Križna nappe (Havran partial nappe), pass Široké Pole, Belianske Tatry Mts. Dolomite with a slight admixture of clastic silt quartz, pyrite pigment in the form of very small cubes. Environment – as above.

8. White for-reef facies Wetterstein Limestone. Ladinian. Strážov nappe (or Bebrava development of Choč nappe). Quarry between Trebichava and Slatina, Strážovské vrchy Mts. Biointrasparrudite. Intraclasts and bioclasts (calcareous sponges *Colospongia* cf. *catenula* and algae *Tubiphytes obscurus*) partly replaced by small dolomite rhombohedrons. Radial fibrous cement prevails quantitatively (R. G. C. BATHURST, 1971, synonyms: "evinosponge cement", "crustification cement", "reef tufa"). Earlier generation is strongly pigmented, younger generation radial-fibrous cement contains less pigment. Veinlets filled with epigenetic calcite account for 2 % of the rock. The rock polish-section is illustrated in M. MIŠÍK (1972, Tab. LIX, Fig. 3). "Fore-reef" environment, normal salinity. The analysed material is a partly dolomitized intraclast.

9. Do. Analysis of earlier radial-fibrous cement.

10. Do. Analysis of younger radial-fibrous cement.

11. Grey bioherm limestone with a white pattern (vug infillings). Ladinian, Veterník nappe, quarry Vajarská near Rohožník, (drillhole VS-93), Malé Karpaty Mts. Biotite of organic fragments (*Tubiphytes obscurus*, lamellibranchiates etc.), intraclasts and pellets. Vug fillings – earlier radial-fibrous cement, younger milky white isometric blocky to coarse-grained (twinned lamellar grains) cement account for some 40 % of the rock volume. Dolomite rhombohedrons locally occur in the blocky cement and on its contact with the radial-fibrous cement. The sample is a bioclast.

12. Do. Sample of radial-fibrous cement.

13. Do. Sample of isometric calcite cement with a slight dolomite admixture.

14. Red nodular limestone, Hallstatt Limestone. Norian, Silica nappe, Silická Brezová, 170 S-26, Slovak karst. Pink nodules (mostly large intraclasts) clearly prevail over red groundmass ("Flaserkalk"). The groundmass represents a partial insoluble residue significantly reworked by "Druckflaserung" process. Biomicrite with abundant ostracods, calcified silicisponge spicules, *Globochaete alpina*, rare agglutinated foraminifers, *Praecalpionellites gemeriensis* etc. Formed in a deeper neritic environment (more details on lithology are given by M. MIŠÍK – K. BORZA, 1976).

15. Red nodular Hallstatt Limestone. Norian, Silica nappe, Silická Brezová. Biomicrite of similar composition as above.

16. Epigenetic calcite veinlet from the above limestone.

17. Grey oolitic limestone, Rhetian, Križna nappe, Valča, Malá Fatra Mts. Oosparite, the oolites average 0.6 mm, and are partly destructed, some concentric thin layers are granular. Ostracods,

small fragments of lamellibranchiates, exceptional clastic quartz and epigenetic pyrite. Calcite veinlets account for some 5 % of the rock volume. Intertidal environment.

18. Grey oolitic limestone, Rhetian, Križna nappe, Mt. Zvolen near Donovaly, Veľká Fatra Mts. Oosparite, the oolites average 0.5 mm, marked radial structure. Fragments of lamellibranchiates, punctate brachiopods, echinoderm segments, small gastropods. No terrigene admixture. Energy-rich, normal-salinity intertidal.

19. Pink crinoidal limestone. Lias, Nedzov nappe (Hrušov Group), quarry near Bzince p. J., Čachtické Karpaty Mts. Biosparite of echinoderm segments (twinned by pressure), cement consists of their syntaxial rims, exceptionally ostracods. No terrigene admixture, exceptionally hadrated pyrite. Calcite veinlets make up about 3 % of the rock volume. Deeper neritic, sorting by near-shore currents.

20. Yellowish crinoidal limestone, Dogger (Bathonian), Czorsztyn succession of the Pieniny Klippen Belt, Branč (castle hill). As above; in addition exceptional lamellibranchiat fragments.

21. Pink crinoidal limestone, Dogger (Bathonian), Klippen Belt, Vršatec (outcrop in the lower tract of the castle). Biosparite of echinoderm segments with syntaxial rims, bryozoan fragments, exceptional fragments of lamellibranchiates, slight terrigene admixture of clastic quartz and yellowish dedolomitized dolomite fragments. Exceptional relics of unwashed micrite. Environment as above.

22. White bioherm Vršatec Limestone, Oxfordian, Czorsztyn succession of the Klippen Belt, Vršatec-8 (above the pass). Biolite and/or biopelsparite lamellibranchiat fragments, echinoderm segments (including sea urchin spicules), ostracods, uniserial bryozoan, vagile and sessile foraminifers, fragments of corals and calcareous sponges (for more details, see M. Mišík, 1979).

23. Red nodular Czorsztyn Limestone, Kimmeridgian, Czorsztyn succession of the Klippen Belt, Vršatec – outlook. Light-pink nodules with very rare brick-red groundmass ("Druckflaserung"), intrabiopelmicrudite. Abundant *Globochaete alpina*, echinoderm segments including *Saccocoma*, rare lagenid foraminifers, juvenile ammonites, aptychi. Circular pellets are coprolites. The environment is probably deeper neritic, condensed facies with submarine dissolution.

24. Light-gray slightly marly limestone, Berriasian, Kysuca unit of the Pieniny Klippen Belt. Biomicrite, abundant *Calpionella alpina*, vugs after radiolarians filled with calcite. *Globochaete alpina*, exceptional *Crassicollaria parvula*, *Tintinnopsella carpatica*, *Cadosina fusca fusca*; exceptional epigenetic pyrite. Facies "biancone", bathyal sediment, pelagic limestone exclusively with planktonic organisms.

25. Gray slightly marly limestones with dark cherts, Neocomian, Manín unit. Biomicrite, abundant, radiolarians and thin silicisponge spicules mostly filled with calcite, near a chert are poorly preserved chalcidized *Nannoconus*, exceptionally phosphatic fish scales, ostracods and foraminifer *Patellina carpatica*, abundant pyrite pigment. Environment as above.

26. Gray slightly marly limestone, Neocomian, Križna nappe, Mt. Stoh, Malá Fatra. Abundant *Nannoconus* and calcite-filled vugs after radiolarians, exceptional foraminifers. Abundant pyrite pigment. Environment as above.

27. Light gray slightly marly limestone, Neocomian, Križna nappe. Biely Potok near Ružomberok, Veľká Fatra. As above.

28. White Podhorie (Urgonian) limestone, Upper Barremian – Lower Aptian, Manín unit, quarry in Butkov pass, Strážovské vrchy Mts. Well-sorted biointrasparite. Abundant fragments of lamellibranchiates, echinoderm segments, *Palorbitolina lenticularis*, exceptional serpulid tubes, a sea urchin spicula, *Pieninia oblonga*, *Didemnoidea moreti*. Epigenetic calcite veinlets account for some 3–5 % of the rock volume. Shallow-marine, energy-rich environment.

29. Light-gray organodetrital Urgonian limestone, Upper Barremian – Lower Aptian, Vysoké Tatry succession, W. Rowien under Mt. Giewont. Biosparite with fragments of lamellibranchiates, hydrozoans, bryozoans, algae *Lithocodium aggregatum*, agglutinated foraminifers. Environment as above.

30. White organodetrital Urgonian limestone (Nižná Limestone), Nižná succession of the Pieniny Klippen Belt, Ostražica nad Nižnou. Biosparite, abundant echinoderm segments with syntaxial rims, less frequent fragments of lamellibranchiates bored by algae, *Palorbitolina lenticularis*, *Hedbergella*

sp., sea urchin spicules; lamellibranchiats and echinoderm segments are partly silicified. Environment as above.

31. Gray, very fine-grained limestone, Upper Turonian – Coniacian, location: Vyšná Záhrada near Dobšinská ľadová jaskyňa (discovered by J. BYSTRICKÝ, 1978). Biopelmicroparite with abundant *Munieria* and other characea species, exceptional ostracods; exceptional grains of clastic quartz. Laid down with angular discordance after the nappes had been overthrust. Lacustrine environment.

32. Brownish-gray limestone, Upper Turonian – Coniacian, Betlanovce. Biointramicrite to dismicrite; freshwater algal aggregates, exceptional lamellibranchiat fragments. Abundant bird's eyes partly with top-and-bottom structure; exceptional clastic quartz, exceptional epigenetic pyrite. As above.

33. Brownish oncolite limestone, Upper Turonian – Coniacian, location: Hrdľáková Skala near Čachtice (found by J. HANÁČEK, 1956). Biomicrite to biomicrudite with cyanophyta nodules, diverse freshwater algae, exceptional gastropods; vugs filled with colourless crystals of calcite – sparite, the youngest filling is brown sparite. As above.

34. Brown-gray bioherm Kambühel Limestone, Paleocene (block from the Proč Conglomerates), location: Beňatina – II-107. Biolitite composed of corals and hydrozoans. Vugs in the reef were filled with biopelmicrite with coralline algae, serpulids and foraminifers: *Glomospira gordialis*, *Morozovella angulata*, nubecularids etc.

35. Beige bioherm Kambühel Limestone, Paleocene, location: Hričovské Podhradie. Biomicrite with abundant coralline algae, *Elanella elegans*, miliolid, rotalid and nubecularid foraminifers, *Glomalveolina primaeva*, exceptional ostracods, bryozonans, serpulids and a coral fragment. Lagoonal-facies reef with normal salinity.

36. Yellowish-gray organodetrital (nummulite) limestone, Middle Eocene (Central Carpathian Paleogene), quarry Drabanová near Uhrovec. Biomicrite – packstone. About 50 % of the rock consists of foraminifers of the following genera: *Nummulites*, *Discocyclusina*, *Alveolina*, *Assilina*, *Halkyardia*, *Rotalia*, *Globigerina*, as well as coralline algae, echinoderm segments including sea urchin spicules, exceptional bryozoans, ostracods, exceptional dedolomite clasts. The shells were considerably damaged by transport and pressure dissolution. Calcite veinlets account for some 2 % of the rock.

37. Gray bioherm limestone, Priabonian (Central Carpathian Paleogene), Hrubý Grúň near Východná (stratigraphic assignation after P. GROSS – E. KÖHLER, p. 52). Biolitite (partly washed biomicrite) containing corals, sessile foraminifers *Haddonina heissigi*, *Rupertia* sp., as well as *Discocyclusina*, miliolids, coralline algae, sea urchin spicules and ostracods. Secondary calcite veinlets make up about 1 % of the rock.

38. Beige coquina limestone, Sarmatian, eastern slope of Devínska Kobyla near Bratislava. Some lamellibranchiats are preserved only as negatives, some vugs after lamellibranchiats are filled with sparite; porosity is some 25 %. Abundant lamellibranchiats, mainly *Cardium vindobonense vindobonense*, less frequently gastropods, segmented algal aggregates (blue-green algae?), about 5 % of clastic quartz, exceptional plagioclase and microcline, rare limonitized pyrite. Brackish environment, salinity strongly reduced.

39. Beige bioherm serpulid limestone, Sarmatian, a pass SE of Devínska Kobyla near Bratislava, Biolitite (patch reef) of serpulid – worm tubes, shells of lamellibranchiats (leached and partly filled with a calcite druse), exceptional ostracods and bryozoans. Groundmass (approx. 75 % of the rock) consists of micrite; fossils are sometimes filled with sparite (some 10 %), porosity is about 5 %, the remaining approx. 5 % are original skeletons of organisms – serpulids. Brackish environment.

40. Stalactite, lower Badenian, quarry near Technical Glass Works, Dúbravka – Bratislava. For more information on these fossil speleothemes, see M. MIŠÍK (1980). Sinter from concentric rings composed of radial dendritic calcite aggregate. Freshwater origin.

41. Brown freshwater travertine limestone, Pliocene, Dubná Skala near Vrútky. Biodismicrite composed of yellowish calcite freshwater algal aggregates, fragments of encrustations around plant stems. Lobe-like vugs are contraction pores formed in drying up sediment, filled with sparite (15 %). Porosity

is some 3 %. The accumulation of these limestones was formed near fossil hot springs located along a fault fringing the Turiec Basin.

References

- BADIOZAMANI, K., 1973: The Dorag dolomitization model – application to the Middle Ordovician of Wisconsin. – *Sed. Petrology* 43, Tulsa, 965–984.
- BATHURST, R. G. C., 1971: Carbonate sediments and their diagenesis. – *Development in Sedimentology* 12, Elsevier, Amsterdam – London – New York, 1–620.
- BRAND, U. – VEIZER, J., 1981: Chemical diagenesis of multicomponent carbonate system – 2. stable isotopes. – *Sed. Petrology* 51, 3, Tulsa, 987–997.
- BYSTRICKÝ, J., 1978: Prvý nález sedimentov spodnej kriedy v Stratenskej hornatine v Západných Karpatoch. – *Miner. slov.* 10, 1, Košice, 17–22.
- DEMOVIČ, R. – HOEFS, J. – WEDEPOHL, K. H., 1972: Geochemische Untersuchung an Travertinen. – *Contr. Mineral. Petrology* 37, Berlin – New York, 15 – 28.
- FABRICIUS, F. – FRIEDRICHSEN, H. – JACOBHAGEN, V., 1970: Paläotemperaturen und Paläoklima in Obertrias und Lias der Alpen. – *Geol. Rdsch.* 59, 2, Stuttgart, 805 – 826.
- FOLK, R. L. – LAND, L. S., 1975: Mg/Ca ratio and salinity; two controls over crystallization of dolomite. – *Amer. Assoc. Petrol. Geol., Bull.* 59, Tulsa, 60 – 68.
- FREEMAN, T. – ROSELL, J. – OBRADOR, A., 1982: Oncolites from lacustrine sediments in the Cretaceous of north – eastern Spain. – *Sedimentology* 29, Amsterdam, 433 – 436.
- GARRELS, R. M., 1986: Sediment cycling and diagenesis. "Studies in Diagenesis" (ed. F. M. Mumpton) US geol. Surv. Bull. 1578, Washington, 1 – 11.
- GERTHOFFEROVÁ, H. – MIŠÍK, M., 1971: Štúdium niektorých vápencov a dolomitov Karpát v elektrónovom mikroskope. – *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol.* 21, Bratislava, 163 – 186.
- GROSS, P. – KÖHLER, E. et al., 1980: Geológia Liptovskej kotliny. – *Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 1 – 242.
- HANÁČEK, J., 1956: Schizofytové vápence v triase Nedzovského pohoria. – *Geol. Zbor. Slov. Akad. Vied*, 7, 3 – 4, Bratislava, 305 – 310.
- HLADÍKOVÁ, J. – ELIÁŠOVÁ, H. – ELIÁŠ, M., 1987: Podmínky sedimentace a diagenese štramberských vápenců. Conditions of sedimentation and diagenesis of the Štramberg Limestone. – *Čas. Mineral. Geol.* 32, 3, Praha, 271 – 285.
- LAND, L. S., 1985: The origin of massive dolomite. – *Journal Geol. Education* 33, 112 – 125.
- MCKENZIE, J. A., 1981: Holocene dolomitization of calcium carbonate sediments from the coastal sabkhas of Abu Dhabi, U. A. E.: a stable isotope study. – *J. Geol. Chicago*, 185 – 198.
- MICHALÍK, J. – BORZA, K. – SNOPKOVÁ, P. – SVOBODOVÁ, M. – VAŠÍČEK, Z., 1987: Súčasný trendy v stratigrafii spodnokriedových útvarov a ich aplikácia na Západné Karpaty. – *Geol. práce, Spr.* 86, *Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 179 – 195.
- MIŠÍK, M., 1968: Traces of submarine slumping and evidences of hypersaline environment in the Middle Triassic of the West Carpathians Core Mountains. – *Geol. Zbor. Geol. carpath.* 18, 1, Bratislava, 205 – 224.
- MIŠÍK, M., 1972: Lithologische und fazielle Analyse der Mittleren Trias der Kerngebirge der Westkarpaten. – *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol.* 22, Bratislava, 5 – 154.
- MIŠÍK, M., 1979: Sedimentologické a mikrofaciálne štúdium jury bradla vršateckého hradu (neptunické dajky, biohermný vývoj oxfordu). Sedimentological and microfacial study in the Jurassic of the

- Vršatec (castle) klippe (neptunic dykes, Oxfordian bioherm facies). – Západ. Karpaty, Sér. Geol. 5, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 7 – 56.
- MIŠÍK, M., 1980: Miocene sinter crusts (speleothems) and calcrete deposits from neptunian dykes, Malé Karpaty Mts. – Geol. Zbor. Slov. Akad. Vied, 31, 4, Bratislava, 495 – 512.
- MIŠÍK, M. – BORZA, K., 1976: Obere Trias bei Silická Brezová (Westkarpaten). – Acta geol. geogr. Univ. Comen. 30, Bratislava, 5 – 49.
- MIŠÍK, M. – SÝKORA, M., 1980: Jura der Silica Einheit, rekonstruiert aus Geröllern, und oberkretazische Süßwasserkalke des Gemerikums. – Geol. Zbor. Geol. carpath. 31, 3, Bratislava, 239 – 261.
- OSBERHÄNSLI, H. – ALLEN, P. A., 1987: Stable isotopic signatures of Tertiary lake carbonates, eastern Ebro Basin, Spain. – Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 60, 2, Amsterdam, 59 – 75.
- SEARL, A. J., 1988: Mixing – zone dolomites in the Gully Oolite, Lower Carboniferous, South Wales. – J. Geol. Soc. 145, 6, Oxford, 891 – 899.
- ŠÚTOVSKÁ, K. – KANTOR, J., 1992: Oxygen and carbon isotopic analysis of Karpatian foraminifera from LKŠ-1 borehole (Southern Slovakian Basin). – Miner. slov. 24, 3 – 4, Košice, 209 – 218.
- TAYLOR, S. R., 1983: A stable isotope study of the Mercia mudstones (Keuper marls) and associated sulphate horizons in the English Midlands. – Sedimentology 30, 1, Amsterdam, 11 – 31.
- THÉRIAULT, F. – HUTCHEON, I., 1987: Dolomitization and calcitization of the Devonian Grosmont Formation, Northern Alberta. – J. sed. Petrology 57, 6, Tulsa, 955 – 966.
- TUCKER, M. E. – WRIGHT, V. P., 1990: Carbonate sedimentology. – Blackwell, Oxford, 1 – 482.
- VEIZER, J. – COMPSTON, W., 1974: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic. – Geochim. cosmochim. Acta 38, Oxford – New York, 1461 – 1484.
- VEIZER, J. – HOEFS, J., 1976: The nature of $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ and $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. – Geochim. cosmochim. Acta 40, Oxford – New York, 1387 – 1395.

JÁN KANTOR – MILAN MIŠÍK

Izotopové zloženie kyslíka a uhlíka vybraných vápencov a dolomitov mezozoika a terciéru Slovenska

Resumé

Izotopové štúdiá v karbonátových horninách sa zameriavajú na zisťovanie paleotepôt niekdajších oceánov, na rekonštrukciu diagenetických procesov a pri dolomitoch aj na dokazovanie hydrotermálnej metasomatózy.

Zisťovanie paleotepôt sa zakladá na tom, že z teplejších vôd sa vyzrážava kalcit s relatívne ľahším kyslíkom. Hodnota $\delta^{18}\text{O}$ klesá zhruba o 1 ‰ pri zvýšení o 4.3 °C (napr. -0,3 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ zodpovedá +14 °C, -2,7 ‰ zodpovedá 24 °C). Na zisťovanie paleotepôt je nutné robiť rozbor $\delta^{18}\text{O}$ zo skeletov takých organizmov, ktoré vytvárajú svoju kalcitovú schránku v izotopickej rovnováhe s morskou vodou (napr. artikulátne brachiopódy). Pri niektorých organizmoch sa totiž pri budovaní skeletu uplatňuje biologická frakcionácia ("vital effect", napr. *Echinodermata*). Je nevyhnutné, aby pôvodný izotopový pomer v skelete nebol pri diagenéze porušený. Intenzívna diagenetická prestavba má za následok obohacovanie ľahšími izotopmi (^{12}C a ^{16}O); prežrdza sa zvyšovaním obsahu Mn^{2+} a Fe^{2+} a úbytkom Sr^{2+} , Na^{+} (U. BRAND – J. VEIZER, 1981).

Ďalším úskalím zisťovania paleotepôt je poznatok, že pomer $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ vápencov a dolomitov klesá s geologickým vekom (napr. J. VEIZER – J. HOEFS, 1976, obr. 1 a 4; R. M. GARRELS, 1986, obr. 3). Vysvetľuje sa to buď zmenami v zložení oceánskej vody na progresívne ťažšie zloženie $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, alebo diagenetickými zmenami – kontinuálnou postdepozíčnou ekvilibráciou s izotopovo ľahšími meteorickými



vodami (R. M. GARRELS, 1986, obr. 3). Ak sa to neberie do úvahy, potom pre staré obdobia vychádzajú nepravdepodobne vysoké teploty, napr. okolo 60 °C pre staršie paleozoikum; pre silúr by podľa U. BRANDA – J. VEIZERA (1981) vychádzala hodnota 47 °C. Autori nepredpokladajú takúto teplotu; podľa ich interpretácie vody silúrskeho oceánu mali hodnotu $\delta^{18}\text{O}$ o 5 ‰ ľahšiu než dnešný oceán.

Pri interpretácii povahy sedimentačného prostredia vychádzame zo skutočnosti, že morská voda je obohatená izotopom ^{18}O , pretože pri jej odparovaní prednostne uniká ľahší izotop ^{16}O . Dažďová voda je teda relatívne bohatšia na ľahší izotop ^{16}O a sladké, meteorické vody sú všeobecne izotopicky ľahšie než morská voda, ktorá má obvykle okolo -0,5 ‰. Sladké vody sú bohatšie aj na ľahký izotop uhlíka ^{12}C , pretože organizmy vo svojej fyziologickej činnosti prednostne využívajú ľahší izotop. V pôdach vzniká ľahší CO_2 bakteriálnym rozkladom organických látok a odtiaľ sa dostáva do kontinentálnych vôd. Ako ukazujeme aj v tomto príspevku, so značnou spoľahlivosťou možno pomocou izotopových rozborov odlišovať sladkovodné vápence od morských.

Vápence z plytkomorského prostredia často prekonávali diagenézu v prostredí meteorických vôd, najmä ak sa na danom území odohráva vyzdvihovanie, regresia. Pri meteorickej diagenéze plytkomorských sedimentov $\delta^{18}\text{O}$ aj $\delta^{13}\text{C}$ klesajú do vyšších záporných hodnôt (ľahší kyslík aj uhlík) oproti izotopovému zloženiu pôvodného sedimentu. Je to spôsobované nielen vyplňovaním pórov kalcitovým tmelom – sparitom s ľahším izotopovým zložením, ale aj tým, že zloženie pôvodného kalcitového kalu – mikritu a bioklastov s vyššou pórovitosťou prechádza do nového rovnovážneho stavu, diktovaného prestupujúcou meteorickou vodou.

Plytkomorské sedimenty v transgresných, klesajúcich terénoch prekonávajú diagenézu v morskom prostredí (morské freatické vody). Ich izotopové hodnoty kyslíka a uhlíka sa nebudú príliš odlišovať od pôvodných hodnôt. Ešte viac to platí pre pelagické sedimenty, keďže v hlbokomorskom prostredí sa sedimentácia i diagenéza odohrávajú výhradne pod vplyvom morských vôd.

Pri klesaní panvy pod hromadiacimi sa súbormi sa sledovaná hornina môže dostať do značných hĺbok. V dôsledku zvýšených teplôt má kalcit vytvorený pri hlbokom pochovaní vyššie negatívne hodnoty $\delta^{18}\text{O}$.

Zloženie $\delta^{13}\text{C}$ po vyzrážaní ľahšieho kalcitu v dnovej oblasti s hojnými mikroorganizmami ostáva pri ďalšom poklesávaní stále. Iba ak do spodných vôd vnikne metán produkovaný rozkladom ropných látok v niekoľkokilometrovej hĺbke, môže takto ovplyvnený tmel hlbokého pochovania nadobudnúť vysoké negatívne hodnoty $\delta^{13}\text{C}$.

Dolomity vznikajúce v morskom evaporačnom hypersalinickom prostredí by mali obsahovať ťažší kyslík aj uhlík než súčasne ukladané vápence. V posledných rokoch sa však najmä zásluhou izotopových štúdií preukázalo, že značná časť dolomitov vznikala v schizohalinnom prostredí (striedanie a miešanie sladkých a slaných vôd), čo platí aj pre podstatnú časť našich dolomitov.

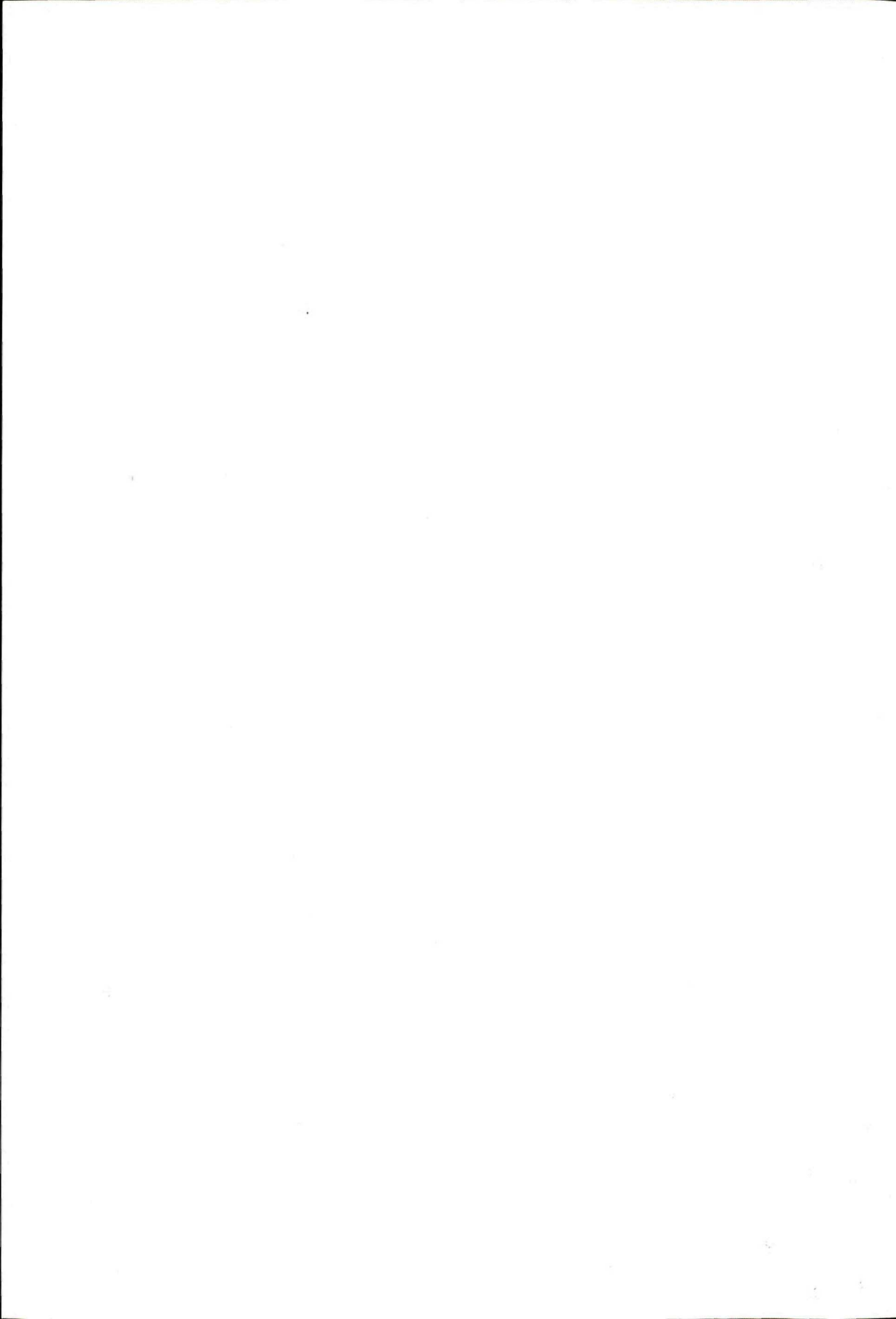
Ďalšou možnosťou uplatnenia izotopových rozborov sú dôkazy hydrotermálneho vzniku, prípadne ovplyvnenia vápencov (travertínov), a najmä dolomitov, v spojitosti s metasomatickými rudnými ložiskami.

Všetky analyzované plytkomorské vápence mezozoika a paleogénu Západných Karpát prekonali diagenézu v morských podmienkach (kladné hodnoty $\delta^{13}\text{C}$). Jedinou výnimkou bol priabónsky rifový vápenc, kde účasť meteorických vôd pri diagenéze dokazuje hodnota δC -5,4 ‰. Nízku negatívnu hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ a značne ťažší kyslík oproti východiskovému sedimentu vykázal mladší radiaxiálno-fibrózný tmel wettersteinského vápencu predrifovej fácie (perkolácia vôd z lagúny).

Obohatenie na ľahký uhlík ukazujú vzorky brakických sarmatských vápencov z regresného režimu, vzorky jazerných sladkovodných vápencov vrchnej kriedy a vápnitý sinter zo strednomiocénneho krasu. Izotopové rozborov možno použiť ako dôkaz sladkovodného pôvodu v prípade sporného vzniku. Travertíny vzniknuté za účasti hydroteriem sa však vyznačujú ťažkým uhlíkom, poukazujúcim na metamorfny pôvod CO_2 týchto vôd.

Dolomity stredného a vrchného triasu Západných Karpát sa napriek početným znakom hypersalinického prostredia, analogickým holocénnym dolomitovým kôram v sebkách Perzského zálivu, od nich izotopicky nápadne odlišujú. Nemožno u nich predpokladať výhradne morský evaporačný pôvod.

Vznikli v prostredí miešania vôd (schizohalínny model dolomitizácie typu Dorag). Vzorka epigenetického dolomitu z gutensteinských vápencov hodnotou $\delta^{18}\text{O}$ až $-9,32\text{‰}$ ukazuje vznik v podmienkach hlbokého pochovania za vysokých teplôt (podobné črty mal aj kalcit z epigenetickej žilky v hallstattských vápencoch). V odlišnom prostredí sa vytvárali dolomity keuperu krížňanského príkrovu s negatívnymi hodnotami $\delta^{13}\text{C}$, prezrádzajúcimi silné ovplyvnenie kontinentálnym prostredím.



IVAN REPČOK - KAROL ELIÁŠ - ELÍGIA FERENČIKOVÁ - MARTIN GARAJ - ANNA HAŠKOVÁ - JOZEF HATÁR - ANNA KOVÁŘOVÁ - IVAN RÚČKA - MAGDALÉNA SLÁDKOVÁ

Výsledky izotopového výskumu Mo-W zrudnenia pri Rochovciach Styčná zóna gemerika a veporika

6 tab. v texte, 2 obr., angl. resumé

A b s t r a c t. Isotope research carried out on Mo-W ore mineralization at Rochovce has confirmed that sulphur, carbon, metals and oxygen (partially) have their origin in one well homogenized deep-seated source. This, on the other hand, confirmed genetic link of the ore mineralization to granitoids from Rochovce. Both, the respective mineralization phases and estimated composition of hydrothermal solutions (with an influence of meteoric water), have been characterized by thermovacuum impulse analysis and isotope ratio analysis of the oxygene from quartz and carbonates. The isotope composition on sulphur from sulphides and of their original hydrothermal solutions have been characterized by similar way.

Úvod

V nadväznosti na výsledky predbežného izotopového výskumu v oblasti Rochoviec z vrtu RO-5 (I. REPČOK et al. in J. VÁCLAV et al., 1988), ako aj na výsledky prác J. VÁCLAVA, J. HATÁRA, A. VOZÁROVEJ, J. BEŇKU (in J. VÁCLAV et al., 1988), J. HATÁRA, L. HRAŠKU a J. VÁCLAVA (1989) sme pokračovali v izotopovom a termometrickom výskume tejto lokality (z vrtov RO-2, RO-3, RO-4, RO-5, RO-6 a Ni-1, situačná mapka, obr. 1, obr. 2).

Výsledky výskumu izotopového zloženia kyslíka z kremeňa i kalcitu, uhlíka z kalcitu, síry zo sulfidov, ako aj paleotermometrického výskumu na základe kvapalno-plynných uzavrení (len dekrepitačnej termo-vákuovej impulznej metódy - ďalej len TVI) sme so zreteľom na doterajšie geologické, mineralogické, metalogenetické a geochemické poznatky využili na rozšírenie, prípadne potvrdenie poznatkov o Mo-W

RNDr. Ivan Repčok, RNDr. Karol Eliáš, CSc., RNDr. Elígia Ferenčíková, RNDr. Martin Garaj, RNDr. Anna Hašková, RNDr. Jozef Határ, CSc., Ing. Anna Kovářová, Ing. Ivan Rúčka, Ing. Magdaléna Sládková, Geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

zrudnení pri Rochovciach. Týkajú sa distribúcie izotopov síry, kyslíka a uhlíka v sulfidoch, kremeň a kalcite, zdroja Mo-W zrudnenia ako aj jeho sprievodných zložiek, potvrdenia predbežnej sukcesnej schémy, ako aj jednotlivých mineralizačných štádií a etáp, teploty vzniku jednotlivých minerálov a ich asociácií, izotopového zloženia východiskových hydrotermálnych roztokov i účasti meteorických a iných vôd na tvorbe tohto zrudnenia.



Pri prezentácii a interpretácii dosiahnutých výsledkov sa budeme opierať o metalogenetický model, ktorý navrhli J. Václav, J. Határ, A. Vozárová, a o orientačnú sukcesnú schému zostavenú J. HATÁROM (in J. VÁCLAV et al., 1988).

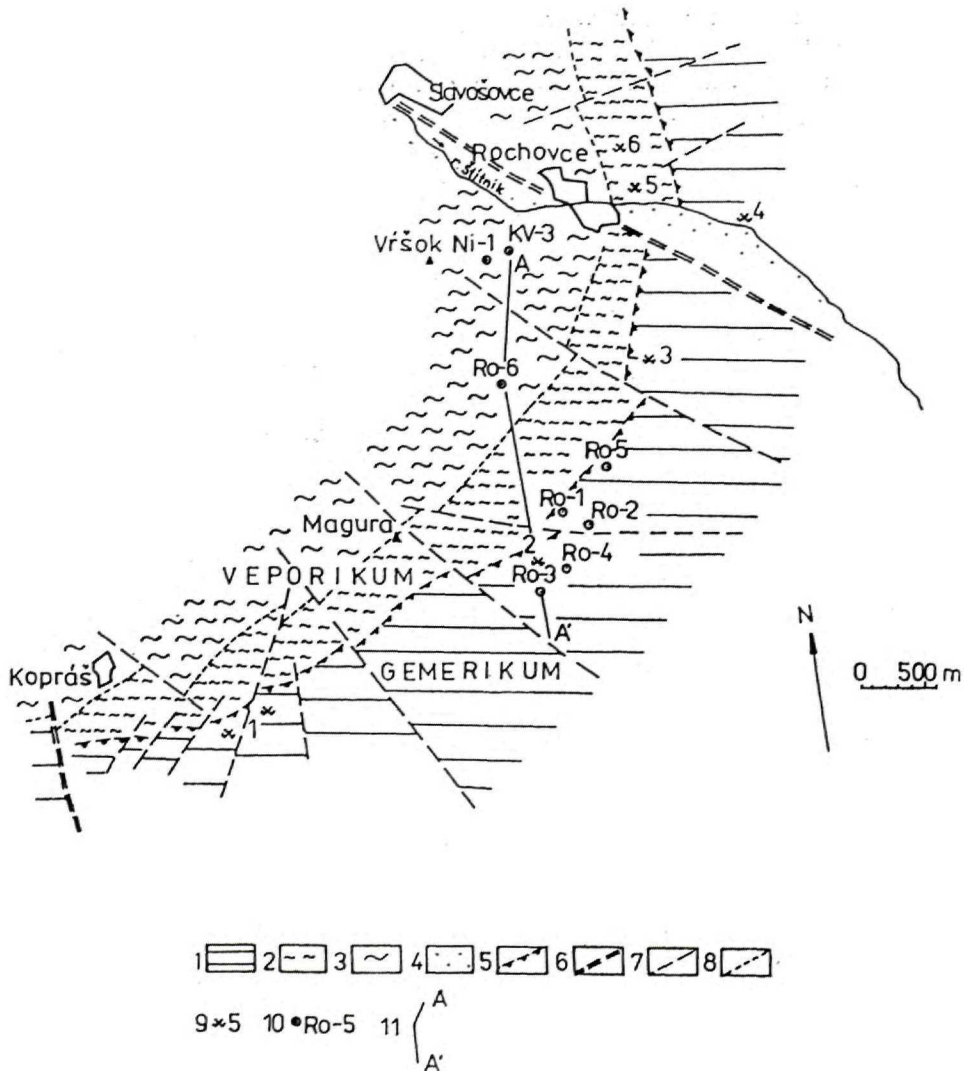
Doterajšie poznatky z predbežného izotopového výskumu v oblasti Rochoviec

Na základe predbežného izotopového výskumu Mo-W zrudnenia pri Rochovciach (I. REPČOK et al., in J. VÁCLAV et al., 1988) okrem poznatkov o izotopovom zložení síry, kyslíka a uhlíka v dovtedy skúmaných objektoch bolo možné:

- predpokladať dobre homogenizovaný hlbinný zdroj síry sulfidickej mineralizácie,
- hľadať pôvod uhlíka, ktorý sa zúčastňoval na tvorbe hydrotermálnych karbonátov v hlbinnom zdroji,
- na základe sfaleritovo-galenitového izotopového termometra považovať skúmanú Pb-Zn mineralizáciu za nízkotermálnu (cca 60° až 100 °C),
- v súvislosti s výskumom kvapalno-plynných uzavrenín konštatovať, že izotopové zloženie oxidu hydroterm, z ktorých vznikali kremeň i karbonáty, sa podstatne líšilo od izotopového zloženia O primárnych magmatických vôd, čo svedčí o značnom podiele meteorických vôd na zložení hydrotermálnych roztokov; teplota

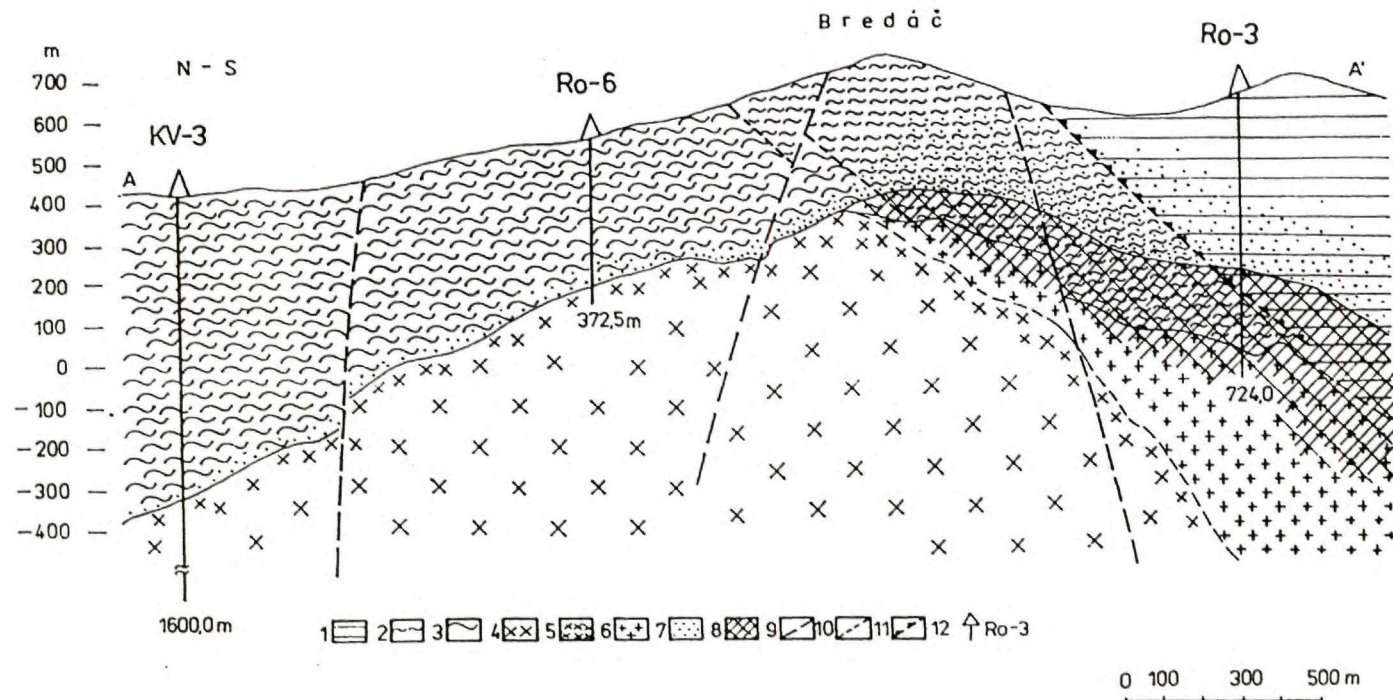
fluíd pri vzniku skúmaného kremeňa sa pohybovala od 130° do 200 °C; teplota hydrotermálnych roztokov pri vzniku skúmaných karbonátov sa pohybovala v medziach 120° - 130 °C,

- považovať za opodstatnené spájať dané Mo-W zrudnenie s rochovskými granitoidmi, čím je limitované aj jeho vekové zaradenie a príslušná geochemická typ-



Obr. 1 Schematická geologická mapa a lokalizácia vrtov (J. HATÁR et al., 1989)

1 – gemerikum, ochtinská formácia (karbón), 2 – veporikum, rimavská formácia (perm), 3 – veporikum, slatvinská formácia (karbón), 4 – alúvium, 5 – lubenicko-margecianska línia, 6, 7, 8 – tektonické línie nižších rádo, 9 – staré banské práce, 10 – lokalizácia vrtov, 11 – geologický rez



Obr. 2 Schematický rez granitoidnou intrúziou a jej metamorfovaným nadložíom (J. HATÁR A KOL., 1989)

1 – gemerikum, ochtinská formácia (karbón), 2 – veporikum, rimavská formácia (perm), 3 – veporikum, slatvinská formácia (karbón), 4 – hrubozrné biotitické granitové porfýry I. intruzívnej fázy, 5 – okrajová jemnozrná fácia granitoidov I. intruzívnej fázy, 6 – granitoidy II. intruzívnej fázy, 7 – mineralizovaná zóna so sulfidmi a W nad II. intruzívnu fázou, 8 – endo- a exokontaktná zóna s molybdenitom, 9, 10 – tektonické línie nižších rádoov, 11 – tubenicko-margecianska línia, 12 – lokalizácia a názov vrtu

lógia; pripadajú teda na rozhranie magnetitovej a ilmenitovej série, čo v zhode s H. ОНМОТОМ (1986) znamená granitoidy spojené s Mo-W mineralizáciou, a to, že sú prechodné taktiež medzi I- a S-typom.

Podľa toho všetkého zdrojom Mo-W ako aj S a C sú rochovské granitoidy.

Geologická, petrologická, mineralogická a metalogenetická charakteristika oblasti Mo-W zrudnenia pri Rochovciach

Na základe doterajších poznatkov, zhrnutých v práci J. VÁCLAV et al. (1988) Mo-W zrudnenie pri Rochovciach je priestorovo a geneticky spojené "s rochovskými granitoidmi (prevažne monzogranitmi) kriedového veku" (J. KANTOR - M. RYBÁR, 1979). Toto zrudnenie čo do formy vystupovania charakterizujú dva typy (J. VÁCLAV et al., 1988):

- žilníkový (čistočne žilníkovo-impregnačný) v metasedimentoch gemerika a veporika v nadloží intrúzie, prednostne viazaný na zóny s výraznou tektonickou predispozíciou,

- žilníkovo-impregnačný až impregnačný, viazaný na apikálne časti granitoidov, patriacich do II. intruzívnej fázy.

Čo do zloženia sú tu vyvinuté dva typy:

- molybdenitovo-scheelitový (s wolframitom), vyvinutý v exokontaktoch produktívnych granitoidov,

- molybdenitový, viazaný na endokontakt produktívnych granitoidov.

Priestorový vzťah Mo-W zrudnenia ku granitoidnej intrúzii a metasedimentom nadložia charakterizoval (J. HATÁR (in J. VÁCLAV et al., 1988) nasledovne:

I. intruzívna fáza viedla ku kryštalizácii hlavnej masy granitoidných hornín. V týchto horninách spravidla nie sú situované hydrotermálne žilné rudné telesá. Podobne nie sú vyvinuté (alebo len sporadicky a malých rozmerov) v nadložných metasedimentoch nad "neproduktívnou" I. intruzívnou fázou.

Produktívnou a zrudňovacou etapou bolo preniknutie granitoidných hornín II. intruzívnej fázy (jemnozrnné granity, mikrogranity, mikrogranitové porfýry, aplity, aplitové porfýry). Autori chápu túto fázu ako samostatné priestorové preniknutie "nízkoteplotnej" taveniny s diferenciáciou vytvoreného krbu, obohateného o fluidné a rudné zložky. V týchto horninách vystupuje Mo-zrudnenie ako "vtrúsené - impregnačného typu", prípadne sú tu žilky čistého molybdenitu, zriedkavejšie ako žilky kremeňovo-molybdenitovo-pyritové. Volframit nebol v granitoidných horninách zistený.

Z doposiaľ overeného priestoru má najväčší význam žilníkový typ zrudnenia Mo-W, ako aj sulfidov Fe-Cu (prípadne Pb-Zn), ktoré je lokalizované v exokontakte intrúzie, v metasedimentoch veporika a gemerika v jej nadloží. Periférna časť zrudnenia je charakterizovaná silnou pyritizáciou s lokálnym vývojom pyrotínu.

Metasedimenty gemerika a veporika skúmaného územia možno stručne charakterizovať podľa A. VOZÁROVEJ (in J. VÁCLAV et al., 1988):

Metamorfity ochtinského súvrstvia (spodný karbón) sú tvorené v predmetnom území jeho spodnou časťou: zbridičnatými metapieskovcami s vložkami čiernych grafitických bridlíc, striedajúcimi sa s polohami sivých metazlepencov, sericitovo-grafitickými fylitmi s polohami jemnozrnných metapieskovcov, tenkými telesami metabazaltov a ich tufov a tufitov.

Metamorfity rimavského súvrstvia (perm) sú tvorené hrubozrnnými metapieskovcami a piesčítymi metazlepencami so slabými prejavmi synsedimentárnej vulkanickej aktivity (redeponované ryolitové vulkanoklastiká). Okrem asociácie nízkostupňových - regionálne metamorfovaných minerálov sa už v metasedimentoch rimavského súvrstvia objavuje i paragenéza vysokoteplotných a nízkotlakových minerálov, geneticky viazaných na termálne účinky alpínskeho granitoidu.

Metamorfity slatvinského súvrstvia (vrchný karbón) sú tvorené metamorfovanými pieskovcami a bridlicami. Stupeň ich termickej premeny kolíše od fácie zoizitových rohovcov biotitových a cordierit-biotitových rohovcov (ktoré sú v oblasti Rochoviec najviac vyvinuté). Minerálne zloženie týchto hornín je nasledovné:

1. reliktu klastických zŕn kremeňa, plagioklasov, K-živcov, vzácnu klastických slúd,
2. asociácia minerálov nízkostupňovej regionálnej metamorfózy,
3. asociácia minerálov, geneticky viazaná na kontaktné účinky alpínskeho granitoidného telesa.

V metamorfovaných horninách gemerika a veporika tejto oblasti A. VOZÁROVÁ (in J. VÁCLAV et al., 1988) identifikovala tri typy metamorfózy a doložila ich samostatnými asociáciami indexových minerálov:

1. variskú regionálnu metamorfózu nízkotlakovú/nízkoteplotnú (Mu-Ab-Parag),
2. alpínsku regionálnu metamorfózu nízkoteplotnú/stredne- až vysokotlakovú (Chlt-Kyn),
3. alpínsku kontaktno-termickú metamorfózu nízkotlakovú/vysokoteplotnú (Bi-Cord-And).

Súbor hornín v kontaktnej aureole granitoidného telesa je postihnutý postmetamorfnými hydrotermálnymi premenami rôznej intenzity. Asociácia hydrotermálnych minerálov závisí nielen od termality pôvodných fluíd, ale aj od horninového prostredia, na ktoré priamo pôsobili. A. VOZÁROVÁ (in J. VÁCLAV et al., 1988) opisuje asociácie hydrotermálnych minerálov metamorfovaných hornín veporika i gemerika. Konštatuje tu silnú silicifikáciu, sericitizáciu, chloritizáciu, ako aj nerovnomerne a nepravidelne rozmiestnenú argilitizáciu. V spodných častiach kontaktných aureol býva vyvinutá muskovitizácia a vznikajú metasomatické porfyroblasty draselných živcov.

J. VÁCLAV - J. HATÁR - A. VOZÁROVÁ (in J. VÁCLAV et al., 1988) zostavili

metalogenetický model Mo-W ložiska južne od Rochoviec, z ktorého na tomto mieste spomenieme jeho finálnu časť:

1. zóna vtrúseného molybdenitu a tenkých monominerálnych, prípadne kremeňovo-molybdenitových žiliek (najmä v produktoch II. intruzívnej fázy),
2. zóna žilného Mo-zrudnenia na kremenných žilách, ojedinele aj hrubších žilách, na ktorých pristupuje pyrit a objavuje sa i volframit,
3. zóna W-zrudnenia s kremeňom, pyritom a lokálne volframitom a scheelitom; k vonkajšiemu okraju pribúdajú Fe-sulfidy (pyrit, pyrotín, markazit, chalkopyrit),
4. zóna bohatá na pyrit, v ktorej sa objavuje arzenopyrit a vyznieva pyrotín a chalkopyrit,
5. zóna sfaleritu a galenitu ± minerály Bi, Sb,
6. najmladšia mineralizačná etapa - nízkotermálne žily kremeňa, fluoritu, sfaleritu, galenitu a kalcitu.

Táto časť modelu je do značnej miery zhodná s orientačnou sukcesnou schémou J. HATÁRA (in J. VÁCLAV et al., 1988). Autor v nej zaraďuje magmaticko-hydrotermálne mineralizačné procesy spojené s druhou intruzívnou fázou do dvoch štádií: a) magmaticko-pneumatolitického a b) hydrotermálneho štádia, ktoré sa člení na šesť mineralizačných etáp:

1. Ti-U-REE etapa,
2. I. Mo-etapa,
3. II. Mo + (volframitová) etapa,
4. W (scheelit) + Fe-Cu-sulfidická etapa,
5. Pb-Zn + Bi, Sb-sulfidická etapa,
6. neskorá F-Pb-Zn-karbonátová etapa.

Autori modelu charakterizujú jednotlivé mineralizačné etapy takto:

Etapu vtrúsenej Ti-U-REE mineralizácie kladú do záveru magmatickej kryštalizácie. Je reprezentovaná vtrúsenými zrnami a zhlukmi rutilu, branneritu, monazitu, xenotímu a apatitu v produktoch K-metasomatózy, ktoré sprevádzajú II. intruzívnu fázu a jej niektoré aplitické variety.

V závere magmatického štádia prebehla I. etapa Mo-zrudnenia, tvorená zhlukmi a hniezdami molybdenitu, často sprevádzaná vtrúseným pyritom a celkovým prekremením horniny. Molybdenit zriedkavejšie tvorí výplň tenkých monominerálnych, prípadne kremeňovo-molybdenitových žiliek v granitoidoch. Kremeň často vytvára aj samostatné žilky, v ktorých zasa molybdenit často chýba.

Prvou etapou hydrotermálneho štádia je molybdenitová (volframitová) etapa. Jej najrozšírenejším minerálom je sivý až sivomliečny kremeň tvoriaci žilky od niekoľkých milimetrov až po niekoľko centimetrov (výnimočne i 1 m), situované v endokontakte, ale najmä v exokontakte intrúzie. Autori tu rozlišujú tri typy kremeňovo-molybdenitových žiliek:

- molybdenit je vo väčšom množstve koncentrovaný na rozhraní hornina/kremenná žila,
- molybdenit je vtrúsený v celom objeme kremennej žily,
- molybdenit sa vyskytuje v akcesorickom množstve, ku ktorému pristupuje pyrit.

Vo vyšších horizontoch sa predpokladá kryštalizácia volframitu namiesto molybdenitu. Pri charakteristike kremeňa tejto etapy autori vyčleňujú tri generačné typy žiliek:

- kremeň - molybdenit (na okraji žiliek, alebo rozptýlený v celom objeme žilky),
- kremeň + pyrit + málo molybdenitu,
- kremeň + pyrit + karbonát + vzácné molybdenit.

Ďalšou časovom slede je etapa W (scheelit) + Fe-Cu-sulfidická, ktorá sa uplatnila iba v externejšej zóne, nad zónou Mo. Fe-sulfidy sú tu rozšírenejšie a zasahujú aj do vnútornejšej Mo-zóny (až do samej granitoidnej intrúzie). Maximum sulfidov sa kryje v podstate s W-zónou. Tvorí ju kremeň, pyrit, sericit-muskovit. Pyrotín je miestami v prevahe nad pyritom a podľa autorov sukcesnej schémy má podobne ako pyrit viac generácií (zo sukcesnej schémy vyplýva, že ich je menej ako v pyrite). Vo väčšej miere sa uplatnil v externejšej časti Fe-sulfidickej zóny. Lokálne môže byť táto mineralizácia čisto kremeňovo-arzenopyritová (napr. lokalita Ilona). Na tomto mieste treba zdôrazniť, že KANTOR (1965) ako prvý uvádza v haldovom materiáli na bani Čížko minerálnu asociáciu pyrit-volframit-scheelit, ktorá zrejme veľmi úzko súvisí s Mo-W zrudnením pri Rochovciach.

V externejšej zóne dochádza k tvorbe sfaleritu, ktorý je už zrejme súčasťou etapy Pb-Zn s minerálmi Bi, Sb. Podľa KANTORA (1955) v lokalitách Dubina, Drábsko sa Pb-Zn zrudnenie vyvíja z čisto kremeňovo-arzenopyritových žíl, postupným pribúdaním sfaleritu a galenitu na úkor arzenopyritu. V tejto etape vznikla aj značná časť karbonátov. Najstarší kalcit sa podľa autora sukcesnej schémy objavuje už s molybdenitom a pokračuje cez scheelitovo-sulfidickú etapu až do Pb-Zn etapy s Bi, Sb minerálmi. Záver hydrotermálneho štádia tvorí neskorá F-Pb-Zn-karbonátová etapa s kremeňom, fluoritom, sfaleritom, galenitom a kalcitom. Ďalej od kontaktu sa prejavuje len v podobe kremeňovo-fluoritovo-kalcitových žiliek, alebo vo výplni dutín vo forme drúz. V tejto etape došlo aj k vzniku chalcedónu a opálu.

Distribúcia izotopov S, O, C v jednotlivých mineralizačných štádiách a etapách Mo-W zrudnenia pri Rochovciach

Výsledky izotopových analýz jednotlivých vzoriek budeme prezentovať podľa jednotlivých mineralizačných etáp vyčlenených J. HATÁROM (in J. VÁCLAV et al., 1988).

Magmaticko-pneumatolytické štádium

Ti-U-REE etapa

V kremeň granitového porfýru tejto etapy boli namerané tieto hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ v ‰: 11,26 (RO-5/592,1) a 11,21 (RO-5/539,1).

I. Mo-etapa

Z tejto etapy sme analyzovali kremeň zo žiloviny v mikrogranite a $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 10,54$ ‰ (RO-5/528,8).

Vo vtrúsenom molybdenite z mikrogranitu a mikrogranitových porfýrov boli namerané tieto hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ v ‰: -2,38 (Ni-1/7/4), -3,56 (RO-3/676,95) a 0,11 (RO-3/676-7,5).

Vo vtrúsenom pyrite z mikrogranitu a mikrogranitového porfýru sme zistili tieto hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ v ‰: -0,47 (Ni-1/7/4) a 1,88 (RO-3/676-7,5).

Hydrotermálne štádium

II. Mo + (volframit)-etapa

V žilnom kremeň tejto etapy, pretínajúcom granitový porfýr, mikrogranit, rohovce slatvinského súvrstvia, sme namerali tieto hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$: 10,88 (RO-5/592,1), 11,14 (RO-5/533, 4-5), 9,05 (RO-5/439,5-6) a 9,48 ‰ (RO-5/276,1).

V molybdenite, ktorý sa vyskytuje v kremenných žilkách tejto etapy pretínajúcich tak granitoidné horniny II. intruzívnej fázy, ako aj rohovce slatvinského súvrstvia, boli zistené tieto hodnoty $\delta^{34}\text{S}$: -0,30 (RO-5/533,4-5), -0,35 (RO-3/608,1) a -0,73 ‰ (RO-3/404,0).

Tento molybdenit a vyššie spomenutý kremň tvoria najstaršie minerály II. etapy (t. j. molybdenit IIa a kremeň IIIa).

Z mladšieho kremeňa IIIb tejto etapy sa zatiaľ nepodarilo zabezpečiť analyticky vhodné vzorky.

V molybdenite vystupujúcom spolu s kremeňom IIIb na žilke s pyritom bola zistená hodnota $\delta^{34}\text{S}$ -0,35 ‰ (Ni-1/469).

V pyrite IIa, ktorý vystupuje spolu s kremeňom IIIb a molybdenitom IIb, hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ dosahujú: 0,48 (RO-6/366,5) a 0,03 ‰ (Ni-1/469).

V najmladšom kremeň IIIc II. Mo-etapy boli namerané tieto hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$: 10,60 (RO-5/445,2), 12,31 (RO-5/432), 11,97 (RO-5/358), 11,82 (RO-5/156,7) a 10,80 ‰ (RO-5/140,1).

V molybdenite IIc vystupujúcom spolu s kremeňom IIIc boli zistené hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ -0,77 (RO-4/331,8) a 0,15 ‰ (RO-4/328,1).

V pyrite IIb, ktorý vystupuje spolu s kremeňom IIIc, hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ dosahovali: -0,69 (RO-5/432), -0,70 (RO-5/388,5), -1,35 (RO-3/404,0), 0,50 (Ni-1/127), -1,55 (RO-5/156,7), -0,25 ‰ (RO-5/140,1).

V pyrotíne I, ktorý ešte patrí do II. Mo-etapy, bola zistená hodnota $\delta^{34}\text{S}$ 0,64 ‰ (RO-5/276,1-3).

W (scheelit) + Fe-Cu-sulfidická etapa

Hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ v kremeňi IV sú tieto: 16,28 (RO-5/237,7), 14,77 (RO-5/249,4-5), 13,03 (RO-5/134,2), 13,98 (RO-5/125,1), 13,39 (RO-5/90,6), 14,01 (RO-5/82,8) a 14,23 ‰ (RO-5/49,5).

V pyrite III tejto etapy boli namerané hodnoty $\delta^{34}\text{S}$: 1,46 (RO-5/592,1), -0,98 (RO-5/237,7), 1,58 (RO-6/268,8), -0,74 (RO-5/82,2), 0,02 (RO-3/193,5), -0,22 (RO-2/33-34), -0,56 (RO-2/33-34) a 0,76 ‰ (RO-6/61,1-3).

V pyrotíne II to bolo: 0,74 (RO-6/366,5), 0,96 (RO-6/268,8), -5,18 (RO-5/125,1), -1,75 (RO-5/90,6), -0,99 (RO-5/49,5), -0,02 a -0,57 ‰ (RO-2/33-34).

Z kalcitov patriacich do tejto etapy sme analyzovali len dva:

- kalcit z kremeňovo-sulfidickej žilky (RO-5/237,7) s hodnotami $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 11,22 ‰ a $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ -7,92 ‰,

- kalcit z asociácie s kremeňom a pyritom (RO-6/211,9) s hodnotami 14,96 a -10,07 ‰ ekvivalentne.

V kryštále pyritu z druhej vzorky sme zistili, že $\delta^{34}\text{S}$ = -6,18 ‰ (RO-6/211,9).

Pb-Zn (Bi, Sb)-sulfidická etapa

Z tejto etapy bol analyzovaný len jeden sfaleritovo-galenitový pár (Ni-1/470) s výsledkom $\delta^{34}\text{S}$ -3,60 a -11,40 ‰ ekvivalentne.

Neskorá F-Pb-Zn-karbonátová etapa

Tu boli zistené nasledovné hodnoty $\delta^{34}\text{S}$:

- vo sfalerite -3,51 (Ni-1/580), -2,96 (Ni-1/529,6), -3,31 ‰ (RO-5/622,3),

- v galenite -8,27 (Ni-1/580), -9,32 (Ni-1/529,6), -10,41 ‰ (RO-5/622,3).

V kalcitoch tejto etapy boli zistené $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$: 10,04 (Ni-1/529,6), 11,12 (RO-5/358), 18,62 (RO-5/375,7), 19,16 (RO-6/325), 10,77 ‰ (RO-5/547,0); $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$: -5,51 (Ni-1/529,6), -6,38 (RO-5/358), -7,82 (RO-5/375,7), -12,44 (RO-6/325), -11,78 ‰ (RO-5/547,0).

V jedinej vzorke kremeňa z tejto etapy bola nameraná hodnota $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 15,51 ‰ (RO-5/547,0).

O distribúciu izotopov kyslíka v kremeňi jednotlivých mineralizačných štádií a etáp možno uviesť niekoľko poznámok.

V kremeňoch z magmaticko-pneumatolytického štádia sme zistili veľmi blízke hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (11,26, 11,21, 10,54 ‰).

V kremeňoch zo začiatku II. Mo-etapy hydrotermálneho štádia oscilujú hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ v úzkom rozsahu $\pm 1,1$ ‰ okolo priemernej hodnoty 10,13 ‰, ku koncu etapy sa priemerná hodnota zvyšuje na 11,50 ‰ s kolísaním nepresahujúcim $\pm 0,9$ ‰. V mladšej W+Fe-Cu-sulfidickej etape sme zistili pozorovateľné zvýšenie podielu ^{18}O v kremeňoch, čo sa prejavilo na priemernej hodnote $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 14,25 ‰, pričom jednotlivé hodnoty kolíšu v rozsahu 3,35 ‰, t. j. od 13,03 do 16,38 ‰.

Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ v pyritoch magmaticko-pneumatolytického štádia sú -0,47 a 1,88 a v molybdenitoch -2,38, -3,56 a 0,11 ‰.

V II. Mo-etape hydrotermálneho štádia sa hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ pohybujú v molybdenitoch od -0,77 do 0,15 ‰, v pyritoch kolíšu trochu viac, od -1,55 do 1,64 ‰, o čom sa zmienime neskoršie. V jedinom zatiaľ analyzovanom pyritine tejto etapy bola zistená hodnota 0,64 ‰.

V ďalšej hydrotermálnej etape (W+Fe-Cu-sulfidickej) sa hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ v pyritoch menia od -0,98 do 1,58 ‰ a v pyritínoch od -1,75 do 0,96 ‰, s výnimkou jednej o niečo nižšej hodnoty (-5,18 ‰), ku ktorej sa ešte vrátíme.

V Pb-Zn etapách boli vo sfaleritoch namerané hodnoty $\delta^{34}\text{S}$: od -3,60 do -2,96 a v galenitoch od -11,40 do -8,27 ‰. O pyritoch s vyšším podielom ľahšej síry, s nameranými hodnotami od -25,61 do -23,73 ‰, budeme hovoriť osobitne.

Izotopové zloženie kalcitov od W-etapy k mladším etapám sa $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ pohybuje od 10,04 do 19,16 ‰ a $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ od -12,44 do -5,51 ‰.

Termometrický výskum kvapalno-plynných uzavrení

Termometrický výskum spočíval v mikroskopickom štúdiu uzavrení minerálotvorných roztokov a v dekrepitačnej termovákuovej impulznej (ďalej len TVI) analýze.

Metódu homogenizácie nebolo možné použiť pre malé rozmery kvapalno-plynných uzavrení v skúmaných mineráloch. Mikroskopické štúdium sa zameralo na zistenie prítomnosti uzavrení, ich množstva, veľkosti, tvaru, vzťahu fáz a fázového zloženia. Pri TVI metóde nie sú rozhodujúce rozmery uzavrení. TVI analýzy sa uskutočnili aparátúrou vyvinutou v GÚDŠ (J. KANTOR - K. ELIÁŠ, 1974). Technické podmienky: tlak $P = 0,00001$ Torr, navážka 15 mg, zrnitosť 0,5 až 1 mm, rýchlosť zahrievania 20 °C/min.

Výsledky TVI analýz prezentujeme podľa jednotlivých mineralizačných etáp (tab. 1) v zmysle J. HATÁRA (in J. VÁCLAV et al., 1988).

Tabuľka 1

Číslo vzorky	Nadmorská výška v m	Vzdialenosť od kontaktu s granitom			Výsledok TVI analýzy v °C		Minerali- začná etapa		
		R	E	M	E	Ň			
RO-3/617,5	-29		7			180	Ti-U-REE		
RO-5/539,1	-20		28			170–180	"		
RO-2/510,1	-2		10			180–190	"		
RO-3/676,95	-31		-59			150–160	I. Mo		
RO-2/535,5	-28		-15			220	?		
RO-5/528,8	-10		38			160	"		
RO-5/592,1	-73		-25			145–150	II. Mo (IIIa)		
RO-5/533,4-5	-14		34			160	"		
RO-5/439,5-6	79		128			160–170	"		
RO-3/565,2	81		59			150	"		
RO-5/276,1-3	243		291			150–160	"		
RO-6/366,5	175		4			200–210	II. Mo (IIIb)		
RO-5/445,2	74		122			200	II. Mo (IIIc)		
RO-5/432	87		135			170–180	"		
RO-5/388,5	130		179			200–220	"		
RO-5/358	161		205						
RO-3/404,0	242		220			210–220	II. Mo (IIIc)		
RO-2/184	323		336			180	"		
RO-6/211,9	329		158			210	"		
RO-5/156,7	362		411			180	"		
RO-5/140,1	379		427				? ?		
RO-5/237,7	281		330			130	W-Fe-Cu-sulf.		
RO-2/249,4-5	270		310			150–160	"		
RO-5/134,2	385		433			160–170	"		
RO-5/125,1	393		442			160	"		
RO-5/90,6	428		477				"		
RO-5/82,2	437		485			130	"		
RO-5/49,5	469		518			140	"		
RO-3/135	511		489			170	?		
RO-5/547	-28		20			(130)	F-Pb-Zn-karb.		
		K	A	L	C	I	T		
RO-5/237,7	281			330				130	W-Fe-Cu-sulf.
RO-6/211,9	329			158				120–125	"
Ni-1/529,6	-107			150				(80)	F-Pb-Zn-karb.
RO-5/547	-28			20				130	"
RO-5/358	161			209				120	"
RO-5/375,7	143			192				100	"
RO-6/325	216			45				80	"

Poznámka: ? – znamená neisté postavenie v danej etape,
 (80) – údaj v zátvorke znamená TVI teplotu odvodenú od analyzovaného koexistujúceho
 minerálu či už metódou TVI, alebo niektorou z metód izotopovej termometrie.

Interpretácia výsledkov izotopového a termometrického výskumu

Vzhľadom na skutočnosť, že kremeň sa vyskytuje vo všetkých mineralizačných etapách Mo-W zrudnenia, ktoré stanovili spomenutí autori (in J. VÁČLAVA et al., 1988), venujeme pozornosť najskôr tomuto minerálu, potom kalcitu a nakoniec sulfidom.

Kremeň

V kremeňoch granitových porfýrov, mikrogranitových porfýrov boli zistené hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 11,26 a 11,21 ‰ a TVI dekrepitačné teploty na troch vzorkách $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pochopiteľne, tieto teploty nemožno považovať za charakteristické pre primárne kremene, ale pre naložené, rôzne mladšie procesy. Predpokladajme, že tieto kremene sú zasiahnuté napríklad rekryštalizáciou spôsobenou pri prenikaní hydrotermálnych roztokov, z ktorých vznikali kremene ďalšej mineralizačnej etapy (označované autormi sukcesnej schémy ako kremene II, prípadne III alebo IV), za aktívnej účasti meteorických vôd.

Z uvedených údajov sme pomocou frakcionačných faktorov pre systém kremeň - voda vypočítali izotopové zloženie pôsobiaceho hydrotermálneho roztoku (podľa J. FRIEDMANA a J. R. O'NEILA, 1977) s hodnotami $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ od -4,2 po -2,7 ‰.

Z kremeňov II, ktoré tvoria monominerálne žilky sprevádzajúce vrúsené molybdenitové zrudnenie v granitoidoch II. intruzívnej fázy, sme mali k dispozícii len tri vzorky. V dvoch boli metódou TVI zistené teploty $150 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ s izotopovým zložením 10,54 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ a vo vzorke čistého kremeňa prenikajúceho aplitoporfýrom bola zistená TVI teplota $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, ktorá podľa nášho názoru umožňuje zaradiť ho do inej mineralizačnej etapy (asi kremeň IIIc). Pre kremene s TVI teplotami $150 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ich izotopovým zložením sme vypočítali pomocou frakcionačného faktora izotopové zloženie východiskového hydrotermálneho roztoku od -6,71 po -5,79 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$. To znamená, že východiskovú hydrotermu kremeňa II obohatil ľahší izotop ^{16}O , ktorý pochádzal pravdepodobne z meteorických vôd. Priemerná hodnota je -6,25 ‰.

Kremene I. etapy hydrotermálneho štádia, t. j. II. Mo-etapy, charakterizujú hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 9,05 až 11,14 ‰ a TVI teploty od 145 po $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, z čoho bola vypočítaná $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ hydrotermálneho roztoku od -7,77 po -5,29 ‰ s priemernou hodnotou -6,03 ‰. Tieto hodnoty zodpovedajú kremeňu, nami označovanému IIIa, ktorý je podľa autorov mineralizačných etáp najstarším kremeňom II. Mo-etapy.

Vychádzajúc zo spomenutých údajov o kremeni II z I. Mo-etapy a kremeni IIIa z II. Mo-etapy, môžeme konštatovať, že ich dnešné izotopové zloženie, TVI teploty a izotopové zloženie východiskových hydrotermálnych roztokov sú zhodné. Podobná je aj forma ich vystupovania. Kremene II sa nachádzajú v endokontakte a blízkom exokontakte granitoidov II. intruzívnej fázy. Autor ich charakterizoval ako

monominerálne žilky a šmuhy, sprevádzajúce vtrúsené molybdenitové zrudnenie I. Mo-etapy. Domnievame sa, že kremeň II a IIIa vznikli v úzkom časovom slede a z hydrotermálneho roztoku, ktorý bol rovnakou mierou ovplyvnený meteorickými vodami. Izotopové zloženie kremeňa, jeho TVI teploty ako aj izotopové zloženie hydroteriem zostáva zhodné od endokontaktu až do výšky 240 m od kontaktu.

O kremeňoch IIIb tejto etapy sme mali k dispozícii len dva údaje s TVI teplotou 200 - 210 °C. Tieto vzorky sem boli zaradené na základe mineralogických údajov J. HATÁRA (výskyt pyritu a malé množstvo molybdenitu).

Kremene IIIc zo záveru II. Mo-etapy sa líšia od kremeňa IIIa najmä prítomnosťou pyritu, sericitu, karbonátov a malým množstvom molybdenitu, ktorý v závere etapy, najmä v externejšej zóne, nahrádza (podľa autora sukcesnej schémy) volframit (vz.: RO-5/156,7 a RO-5/140,1).

Pre kremene IIIc je charakteristické mierne zvýšenie podielu ^{18}O oproti kremeňu IIIa. V priemerných hodnotách je to zvýšenie z 10,13 na 11,50 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, s variáciami od 10,60 do 12,31 ‰. TVI teploty boli zistené v rozsahu od 170 do 220 °C. Izotopové zloženie východiskového hydrotermálneho roztoku, vypočítané z vyššie uvedených hodnôt a frakcionačného faktora, sa pohybovalo od -3,19 do -2,41 s priemernou hodnotou -2,8 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$. Táto hodnota - odlišná od priemernej hodnoty hydrotermálnych roztokov kremeňa IIIa (-6,25) - je blízka, resp. zapadá do rozsahu hodnôt vypočítaných pre kremeň I (-4,2 až -2,7 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$). Izotopové pomery O, ako aj TVI teploty nie sú ovplyvnené do výšky 300 m ani vlastnosťami okolných, hostiteľských metasedimentárnych hornín.

Podstatnejšie zmeny izotopového zloženia O boli zistené v kremeňoch IV W + (Fe-Cu)-sulfidickej etapy. Hodnoty sa tu pohybujú od 13,03 do 16,28 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ s priemernou hodnotou 14,25 ‰. Namerané TVI teploty sa pohybujú od 130 do 170 °C s priemernou hodnotou 150 °C. Tieto teploty, ako aj izotopové zloženie, nie sú závislé od vzdialenosti od kontaktu (overené vo výškovom rozsahu 200 m). Vypočítané hodnoty izotopového zloženia východiskového hydrotermálneho roztoku, z ktorého vznikali kremene IV, sa pohybujú od -5,26 do -1,48 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, s priemernou hodnotou -3,0 ‰.

Na základe týchto údajov možno konštatovať, že kremene IIIc a IV vznikali z hydrotermálnych roztokov toho istého izotopového zloženia, ibaže za iných teplôt. Teplota tvorenia kremeňa IV bola nižšia, pričom sa podiel ^{18}O v kmeni IV evidentne zvýšil. Priemerné hodnoty sa zvyšujú z 12,31 v kmeni III na 14,25 v kmeni IV. Trend zvyšovania ^{18}O v súvislosti s klesajúcou termalitou hydrotermálnych roztokov popisuje B. W. ROBINSON (1974).

Nakoľko podobný trend sme nezistili medzi kremeňom IIIa a IIIc a ani medzi kremeňom IIIa a IV, možno predpokladať, že IIIc vznikal z hydrotermálneho roztoku iného zloženia, než kremeň II i IIIa. Tento predpoklad môžeme považovať za správny na základe výpočtu izotopového zloženia východiskových roztokov z frakcionačných faktorov. Kremene II a IIIa majú priemerné hodnoty -6,25 a 6,03 a kremene IIIc a IV

-2,8 a -3,0 ‰. To znamená, že kremene II a IIIa, sprevádzajúce maximum tvorby molybdenitovej mineralizácie, vznikali z hydrotermálnych roztokov toho istého izotopového zloženia a za takmer rovnakej teploty. Ďalej to znamená, že roztoky, z ktorých vznikali staršie kremene II a IIIa, boli viac kontaminované meteorickými vodami ako roztoky, z ktorých vznikli kremene IIIc a IV. Môžeme teda predpokladať, že po kryštalizácii kremeňa IIIa II. Mo-etapy sa opätovne prehriat priestor tvorby hydrotermálnych roztokov. Prehriatie pravdepodobne nastalo pri tvorbe kremeňa IIIb.

Údaje, ktoré nás viedli k týmto úvahám, pre názornosť zhrnieme v tab. 2.

Tabuľka 2

Generácia kremeňa	Mineralizačná etapa	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ v ‰	Teplota TVI dekrepit.	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ‰ hydrotermy
I	Ti-U-REE	11,26; 11,25	180 ± 10 °C	-4,2; -2,7
II	I. Mo	10,54	150 – 160 °C	-6,25
IIIa	II. Mo	9,05 – 11,14 10,13	145 – 170 °C 155 °C	-7,7; -5,2 -6,50
IIIb	II. Mo	?	200 – 210 °C	?
IIIc	II. Mo	10,60 – 12,31 11,50	170 – 220 °C 195 °C	-3,2; -2,4 -2,8
IV	W + (Fe-Cu) sulf.	13,03 – 16,38 14,25	130 – 170 °C 150 °C	-5,3; -1,5 -3,0
V	Pb-Zn(Bi, Sb) sulf.	?	?	?
VI	F-Pb-Zn-karb.	15,51	(130 °C)	-3,76

Pri pohľade na tabuľku vidíme, že údaje týkajúce sa kremeňa VI sú veľmi blízke údajom uvádzaným pre kremene IV.

Kalcit

Karbonáty podľa J. HATÁRA (in J. VÁCLAV et al., 1988) kryštalizovali v širšom časovom úseku. Kalcit sa objavuje už v záverečnej časti Mo-etapy. V menšom množstve sa vyskytuje na kremenných žilkách s akcesorickým molybdenitom a vtrúseným pyritom v závere II. Mo-etapy. Viac sa však uplatnil vo W+(Fe-Cu)-sulfidickej etape ako súčasť nerudnej výplne žíliiek spolu so scheelitom a pyritom. Nachádza sa tiež na žilkách s kremeňom, sericitom a chloritom, prípadne s ďalšími Ca-silikátmi. V tejto etape sa občas vyskytuje ankerit a siderit. Bližšie k intrúzii sa vyskytuje najmladší

kalcit na kremeňovo-fluoritovo-Pb-Zn žilách, pričom táto etapa sa často končí čistými kalcitovými žilkami. Zasahuje až do okrajovej časti granitoidných hornín II. intruzívnej fázy. V granitoidoch oboch fáz možno pozorovať veľmi tenké žilky s kalcitom, ktoré autori sukcesnej schémy považujú za staršie ako kalcity z asociácie s fluoritom.

V tabuľke 3 sú znázornené výsledky izotopových analýz O a C kalcitu, TVI dekrepitačných analýz, zoradené podľa mineralizačných etáp, a tiež izotopové zloženie O hydroteriem, z ktorých tieto karbonáty vznikli. Toto zloženie bolo vypočítané pomocou frakcionačných faktorov podľa J. FRIEDMANA a J. R. O'NEILA (1977).

Tabuľka 3

Mineralizačná etapa	Číslo vzorky	N a m e r a n é			Vypočítané
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ v ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ v ‰	Teplota TVI v °C	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ v ‰
W+(Fe-Cu)-sul.	RO-5/237,7	11,22	-7,99	130	-2,99
W+(Fe-Cu)-sul.	RO-6/211,9	14,96	-10,07	120 – 125	-0,1 – +0,3
F-Pb-Zn-karb.	Ni-1/529,6	10,04	-5,51	(80)	(-9,36)
F-Pb-Zn-karb.	RO-5/547	10,77	-11,77	130	-3,48
F-Pb-Zn-karb.	RO-5/358	11,12	-6,38	120	-3,97
F-Pb-Zn-karb.	RO-5/375,7	18,62	-7,82	100	1,55
F-Pb-Zn-karb.	RO-6/325	19,16	-12,44	80	-0,24

Poznámka:

- (80) – teplota bola odvodená od teploty koexistujúceho sfaleritovo-galenitového páru; z tejto teploty a nameraného izotopového zloženia O kalcitu bolo vypočítané izotopové zloženie východiskovej hydrotermy. Keďže frakcionačný faktor je pre teplotu 80 °C veľmi vysoký (19,40), zmena teploty napríklad o 20 °C ho mení na hodnotu 17,07 a vypočítanú hodnotu izotopového zloženia hydrotermy z -9,36 na -7,03 ‰.

Na spoľahlivú interpretáciu výsledkov izotopových analýz minerálov kalcitu i kremeňa sú potrebné veľmi presné údaje o teplote procesov prebiehajúcich v minulosti. Nakoľko v danom prípade sme nie vždy dosiahli požadovanú presnosť teplotných údajov, treba prijímať niektoré naše úvahy s určitou toleranciou.

Pri pohľade na tabuľku 2 a 3 vidíme, že hodnota izotopového zloženia

východiskového roztoku vypočítaná pre kalcit zo vzorky RO-5/237,7 (-2,99), prislúchajúcej do W+(Fe-Cu)-sulfidickej etapy, je veľmi blízka priemernej hodnote (-3,0), vypočítanej pre východiskové zloženie hydrotermálnych roztokov, z ktorých vznikali kremene tejto etapy. V tomto prípade sa nám pomocou analýz izotopového zloženia kyslíka kremeňa, kalcitu a TVI teplôt veľmi presne podarilo potvrdiť ich vzájomnú koexistenciu, t. j. vznik za rovnakej teploty, z toho istého pôvodného hydrotermálneho roztoku, ktorého izotopové zloženie bolo -3,00 až -2,99. Pri pohľade na údaje o kalcite zo vzorky RO-6/211,9 v tab. 3 vidieť nápadné zvýšenie hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (14,96 ‰) a z toho vyplývajúcu zmenu vypočítaného izotopového zloženia východiskového roztoku. Túto vzorku J. HATÁR opísal ako kremennú žilu s kryštálmi kremeňa, pyritu a kalcitu. Podľa teploty - získanej TVI analýzou - nosný žilný kremeň nepatrí do W+(Fe-Cu)-sulfidickej etapy, ale do II. Mo-etapy. Individuálne kryštálky kremeňa mladšej etapy (kremeň IV, prípadne až VI) sa nám zatiaľ nepodarilo analyzovať. Máme však k dispozícii výsledok analýzy pyritu s hodnotou $\delta^{34}\text{S}$ -6,18 ‰, ktorá nezapadá do rámca izotopových analýz pyritov, ani Mo-, ani W+(Fe-Cu)-sulfidickej etapy (-1,55 až 1,88 ‰). Na tomto základe môžeme analyzovaný pyrit, a tým aj koexistujúci kalcit a kryštálky kremeňa, preradiť do mladšej etapy, o čom sa zmienime neskoršie.

Izotopové a termometrické údaje sa pomerne dobre zhodujú s hodnotou $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ vo vzorke kalcitu RO-5/547 pre východiskový hydrotermálny roztok -3,48 ‰ (tab. 3). Keď sa pozrieme na izotopovú analýzu O koexistujúceho kremeňa (15,51 ‰) a TVI teplotu 130 °C, odvodenú na základe nameranej TVI teploty koexistujúceho kalcitu, vidíme, že vypočítaná hodnota izotopového zloženia hydrotermálneho roztoku, z ktorého vznikol koexistujúci kremeň, je $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ -3,76. Obidva vypočítané údaje sú teda veľmi blízke. Takúto zhodu sme dosiahli okrem iného aj vďaka dobre opísaným vzájomným paragenetickým vzťahom. Na tomto prípade sme demonštrovali, prečo izotopové výskumy vyžadujú presne opísané paragenetické vzťahy jednotlivých minerálov.

Podobná hodnota $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ -3,97 ‰ bola vypočítaná pre východiskový hydrotermálny roztok z hodnôt nameraných pre kalcit vz. RO-5/358 (tab. 3). Tento kalcit sa tak dostáva do jednej mineralizačnej etapy s kalcitom zo vzorky RO-5/547, hoci sme v nich namerali rôzne pomery izotopového zloženia C. Tento fakt je pravdepodobne spôsobený kontamináciou hydrotermálnych roztokov ľahším izotopom ^{12}C , ktorý sa do nich mohol dostať prostredníctvom meteorických vôd, prechádzajúcich metasedimentmi s preukázateľným obsahom organického C (B. MOLÁK in J. VÁCLAV et al., 1988). Polovica skúmaných kalcitov obsahuje asi značnú časť C hlbinného pôvodu. Na hodnovernejšie posúdenie pôvodu C by bolo potrebné izotopicky a termometricky preskúmať všetky generácie karbonátov, ktoré sprevádzajú Mo-W zrudnenie.

Keď si pozrieme hodnoty udávané pre kalcity zo vz. RO-6/211,9 a RO-6/325 (tab. 3), vidíme, že pri zhodnej hodnote $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ východiskovej hydrotermy -0,1 až

0,3 a -0,24 ‰, z ktorej pravdepodobne oba kalcity vznikli (ale za rôznych podmienok), sú namerané hodnoty izotopového zloženia ich O a C odlišné.

Kremeň - kalcit

Keďže v danom súbore analyzovaných kalcitov sú dva, pre ktoré sa našli dva mineralogicky, izotopicky, termometricky koexistujúce kremene, pokúsime sa na týchto pároch aplikovať kremeňovo-kalcitový, kyslíkový izotopový termometer podľa rovnice uvádzanej v učebnici G. FAURA (1986):

$$\delta \text{ kremeňa} - \delta \text{ kalcitu} = 0,6 \cdot (10^6 \cdot T^2),$$

kde T - teplota v °K.

Pre pár kremeň - kalcit vo vzorke RO-5/237,7 sa rozdiel nameraných hodnôt 16,28 - 11,22 rovná 5,06, čo v zmysle tejto rovnice znamená teplotu 130 °C, ktorá bola pri oboch mineráloch nameraná TVI metódou. Zhoda izotopového termometra s TVI metódou je v tomto prípade podmienená tak presnosťou oboch analytických výsledkov, ako aj zhodnosťou izotopového zloženia O hydrotermy, z ktorej oba minerály vznikli.

Pre pár kremeň - kalcit vo vzorke RO-5/547,0 sa rozdiel nameraných hodnôt 15,51 - 10,77 rovná 4,74, čo znamená teplotu 144 °C. Len o 14 °C sa odlišuje od teploty, ktorá bola (ale len pre kalcit) nameraná TVI metódou.

Na porovnanie uvedieme príklad, kde možno tento postup použiť ako termometer. Vo vzorke RO-5/358 boli okrem kalcitu prítomné dve generácie kremeňa, ktoré sa buď nepodarilo separovať, alebo sme separovali ten, ktorý s kalcitom nekoexistuje. Na základe nameraných rozdielov sme zistili hodnotu 0,85, ktorá zodpovedá nereálne vysokej teplote.

V priaznivom prípade možno túto metódu využiť ako relatívne spoľahlivý termometer, najmä v prípadoch, ak sa teplota nedá priamo overiť inými metódami na oboch mineráloch. V opačnom prípade ju možno použiť na potvrdenie nejestvujúcej koexistencie.

Tento termometer možno použiť pre také páry, ako sú kremeň - albit, kremeň - diopsid, kremeň - magnetit, kremeň - muskovit a iné.

Molybdenit

Izotopovému výskumu sme podrobili molybdenity z I. a II. Mo-mineralizačnej etapy v zmysle sukcesnej schémy J. HATÁRA (in J. VÁCLAV et al., 1988).

Z molybdenitov I. Mo-etapy sme analyzovali tri vzorky vtŕseného molybdenitu z granitových porfýrov a mikrogranitových porfýrov, kde sme zistili tieto hodnoty $\delta^{34}\text{S}$: -3,56; -2,38 a 0,11 ‰. V práci B. MOLÁK et al., (1987) uvádza J. Stankovič izotopovú analýzu síry molybdenitu s hodnotou $\delta^{18}\text{S}$ -2,3 ‰

(z izotopového laboratória ÚÚG v Prahe), ktorý údajne pochádza z granitoidu v hlbších častiach vrtnu Ni-1. Tieto molybdenity sme v zhode s autormi sukcesnej schémy označili ako molybdenit I.

V II. Mo-etape rozlišujú autori podľa formy a spôsobu výskytu a sprievodných minerálov tri generácie molybdenitu:

- molybdenit IIa je koncentrovaný na okraji kremenných žíl, alebo je rozptýlený po celom objeme kremennej žily,

- molybdenit IIb - kremenné žily s pyritom, ale malým množstvom molybdenitu,

- molybdenit IIc - kremenné žily s pyritom, karbonátmi, vzácnym molybdenitom a objavuje sa už aj pyrotín, v externejších zónach je molybdenit vystriedaný volframitom.

V molybdenitoch IIa sme zistili hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ v mikrogranite -0,30 ‰; v rohovcoch slatvinského súvrstvia -0,35 ‰; v metasedimentoch rimavského súvrstvia -0,75 ‰. Vo všetkých troch vzorkách je molybdenit IIa sprevádzaný kremeňom IIIa, so zistenou priemernou hodnotou $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 10,13 ‰ a s kolísaním nepresahujúcim $\pm 0,9$ ‰.

Z molybdenitov IIb máme zatiaľ len jeden výsledok zo vz. Ni-1/469 z kremennej žilky s pyritom v injekovaných rohovcoch slatvinského súvrstvia s hodnotou $\delta^{34}\text{S}$ -0,35 ‰. Je to hodnota zhodná s tými, čo sme namerali pre molybdenity IIa.

Z molybdenitov IIc sme mali k dispozícii dve vzorky, ktoré tvoria rôzne orientované žilky v kremennej žile, prenikajúcej metasedimentmi rimavského súvrstvia. V nich boli zistené tieto hodnoty $\delta^{34}\text{S}$: -0,77 a 0,15 ‰.

Z doposiaľ zistených izotopových pomerov síry v molybdenitoch I a II oboch mineralizačných molybdenitových etáp môžeme konštatovať len hodnoty veľmi blízke nulovej hodnote, s väčším rozptylom vo vtrúsenom type molybdenitu I.

Pyrit

Prvé pyrity, ktoré sme mali v čase meraní k dispozícii, patria pyritu I z I. Mo-etapy v zmysle autora sukcesnej schémy. Boli to pyrity vtrúsené v mikrogranite a mikrogranitovom porfýre s hodnotami $\delta^{34}\text{S}$ -0,47 a 1,88 ‰. Už sám pohľad na izotopové pomery síry v týchto pyritoch a v spoluvyskytujúcich sa molybdenitoch naznačuje, že nekrystalizovali za rovnovážnych podmienok, alebo že izotopové pomery počas geologickej histórie ovplyvňovali naložené procesy.

Prvými pyritmi II. Mo-etapy sú pyritu IIa, ktoré sa objavujú na kremenných žilách IIIb spolu s molybdenitom IIb. K dispozícii sme mali dve vzorky s hodnotami $\delta^{34}\text{S}$ RO -6/366,5 0,48 ‰ a Ni-1/469 0,03 ‰. Ich analýzy nemožno použiť v kombinácii s asociujúcim molybdenitom ako termometer.

Záver II. Mo-etapy tvorí pyrit IIb, ktorý vystupuje spolu s kremeňom IIIc. Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ týchto pyritov sú:

- v kremenných žilách prenikajúcich rohovcami slatvinského súvrstvia -0,69; -0,70; 0,50 ‰,

- v kremenných žilkách metapieškovcov rimavského súvrstvia -1,35 a -1,55 ‰,

- v kremennej žilovine metasedimentov ochtinského súvrstvia -0,25 ‰.

V pyritoch III W + (Fe-Cu)-sulfidickej etapy boli namerané tieto hodnoty $\delta^{34}\text{S}$:

- v dutinách žilky kremeňa IIIa, ktorá pretína granitový porfýr spolu s pyrotínom, chloritom a markazitom, 1,46 ‰,

- v šmuhách s pyrotínom a chalkopyritom v rohovcoch slatvinského súvrstvia 1,58 ‰,

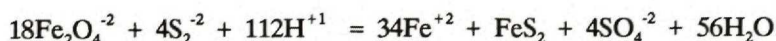
- zo siete žiliek s pyrotínom v rohovcoch slatvinského súvrstvia 0,76 ‰,

- z kremennej žilky s chalkopyritom, sericitom a kalcitom vo fylitoch slatvinského súvrstvia -0,98 ‰,

- zo žiliek a liatej polohy v metasedimentoch ochtinského súvrstvia -0,74, 0,02, -0,22 a -0,56 ‰.

V tejto etape pozorujeme mierne obohatenie pyritu izotopom ^{34}S vo vzorkách zo slatvinského súvrstvia oproti pyritu IIb z toho istého súvrstvia. Nie je však väčšie, ako sme zistili na pyrite I v mikrogranitovom porfýre (1,88 ‰).

Zvláštne postavenie tu majú pyrity, ktoré sa vyskytujú na puklinách granitoidných hornín II. intruzívnej fázy. V týchto pyritoch boli namerané extrémne nízke hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ -23,73, -24,43 a -25,61 ‰. Domnievame sa, že tieto pyrity vznikli za značnej oxidácie síry podľa reakcie, ktorú v týchto prípadoch aplikuje J. D. RIDGE (1980):



Stupeň oxidácie síry je v tomto prípade veľmi vysoký a podiel izotopu ^{34}S , ktorý vstupuje do zloženia iónov SO_4^{-2} , je natoľko vysoký, že hodnota $\delta^{34}\text{S}$ v pyrite bude výrazne nižšia než v rudonosnom fluide.

Pyrotín

Pyrotín I sa objavuje v záverečnej časti II. Mo-etapy s kremeňom IIIc. Z tohto typu pyrotínu sme zatiaľ analyzovali len jednu vzorku (RO-5/276,1-3) s hodnotou $\delta^{34}\text{S}$ 0,64 ‰. Táto hodnota zapadá do rozsahu hodnôt $\delta^{34}\text{S}$ (-1,0 až 0,5 ‰), ktoré uvádzajú J. KANTOR a J. ĎURKOVIČOVÁ (1977) pri výskume pyrotínov z okolia Chyžného, Kopráša, Trebuškovej a Slavošoviec. Na základe štúdia týchto autorov možno v oblasti Rochoviec predpokladať existenciu tak jednoklonného (nízko termálneho), ako aj hexagonálneho (vyššie termálneho) pyrotínu.

Z pyrotínu II W + (Fe-Cu)-sulfidickej etapy sme zistili tieto hodnoty $\delta^{34}\text{S}$:

- na žilkách v rohovcoch slatvinského súvrstvia 0,74, 0,96 a 0,49 ‰,

- na žilkách a v liatej polohe v metasedimentoch ochtinského súvrstvia -1,75,

-0,99, -0,02 a -0,57 ‰, čo sú hodnoty o poznanie nižšie ako v rohovcoch slatvinského súvrstvia,

- na puklinách v kremeni pretínajúcom metabazalty ochtinského súvrstvia sme namerali pomerne nízku hodnotu -5,18 ‰.

Na posúdenie termality sa nám zatiaľ nepodarilo nájsť vhodný koexistujúci sulfidický minerál.

Sfalerit

Izotopové zloženie $\delta^{34}\text{S}$ sfaleritov oboch Pb-Zn etáp (v zmysle autora sukcesnej schémy) je veľmi blízke:

- z etapy Pb-Zn (Bi, Sb) sulfidickej zo vzorky Ni-1/470 -3,60 ‰,
- z neskorej F-Pb-Zn-karbonátovej etapy: Ni-1/580 -3,51 ‰, Ni-1/592,6 -2,96 ‰, RO-5/622,3 -3,31 ‰.

Na porovnanie spomenieme údaj o izotopovom zložení sfaleritu z lokality Mária-Margita s $\delta^{34}\text{S}$ -0,35 ‰ (I. REPČOK in J. VÁCLAV et al., 1988). Uvedené údaje budeme komentovať a interpretovať v ďalšej časti.

Galenit

Izotopové zloženie $\delta^{34}\text{S}$ galenitov je v oboch mineralizačných etapách nasledovné:

- v etape Pb-Zn(Bi, Sb)-sulfidickej Ni-1/470 -11,40 ‰,
- v neskorej F-Pb-Zn-karbonátovej etape Ni-1/580 -8,27 ‰, Ni-1/592,6 -9,32 ‰, RO-5/622,3 -10,41 ‰,
- v lokalite Mária-Margita -6,38 ‰.

Rozdiely v hodnotách $\delta^{34}\text{S}$ galenitov sú zreteľne väčšie ako v prípade sfaleritov. Táto skutočnosť zodpovedá väčšiemu frakcionačnému faktoru galenitov v závislosti od teploty, než u sfaleritu.

Vzájomné vzťahy sulfidov na základe izotopového zloženia síry

V tejto časti rozoberieme vzájomné vzťahy sulfidických minerálov z hľadiska izotopového zloženia síry. Izotopové zloženie síry koexistujúcich sulfidov sa využíva na zisťovanie teploty ich vzniku za predpokladu, že sa párové minerály tvorili v rovnováhe s rudotvorným roztokom, ktorý sa nemenil čo do teploty, fugacity O a pH. Pomerne dobré výsledky sa dosahujú pri štúdiu sfaleritovo-galenitových párov.

Sfalerit - galenit

V tabuľke 4 sú údaje, z ktorých sme vychádzali pri výpočte teplôt na základe izotopového zloženia síry sfaleritu a galenitu. Rozdiel týchto hodnôt ako aj samy vypočítané teploty sú nasledovné:

Tabuľka 4

Číslo vzorky	$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$	$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$	Rozdiel $\delta_{\text{ga}} - \delta_{\text{sf}}$	Teplota vypočítaná (J. W. SMITH et al. 1977)
Ni-1/470	-3,60	-11,40	7,80	45 °C
Ni-1/580	-3,51	-8,27	4,76	138 °C
Ni-1/529,6	-2,96	-9,32	6,36	82 °C
Ro-5/622,3	-3,31	-10,41	7,10	61 °C
Mária - Margita	-0,35	-6,12	5,77	100 °C

Vzorka Ni-1/470 pochádza z kremeňnej žilky so sfaleritom a galenitom z injekovaných rohovcov slatvinského súvrstvia. Podľa autora sukcesnej schémy patrí do Pb-Zn(Bi, Sb) etapy. Ďalšie tri vzorky patria do neskoršej F-Pb-Zn-karbonátovej etapy.

Teplota 82 °C zistená pomocou sfaleritovo-galenitového izotopového termometra na Pb-Zn sulfidoch z kalcitovej žilky zo vzorky Ni-1/529,6, bola v tejto práci aplikovaná na výpočet východiskového izotopového zloženia O hydrotermy, z ktorej vznikol spomenutý kalcit. Z tejto teploty nám však vyšlo trochu extrémne zloženie východiskového roztoku hydrotermy s hodnotou $\delta^{18}\text{O} -9,36 \text{ ‰}$. Ak budeme predpokladať, že tento kalcit vznikol o niečo skôr ako uvedené sulfidy, teda za teploty vyššej o 20, prípadne o 30 °C, hodnota vypočítaného izotopového zloženia O východiskovej hydrotermy, z ktorej vznikol kalcit, by bola reálnejšia.

Keď na údaje o izotopovom zložení síry sfaleritu a galenitu aplikujeme metódu grafického znázornenia závislosti izotopového zloženia sfaleritu a galenitu od rozdielu ich izotopových hodnôt (aplikovanú N. J. ZAMJATINOM a T. V. ŽDANOVOVOU, 1986), dostaneme niekoľko zaujímavých faktov.

1. Možno predpokladať, že páry sfalerit - galenit z oblasti Rochoviec vznikali z roztoku, ktorého izotopové zloženie sa pohybovalo od -3 po 0 ‰ $\delta^{34}\text{S}$, okrem páru z lokality Mária - Margita.

2. Galenitovo-sfaleritový pár z lokality Mária - Margita nemusí súvisieť s Mo-W zrudnením pri Rochovciach. Na vyriešenie tejto otázky by bolo potrebné analyzovať ešte jeden sfaleritovo-galenitový pár z danej lokality.

3. Vyčlenenie dvoch Pb-Zn etáp na základe doteraz analyzovaných sfaleritovo-galenitových párov nemožno potvrdiť.

Pyrit - pyrotín

Pri hodnotení vzťahov izotopového zloženia síry v párových pyritovo-pyrotínoch možno konštatovať, že zatiaľ nebol nájdený vhodný pyritovo-pyrotínový pár, ktorý by bolo možné využiť ako izotopový termometer. Z piatich párov v troch je izotopové zloženie $\delta^{34}\text{S}$ také, ktoré dáva nereálne vysoké teploty nad $700\text{ }^\circ\text{C}$. Najnižšia teplota bola vypočítaná pre pár zo vzorky RO-6/268,8 ($420\text{ }^\circ\text{C}$). Príčina spočíva jednoznačne v tom, že kryštalizácia týchto minerálov neprebíhala v rovnovážnych podmienkach. V prípadoch spoločnej kryštalizácie pyritu a pyrotínu sa stotožňujeme s tvrdením V. Z. JAROŠEVIČA a A. G. TVALČRELIDZEHO (1980), že ich izotopové zloženie neurčujú termodynamické parametre, ale kinetika procesu spoločnej kryštalizácie.

V skúmanom súbore párových vzoriek pyritu a pyrotínu boli zistené hodnoty rozdielu $\delta^{34}\text{S FeS}_2\text{-FeS}$ od $-0,26$ do $+0,62\text{ ‰}$. Z grafickej konštrukcie regresných kriviek podľa N. J. ZAMIATINA a T. V. ŽDANOVovej (1986) možno konštatovať, že pyritovo-pyrotínové páry troch vzoriek kryštalizovali z roztoku, ktorého východiskové izotopové zloženie $\delta^{34}\text{S}$ bolo $0,2\text{ ‰}$ (RO-6/61, 1-3, RO-6/268,8 a RO-2/33-34 liata poloha). Ďalšie dva pyritovo-pyrotínové páry kryštalizovali z roztoku, ktorého izotopové zloženie bolo $-0,58\text{ ‰}$ (RO-2/33-34 a RO-3/366,5). Základné údaje pre uvedené závery sú v tabuľke 5.

Tabuľka 5

Číslo vzorky	$\delta^{34}\text{S FeS}_2$	$\delta^{34}\text{S FeS}$	$\delta^{34}\text{S FeS}_2\text{-FeS}$
RO-6/61, 1-3	0,76	0,49	0,27
RO-6/268,8	1,58	0,96	0,62
RO-2/33-34 (liata poloha)	-0,22	0,02	-0,20
RO-2/33-34	-0,56	0,57	-0,01
RO-3/366,5	0,48	0,74	-0,26

Molybdenit - pyrit

Na základe hodnotenia izotopových pomerov $\delta^{34}\text{S}$ v párových mineráloch molybdenit - wolframit možno konštatovať:

- nepodarilo sa nájsť pár, ktorý by sme mohli použiť ako izotopový termometer,

- kryštalizácia týchto dvoch minerálov prebiehala za nerovnovážnych podmienok s uplatnením kinetických izotopových efektov.

Tabuľka 6

Číslo vzorky	$\delta^{34}\text{S MoS}_2$	$\delta^{34}\text{S FeS}_2$	$\delta^{34}\text{S MoS}_2\text{-FeS}_2$
Ni-1/714	-2,38	-0,47	-1,91
Ni-1/469	-0,35	0,03	-0,38
RO-3/676-7,5	0,11	1,88	-1,77
RO-3/404,0	-0,73	-1,35	0,62

Z tabuľky 6 a na základe grafickej konštrukcie regresných línií podľa N. I. ZAMIATINA a T. V. ŽDANOVVEJ (1986) možno predpokladať, že molybdenitovo-pyritové páry zo vzoriek RO-3/676-7,5, Ni-1/469 a RO-3/404,0 kryštalizovali z východiskového roztoku, ktorého izotopové zloženie síry bolo $-0,50\text{ ‰ } \delta^{34}\text{S}$. Naproti tomu molybdenitovo-pyritový pár z granitoidu vzorky Ni-1/714 kryštalizoval z roztoku s východiskovým zložením $\delta^{34}\text{S}$ $0,17\text{ ‰}$. Vtrúsený typ molybdenitu z tejto vzorky kryštalizoval pravdepodobne za iných kinetických podmienok ako vtrúsený molybdenitovo-pyritový pár z granitového porfýru vo vzorke RO-3/676-7,5.

Pozoruhodná je i zhoda izotopového zloženia síry východiskových roztokov pre pyritovo-pyritínové páry ($-0,50$ a $0,2\text{ ‰ } \delta^{34}\text{S}$), predpokladaného na základe grafickej konštrukcie regresných línií a pre páry molybdenit - pyrit ($-0,58$ a $0,16\text{ ‰ } \delta^{34}\text{S}$).

Podľa sklonu regresných línií možno konštatovať, že páry, ktoré kryštalizovali z východiskového roztoku s $\delta^{34}\text{S}$ $-0,58$ až $-0,5\text{ ‰}$, majú negatívny sklon a z východiskového roztoku s $\delta^{34}\text{S}$ od $0,16$ až po $0,2\text{ ‰}$ majú pozitívny sklon. Sklon regresných línií sfaleritovo-galenitových párov je negatívny. Z grafickej rekonštrukcie regresných línií pre sfaleritovo-galenitové páry vyplýva zloženie východiskového roztoku vzoriek Ni-1/580, Ni-1/529,6, RO-5/622,3 a Ni-1470 je $-3,1\text{ ‰}$. Keď z týchto štyroch vzoriek vypustíme vz. Ni-1/470, ktorá podľa autorov sukcesnej schémy patrí do staršej Pb-Zn etapy, hodnota sa zmení z $-3,1$ na $-3,0\text{ ‰}$.

Diskusia

Mo-W zrudnenie pri Rochovciach je podľa autorov metalogenetického modelu J. VÁCLAVA, J. HATÁRA a A. VOZÁROVEJ a sukcesnej schémy J. HATÁRA ložiskom žilníkovým, žilníkovno-impregnačným až impregnačným, viazaným na "rochovské" granitoidy (in J. VÁCLAV et al., 1988). Mineralizačné procesy na tomto ložisku autori začlenili do dvoch štádií a šiestich mineralizačných etáp.

Jediným minerálom, ktorý sa vyskytuje vo všetkých šiestich mineralizačných etapách, je kremeň. Pri hodnotení výsledkov izotopového výskumu sa stal "vedúcim" minerálom.

Z I. etapy magmaticko-pneumatolytického štádia (Ti-U-REE) sme zistili

v kremeni z granitových porfýrov a mikrogranitových porfýrov $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 11,21 a 11,21 ‰, čo v zmysle J. R. O' NEILA et al., (1977) znamená granitoidy S-typu a granitoidy ilmenitovej série v zmysle S. ISHIHARU (1977). TVI analýzou boli pre tieto kremene zistené pomerne nízke teploty 170 až 190 °C. Prirodzene, nemôžu byť teplotami vzniku primárneho kremeňa analyzovaných granitoidných hornín. Ide zrejme o teploty naložených procesov, takže zloženie východiskového roztoku vypočítané na základe týchto údajov $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ -4,29 až -3,51 ‰ možno považovať za údaj, charakterizujúci naložené procesy (napr. rekryštalizáciu pri pôsobení hydrotermálnych roztokov).

Druhú etapu magmaticko-pneumatolytického štádia - I. Mo-etapu - charakterizuje izotopové zloženie $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ kremeňa +10,54 ‰, s TVI teplotou 150 - 160 °C, z čoho vyplýva, že izotopové zloženie východiskového hydrotermálneho roztoku sa pohybovalo od -6,71 do -5,79 ‰. Vzhľadom na predpokladané izotopové zloženie magmatických vôd - od 5,5 do 10 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ - hydrotermy tejto etapy museli byť pomerne intenzívne obohatené podzemnými vodami so značným podielom meteorických vôd.

Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ zistené vo vtrúsených molybdenitoch tejto etapy sa pohybujú od -3,56 do 0,11 ‰. V pyritoch sú -0,47 a 1,88 ‰. Grafickou metódou podľa N. J. ZAMIATINA a T. V. ŽDANOVVEJ (1986), ktorú prvýkrát trochu iným spôsobom aplikovali D. M. PINKNEY a T. A. RAFTER (1972), sme zo všetkých molybdenitovo-pyritových párov zistili izotopové zloženie síry východiskového roztoku $\delta^{34}\text{S}$ -0,50 a 0,17 ‰. Tieto hodnoty sú veľmi blízke izotopovému zloženiu síry, ktorá pochádza z dobre homogenizovaného hlbinného zdroja.

Rozdiely v izotopovom zložení síry molybdenitov a pyritov tejto etapy vznikli v dôsledku ich kryštalizácie v nerovnovážnych podmienkach za výrazného vplyvu kinetických efektov. Jedným z týchto efektov je rýchlosť kryštalizácie. Fluktuácie rýchlostí kryštalizácie sa môžu prejavíť v rámci minimálnych objemov alebo časových úsekov, čo vyvoláva nezákonné zmeny $\delta^{34}\text{S}$ v rámci ložiska alebo v jednotlivých zónach rastu minerálneho individua (V. Z. JAROŠEVIČ, A. G. TVALČRELIDZE, 1980). V danom prípade nastala z uvedenej príčiny zmena izotopového zloženia síry vtrúsených molybdenitov vo vzorkách navzájom vzdialených cca 50 cm s hodnotami $\delta^{34}\text{S}$ -3,56 a 0,11 ‰, hoci obe vznikali z roztoku s východiskovým zložením -0,50 ‰.

Prvú etapu hydrotermálneho štádia (II. Mo-etapa) autor sukcesnej schémy člení pomocou kremeňa na tri subetapy, ktoré sme označili ako kremeň IIIa, IIIb a IIIc.

V kremeňoch IIIa tejto etapy sme zistili variácie $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ od 9,05 do 11,14 ‰, s priemernou hodnotou 10,13 ‰ a TVI teplotami od 145 do 170 °C, z čoho je vypočítané zloženie východiskovej hydrotermy na -7,77 až -5,2 ‰.

Na základe izotopového zloženia O kremeňa, jeho TVI teplôt, ako aj izotopového zloženia východiskových roztokov môžeme konštatovať, že kremene I. a

II. Mo-etapy vznikali buď súčasne, alebo v úzkej časovo-teplotnej nadväznosti z hydrotermálnych roztokov, ktoré sú rovnakou mierou ovplyvnené meteorickými vodami.

V molybdenitoch, ktoré sprevádza kremeň IIIa, sme zistili hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ -0,30, -0,34 a -0,73 ‰, s miernym trendom zľahčenia izotopu síry a rastúcou vzdialenosťou od kontaktu metasedimentov s granitoidmi II. intruzívnej fázy. Grafickou metódou (podľa N. J. ZAMJATINA a T. V. ŽDANOVVEJ, 1986), ktorej teoretické zdôvodnenie sme našli v práci V. Z. JAROŠEVIČA a A. G. TVALČRELIDZEHO (1980), sme pre tieto molybdenity zistili izotopové zloženie východiskového roztoku $\delta^{34}\text{S}$ -0,50 ‰. Variácie hodnôt $\delta^{34}\text{S}$ molybdenitov druhej Mo-etapy sú evidentne menšie ako molybdenitov prvej Mo-etapy, čo znamená menší vplyv kinetických faktorov.

Z kremeňov IIIb II. Mo-etapy sme získali len TVI teplotu 200 až 210 °C.

V molybdenite tejto subetapy sme zistili hodnotu $\delta^{34}\text{S}$ -0,35 ‰. Kryštalizoval z roztoku s izotopovým zložením síry 0,17 ‰ (zisteným grafickou metódou).

V pyritoch, ktoré sprevádzajú tieto molybdenity, sme namerali $\delta^{34}\text{S}$ 0,03 a 0,48 ‰. Za pozornosť stojí zistenie, že pyrit zo vzorky Ni-1/469 s hodnotou $\delta^{34}\text{S}$ 0,03 ‰ mal zloženie východiskového roztoku 0,17 ‰, a pyrit zo vzorky RO-6/366,5 s hodnotou $\delta^{34}\text{S}$ 0,48 ‰ mal zloženie východiskového roztoku -0,50 ‰.

V kremeňoch IIIc II. Mo-etapy sme zistili zvýšenie priemernej hodnoty o $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ oproti kremeňom IIIa z 10,13 na 11,50 ‰, s variáciami od 10,60 po 12,31 ‰. TVI teploty sa zvýšili zo 145° až 170 °C na 170° až 220 °C. Vypočítané hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ východiskových roztokov týchto kremeňov sa pohybujú od -4,2 po -2,4 ‰ s priemernou hodnotou 2,8 ‰.

Z molybdenitov, ktoré v závere II. Mo-etapy len zriedkavejšie sprevádzajú kremene IIIc, sme na dvoch žilách prenikajúcich metasedimenty rimavského súvrstvia (RO-4/331,8 a RO-4/328,1) zistili hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ -0,77 a 0,15 ‰.

Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ pyritov sprevádzajúcich kremene IIIc v žilách, ktoré prerážajú rohovce slatvinského súvrstvia, sú -0,69, -0,70 a 0,50 ‰; v metapieskovcoch rimavského súvrstvia -1,35 a -1,55 ‰ a v metasedimentoch ochtinského súvrstvia -0,25 ‰. Pre jednu vzorku pyritu (RO-3/404,0) sme grafickou metódou zistili zloženie východiskového roztoku $\delta^{34}\text{S}$ -0,52 ‰.

Pre pyrotín, ktorý sa objavuje v závere II. Mo-etapy, bola zistená hodnota $\delta^{34}\text{S}$ 0,64 ‰.

V kremeňoch W+(Fe-Cu)-sulfidickej etapy sa zvýšila priemerná hodnota $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ oproti predchádzajúcim etapám na 14,25 ‰, s variáciami od 13,03 do 16,28 ‰. TVI teploty sa pohybujú od 130° do 170 °C s priemerom 150 °C. Vypočítané hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ východiskového hydrotermálneho roztoku sa pohybovali od -5,26 do -1,48 ‰, s priemernou hodnotou -3,0 ‰. Tento údaj môže znamenať rovnaké izotopové zloženie východiskovej hydrotermy tak pre záverečnú časť II. Mo-etapy, ako aj pre W+(Fe-Cu)-sulfidickú etapu. Kremene IIIc v závere II. Mo-etapy však kryštalizovali pri vyšších teplotách (220 - 170 °C) a kremene W+(Fe-Cu)-

sulfidickej etapy pri nižších teplotách (170 až 130 °C). Z toho vyplýva aj predpoklad, že východiskové roztoky na kryštalizáciu kremeňa záveru II. Mo-etapy a W+(Fe-Cu)-sulfidickej etapy boli menej kontaminované meteorickými vodami ako roztoky, z ktorých vznikali kremene I. Mo- a začiatku II. Mo-etapy.

V kalcite z kremeňovo-sulfidickej žilky vo fylitoch slatvinského súvrstvia bola zistená hodnota $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 11,22 ‰, TVI teplota 130 °C, čo znamená pre východiskový roztok izotopové zloženie O -2,99 ‰. Táto hodnota je zhodná s hodnotou získanou vyššie spomenutou analýzou. V ďalšom kalcite tejto etapy bola zistená $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 14,96 ‰ a TVI teplota 120° až 125 °C. Na základe týchto údajov bolo vypočítané izotopové zloženie východiskového roztoku na -0,1 až 0,3 ‰, v dôsledku čoho je začlenenie tohto kalcitu do W-etapy nejednoznačné. V oboch kalcitoch boli zistené aj rozdielne hodnoty $\delta^{18}\text{C}$ -7,99 a -10,07 ‰. Nakoniec i pyrit sprevádzajúci druhý kalcit vykazuje odlišnú hodnotu $\delta^{34}\text{S}$ -6,18 ‰, než sme zistili v pyritoch W-etapy.

Priemerná hodnota $\delta^{34}\text{S}$ pyritov W-etapy je 0,17 ‰, s variáciami od -0,98 do 1,58 ‰. Pre tri vzorky (RO-6/61,3-3, RO-6/268,8 a liatu polohu RO-2/33-34) sme grafickou metódou dostali zloženie východiskového roztoku $\delta^{34}\text{S}$ 0,20 ‰ a pre vzorky RO-3/366,5 a RO-2/33-34 -0,58 ‰. Mierne extrémna hodnota $\delta^{34}\text{S}$ zistená vo vzorke RO-6/211,9 na kryštáloch pyritu (-6,18 ‰) sa dá vysvetliť reakciou uvedenou na začiatku tejto práce (J. D. RIDGE, 1980). Tento pyrit vznikol z roztoku rovnakého zloženia, ako sme zistili v ostatných sulfidoch tohto zrudnenia. Na žilách s pyritom pretínajúcich metasedimenty ochtinského súvrstvia sa $\delta^{34}\text{S}$ pyritov pohybujú od -0,74 do 0,02 ‰.

$\delta^{34}\text{S}$ analyzovaných pyrotínov W-etapy sa pohybujú od -1,75 do 0,96 ‰, okrem anomálnej hodnoty -5,18 ‰ vo vzorke RO-5/125,1, v ktorej sa pyrotín vyskytuje na puklinách kremennej žily spolu s chalkopyritom a karbonátom v metabazaltoch ochtinského súvrstvia. Túto anomáliu možno vysvetliť zmenou kinetických faktorov. Izotopové zloženie východiskových roztokov bolo na základe grafickej metódy aplikovanej na pyritovo-pyrotínových pároch také isté, ako pri spomenutých pyritoch. Kryštalizácia oboch minerálov prebiehala za nerovnovážnych podmienok, za prevahy kinetických efektov. Z týchto príčin nebolo možné nájsť vhodný pár na aplikáciu pyritovo-pyrotínového izotopového termometra.

Etapy Pb-Zn (Bi, Sb)-sulfidickú v tejto práci reprezentujú len izotopové analýzy síry sfaleritovo-galenitového páru zo vzorky Ni-1/470, kde kremenná žilka s Pb-Zn-sulfidmi vystupuje v injekovaných rohovcoch slatvinského súvrstvia. Hodnota $\delta^{34}\text{S}$ vo sfalerite je -3,60 a v galenite -11,40 ‰. Z nich bola pomocou frakcionačného faktora vypočítaná teplota kryštalizácie týchto minerálov 45 °C. Táto vzorka bola do staršej Pb-Zn-etapy zaradená na základe charakteristiky autorov sukcesnej schémy (so sulfidmi nevystupuje fluorit). Zloženie východiskového roztoku $\delta^{34}\text{S}$ týchto sulfidov odvodené grafickou metódou bolo -3,1 ‰. Opodstatnenosť vyčlenenia tejto etapy treba doložiť ďalšími izotopovými analýzami, čo vyplýva z nasledujúceho textu.

Neskorá F-Pb-Zn-karbonátová etapa tvorí záver hydrotermálnej činnosti na

Mo-W zrudnení pri Rochovciach (J. VÁCLAV et al., 1988). TVI metódou kalcitov bola určená teplota jej vzniku na 80 - 130 °C. Teplota, ktorú sme získali pomocou sfaleritovo-galenitového izotopového termometra, sa pohybovala od 61° do 138 °C. Pri aplikácii kremeňovo-kalcitového kyslíkového izotopového termometra na vzorke RO-5/547,0 sme zistili teplotu 144 °C, čo je len o 14 °C viac než bolo zistené TVI dekrepitačnou analýzou.

$\delta^{34}\text{S}$ sfaleritov je -2,96, -3,31 a 3,51 ‰, galenitov -9,32, -10,41 a -8,27 ‰. Na základe týchto hodnôt bolo grafickou metódou zistené izotopové zloženie východiskového roztoku -3,0 ‰ $\delta^{34}\text{S}$. Z grafickej konštrukcie vyplýva, že galenitovo-sfaleritový pár zo vzorky Ni-1/470 patrí do rovnakej etapy ako tie sfalerity a galenity, ktoré autori sukcesnej schémy kladú do F-Pb-Zn-karbonátovej etapy. To môžeme konštatovať nielen na základe zhodnotených teplôt izotopového zloženia východiskového roztoku, ale aj vplyvu zhodných kinetických faktorov. Na druhej strane musíme konštatovať, že na základe tých istých faktorov nemožno sfaleritovo-galenitový pár z lokality Mária - Margita jednoznačne zaradiť do tejto etapy, ako to urobil jeden z autorov danej práce (I. REPČOK in J. VÁCLAV et al., 1988).

Z karbonátov tejto etapy boli analyzované kalcity, na ktorých boli zistené pomerne značné variácie izotopov kyslíka a uhlíka. Hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ sa pohybovali od 10,04 do 19,16 ‰ a hodnoty $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ od -12,44 do -5,51 ‰. Variácie izotopového zloženia kalcitov boli bližšie komentované v časti o kalcitoch. Tu spomenieme len trend zvyšovania podielu ^{18}O v súvislosti s klesajúcou termalitou hydrotermálnych roztokov a zmeny v obsahoch ^{13}C v súvislosti s kontamináciou hydrotermálnych roztokov ľahším izotopom ^{12}C , najmä v závere hydrotermálnych procesov.

Osobitné postavenie tu majú pyrity, vyskytujúce sa v podobe individuálnych kryštálov v dutinách najmä granitoidných hornín. Tu boli namerané extrémne nízke hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ -25,61, -24,43 a -23,73 ‰. Pyrity tvoriace sa v dutinách za nepatrnej oxidácie síry nadobúdajú vyššie hodnoty $\delta^{34}\text{S}$, ako mali roztoky, z ktorých takéto pyrity vznikali. To však nie je náš prípad. Ide tu o veľmi silnú oxidáciu síry, kde je izotopové zloženie takto tvoreného pyritu oveľa ľahšie než izotopové zloženie roztoku, z ktorého kryštalizoval (J. D. RIDGE, 1980).

Na základe doterajších poznatkov o Mo-W zrudnení pri Rochovciach (J. VÁCLAV et al., 1988) a izotopového i termometrického výskumu možno konštatovať, že jeho zdrojom sú rochovské granitoidy, najmä ich II. fáza. Ich postavenie na hranici medzi ilmenitovou a magnetitovou sériou (S. ISHIHARA, 1981) a na rozhraní medzi I- a S-typmi (podľa H. OHMOTA, 1986) doložil I. REPČOK (in J. VÁCLAV et al., 1988). V zmysle H. OHMOTA (1986) práve takéto hraničné granitoidy sú zdrojom Mo-W zrudnení.

Autori záverom ďakujú všetkým spolupracovníkom z oddelenia izotopovej geológie GÚDŠ, ktorí sa akýmkoľvek spôsobom zúčastnili na príprave podkladov a materiálov pre túto prácu.

Literatúra

- FAURE, G., 1986: Principles of Isotope geologie. – J. Willey, New York.
- FRIEDMAN, I. – O'NEIL, J. R., 1977: Compilation of stable isotope fractionation factor of geochemical interest. – US Geol. Surv. process. Pap. 440-KK. In: Data of Geochemistry, 6th Ed. Fleiser, M. (ed.).
- HATÁR, J. – HRAŠKO, L. – VÁCLAV, J., 1989: Hidden granite intrusion near Rochovce with Mo(-W) stockwork mineralization. – Geol. Ser. Geol. carpath., 40, 5, Bratislava, 621 – 654.
- HOEFS, J., 1980: Stable isotope Geochemistry. Second, Completely Revised and Updsted Edition. – Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York.
- ISHIHARA, S., 1981: The granitoid series and mineralization. – Econ. Geol. 75th Ann. Vol., 458 – 484.
- ISHIHARA, S. – MATSUHISA, Y., 1977: In Ishihara, S. – Takenouchi, S. (Ed.): Granitic magmatism and related mineralization. – Min. Geol. (Tokyo), Spec. Issue, 8, 1980.
- JAROŠEVIČ, V. Z. – TVALČRELIDZE, A. G., 1980: Raspredelenije izotopov sery v sulfidach železa nekotorych tipov kolčedannyh mestoroždenij. – Zap. Vsesojuz. mineral. Obšč., Ser. 2, Leningrad, 145 – 158.
- KANTOR, J., 1955: Metalogenéza južnej časti Kohútskeho masívu (severne od Jelšavy). – Geofond, Bratislava.
- KANTOR, J., 1965: Tungsten in the West-Carpathian Metallogenetic Province. – Geol. Práce, Spr. 36, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 199 – 217.
- KANTOR, J. – ĐURKOVIČOVÁ, J., 1977: Izotopové zloženie síry a štruktúrne modifikácie pyrotínov zo sulfidických ložísk rôznych genetických typov. – Západ. Karpaty, Sér. Mineral., Petrogr., Geochém., Lož. 3, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 7 – 56.
- KANTOR, J. – ELLÁŠ, K., 1974: Thermovacuumetric impulse apparatus for the study of thermality according to liquid-gas inclusions. – Geol. Sbor., Geol. carpath. XXV, Bratislava, 97 – 104.
- KANTOR, J. – RYBÁR, M., 1979: Radiometric ages and polyphasic character of Gemeride granites. – Geol. Sbor. Geol. carpath., 30, 4, Bratislava, 433 – 448.
- MOLÁK, B. a kol., 1987: Metalogenetický výskum styčnej zóny veporika a gemerika a výskum Sb-mineralizácie v časti Slovenského rudohoria. – Geofond, Bratislava.
- OHMOTO, H., 1986: Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: Stable isotops in high temperature geological processes (Valey, Taylot, O'Neil ed. – Review in Miner., 16, 491 – 559.
- O'NEIL, J. R. et al., 1977: Oxygen and hydrogen isotope composition as indicators of granite genesis in the New England Batholith, Australia. – Contr. Mineral. Petrology, 62, Berlin – New York, 313.
- PINKNEY, D. M. – RAFTER, T. A., 1972: Fractionation of sulfur isotopes during ore deposition the Upper Mississippi Valley zinc-lead district. – Econ. Geol., 67, 315 – 328.
- RIDGE, J. D., 1980: Problemy rudoobrazovaniija v svete novych dannyh ob izotopačh sery, kisloroda i vodoroda. I. Izotopy sery. – Zap. Vsesojuz. mineral. Obšč., Ser. 1, Leningrad, 15 – 29.
- ROBINSON, B. W., 1974: The origin of mineralization at the Tui Mine, Te Aroha, New Zealand, in the light of stable isotopes studies. – Econ. Geol., 69, 910 – 925.
- SMITH, J. W. et al., 1977: A sulfur isotope geothermometer for the trisulfide system galena – sphalerite – pyrite. – Chem. Geol., 19, 83.
- VÁCLAV, J. a kol., 1988: Prognózne zhodnotenie Mo-W mineralizácie južne od Rochoviec. – Geofond, Bratislava, 1 – 386.
- ZAMIATIN, N. I. – ŽDANOVA, T. V., 1986: Izotopy sery i stadijnosc rudoobrazujuščego processa. In: Tezisy dokladov. XI vsesojuznyj simpozium po geochimii izotopov, 1–3 dekabrja, Moskva, 163 – 165.

Isotopic and thermometric research on Mo-W ore mineralization at Rochovce

Summary

This contribution comprises the interpretation of the isotope and thermometric investigation carried out on Mo-W ore mineralization which is related to "granitoids from Rochovce" and extends in superjacent metasediments of Gemeric and Veporic.

Mean $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ values of hydrothermal quartzs have been found to increase from earlier to latter mineralization phases (all data in ‰). I. Mo phase 10.54; beginning of II. Mo phase 10.13; end of II. Mo phase 11.50; W+(Fe-Cu) sulphidic phase 14.25 with substantial trend to increase the variations of these values from older to younger mineralization phases.

TVI decrepitation temperatures for particular mineralization phases: quartz: I. Mo phase 150 – 160 °C; beginning of II. Mo phase 145 – 170 °C; middle of II. Mo phase 200 – 210 °C; end of II. Mo phase 220 – 170 °C; W+(Fe-Cu) sulphidic phase 170 – 130 °C; F-Pb-Zn carbonate phase 130 °C, calcite: W+(Fe-Cu) sulphidic phase 130 – 120 °C; F-Pb-Zn carbonate phase 130 – 80 °C.

Calculated mean $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ values of original oxygen composition of hydrothermal solutions as a source of quartzs (and calcites): I. Mo phase -6.25; beginning of II. Mo phase -6.50; end of II. Mo phase -2.8; W+(Fe-Cu) sulphidic phase -3.0; F-Pb-Zn carbonate phase -3.1 (with greater variations of values in this phase, from -9.36 up to 1.55). The data confirm different contribution of meteoric water to formation of original hydrothermal solutions.

Sulphides of the respective mineralization phases have following $\delta^{34}\text{S}$ values (in brackets are the values of sulphur isotope composition of original hydrothermal solutions derived from graphic diagram): I. Mo phase: molybdenite -3.56 to 0.11 (-0.50 to 0.17); pyrite -0.47 to 1.88 (-0.50 to 0.17); II. Mo phase: beginning – molybdenite -0.73 to -0.30 (-0.50); middle – molybdenite -0.35 (0.17); pyrite 0.03 and 0.48 (-0.50 and 0.17); end – molybdenite -0.77 and 0.15; pyrite -1.55 to 1.58 (-0.52); pyrrhotine 0.64; W+(Fe-Cu) sulphidic phase: pyrite -0.98 to 1.58 (-0.58 and 0.20); pyrrhotine -1.75 to 0.96 (-0.58 and 0.20); Pb-Zn(Bi, Sb) sulphidic phase: sphalerite -3.60; galenite -11.40; (-3.1); the temperature of this couple formation is 45 °C; F-Pb-Zn carbonate phase: sphalerite -3.51 to -2.96; galenite -10.41 to -8.27; (-3.0); the temperature of these couples formation is 61 – 138 °C; pyrite crystals in fissures occupation -25.61 to -23.73 and -6.18 (-3.1 to 0.22).

Based on these values the origin of sulphur is to be looked for in one well homogenized deep-seated source.

The granitoids from Rochovce belong to transient ones both, among I- and S-type, and among the granitoids of ilmenite and magnetite series. Just this granitoids of transient type are usually the source of Mo-W ore mineralization.

Translation: Ing. Ivan Rúčka

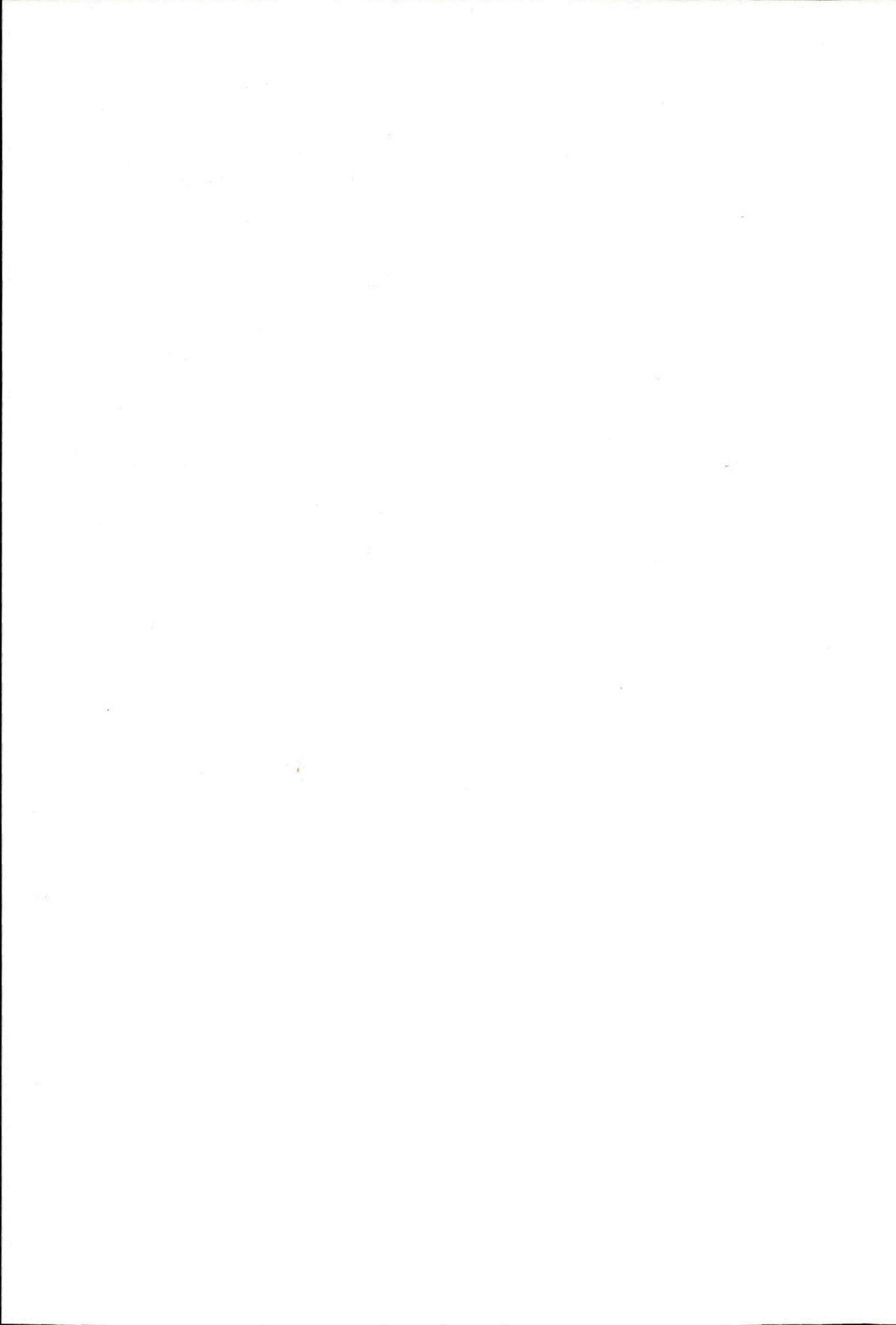
Explanations to Figures

Fig. 1 Schematic geological map and drillhole location (J. HATÁR et al., 1989)

1 – Gemericum, Ochtiná Formation, Carboniferous; 2 – Veporicum, Rimava Formation, Permian, 3 – Veporicum, Slatviná Formation, Carboniferous, 4 – alluvium, 5 – Lubeník – Margecany line, 6, 7, 8 – tectonic lines of lower orders, 9 – old mine, 10 – drillhole location and designation, 11 – line of geological section

Fig. 2 Schematic section across granite intrusion and its metamorphic wall (J. HATÁR ET AL., 1989)

1 – Gemicum, Ochtiná Formation, Carboniferous, 2 – Veporicum, Rimava Formation, Permian,
3 – Veporicum, Slatviná Formation, Carboniferous, 4 – coarse-grained porphyric biotite granites of 1st
intrusive phase, 5 – marginal fine-grained facies of granites of 1st intrusive phase, 6 – granites of 2nd
intrusive phase, 7 – mineralized zone with sulphides and W above 2nd intrusive phase,
8 – mineralized endo- and exocontact zones with molybdenite, 9, 10 – tectonic lines of lower orders, 11
– Lubeník – Margecany line, 12 – drillhole location and designation



JOZEF BEŇKA - FRANTIŠEK CAŇO

Mineralógia, paragenéza a geochemia antimonitových žíl v oblasti Betliar - Čučma - Volovec

2 obr. v texte, 12 tab., I – II fototab.

A b s t r a c t. The submitted paper deals with mineral assemblages and geochemistry of ore components on stibnite veins, including identification of new minerals, and attempts to characterize spatial changes in the mineral composition. An analysis of synmineralization tectonic structures allowed us to distinguish three basic mineralization units within the whole mineralization process. The study proved discontinuous development of the hydrothermal veins, defined two phases as well as several mineralization stages in the mineralization history and distinguished some mineral assemblages.

Úvod

Ešte pred niekoľkými desaťročiami bola rudná oblasť Čučma - Betliar - Volovec jedným z ekonomicky najdôležitejších centier ťažby Sb rúd. Svedčia o tom početné povrchové i banské práce, ktoré indikujú značné množstvo menších i väčších hydrotermálnych žíl. V súčasnosti sú však všetky banské práce zastavené a o rozsiahlosti, intenzite ťažby, či minerálnom zložení rúd môžeme usudzovať len na základe mohutných hál, píng, starších máp a odkazov z literatúry. Z novších prác sú to vrty radu Sb-1-5. Vo v. pokračovaní rudu v študovaných žilách, podobne ako v žilách Spišskogemerského rudohoria, reprezentuje antimonit, v menšej miere jeho sulfosoli.

Okrem kremeňa a v menšej miere karbonátov, ostatná mineralizácia silne ustupuje na úroveň podradnosti. Celé zrudnenie je spojené s hydrotermálnou mineralizáciou a uložené prevažne v staropaleozoických horninách.

RNDr. Jozef Beňka, CSc., Geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava
RNDr. František Caňo, Geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Textúry a štruktúry antimonitových žíl

Rudná výplň študovaných žíl na základe makropozorovania haldového materiálu nie je príliš komplikovaná a má charakter kremeňovo-antimonitový s menším alebo väčším obsahom karbonátov, prípadne iných sulfidov. Textúry rudnej výplne určujú najmä tieto dve zložky. Kremeň a antimonit samostatne i v spoločnom vystupovaní tvoria zväčša masívne až kompaktné textúry, ktoré sú pre túto asociáciu i genetický typ zrudnenia v Spišskogemerskom rudohorí typické. Len vo veľmi zriedkavých prípadoch môžeme pozorovať niektoré iné textúry, o ktorých sa v krátkosti zmienime, nakoľko na základe ich prejavov môžeme usudzovať o synmineralizačnej i postmineralizačnej tektonike.



Brekciové textúry sa nachádzajú veľmi zriedkavo a sú lokalizované obyčajne na tektonicky exponované miesta pri styku žíl s okolnou horninou, poprípade na mieste, kde nastali intenzívnejšie pohyby v rámci samej žily. V týchto prípadoch dochádzalo k mechanickej deštrukcii masívnej kremeňovo-antimonitovej výplne, ktorú neskoršie znovu stmelili mladšie minerály - kremeň II, III, karbonáty a sulfidy.

Len vo veľmi zriedkavých prípadoch sme zaznamenali typickú symetricko-páskovanú textúru. V danom prípade sme ju mohli pozorovať pri striedaní mladších karbonátov s kremeňom a ojedinele kremeňa s antimonitom, alebo v rámci samej antimonitovej výplne. Rebríkovité textúry kremeňa sú dosť nevýrazné. Lokálne ich tvoria kremene mladších generácií a sú značne ovplyvnené intenzívnou vnútrožilnou metasomatózou. Kremeň agresívne preniká do staršej výplne naprieč karbonátovou a zriedkavo i sulfidickej periódy.

Ostatné minerály sa vo veľmi obmedzenej miere zúčastňujú na zložení rudnej výplne. V základnej výplni tvoria nepravidelné žilky, hniezda, šošovky, niekedy až

sietivá listovitého a snopčekovitého usporiadania, dosahujúce niekoľko mm veľkostí. Väčšie akumulácie alebo prejavy týchto textúr sa dajú pozorovať na žilách v bani Fridrich, štôlni Matej a v spodných častiach štôlne Vincent.

Okrem týchto textúr sa na niektorých mineráloch (pyrit, arzenopyrit, kremeň a iné) prejavujú účinky mechanickej deštrukcie v podobe kataklastického porušenia, dokumentujúce pohyby v rámci samej sulfidickej periódy, ktoré boli vyplnené mladšími minerálmi: sfaleritom, chalkopyritom a tetraedritom. Na detailnejšie výsledky štúdia rudnej výplne poukážeme v ďalšom opise minerálov.

Vystupovanie minerálov na žilách

K r e m e ň je najhojnejším minerálom na študovaných žilách a jeho zastúpenie v rudnej výplni sa pohybuje okolo 30 - 35 %, lokálne i viac. Zvlášť hojný je v oblasti Strakovej a ďalej smerom na Volovec, kde tvorí i samostatné monominerálne žily. V žilách utvára šošovky, rôzne hniezda, nepravidelné žilky a iné útvary. Prináleží viacerým generáciám, z ktorých silne prevláda najstaršia generácia. Najstarší kremeň I spravidla vystupuje samostatne, a len lokálne ho ztláčajú mladšie minerály, ako je pyrit, arzenopyrit, chlorit, živec, turmalín.

Kremeň II je podstatne menej zastúpeným minerálom a zvyčajne sprevádza minerály sulfidickej periódy.

Kremeň III je veľmi čistý, číry. Tvorí rôzne žilky a hniezda, uložené v najmladších karbonátoch, alebo sa vyskytuje na okraji žíl.

Spektrálne analýzy najmä najstaršieho kremeňa I a II dokumentujú, že prevažná časť prvkov pozostáva zo skupiny minerálov kremeňovej periódy a okolných hornín.

P y r i t nachádzame vo všetkých žilách, ale jeho koncentrácia nie je všade rovnaká. Najčastejšie sa s ním stretávame v haldách štôlne Jozef a štôlne Gabriela, v Majerskej doline, ale aj v Strakovej. Na ostatných haldách je ho podstatne menej. Treba však poznamenať, že smerom do hĺbky, s pribúdaním chalkopyritu a tetraedritu, sa zvyšuje aj obsah pyritu (vrty Sb-1, 2, 3). Na žilách vystupuje vo viacerých generáciách. Najstarší pyrit nachádzame dosť izolovane v kmeni I obyčajne spolu s arzenopyritom, kde zväčša tvorí idiomorfne zrná až cm rozmerov. Sú intenzívne korodované, mechanicky porušené a nahradené mladšími minerálmi.

Pyrit II má podstatne menšie zastúpenie a asociuje spolu s ostatnými sulfidickými minerálmi v kremenných žilách. Jeho idiomorfne až hypidiomorfne obmedzené zrná sú často uzavreté v chalkopyritovo-pyrotínovo-tetraedritovej mase, čo svedčí o jeho dlhšom kryštalizačnom vývoji, ktorý pretrváva až do kryštalizácie chalkopyritu-tetraedritu.

Pyrit III bol pozorovaný obyčajne vo forme drobných hexaedrických kryštálov v dutinách. K nemu priradujeme aj pyrit asociujúci s pyrotínom a markazitom, ktorý vznikol ako produkt premeny a rozpadu tejto asociácie. Je to preto, lebo na vyčlenenie

ďalšej samostatnej generácie pyritu nemáme nateraz dostatok kritérií, ani porovnávacieho materiálu. Nepochybné je však to, že podstatná časť tohto pyritu vznikala sekundárne.

Mikrochemické zloženie pyritov je jednoduché. Prvky Al, Ca, K, Mg, Na, Si, Ti, Y a časť Ag, As, Bi, Cu pokladáme za heterogénne prímеси z okolných hornín, poprípade minerálov. Ostatné prvky Ni, Co, As, Mo vzhľadom na priebežné vystupovanie sú súčasťou mriežky pyritu.

A r z e n o p y r i t o v é zastúpenie v žilách nie je veľké a pre dosť malé rozmery zrna uniká pozornosti. Výnimkou je azda lokalita v Majerskej doline (pyritová štôlnia, ďalej akumulácie pyritovo-arsenopyritových hniezd na Strakovej a medzi štôlniami Gabriela a Kliment). Na ostatných miestach je vzácny. Arsenopyrit v Majerskej doline tvorí nepravidelné polohy a hniezda v hrubozrnnom mliečnobielom kremeňi I. Len v ojedinelých prípadoch sú to metakrysty dosahujúce aj 0,5 cm veľkosti. Tieto jedince majú pretiahnutý kryštalografický tvar; niekedy tvorí slabé prizmatické až ihličkovité kryštaly. Táto najstaršia generácia arsenopyritu sa veľmi dobre prejavuje aj makroskopicky.

Arsenopyrit II bol pozorovaný v podstatne menšom množstve v asociácii s pyritom II, chalkopyritom a tetradritom, kde tvoril drobné kryštalky allotriomorfného obmedzenia.

Spektrálne analýzy poukazujú na značné znečistenie. Prevažnú časť prvkov predstavujú heterogenity z okolných minerálov, či už horninotvorných alebo žilných (Ag, Al, B, Bi, Ca, Cu, K, Mg, Na, Pb, Si, Sn, Ti, Zr). Za izomorfné prímеси považujeme podradné obsahy Ni, Co a tiež priebežné vystupovanie Mo, ktoré sa pre túto asociáciu i žily stáva charakteristickým. Pozoruhodné sú tiež i obsahy Au, ktoré v pyritoch z tej istej lokality neboli zaznamenané.

C h l o r i t má v študovaných žilách veľmi nepravidelné zastúpenie. Mikroskopicky sa nachádza takmer všade, ale najmä v tesnej blízkosti kontaktov žíl s horninami bázičkejšieho charakteru. Zriedka tvorí i väčšie akumulácie (2 - 4 cm) v podobe nepravidelných hniezd, šošoviek i žiliek, tmeliace staršiu minerálnu výplň. Obyčajne asociuje s kremeňom, turmalínom, sericitom, živcom a málokedy i pyritom.

Výskyty a l b i t u sú v niektorých miestach žíl pozoruhodné, hoci v priemere je nepodstatnou zložkou žilnej výplne. Zaujímavý je svojím vystupovaním v minerálnej asociácii, ako aj postavením v priestore. Najväčšie akumulácie albitu sme zaznamenali na Strakovej a ďalej v smernom pokračovaní na SZ do oblasti štôlní Kliment, Michal a Zuzana. V spomenutých štôlniach, ale najmä v oblasti Betliara, tvorí albit v žilách väčšie koncentrácie, hniezda (8 cm), ale i samostatné žilky hrubé 1 - 2 cm. Albit je v týchto miestach pomerne čistý a len veľmi zriedka prerastený kremeňom, prípadne inými minerálmi, s ktorými asociuje (turmalín, sericit, chlorit atď.).

Vzhľadom na vystupovanie v žilách, ako aj koncentráciu, bol už dávnejšie predmetom štúdia a genetických úvah viacerých autorov. C. VARČEK (1955), F. NOVÁK

(1960), G. PANTÓ (1940) i viacerí ďalší nezávisle od seba predpokladali, že existencia albitu na rudných žilách je podmienená prítomnosťou priaznivých hornín, ktoré by mohli byť zdrojom sodíka. Odlišná je len interpretácia jeho prenosu. Minerálna asociácia i textúrne znaky v našom prípade podporujú domnienku, týkajúcu sa genézy albitu, že tiež prikladáme oveľa väčší význam alterácii z okolných hornín hydrotermálnymi roztokmi, ako juvenilnému pôvodu. Na nami študovaných žilách je albit produktom obohatených hydrotermálnych roztokov z okolných gemeridných granitov.

Vystupovanie albitu na študovaných žilách môžeme rozdeliť na viac typov, ktoré však spolu veľmi úzko geneticky súvisia:

1. Prvý typ reprezentuje jemnozrnný, kompaktný až masívny albit, sfarbený do ružovkasta. Zdá sa, že je najstarší a má najväčšie zastúpenie.

2. Stredne zrnité formy žltobielej až mliečnobielej farby. Tento typ má podstatne menšie zastúpenie a vystupuje vo forme menších žíl.

3. Hrubo zrnný albit vyznačujúci sa temer idiomorfnou formou svojich kryštálov, priehľadnosťou a výbornou štiepatelnosťou. Vyskytuje sa veľmi zriedka.

Mikrochemické zloženie albitov je veľmi jednoduché. Okrem základných súčiastok (Si, Al, Na) a bežných prímiesí, ako Ca, Fe, K, Mg, sú v mriežke izomorfne viazané i Sr, Mn. Obsahy K sa pohybujú rámcovo okolo 0,X až 0,0X. Ostatné prvky považujeme za heterogenity.

T u r m a l í n má v žilách mnoho spoločných znakov, ktoré sme spomínali pri albite, len akumulácie nie sú rovnaké. Najväčšie nahromadenia sú opäť na Strakovej, v štôľňach Gabriel, Vincent, Kliment a Michal. V ostatných lokalitách ustupuje do akcesórií.

V žilách vystupuje v dvoch generáciách, prvá z nich má veľmi úzky vzťah k turmalínom v granitoch. Tento turmalín tvorí hniezda, alebo jemnozrnné agregáty, na ktorých badať účinky kataklázy. Je preniknutý menšími drobnými žilkami kremeňa so sericitom, kalcitom i epidotom. Predpokladáme, že je produktom alterácie pri hydrotermálnom procese.

Druhá generácia turmalínu je vyvinutá vo forme dlhostĺpčekovitých, ale tiež stebelnatých až vláknitých agregátov v asociácii s kremeňom, karbonátmi a zriedkavo i niektorými sulfidmi.

Kvalitatívne spektrálne analýzy turmalínov priniesli široký diapazón zistených prvkov, ktorý mriežka turmalínu dovoľuje vzhľadom na svoje chemické zloženie i možnosti izomorfného zastupovania. Za izomorfné považujeme Ga, Cr, Sr. Dost' obťažné je diskutovať o priebežných obsahoch Ni, Co, Cu, Pb, pretože sa v turmalínoch často nachádzajú aj vo väčších množstvách.

E p i d o t je na žilách len veľmi nepodstatnou zložkou a jeho význam pripisujeme skôr geochemickým aspektom, ktoré môžu poslúžiť pri celkovom posudzovaní hydrotermálneho procesu. Väčšie zastúpenie epidotu i zoizitu sme zaznamenali opäť len v oblasti Strakovej a akcesoricky v Majerskej doline. Na Strakovej tvorí drobné hniezda a výplne dutín, kde má podobu nepravidelných zrn až

kompaktných zemitých más. Makroskopicky je nápadný svojou sýtozelenou až žltozelenou farbou. Asociuje so zoizitom, chloritom, kremeňom a jemnozrnným turmalínom. Výskyt epidotu v tejto asociácii len potvrdzuje súvislosť vzniku spomínaných minerálov s účinkom hydrotermálnych roztokov na okolné horniny, ako aj analógiu ich vzniku.

S i d e r i t bol v tejto oblasti nájdený len vo vrtnom jadre Sb-2 v hĺbke 230,2 m, kde prerastá s Fe-dolomitom. Pozoruhodnejšie obsahy boli zaznamenané na haldách v Jánovej doline, kde je v bohatších koncentráciách. Treba však poznamenať, že ani v jednom prípade sa siderit nenachádzal v typickej antimonitovej asociácii, ale asocioval s minerálmi: chalkopyrit, tetraedrit, pyrit, pyrotín a karbonáty. Antimonit, príp. jeho sulfosoli, sa nachádzajú len vo veľmi malých množstvách. V štôlni Vincent bol siderit identifikovaný len po prácnej separácii z Fe-dolomitu, s ktorým sa tu veľmi intímne prerastá a tvorí drobné zrnká dosahujúce sotva mm hrúbky.

Siderit, nachádzajúci sa na žilách v Jánovej doline neďaleko Betliara, má podstatne väčšie zastúpenie. Jeho koncentrácie sú makroskopicky pozorovateľné a obyčajne tvorí nepravidelné hrubozrnné agregáty. Spravidla je uložený v mliečnobielom kremeňi, poprípade v blízkosti Fe-dolomitových hniezd, a dosahuje až niekoľko cm veľké agregáty. Vzhľadom na minerálnu asociáciu, v ktorej pyrit vystupuje, máme pochybnosti, či siderit v tejto lokalite prináleží k typickým antimonitovým žilám. Podľa minerálnej asociácie patrí už k prechodnému typu žíl s pestrou asociáciou minerálov bežnou na sideritových žilách a s hojnými obsahmi sulfosolí Sb, Bi, Pb.

F e - d o l o m i t (a n k e r i t) je na žilách dosť častý, ale jeho celkové zastúpenie je menej podstatné. Relatívne najväčšie obsahy sme zaznamenali na lokalite v Majerskej doline, na štôlni Kliment. Menšie obsahy boli nájdené i na štôlniach Matej, Vincent a Straková. Dolomiticko-ankeritický karbonát tvorí na žilách alebo v ich tesnej blízkosti samostatné žilky či šošovkovité zdureniny až hniezda, zriedkakedy dosahujúce viac ako 1 cm hrúbky. Tieto žilky prenikajú cez staršiu žilnú výplň, sledujú okraj žily s okolnou horninou, alebo prenikajú po foliačných plochách do okolných hornín.

Identifikáciu Fe-dolomitu sme potvrdili diferenciálno-termickou analýzou, v ktorej stredný endotermický efekt proporcionálne závislý od prítomnosti FeO potvrdzuje mierne zvýšený obsah izomorfného obsahu FeO. Chemická analýza vzorky zo štôlne Kliment ukázala, že ide o Fe-dolomit s vyšším obsahom FeO. V zmysle klasifikácie, ktorú spracovali A. N. WINCHEL - H. WINCHEL (1951), analyzovaný Fe-dolomit sa svojím zložením nachádza na hranici medzi ankeritom a Fe-dolomitom.

Tabuľka 1

FeO	MgO	CaO	MnO	SiO	CO ₂	N zv.	Spolu
11,32	12,849	30,12	0,806	0,13	44,36	0,12	99,705

Kryštalochemický vzorec: Ca_{0,523} Fe_{0,153} Mg_{0,310} Mn_{0,110}

Spektrálne analýzy vzoriek odobraných z viacerých miest študovaných žíl sa prakticky nemenia. Zaujímavé a v analýzach priebežne vystupujúce obsahy Cu, Y, Yb, Pb a Ni považujeme za charakteristické prímеси Fe-dolomitov, ktoré sa viažu v jeho mriežke. Väčšina týchto prvkov býva registrovaná v analýzach aj z iných lokalít Spišsko-gemerského rudohoria. U niektorých prvkov je však možný i heterogénny pôvod (Cu, Pb).

Kalcit sa na Sb-žilách Čučmy a Betliara vyskytuje dosť často, ale v menších koncentráciách. Hojný je len na ložisku Straková, menej sa nachádza v štôľňach Majer a Gabriela v Čučme. Na ostatných lokalitách je už pomerne vzácny.

Na spomenutých žilách vystupuje kalcit v podobe drobných žiliek, nepravidelných hniezd, ale aj ako výplň menších dutín. Väčšie akumulácie kalcitu dosahujú hrúbku cca 10 - 20 cm, žilky rádovo okolo 1,0 cm.

Z genetického hľadiska je zaujímavý najstarší, sivastý, masívny kalcit, asociujúci s minerálmi kremeňovej periódy, ktorý zrejme vznikol ako produkt migračných procesov z okolných hornín.

Kalcit II tvorí prevažne drobné 1 - 2 mm hrubé žilky, prenikajúce cez staršiu výplň kremeňovej periódy a Fe-dolomitu. Žilky majú monominerálnu výplň.

Kalcit III je najhojnejší a jasne mladší od sulfidickej periódy, ktorou preniká vo forme drobných (0,4 - 1 cm) žiliek. Často tvorí i niekoľkokentimetrové hniezda hrubokryštalického kalcitu.

Poslednou generáciou sú kalcity tvoriace výplň dutín a drobných puklín, ktoré sa makroskopicky odlišujú od predchádzajúcich nápadnou čistotou kryštálov, kryštalomorfológiou, výbornou štiepatelnosťou.

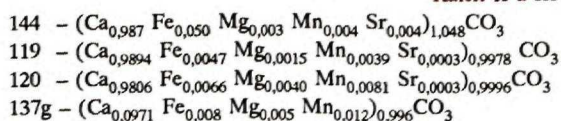
Kalcit sme identifikovali sériou DTA, ako aj kvantitatívnymi chemickými analýzami. Termogramy registrovali veľmi čistý materiál s výrazne registrovanou endovlnou, spôsobenou disociáciou CaCO_3 v oblasti 920 °C.

Tabuľka 2 Kvantitatívne chemické analýzy kalcitu

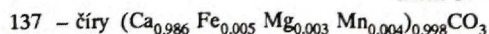
Č. vzorky Lokalita	144 Majer	137g Straková	137 mladší Straková	119 hniezda Straková	120 Straková
FeO	0,37	0,54	0,41	0,34	0,64
MgO	0,124	0,207	0,127	0,062	0,124
CaO	55,14	54,62	55,26	55,32	54,36
MnO	0,30	0,761	0,296	0,277	0,703
SrO	0,043	0,070	0,047	0,034	0,037
CO ₂	43,46	43,23	43,46	43,72	43,37
N zv.	0,18	0,20	0,12	0,14	0,55
Spolu	99,617	99,28	99,717	99,893	99,984
Č. anal.	588	589	590	591	593

Kryštalochemické vzorce:

Kalcit II a III



kalcit IV – najmladší



Chemické a spektrálne analýzy kalcitov dokumentujú izomorfné prímеси Sr a Pb, ktoré uvádza vo svojom kompendiu J. D. DANA - E. S. DANA (1951), ale i A. G. BETECHTIN (1955). Ostatné prvky, ktoré sú bežne zachytené v analýzach, majú svoj pôvod v heterogénnych prímесиach Al, Cr, K, Na, Si, Li z hornín alebo okolných minerálov.

Pyrotín - celkove môžeme konštatovať, že patrí medzi vzácne minerály. Makroskopicky bol nájdený v jadrách vrtoV Sv-1, Sb-2 a v spodnej štôlni Jánovej doliny, kde asociuje s pyritom, chalkopyritom a v menšej miere s galenitom. Najmä v chalkopyrite tvorí nepravidelné pretiahnuté agregáty typickej ružovej farby s charakteristickou anizotropiou, sprevádzanou polysyntetickým lamelovaním. Meraním tvrdostí sa však zistilo, že v porovnaní s inými lokalitami v Spišskogemerskom rudohorí vykazuje nami študovaný pyrotín nižšie hodnoty tvrdosti. Namerané hodnoty VHN₅₀ sa pohybujú od 221 do 249,5 kp/mm², čo je oproti pyrotínu z Vodnej bane i Novoveskej Huty (M. HÁBER, 1980) v priemere o 60 - 80 kp nižšie. Všetky tieto hodnoty však zapadajú do tabelárnych údajov, ktoré pre pyrotín uvádza S. I. LEBEDEVOVÁ (1963).

Postavenie pyrotínu v sukcesii je často diskutované. Podľa našich poznatkov je pyrotín jedným z najstarších minerálov sulfidickej periódy a kladieme ho tesne za pyrit a arzenopyrit. Svedčí o tom ich vystupovanie v asociácii.

Pyrotín v oxidačnej zóne je dosť nestály, pričom sa ľahko rozpadá a vzniká jemnozrnný pyrit a markazit s tvorbou charakteristických štruktúr. Často môžeme pozorovať tak nahradzovanie pyritu pyrotínom, ako aj vznik sekundárneho pyritu po pyrotíne. V pyrotíne často sledujeme okrúhle telesá, ktoré majú na okrajoch novotvarov tmavé lemy, tvorené asi magnetitovým pigmentom. R. RAMDOHR (1960) ich nazýva "medziproduktom", ktorý má len veľmi malú stabilitu a hneď sa rozkladá. Výsledkom týchto desulfidizačných procesov sú potom značné agregáty markazitu a sekundárneho pyritu.

Mikrochemické zloženie pyrotínu sme sledovali niekoľkými spektrálnymi analýzami. Podľa nich Ni nedosahuje vyššie hodnoty, ktoré by svedčili o jeho obsahovej závislosti od pentlanditu, poprípade o izomorfii Ni a Co. Domnievame sa preto, že zistený obsah Ni a podobne aj Co môžeme považovať za prímеси viazanú na

iné minerály (ullmanit, willyamit). O ostatných prvkoch predpokladáme, že pochádzajú z minerálov, s ktorými sa pyrotín veľmi intímne prerastá.

Chemické zloženie pyrotínu z 12 analyzovaných bodov meraných na mikroanalyzátore je nasledovné (atóm. %):

Tabuľka 3

S	39,1633	Co	0,2991
Fe	60,0825	Cu	0,1158
Ni	0,1208	As	0,1441

Kryštalochemický vzorec: $(\text{Fe}_{0,86} \text{Co}_{0,004} \text{Ni}_{0,001})_{0,865}\text{S}$

U l l m a n i t vystupuje na žilách ako veľmi vzácny minerál a podarilo sa nám ho identifikovať len pomocou elektrónového mikroanalyzátora (fototab. 1). Jeho nepravidelné zrná boli identifikované na žilách vrto v hĺbke 265,50 m, Sb-3 v hĺbke 101 m a v haldách štólne Ján, kde vystupuje v asociácii s chalkopyritom, pyritom, kremeňom, pyrotínom, willyamitom, galenitom a sfaleritom.

Ullmanitové zrnká obyčajne sledujú puklinky a okraje zrn pyritu a pyrotínu, kde tvoria biele, svetlé, drobnozrné agregáty so slabým krémovým odtieňom, dosahujúce iba mikrometrové veľkosti zrn. Len na jednom mieste sa nám ho podarilo identifikovať aj v chalkopyrite, kde vystupuje v asociácii pyrit - chalkopyrit - pyrotín - sfalerit.

Chemické zloženie ullmanitu môžeme dokumentovať len meraním pomocou elektrónového mikroanalyzátora. Priemerná analýza (9 mer. bodov) priniesla nasledovné údaje o zložení:

Tabuľka 4

S	Fe	Cu	Pb	Ni	Co	Bi	Sb	Ag
14,0171	0,3459	0,000	0,3045	26,6421	0,0409	0,000	59,2456	0,0053

Vypočítaný kryštalochemický vzorec má túto formulu: $(\text{Ni}_{0,39} \text{Sb}_{01,113} \text{Fe}_{0,001})\text{S}$.

W i l l y a m i t - na študovaných žilách patrí k novoopísaným minerálom. Zistili sme ho vo vzorkách v štólne Ján zo spodnej haldy neďaleko Betliara, kde vystupuje vo forme nepravidelne ohraničených drobnozrných agregátov na okraji pyrotínu. Zvyčajne asociuje s pyrotínom, ullmanitom, galenitom a rýdzim Bi. Pod optickým a riadkovacím mikroskopom možno často pozorovať izometrické zrná s vysokou odrazivosťou, bielej farby, so slabým krémovým odtieňom. Je izotropný. Vzhľadom na jeho veľmi vzácny výskyt a menšie zrná nemohli sme bližšie sledovať jeho ostatné vlastnosti.

Chemické zloženie sledované bodovou rtg. mikroanalýzou JCXA-733 Jeol - dr. F. CAÑO - vykázalo nasledovné údaje:

Tabuľka 5 Č. vzorky 279, lokalita Betliar, štôlna Ján, spodná halda

S	14,0553	14,0474	14,0555	14,0541	14,0451
Fe	0,9843	1,3785	1,1221	0,9841	1,2314
Cu	0,0504	0,0300	0,0030	0,2990	0,3001
Pb	0,5061	0,3462	0,4261	0,4221	0,4231
Ni	9,8963	8,1250	8,1002	8,1034	8,8211
Co	16,3010	17,6744	17,1241	17,2000	17,6432
Bi	0,0000	0,5490	0,2413	0,3426	0,3821
Sb	59,6997	58,4798	58,9641	59,0021	58,8243
Ag	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Spolu	101,4931	100,6303	100,0364	100,4074	101,6708

Kryštalochemický vzorec: $(\text{Co}_{0,666} \text{Ni}_{0,335} \text{Fe}_{0,046})_{1,057} \text{Sb}_{1,107}\text{S}$

S falerit patrí medzi dosť často sa vyskytujúce minerály na študovaných žilách, ale svojou koncentráciou nepatrí k ekonomicky dôležitým minerálom. Okrem štôlní Fridrich a Straková a možno Vincent sa nachádza v prevahe len v mikroskopickú forme.

Makroskopicky dobre pozorovateľné agregáty sfaleritu sú známe najmä z lokality bane Fridrich, kde dosahujú aj niekoľkomilimetrové veľkosti. Sfalerit je v týchto žilách uložený v kremeň s menším obsahom karbonátov, pričom najväčšie koncentrácie sfaleritu sú lokalizované na okrajových častiach žíl. Veľkosť a hustota vystupujúcich agregátov je variabilná, no v niektorých prípadoch sa na ploche 10 cm^2 nájde niekoľko 1 - 2 cm agregátov.

Sfalerit v Strakovej nemá také rozmery, ale hustota jeho výskytu je väčšia. Jednotlivé agregáty dosahujú veľkosť okolo 2 - 3 mm a sú uložené v kremeňovo-sulfidickej asociácii minerálov reprezentovaných galenitom, pyritom, antimonitom a ďalšími Pb-Sb-Bi-sulfosolami. Úplne odlišné postavenie má sfalerit z vrtu Sb-1, ktorý vystupuje na kremeňovo-karbonátovej žilke s veľmi malým obsahom ostatných sulfidov.

Meraním mikrotvrdostí sme získali pomerne široké rozpätie hodnôt, ktoré sa pohybuje od VHN_{50} 153,2 do 223,2 kp/mm^2 . Čo spôsobuje túto variabilitu mikrotvrdostí, predbežne nevieme, ale sfalerity z jednej lokality a z tej istej asociácie minerálov si zachovávajú približne rovnakú mikrotvrdosť. Sfalerit z bane Fridrich dosahuje najvyššie hodnoty, zo Strakovej najnižšie a sfalerit z vrtu Sb-1 má hodnoty VHN_{50} okolo 180 kp/mm^2 . Je pravdepodobné, že na mikrotvrdosť má vplyv i minerálna asociácia, v ktorej sfalerit vystupuje.

Výsledky spektrálnych analýz potvrdzujú, že študované sfalerity nemajú

zvýšený obsah stopových prvkov. Skôr môžeme povedať, že sú chudobnejšie na In, Ga a Ni, ktoré sa na lokalitách v Rožňave (F. NOVÁK, 1960) nachádzajú.

Na presnejšie zistenie chemického zloženia tohto minerálu sa vykonalo niekoľko chemických analýz.

Tabuľka 6

Č. vzorky	53	127	74	70	71
Zn	59,880	63,8100	65,4500	64,8400	65,7800
S	29,270	30,5500	31,7100	31,2600	31,7600
Fe	5,11	2,6600	1,4000	2,0300	1,3800
Cu	0,175	0,0240	0,0038	0,059	0,0039
Mn	0,140	0,0065	0,0010	p. m. d.	0,0010
Ni	p. m. d.	p. m. d.	p. m. d.	p. m. d.	p. m. d.
Pb	0,021	0,1260	0,0038	0,0180	0,0049
Co	0,059	0,0340	0,0240	0,0240	0,0220
Ag	0,08	0,0012	p. m. d.	0,0007	0,0002
Cd	p. m. d.	p. m. d.	p. m. d.	p. m. d.	p. m. d.
N. zvyš.	2,956	1,94	0,734	1,151	0,728
Spolu	97,619	99,1517	99,3608	99,326	99,68

p. m. d. = pod medzou dôkazu

Lokalita: 53 – vrt Sb-1 (Čučma)

127 – Straková, spodná halda – Betliar

74 – baňa Fridrich, horná halda – Čučma – hrubozrnný sfalerit

70 – baňa Fridrich, spodná halda na ceste – Čučma

71 – baňa Fridrich, horná halda – Čučma – pri antimonite

Kryštalochemické vzorce sfaleritov:

53 – $(Zn_{0,979} Fe_{0,010})_{0,989} S_{1,000}$

127 – $(Zn_{1,321} Fe_{0,004})_{1,025} S_{1,000}$

74 – $(Zn_{1,021} Fe_{0,020})_{1,041} S_{1,000}$

70 – $(Zn_{1,089} Fe_{0,044})_{1,133} S_{1,000}$

71 – $(Zn_{1,021} Fe_{0,020})_{1,041} S_{1,000}$

Z i n c k e n i t bol veľmi vzácné nájdený v haldách hornej štólne v bani Fridrich (v štólne Karolína) na Grexe a v novovzťahovaných štôlnach na Strakovej pri Betliari. V oboch prípadoch sme ho pozorovali vo forme drobných nepravidelných zŕn, uzavretých vo sfalerite.

Vzhľadom na malý výskyt stručne uvádzame výsledky mikroskopického pozorovania. Zinckerit tvorí veľmi drobné agregáty, xenomorfné zrná svetlokovej až bielej farby so slabým nádychom do krémovej. Je mäkký a vidieť na ňom slabšie ryhovanie, ktoré sa zvyrazňuje v smere predĺženia. Je anizotropný, s odrazivosťou podobnou galenitu. Ostatné diagnostické vlastnosti sme nemohli overiť pre malé

rozmary. Chemické zloženie bolo zisťované elektrónovou mikroanalýzou a má nasledovné hodnoty:

Tabuľka 8

Č. vzorky 33, lokalita: Grexa – baňa Fridrich, horná štôľňa

Atóm %	1	2	3	4	5
S	23,75	24,19	24,28	24,66	24,18
Ag	0,73	0,59	0,40	0,00	0,39
Pb	31,96	31,91	31,54	31,59	32,01
Sb	43,56	43,31	43,54	43,75	43,42
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Spolu	100,00	100,00	99,76	100,00	100,00

Atóm %	6	7	8	9	10
S	24,66	24,00	24,46	25,18	24,57
Ag	0,00	0,00	0,91	0,00	0,76
Pb	32,39	43,17	42,75	44,26	43,41
Sb	43,91	31,93	31,48	30,44	31,25
Cu	0,00	0,00	0,40	0,12	0,00
Spolu	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99

Kryštalochemický vzorec: $(\text{Pb}_{0,800} \text{Sb}_{0,915} \text{Ag}_{0,018})_{1,733} \text{S}$

R ý d z e Au bolo identifikované len v jednom prípade, v žilách bane Fridrich, kde sme mohli pozorovať drobné pliešky, veľké cca 0,4 - 0,6 mm. Zlato sa vyskytovalo v asociácii so sfaleritom a kremeňom.

R ý d z i Bi sme zistili pomocou elektrónovej mikroanalýzy v nábrusoch spodnej štôľne Ján, kde tvorí drobné zrná, vystupujúce v pestrej minerálnej asociácii v pyrotíne spolu s ullmanitom, chalkopyritom, pyritom a zinckenitom (pozri foto-tab. 2).

Na ilustráciu uvádzame výsledky z elektrónového mikroanalýzátora JCSA-733 Jeol.

Tabuľka 8 Bizmut – rýdzi (Bi)

Č. vzorky 279, lokalita Betliar, štôľňa Ján, spodná halda

S	0,0759	0,0000	0,000
Fe	0,1221	0,0125	0,1321
Cu	0,0000	0,0000	0,0000
Pb	0,2534	0,0000	0,0000
Ni	0,0321	0,0550	0,0050
Co	0,0000	0,0004	0,0000
Bi	99,1981	100,2773	99,6933
Sb	0,6090	0,4411	0,3720
Ag	0,0261	0,0468	0,0201
Spolu	100,3167	100,3452	100,2225

Chalkopyrit sa nachádza na žilách vcelku v malých množstvách. Makroskopicky bol pozorovaný na Strakovej a vo vrtoch Sb-2 a Sb-3, najmä v hlbších častiach, kde sú jeho koncentrácie podstatne väčšie. Mikroskopicky bol študovaný zriedka i na ostatných žilách.

Chalkopyrit vždy sprevádza typická minerálna asociácia - tetraedrit, chalkostibit, galenit, pyrotín s ďalšími Sb-minerálmi. Je zreteľne mladší než pyrit I a II, arzenopyrit I a II i sfalerit a veľmi úzko asociuje najmä s menej hojným tetraedritom. Pri štúdiu jeho postavenia v sukcesii v asociácii s týmito minerálmi sa zdá, že kryštalizačný interval vylučovania chalkopyritu je značne široký. Vystupuje vo dvoch generáciách. Prvá generácia tvorí hniezda a nepravidelné polohy, dosahujúce až 1 cm veľkosti. Druhá je mikroskopického charakteru, keď v podobe vlasových žiliek preniká cez chalkostibit a bournonit.

Spektrálne analýzy potvrdzujú, že chemické zloženie chalkopyritov nie je príliš komplikované. Okrem základných stavebných súčiastok Cu, Fe môžeme za izomorfné pokladať Ag, Sn a Zn, pretože obsahy tetraedritu, ktorý je nositeľom týchto prvkov, sú veľmi skromné. Zaujímavý je opäť obsah Mo, ktorý sa stáva pre staršie minerály sulfidickej periódy tejto oblasti takmer charakteristickým.

Namerané hodnoty mikrotvrdości chalkopyritov sa pohybujú od VHN_{50} 159,2 do 192 kp/mm^2 . Sú to hodnoty dosť nízke v porovnaní s mikrotvrdošťami, ktoré uvádza M. HÁBER (1980) z Novoveskej Huty VHN_{50} 168 - 240 kp/mm^2 , alebo F. REGÁSEK (1967) zo Sloviniak - priemer 221 kp/mm^2 a J. BEŇKA (1974) z Mlyniak - priemer 220 kp/mm^2 . Domnievame sa, že znížené hodnoty sú ovplyvnené chemickým zložením.

Tetraedrit má podstatne menšie zastúpenie ako chalkopyrit a bol zistený len na základe mikroskopického štúdia vrtného materiálu Sb-3 z Čučmy a zo

Strakovej. Tvorí obyčajne nepravidelné zrná prerastajúce chalkopyritom, jamesonitom a vzácné i pyritom a arzenopyritom. Od chalkopyritu je vždy mladší.

Pre vzácné vystupovanie sa nám podarilo separovať len jednu vzorku na spektrálnu analýzu, ktorá opäť dokumentuje, že sulfidy sú v študovaných lokalitách pomerne chudobné na stopové prvky. V tetraedrite z Čučmy chýbajú také prvky, ako je Cd, Hg, Co, Ni, teda prvky, ktoré sú v tetraedrite z iných lokalít bežné. Ak považujeme Ag, Bi, Fe, Ni za izomorfné v mriežke tetraedritu, tak všetky ostatné prvky prináležia heterogenitom z hornín, kremeňa a karbonátov.

Na lepšiu ilustráciu uvádzame iba 3 body merané elektrónovým mikroanalýzátorom, pretože viac meraní sa nám nepodarilo vykonať.

Tabuľka 9 Tetraedrit (Cu_3SbS_3)

Č. vzorky 151, lokalita: Čučma, vrt Sb-2, hĺbka 238

S	23,83	23,6124	24,0384
Fe	5,5184	4,7029	5,7135
Cu	38,0462	38,4199	38,5709
As	2,1785	0,0647	2,3958
Ni	0,0416	0,0416	0,0093
Co	0,0000	0,0000	0,0241
Bi	0,0000	0,0000	0,0000
Sb	28,7753	29,8817	27,7904
Ag	0,0116	0,0000	0,0360
Zn	0,0000	2,0000	1,5010
Spolu	98,4059	98,7233	100,0789

Chalkostibit patrí medzi vzácné minerály na študovaných žilách. Väčšie akumulácie boli zistené len na Strakovej a na menších žilkách z vrtu Sb-2. Makroskopicky sme ho nikde nepozorovali. Mikroskopicky je veľmi úzko spätý s tetraedritom (obr. 3), chalkopyritom a ďalšími Sb-minerálmi, s ktorými sa často prerastá. Jeho identifikáciu sme overovali i rtg analýzou, pričom namerané hodnoty línii sa dobre zhodujú s tabelárnymi údajmi pre chalkostibit od V. I. MICHJEVA (1957). VHN chalkostibitu je $198,4 \text{ kp/mm}^2$. Chemické zloženie zisťované elektrónovou mikroanalýzou dokumentujú merania, kde priemer v 10 meraných bodoch dosahuje tieto hodnoty:

S	24,5943	Co	0,0107	Kryštalochemický vzorec: ($\text{Cu}_{0,2104} \text{Sb}_{1,080}$) S_2
Fe	0,0259	Bi	0,0000	
Cu	25,6642	Sb	50,4515	
Pb	0,0672	Spolu	100,8285	
Ni	0,0147			

B o u r n o n i t sa tu vyskytuje dosť ojedinele. Väčšie agregáty boli zaznamenané len z oblasti ložiska Straková a drobné zrná boli ojedinele identifikované aj vo vrtoch Sb-2 a Sb-3. Bournonit tu tvorí obyčajne pekné kryštaly zarastené v kmeni, alebo masívne hniezda v asociácii s tetradritom, chalkopyritom, galenitom a sfaleritom. Veľmi často tvorí lemy okolo chalkopyritu a tetradritu, od ktorých je zreteľne mladší. Voči galenitu sa zdá byť mladší, i keď sa ich kryštalizačné intervaly v podstate mierne prekrývajú.

Mikrotvrdosť bournonitu vykazovala opäť mierne zníženie hodnoty VHN_{20} 125,6 - 150,8 kp/mm².

G a l e n i t podobne ako ani predchádzajúce minerály nedosahuje na žilách väčšie zastúpenie. Sú to spravidla drobnozrnné agregáty akcesorického charakteru, asociujúce s pyritom, chalkopyritom, bournonitom, kremeňom a karbonátmi. Galenitové agregáty dosahujú maximálne 5 - 8 mm veľkosť, zvyčajne sú to však milimetrové zrnká rozptýlené v spomenutej asociácii. Najväčšie nahromadenia galenitu sme zaznamenali na drobných žilkách vrtu Sb-3, ďalej na obidvoch haldách lokality Straková, ale i v štólňi Gabriela.

V sukcesii má galenit dosť presné postavenie. Je zreteľne mladší od karbonátov, aj od pyritu, sfaleritu, chalkopyritu, tetradritu a bournonitu, ale starší od antimonitu.

Meraním mikrotvrdoosti galenitu sme dosiahli hodnoty, ktoré sú opäť nižšie, než uvádzajú prepočtové tabuľky *LEBEDEVOVEJ* (1963) pre galenit VHN_{20} 56 kp/mm².

B o u l a n g e r i t má malé zastúpenie na žilách. Bol identifikovaný na základe mikroskopického štúdia v odrazenom svetle z lokalít bane Fridrich, v žilách v Strakovej a v menšej miere vo vrte Sb-3. Tvorí tu drobnozrnné celistvé agregáty, ale v prevahe stebelnaté agregáty oceleovosivej farby zarastené v kmeni v asociácii so sfaleritom a galenitom.

B e r t i e r i t bol pozorovaný temer na všetkých študovaných lokalitách ako súčasť antimonitovej rudy, ale nepodarilo sa nám získať čistý materiál na chemické zhodnotenie. Tvorí obyčajne jemnozrnné agregáty, ktoré sa prerastajú s antimonitom. Relatívne väčšie koncentrácie sme zaznamenali len zo Strakovej, menej z ďalších žíl zo štólne Kliment a Gabriela.

J a m e s o n i t bol v makroskopickom množstve nájdený len v lokalite Straková. Na ostatných žilách má vcelku akcesorický charakter. Na spodnej halde v Strakovej, kde dosahuje i väčšie koncentrácie, tvorí stebelnaté agregáty oceleovosivej farby, obyčajne zarastené v kmeni. Ostatné sulfidy s ním asociujú len veľmi skromne, aj to len v mikroskopickej forme, kde zriedka nachádzame chalkopyrit a bournonit. Od týchto minerálov sa vždy zdá byť mladší. Na žilách vystupuje v dvoch formách. V hojnejšom množstve ho nachádzame v ihličkovitej až plstnatej forme uložený v kmeni, ale aj ako drúzy v menších dutinkách. Na žilách v asociácii sulfidov vystupuje v celistvej forme (fototab. 4).

Identifikácia jamesonitu zo Strakovej sa overovala difrakčnou analýzou a zistené hodnoty "d" a intenzity línií súhlasia s údajmi V. I. MICHEJEVA (1957).

Spektrálne analýzy dokumentujú, že okrem základných prvkov mriežky jamesonitu Pb, Fe, Sb, väčšinu ostatných prvkov možno pokladať za heterogénne prímеси karbonátov, kremeňa, poprípade hornín (Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Si). Stopové množstvá Ag, Bi, Cu a azda aj Ni vzhľadom na svoje priebežné vystupovanie v analýzach sa môžu izomorfnе viazať na mriežku jamesonitu. Časť obsahového zastúpenia týchto prvkov má však tiež charakter prímеси ostatných sulfidických minerálov, ktoré s ním úzko asociujú.

Tabuľka 10 Kvantitatívna chemická analýza jamesonitu, Betliar – Straková, spodná halda, vz. 137

Sb	Fe	Cu	Pb	Zn	S	N. zv.	Spolu
34,48	1,98	0,517	40,00	0,6221	21,4292	0,5217	100 %

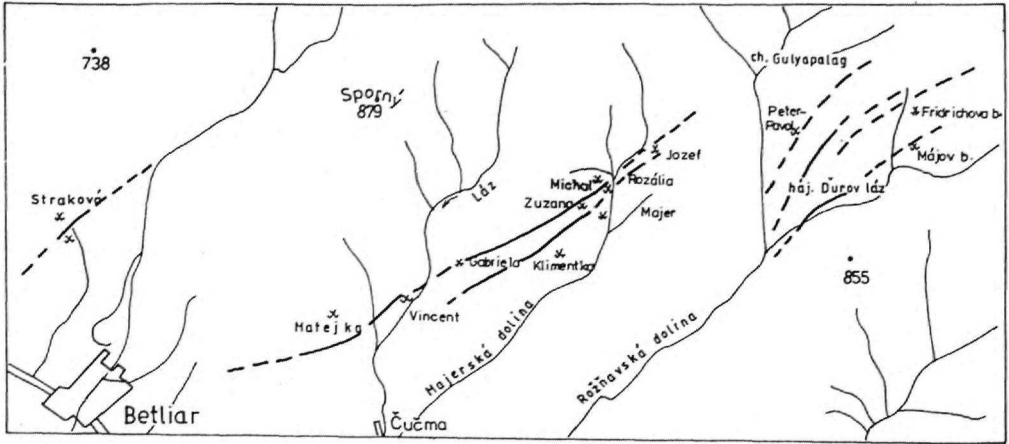
Kryštalochemický vzorec po odrátaní heterogenít: $Pb_{4,08} Fe_{0,75} (Sb_{5,93} Cu_{0,17} Yn_{0,20})_{6,10} S_{14}$

Antimonit má v žilnej výplni popri kremeňi najväčšie zastúpenie ako najdôležitejší rudný minerál. Na všetkých žilách tvorí podstatnú zložku. Výnimkou sú len žily lokalizované do oblasti s. od Ďurovho lazú. Antimonitové agregáty vytvárajú na žilách rôzne útvary. V tomto type zrudnenia majú prevahu charakteristické šošovky, ktoré smerne, ale aj po úklone doznievajú, aby ďalej opäť nadobudli priaznivé hrúbky. Niekedy dosahujú aj viacmetrové hrúbky (na štôlni Gabriela a Kliment). Ďalej sú to nepravidelné hniezda a bloky, postihnuté synmineralizačnou tektonikou. Často sa však stretávame s menšími antimonitovými žilkami, ako prenikajú v smere foliačných plôch aj ďaleko za žily, alebo s jemnými impregnáciami v okolných horninách.

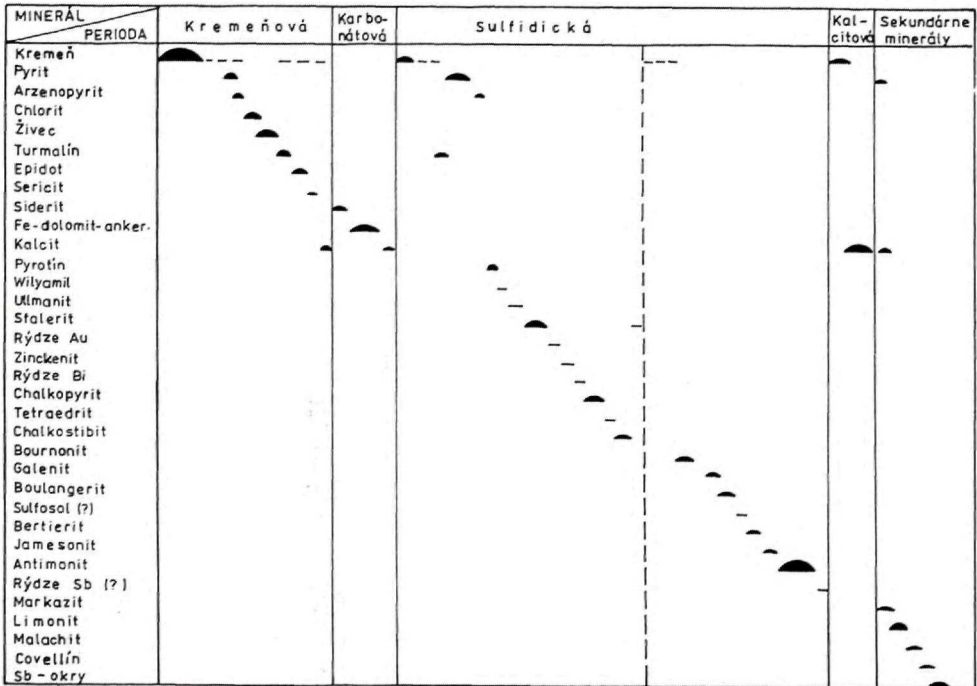
V žilách môžeme rozlíšiť niekoľko typov antimonitu. Prevláda jemnozrnný, masívny, ocelovosivej farby, ktorý má na čerstvých lomových plochách modrosivý nádych. Zriedkavejšie môžeme pozorovať "polohy" kryštalického ihličkovitého antimonitu, ktorý tvorí hrubozrnné agregáty v predchádzajúcom type (štôlna Kliment). Tieto "polohy" sa vo väčších šošovkách aj viackrát opakujú. Domnievame sa, že tento antimonit prináleží jednej generácii a nerovnomernú veľkosť zrna spôsobili len priaznivé priestorové podmienky pri kryštalizácii. Veľmi zriedkavé až vzácne sú ihličkovité kryštaly narastené v dutinách kremeňa alebo inej rudnej výplne.

V sukcesii mineralizácie vystupuje antimonit ako najmladší minerál. Intenzívne zatlačá všetky rudné i nerudné minerály a vzhľadom na veľmi blízky vzťah k ostatným Sb-Pb minerálom sa často prerastá bertieritom, boulangeritom a jamesonitom.

Mikrotvrdoti antimonitov sa pohybujú v nižšej časti škály mikrotvrdoti, ktorú uvádza S. L. LEBEDEVOVÁ (1963) pre antimonit. Anizotropia mikrotvrdoti má rovnako



Obr. 1 Situačná mapa priebehu Sb žíl (mierka 1:50 000)



Obr. 2 Schéma sukcesie mineralizácie na antimonitových žilách Betliar - Čučma

Tabuľka 11 Kvantitatívne spektrálne analýzy antimonitov v ppm

Č. vzorky	Lokalita	Č. anal.	As	Fe	Zn	Bi	Pb	Cu	Ag	Co	Ni
114	Klement štôľňa	1 349	-	269,2	-	-	56,2	26,3	<3	-	-
114	Klement štôľňa	1 350	<100	300,0	-	-	55,0	28,2	<3	-	-
114	Klement štôľňa veľká halda	1 351	<100	512,9	-	-	58,9	30,0	<3	-	-
19	Klement spodná halda	1 339	-	1 148	<100,0	-	363,1	141,3	<3	-	-
115	Klement štôľňa veľká halda	1 352	-	1 096,0	-	-	208,9	63,1	<3	-	-
116	Klement štôľňa	1 353	-	575,4	-	-	691,8	933,0	<3	-	-
116a	Klement štôľňa	1 355	-	406,6	<100	-	549,5	102,3	<3	-	-
122	Klement hlavná štôľňa	1 362	-	323,6	<100	-	55,0	26,3	<3	-	-
122a	Klement hlavná štôľňa	1 363	-	467,7	<100	-	63,1	24,6	<3	-	-
76	Gabriela veľká halda	1 348	-	338,8	-	-	93,3	43,7	<3	-	-

pokračovanie tabuľky 11

Č. vzorky	Lokalita	Č. anal.	As	Fe	Zn	Bi	Pb	Cu	Ag	Co	Ni
78	Gabriela hlavná halda	1 570	147,9	398,1	<100	-	524,8	38,0	<3	-	-
140	SZ od štôlne Gabriela	1 354	-	776,2	-	-	457,1	83,2	<3	-	-
118	Michal štôľňa	1 356	204,2	645,7	<100	-	218,8	300,0	<3	-	-
142	Vincent štôľňa	1 365	478,6	30,0	<100	-	81,3	51,3	<3	-	-
142a	Vincent štôľňa	1 364	-	208,9	-	-	39,8	16,2	<3	-	-
3	Fridrich b. spodná halda	1 337	-	660,7	302,0	300,0	5 623	151,4	<3	-	-
4	Fridrich baňa pri kríži	1 338	-	186,2	489,8	12,9	4 365	300,0	<3	-	4,8
35	Fridrich baňa	1 345	-	204,2	120,2	81,3	5 495	162,2	<3	-	<3
70	Fridrich baňa	1 346	-	169,8	162,2	10,0	2 291	169,8	<3	-	<3
70	Fridrich baňa	1 347	-	173,8	138,0	-	1 380	166,0	<3	-	<3
35	Vzmáhaná Fridrich baňa	1 344	-	182,0	114,8	50,1	3 467	158,5	<3	-	<3
20	Majer štôľňa	1 341	195	676,1	204,2	6,3	1 230	141,3	<3	-	-
21	Majer štôľňa	1 342	<100	1 380	100,0	-	524,8	138,0	<3	-	-

pokračovanie tabuľky 11

Č. vzorky	Lokalita	Č. anal.	As	Fe	Zn	Bi	Pb	Cu	Ag	Co	Ni
22	Jozef vrchná štôľňa	1 343	-	87,1	-	-	524,8	107,2	<3	-	-
131	Jozef stredná štôľňa	2 042	-	1 585	281,8	-	5 623	177,8	<3	3,4	-
132	Jozef spodná štôľňa	2 143	-	1 660	223,9	-	2 239	109,6	<3	3,3	-
158	Matejka štôľňa halda	1 359	-	253,0	120,2	-	602,2	123,0	<3	-	-
119	Straková spodná halda	1 357	549,5	1 259	131,8	-	1 950	131,8	<3	-	-
119a	Straková spodná halda	1 358	346,7	794,4	562,3	-	501,2	154,9	<3	-	-
121	Straková horná halda	1 360	-	269,2	<100	-	300,0	208,9	<3	-	-
121a	Straková horná halda	1 361	-	223,9	<100	-	6 310	1 950	<3	-	-
128	Straková spodná halda	1 573	-	416,9	-	-	1 023	154,9	<3	-	-
128	Straková celistvý vývoj	1 574	1 445	3 000,0	2 291	-	1 445	154,9	<3	-	-
128	Straková spodná halda	1 575	1 148	2 630	114,8	-	1 122	102,3	<3	-	-

pokračovanie tabuľky 11

Č. vzorky	Lokalita	Č. anal.	As	Fe	Zn	Bi	Pb	Cu	Ag	Co	Ni
129	Straková horná halda	1571	-	300,0	-	-	5 623	177,8	<3	-	-
129a	Straková horná halda	1572	-	218,8	-	-	> 10 000	169,8	<3	-	-
131	Jozef stredná štolňa	2144	-	871,0	123	-	912	100,0	<3	-	<3

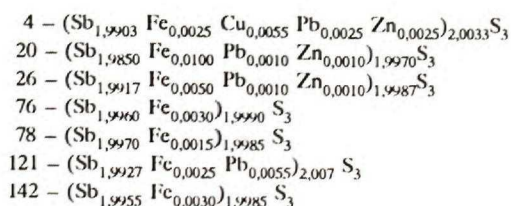
nízke hodnoty. Horná hranica VHN_{20} sa pohybuje v rozmedzí od 96,8 do 72,7 kp/mm^2 . Dolná VHN_{20} kolmá k predchádzajúcej, je 65,5 - 58,4 kp/mm^2 .

Mikroskopickému zloženiu antimonitu sme venovali väčšiu pozornosť nielen pre jeho ekonomickú dôležitosť, ale aj preto, že je menej preštudovaný v Spišsko-gemerskom rudohorí. Kvantitatívne i semikvantitatívne analýzy potvrdzujú jednoduchosť chemického zloženia antimonitov. V antimonite sa nachádza len veľmi málo prvkov, ktoré by mohli v štruktúrnej mriežke zastupovať síru alebo antimón. Podstatnú časť prvkov treba priradiť ku heterogenitám, ktoré sa koncentrujú najmä na medzizrnové priestory paralelné s osou "c", kde sa často nachádzajú sulfidy, karbonáty a kremeň I. Ako uvádza J. HAK (1966), existencia niektorých prvkov v antimonite je daná tým, že v mriežke antimonitu sú paralelne s osou "c" kanáliky, ktoré môžu byť vyplnené pevnými roztokmi inej fázy. Ak vezmeme do úvahy spomínané pozorovania, za typicky izomorfné prvky považujeme len Ag, Fe a Zn. Ostatné prvky sú heterogenity zo zmenených kanálikov a medzizrnových priestorov. Mnohí autori považujú za izomorfné aj Bi, Au, Ni a možno i Cu a Pb. V našom prípade sa však najmä Au, Bi, Ni jasne prejavujú ako heterogenity, pretože sme ich zistili len v tých lokalitách, kde identifikované minerály boli nositeľmi ich obsahov. Vzhľadom na priebežné vystupovanie (Fe, Cu, Pb, Zn) môžeme aj pri týchto prvkoch vo veľmi malých koncentráciách uvažovať o izomorfnnej forme. Ostatné prvky prináležia heterogénnym prímiesiam minerálov tak žilných, ako aj horninových.

Tabuľka 12 Kvantitatívne chemické analýzy antimonitov

Č. vzorky	Sb	Fe	Cu	Pb	Zn	S	Spolu
4	70,82	0,0378	0,0973	0,1416	0,0470	27,974	99,2549
20	70,94	0,1662	0,0055	0,0554	0,0193	28,0213	99,4194
26	68,33	0,0770	0,0097	0,0616	0,0215	26,99	95,6035
76	69,09	0,0462	0,0029	0,0115	0,0127	27,291	96,6307
78	70,17	0,0284	0,0026	0,0303	0,0056	27,717	97,9954
121	70,91	0,0415	0,0086	0,3247	0,0057	28,009	99,4049
1 142	67,00	0,0472	0,0040	0,0300	0,0051	26,465	93,6146

Vypočítané kryštalochemické vzorce niektorých antimonitov:



R ý d z i Sb bol len veľmi vzácne pozorovaný v materiáli zo Strakovej a v štôlni Kliment. Má mikroskopické rozmery a tvorí drobné izometrické zrnká v antimonite. V mikroskope sa vyznačuje vysokou odrazivosťou a slabou anizotropiou. Zdá sa byť mladší než antimonit.

Sekundárne minerály

Týmto minerálom sme nevenovali väčšiu pozornosť, lebo netvorí podstatnú zložku študovaných rúd, a na štúdium mineralógie a geochemie supergénneho pásma na žilách neboli ani podmienky. Už na začiatku sme spomenuli, že všetky banské diela sú v súčasnosti mimo prevádzky, a tak sme boli nútení študovať len haldový materiál. Akú hĺbku dosahuje oxidačné pásmo na žilách, nevieme presnejšie zistiť. Preto sa ním nebudeme podrobne zaoberať. Pri štúdiu boli zistené: markazit, pyrit, kalcit, limonit, malachit, kovelín, Sb-okry.

Vývoj minerálnej výplne antimonitových žíl

Mineralizačný proces na študovaných žilách nebol jednoduchý. Paragenetické pomery na antimonitových žilách sú veľmi pestré, a ako sme viackrát pri opise minerálov poukázali, ich sukcesia nie je v mnohých prípadoch jednoznačná a bola spojená s určitými problémami. Ale aj napriek viacerým problémom predložená schéma sukcesie zodpovedá zisteným skutočnostiam, predovšetkým vylučovaniu minerálov z roztokov a relatívnemu veku hlavných paragenéz. Predložená sukcesná schéma predstavuje sumárnu schému celej študovanej oblasti a bola zostavená na základe podrobného genetického štúdia textúr rúd kombinovaného s chalkografickým štúdiom nábrusového materiálu.

Na základe toho môžeme v žilách vymedziť niekoľko mineralizačných období, ktorých existencia v čase i v priestore závisí od zmeny chemizmu a fyzikálno-chemických podmienok v priebehu vývoja žilnej výplne.

Mineralizačný proces v študovaných žilách sa uskutočnil v podstate v štyroch mineralizačných obdobiach:

1. kremeňová perióda,
2. karbonátová perióda,
3. sulfidická perióda,
4. kalcitová perióda.

Skôr, než pristúpime k podrobnejšej diskusii o sukcesii kryštalizačných období, treba poznamenať, že v niektorých lokalitách pripúšťame menšie odlišnosti od celkovej schémy, najmä chýbanie niektorých minerálov a minerálnych paragenéz.

Vystupovanie minerálov, jednotlivých minerálnych paragenéz a ich vzájomné vzťahy sumárne dokumentuje tabuľka sukcesie mineralizácie.

Mineralizáciu prvej periódy charakterizuje pomerne veľká sterilita roztokov.

V jej začiatkoch sme zaznamenali len vypadávanie kremeňa a malé množstvá pyritu i arzenopyritu. Zároveň s ukladaním spomínaných minerálov horúce roztoky a plyny spôsobovali v okolných horninách, najmä v granitoch, výrazné autometamorfné zmeny. Pri nich sa uvoľňovali a mobilizovali niektoré prvky a tým aj vznikali nové minerály, ako je živec, turmalín, epidot, zoizit, sericit, kalcit, chlorit a iné (J. BEŇKA, 1980). Takto sa uvoľnili a premigrovali niektoré zložky v dôsledku rozkladu horninotvorných minerálov: K - z albitizovaných živcov, Ca z plagioklastov, Fe, Mg z biotitov. Obsahy bóru majú svoj pôvod v juvenilných roztokoch, ale utvorili sa aj rozkladom z turmalínu atď., pričom dochádzalo i k značnému prekremeneniu okolných hornín. Všetky uvedené minerály sú na žilách Spišsko-gemerského rudohoria známe, obvykle poukazujú na vzťah k okolným horninám v závislosti od intenzity premien a ich kvantitatívneho zastúpenia v žilách. Rozbor okolných hornín, najmä obsah ich mineralotvorných prvkov, potvrdil topominerálne vplyvy gemeridných granitov a porfyroidov na vznik týchto minerálov. Ak si bližšie všimneme ich priestorové rozšírenie v študovanom regióne, táto minerálna asociácia generálne sleduje konfiguráciu gemeridného granitu v oblasti Betliara a Čučmy. Najväčšie nahromadenie a uplatnenie tejto periódy môžeme konštatovať práve v Strakovej pri Betliari a potom ďalej v sz. pokračovaní smerom na štôlne Gabriela, Kliment, Zuzana a Michal.

Ak máme celkove hodnotiť túto mineralizačnú periódu, z praktického hľadiska nemá význam. Z teoretického hľadiska môže poslúžiť najmä pri syntetických otázkach metalogenézy Spišsko-gemerského rudohoria. Hrúbka žiloviny tejto periódy je dosť variabilná a pohybuje sa od niekoľkých cm do viac metrov.

Druhej mineralizačnej perióde predchádzali slabšie a len miestami intenzívnejšie tektonické pohyby, ktoré porušili žilnú výplň prvej mineralizačnej periódy. Mineralizácia je vcelku veľmi jednoduchá a je reprezentovaná kryštalizáciou karbonátov, z ktorých mierne prevláda Fe-dolomit nad kalcitom a sideritom. O ich sukcesívnom zaradení môže byť veľa diskusií, pretože nemáme dostatok dôkazov alebo možností sledovať priamy kontakt týchto minerálov. Sideritové zhluky vo Fe-dolomite sme už spomínali, ale väčšie hniezda sideritu v Jánovej doline môžeme považovať za najstaršie, len podľa analógie s ostatnými žilami Spišsko-gemerského rudohoria, azda aj výskyty veľkých hniezd sideritu klencového vývoja, ktoré sú uložené v kremeni sulfidickej periódy. Výskyty a vystupovanie sideritu na týchto žilách je vôbec veľmi zaujímavé. Pravdepodobne ide o prechodnú zónu medzi typickou Sb-mineralizáciou a sideritovou výplňou žil v tejto oblasti. Zvyšovanie obsahov sideritu a Cu-minerálov na žilách v štôlni Ján, ako aj ubúdanie obsahu Sb minerálov, ale najmä antimonitu, nám umožňujú takéto úvahy.

Kalcit má v tejto perióde veľmi nepravidelné zastúpenie. Jeho najväčšie koncentrácie sú na Strakovej a potom sz. smerom na štôľnu Gabriela.

Samostatnosť tretej sulfidickej periódy je veľmi jasne preukázaná tektonickou prípravou i minerálnou výplňou, ktorá je z mineralogického i ekonomického hľadiska najdôležitejšia. Táto perióda sa pomerne hojne uplatnila v žilnej výplni, na niektorých

miestach však úplne chýba. Je to spôsobené charakteristickým šošovkovitým vývojom žíl tohto druhu. Zvlášť typicky sa vyvinula v banských poliach štôlní Gabriela, Kliment, Straková, ale i Vincent a Matej. V týchto miestach má najpestrejšie zloženie zo všetkých períód. V jej rámci môžeme vyčleniť i niekoľko "subperiód", ktorých zastúpenie opäť nie je všade rovnaké. Nie je vylúčené, že prítomnosť alebo chýbanie určitých minerálnych asociácií je spôsobené i tektonikou, ako to predpokladá T. FURIEL (1956) na Strakovej.

Kryštalizácia sulfidickej periódy sa začala vylúčením kremeňa II. Po ňom nasledoval turmalín II vo svojom charakteristickom stebelnatom vývoji, ktorý dosahuje lokálne 8 až 12 cm dĺžky. Viacerí autori (J. H. BERNARD - V. HANUŠ, 1961; F. REGÁSEK, 1967, J. BEŇKA, 1969 a iní) dávali turmalín v asociácii s chloritom, sericitom, pyritom, živcom atď. do samostatnej periódy, čo nepovažujeme pri týchto žilách za potrebné. Domnievame sa, že turmalín II tu netreba samostatne vyčleňovať ako monominerálnu periódu, aj keď ide o veľkú zmenu chemického zloženia roztokov, ktorá by to podporovala. Bolo by to príliš násilné i pri lokálne zvýšenej koncentrácii turmalínu, ktorá je na ostatných žilách Spišsko-gemerského rudohoria bežná.

Došlo aj k vylučovaniu zaujímavej minerálnej asociácie: pyrotínu, ullmanitu a willyamitu. Vystupovanie minerálov a ich relatívne vekové zaradenie je podľa chalkografického štúdia správne. Problémom je však celkové zaradenie pyrotínu do sukcesie, pretože zvyčajne vystupuje, okrem spomínaných minerálov, len v asociácii s chalkopyritom a pyritom. Voči pyritu je mladší, a pokiaľ ide o chalkopyrit, veľmi ťažko možno rozhodnúť o jeho relatívnom veku. O jeho zaradení pred hlavnú časť sulfidických minerálov môžeme usudzovať len na základe ich spoločného vystupovania. Pyrotín sa často uzatvára v chalkopyritových agregátoch, čo svedčí o jeho staršom veku. Problematické sú však jeho agregáty na okraji chalkopyritových agregátov. O postavení pyrotínu v sukcesii mineralizácie a na ostatných žilách Spišsko-gemerského rudohoria bolo už veľa diskusií. Väčšina autorov ho zaraďuje k starším minerálom medzi pyrit + arzenopyrit a chalkopyrit (J. H. BERNARD, 1954; C. VARČEK, 1959 a iní).

Ďalej došlo k vylučovaniu skupiny už ekonomicky dôležitejších minerálov. Medzi prvými sa začal ukladať sfalerit. Podľa vystupovania na žilách pravdepodobne prináleží k samostatnej fáze, ktorú lokálne doplnil akcesorický výskyt zinckenitu, rýdzeho Bi a rýdzeho Au, ako to možno sledovať na haldách bane Fridrich a v menšej miere na Strakovej. Len potom nasledovala asociácia minerálov Cu (chalkopyrit, tetradrit, chalkostibit, bournonit), Pb (galenit) a Sb (boulangerit, bertierit, jamesonit, antimonit).

V tejto pestrej minerálnej asociácii môžeme rozlíšiť niekoľko minerálnych paragenéz:

1. polymetalickú paragenézu reprezentovanú chalkopyritom, tetradritom, chalkostibitom, bournonitom a možno i sfaleritom,
2. galenitovo-boulangeritovú paragenézu,
3. antimonitovo-jamesonitovo-bertieritovú paragenézu.

Samostatnosť a rozdelenie polymetalickej paragenézy s Cu minerálmi je daná charakteristickým vystupovaním temer na všetkých žilách Spišsko-gemerského rudohoria, pričom tvorí veľmi dôležitý úsek vývoja žilnej výplne. Jej existencia je podmienená presne definovanými PT podmienkami v systéme Cu-Fe-Pb-S atď.

Vyčlenenie ďalších dvoch minerálnych paragenéz bolo možné len na základe podrobného štúdia a identifikácie všetkých minerálov zo skupiny Pb-Sb sulfosolí. Každý minerál tejto paragenézy poukazuje totiž na odlišné podmienky vzniku, ktoré indikujú jeho stabilnosť alebo nestabilnosť v danom systéme. Preto tieto chemickým zložením značne podobné paragenézy členíme na dve čiastkové z nasledovných dôvodov. Pri mineralogickom štúdiu v odrazenom svetle sa nám nepodarilo nájsť priamy styk medzi niektorými minerálmi (napr. galenitom a antimonomom), alebo len vo veľmi obmedzenej miere medzi antimonomom a boulangeritom. Vzájomný styk týchto minerálov sa vždy vyvíjal cez prechodné členy, ktoré zodpovedajú fázovému diagramu galenit - boulangerit - jamesonit - antimonit. Uvedená postupnosť vylučovania v zásade zodpovedá aj A. G. BETECHTINOVYM (1955) predpokladom o podstatnom vplyve koncentrácie síry v roztokoch na tvorbu minerálnych paragenéz. Tieto pozorovania sú v súlade tiež s prácami G. O. GRIGORIANA (1955), kde sa vylučuje priamy styk minerálov antimonitu a galenitu a podľa ktorých môžeme konštatovať, že antimonit s jamesonitom sa vylučoval za vyššej koncentrácie síry než galenit s boulangeritom. Preto je vystupovanie minerálov galenitu a antimonitu vedľa seba v paragenéze obmedzené. Zároveň to poukazuje na značnú variabilitu obsahu síry v priebehu rudonosného procesu. V závere paragenézy poklesla koncentrácia síry natoľko, že sa vylúčilo nepatrné množstvo rýdzeho antimónu.

Posledná kalcitová perióda sa uplatnila na žilách len lokálne a na jej samostatnosť poukazuje iba diskordancia a ostré ohraničenie voči staršej žilovine. V priemere nedosahuje väčšie rozmery a obyčajne tvorí drobnozrnné agregáty alebo malé žilky, ktoré sa vyznačujú pomerne vysokou čistotou a chýbaním sulfidov. Lokálne je však značne prerastený najmladším kremeňom. Problematický je pôvod tohto kalcitu. Je pravdepodobné, že časť mohla vzniknúť i remobilizáciou, a je veľmi ťažké odlišiť kalcit tejto periódy od sekundárneho kalcitu.

Niekoľko poznámok k priestorovému rozmiestneniu minerálov

Už v predchádzajúcich kapitolách, pri opise minerálov, sme sa snažili poukázať na rozdielnosť minerálneho zloženia v priestore. Hneď v úvode však treba poznamenať, že štúdium sa opieralo len o haldový materiál a materiál z 3 vrto.

Z vertikálnych zmien mineralizácie - okrem vrto radu Sb, ktorých je málo, - môžeme stručne uviesť nasledovné: smerom do hĺbky pribúdajú minerály staršej polymetalickej minerálnej paragenézy. Vo vrtoch sme častejšie zaznamenali drobné žilky a hniezda chalkopyritu, tetraedritu, sfaleritu, bournonitu, ale aj chalkostibitu. Dost' nepravidelne, ale predsa sa mierne zvyšujú obsahy pyritu a arzenopyritu.

Z karbonátov bol smerom do hĺbky registrovaný Fe-dolomit a vo veľmi vzácnych prípadoch i siderit.

Charakter mineralizácie v laterálnom zmysle sa v podstate veľmi nemení, zmeny sú len v kvantitatívnom zastúpení, vo forme vystupovania a pestrosti sulfidov. Minerály, ktoré reprezentujú kremeňovú minerálnu periódu, majú dosť vyhranený priebeh. Najväčšie koncentrácie sa sústreďujú od Strakovej až po štôlne Jozef v Majerskej doline. Teda v miestach, kde sa nachádza veľké granitové teleso. Do tejto oblasti sú lokalizované i čisté kremenné žily so zvýšenými obsahmi Au (J. PECHO, 1980).

Zastúpenie karbonátov na študovaných žilách nedosahuje väčšie rozmery. Zvyčajne sú to drobné žilky a nepravidelné hniezda. Výnimkou sú len koncentrácie zo Strakovej. Celkove môžeme konštatovať, že v rozmiestnení karbonátov nebadáť väčšie zákonitosti.

V sulfidickej mineralizácii môžeme tiež upozorniť na niektoré rozdielnosti, najmä v kvantitatívnom zastúpení niektorých minerálov. Tak napr. koncentrácie sfaleritu sú najhojnejšie v kremenných žilách bane Fridrich. Na ostatných žilách sa síce sfalerit nachádza, ale jeho zastúpenie je podstatne menšie. Je pravdepodobné, že kremeňovo-sfaleritová paragenéza v bani Fridrich predstavuje samostatnú fázu.

Najväčšie uplatnenie zo sulfidických minerálov nadobúda antimonit s ostatnými Sb-minerálmi, ktorý bol i predmetom ťažby. O jeho rozšírení a vystupovaní v smernom i hĺbkovom pokračovaní sme sa už zmienili v predchádzajúcich kapitolách. Čistota antimonitu, jeho chemické zloženie je značne ovplyvnené minerálmi, s ktorými lokálne asociuje. Tak môžeme vyčleniť antimonity s mierne zvýšenými obsahmi Bi, Ni, Zn a vysokými obsahmi Pb z oblasti bane Fridrich, antimonity s veľmi malými obsahmi Cu a Pb zo štôlní Klement, Gabriela a Vincent, antimonity so zvýšeným obsahom železa zo štôlne Straková, Majer a Jozef. Všetky tieto rozdielnosti sú spôsobené heterogénnymi prímiesami iných minerálov (chalkopyritu, sfaleritu, galenitu, Pb-Bi sulfosolí atď.).

Ostatné sulfidické minerály sa svojím kvantitatívnym zastúpením ani priestorovým rozmiestnením na žilách výraznejšie neprejavili.

Záver

Pri mineralogicko-paragenetickom a geochemickom štúdiu antimonitových žíl z oblasti Čučmy a Betliara bolo opísaných a chemickým zložením doložených viac vzácnejších minerálov, ako je zinckenit, willyamit, chalkostibit, rýdzi Bi, rýdzi Sb (?), ďalej epidot a siderit. To všetko sú minerály, ktoré vystupujú na žilách v akcesorickej forme.

Na žilách sú vyčlenené štyri mineralizačné periódy, ktoré charakterizuje určité chemické zloženie rudonosných roztokov a oddeľuje ich od seba preukázateľný

tektonický pohyb. Tento pohyb sa prejavil v rudnej výplni tvorbou rôznych textúr (brekciová, pásková, rebríková). Po ukončení rudonosných procesov bola žilná výplň znovu porušená, čo sa prejavilo drvením, rekryštalizáciou (antimonit), ale i priečnym porušením.

Mineralogicko-paragenetické pomery a sukcesia mineralizácie sa vcelku nemení, možno až na malé výnimky prejavujúce sa chýbaním niektorých minerálov, alebo obohacovaním sa o niektoré nové minerály. Hydrotermy najstaršej minerálnej periódy boli spočiatku dosť sterilné na minerálne zložky. Len neskoršou kontamináciou s okolnými horninami došlo k uvoľneniu niektorých prvkov, ktoré dali vznik albitu, turmalínu, sericitu, epidotu, chloritu, ale aj pyritu a arzenopyritu. Druhú mineralizačnú periódu charakterizuje vylučovanie karbonátov, ktorých zastúpenie je z miesta na miesto rozdielne. Niekde prevláda Fe-dolomit, inde zasa kalcit. Postavenie a obsahové zastúpenie sideritu má mineralogický význam.

V rámci sulfidickej periódy, ktorá je po mineralogickej stránke najpestrejšia, boli zistené minerálne paragenézy, ktorých stabilitnosť je podmienená presne definovateľnými PT-podmienkami a koncentráciou síry a kyslíka v rudonosných roztokoch. Len takto sme mohli vyčleniť spomínané asociácie: bournonitovú, galenitovo-boulangeritovú a biertieritovo-jamesonitovú. Vzájomný styk jednotlivých minerálov posledných dvoch paragenéz sa vyvíjal cez prechodné členy podľa fázového diagramu galenit-boulangerit-jamesonit-antimonit, pričom sme nenašli priamy styk galenitu s antimonitom. Postupnosť vylučovania minerálov v tejto perióde sa začala pyrotínom a pokračovala cez sfalerit, minerálnu asociáciu medzi (chalkopyrit, tetraedrit, chalkostibit, bournonit) až po Pb-Sb-S systém. Z nesulfidických minerálov sa v tejto perióde vylučoval kremeň.

Poslednou mineralizačnou periódou, kde dominuje kalcit nad malým množstvom kremeňa, bol ukončený celý hydrotermálny proces. Obsahové zastúpenie kalcitu je veľmi variabilné a dosť nejasný je aj jeho pôvod.

Literatúra

- BEŇKA, J., 1969: Mineralogicko-paragenetické pomery rudných žíl ložiska Mlynky. – Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Lož. 2, Bratislava, 41 – 74.
- BEŇKA, J., 1974: Príspevok k mineralógii chalkopyritov z Mlynkov. – Mineral. slov., 6, Košice, 103 – 112.
- BEŇKA, J., 1980: Niekoľko poznámok k mineralogickým a paragenetickým pomerom na Sb-ložiskových Betliar – Čučma. In: Antimonitové rudy Československa, Bratislava, 127 – 132.
- BERNARD, J. H. – HANUŠ, V., 1961: O časovom vzťahu gemeridných granitů a turmalinizace k hydrotermálnímu zrudnění ve Spišsko-gemerském rudohoří. – Věstník Ústř. Úst. geol., 36, Praha, 361 – 363.
- BERNARD, J. H., 1954: Předběžná zpráva o mineralogickém a geochemickém výzkumu rudních žil v Rudňanech. Zpr. geol. Výzk. v roce 1953, Praha, 6 – 7.

- BETECHTIN, A. G., 1955: Osnovnyje problemy v učenii o magmatogennyh rudnyh mestoroždenijach. – Moskva, 1 – 615.
- DANA, J. D. – DANA, E. S., 1837 – 1892: The System of Mineralogy. Yale University. Seventh edition entirely rewritten and greathly enlarged by Ch. Palache, H. Berman and C. Frondel, Harvard University. Vol. – II. Ruský preklad, Tom. II., Moskva 1951, 1 – 771.
- FURIEL, T., 1956: Výpočet zásob Sb z roku 1956 – Betliar. MS, Archív GP Rožňava, 1 – 25.
- GRIGORIAN, G. O., 1955: Primer vzaimoisklučeniya galenita i antimonita v predelach odnogo etapa mineralizacii. – Iz. Akad. Nauk. Arm. SSR, 7, Jerevan, 3 – 59.
- HÁBER, M., 1980: Postavenie Fe-dolomit-kremeň-chalkopyritovej mineralizácie v SpGr. (in Varček, C.: Syntéza metalogenetického vývoja SpGr.). – MS, Archív PFUK Bratislava, 1 – 225.
- HAK, J., 1966: Mineralogie a geochemie nízkotatranských antimonitových ložísek. – Sbor. geol. Věd, řada TG, 7, Praha, 71 – 144.
- LEBEDEVA, S. V., 1963: Opredelenie mikrotviorodosti mineralov. – Izdat. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1 – 122.
- MICHEJEV, V. I., 1957: Rentgenometričeskij opredelitel mineralov. – NTIL po geologii i ochrana NEDR, Moskva, 1 – 867.
- NOVÁK, F., 1960: Závěrečná zpráva o geochemicko-mineralogickém výzkumu ložiska Mária Baňa a okolí za rok 1958 – 1959. – UVR – Kutná hora, 1 – 619.
- PANTÓ, G., 1940: A Csucsomi ércelöfordulas mikroszkopi és vizsgálat. – Magyar Tudom. Akad. Matem. és Termesz. Érdesítője LIX, Budapest.
- PECHO, J. a kol., 1980: Čiastková záverečná správa za rok 1980. Geologický výskum antimonitových ložísk v oblasti Betliar – Čučma – Volovec. – MS, Archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 1 – 439.
- RAMDOHR, P., 1960: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. – Akademie Verlag Berlin, 1 – 1132.
- REGÁSEK, F., 1967: Mineralogicko-paragenetický a geochemický výskum hydrotermálnych rudných žíl v oblasti Žakarovce – Krompachy. Závěrečná správa. – MS, Archív Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 1 – 357.
- VARČEK, C., 1955: K otázke vzniku a rozšírenia albitu na sideritových žilách v okolí Rožňavy. – Geol. práce, Spr. 4, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava.
- VARČEK, C., 1959: Metalogenetické pomery okolia Rožňavy v Spišsko-gemerskom rudohorí. – Kandidátska dizertačná práca. – MS, Archív PFUK, Bratislava, 1 – 279.
- WINCHEL, A. N. – WINCHEL, H., 1951: Optičeskaja mineralogia. – Preklad z angličtiny. – Moskva, 104 – 129.

JOZEF BEŇKA – FRANTIŠEK CAÑO

Mineralogy, mineral assemblages and geochemistry of stibnite veins in the Betliar - Čučma - Volovec area

Summary

This paper evaluates the studies of mineralogic, geochemical and chemical compositions of major components in Sb-veins in the Betliar and Čučma areas.

The fundamental part of the article contains detailed descriptions of minerals, their identification, mineral assemblages, relative abundance and distribution on the veins. A graphical review of the mineral deposition and succession, relative abundance of minerals in the vein filling as well as individual generations and mineralization stages is given in Fig. 2.

At the same time, the minerals were studied by quantitative and qualitative spectral analyses as well as differential-thermal and X-ray analyses whose results are given in the text. The chemical compositions of major minerals (stibnite, carbonates, sphalerite, pyrite and pyrrhotite) were studied by technical analyses. Minor minerals were analysed by electron microprobe (ullmanite, zinckenite, willemite, native Bi, tetrahedrite, chalcostibnite), which allowed us to calculate their crystallochemical formulae. It is noteworthy that the microprobe provided first analyses of little known minerals such as zinckenite, willemite, ullmanite etc. The results of the measurements are tabulated in the text.

The paper also deals with the analysis of ore-structures as well as manifestations of synmineralization tectonics. The authors state that the evolution of the stibnite veins was not simple because several mineralization stages can be distinguished on them. Their existence in time and space is controlled by changing chemistry as well as physico-chemical conditions during the formation of the vein filling.

The mineralization process can essentially be divided into four stages:

1. quartz stage
2. carbonate stage
3. sulphidic stage
4. calcite stage.

The most notable vertical change in the mineralization is that the earlier base-metal mineral assemblage becomes more abundant at depth. Drilling frequently intersected veinlets and nests of chalcopyrite, tetrahedrite, sphalerite and chalcostibnite in place of stibnite. As far as carbonates are concerned, Fe-dolomite and rarely also siderite occur at depth.

In the horizontal direction, the character of the mineralization is essentially uniform, with minor changes in the percentage, form of occurrence and/or variability of sulphides.

Translated by L. Böhmer

Explanations to Phototables

Plate I

Fig. 1 Ullmanite – willemite aggregates (dark gray) in pyrrhotite (white). Photo: F. Caño.

Fig. 2 Irregular concentrations of native Bi (white) in pyrrhotite (gray) and ullmanite – willemite aggregates (black) in quartz. Photo: F. Caño.

Plate II

Fig. 1 Tetrahedrite stringer (gray) containing irregularly shaped chalcostibnite grains (white) in quartz. Photo: F. Caño.

Fig. 2 Quartz-sulphidic mineralization: sphalerite (dark gray, SF), jamesonite (white), arsenopyrite (light gray, A) in quartz. Photo: F. Caño.

Vysvetlivky k fototabulkám

Tab. I

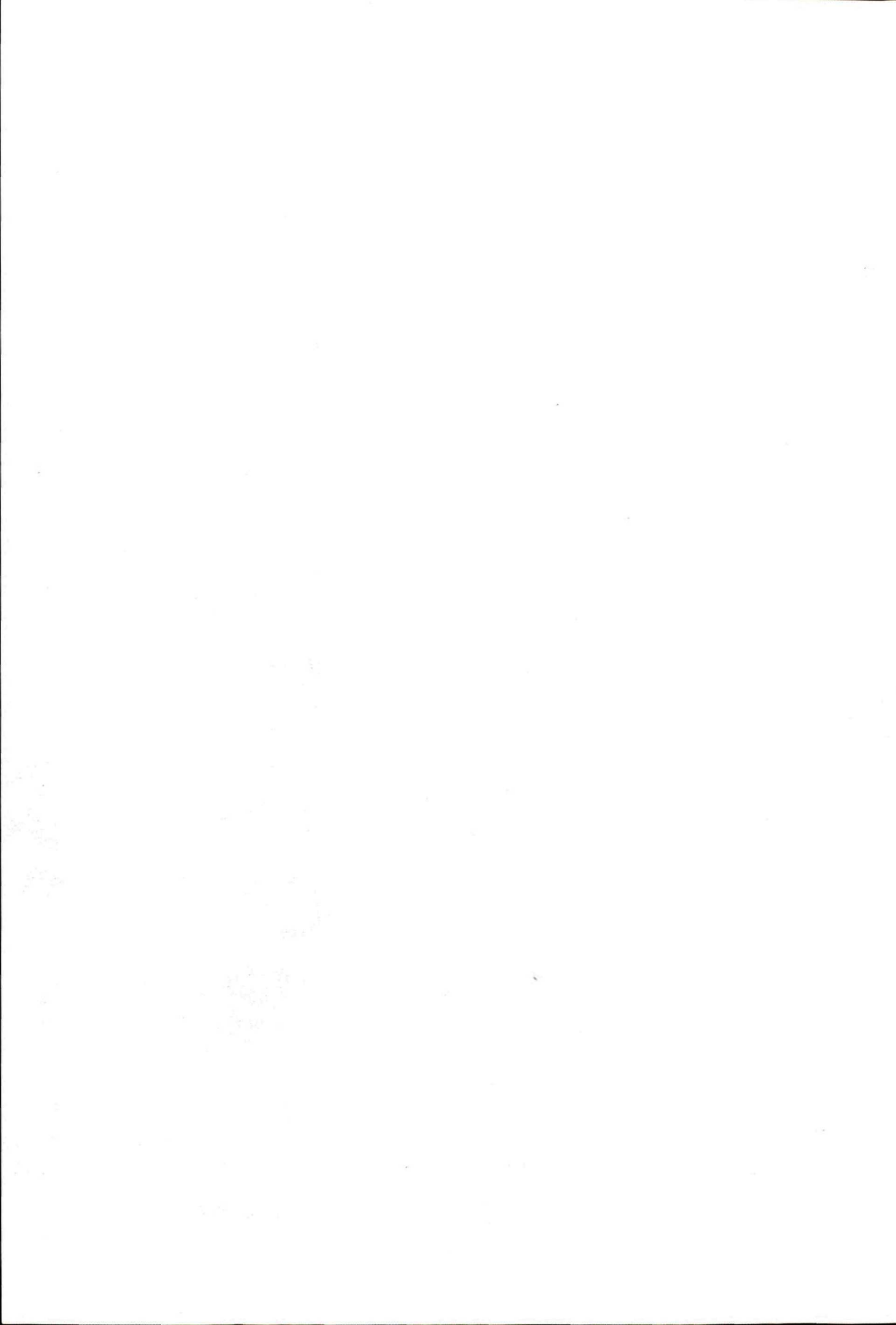
Obr. 1 Vystupovanie ullmanitovo-willyamitových agregátov (tmavosivé) v pyrotíne (biely). Foto: F. Caño.

Obr. 2 Nepravidelné koncentrácie rýdneho Bi (biely) v pyrotíne (sivý) a ullmanitovo-willyamitových agregátov (čierne) v kremeni. Foto: F. Caño.

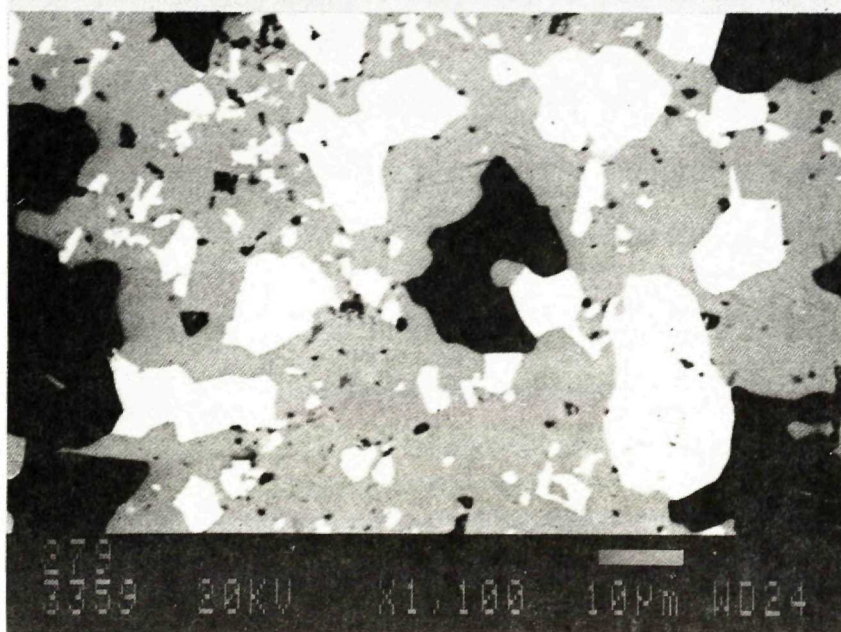
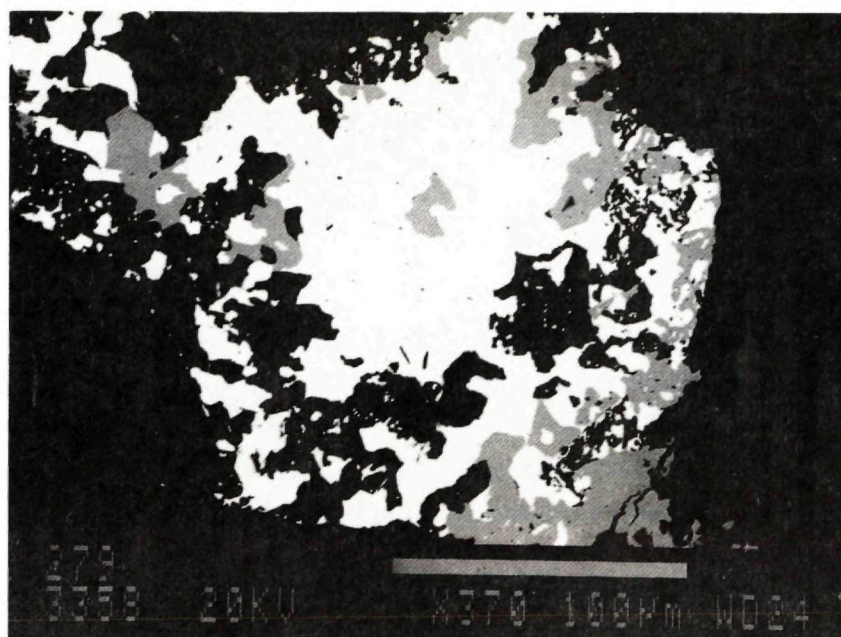
Tab. II

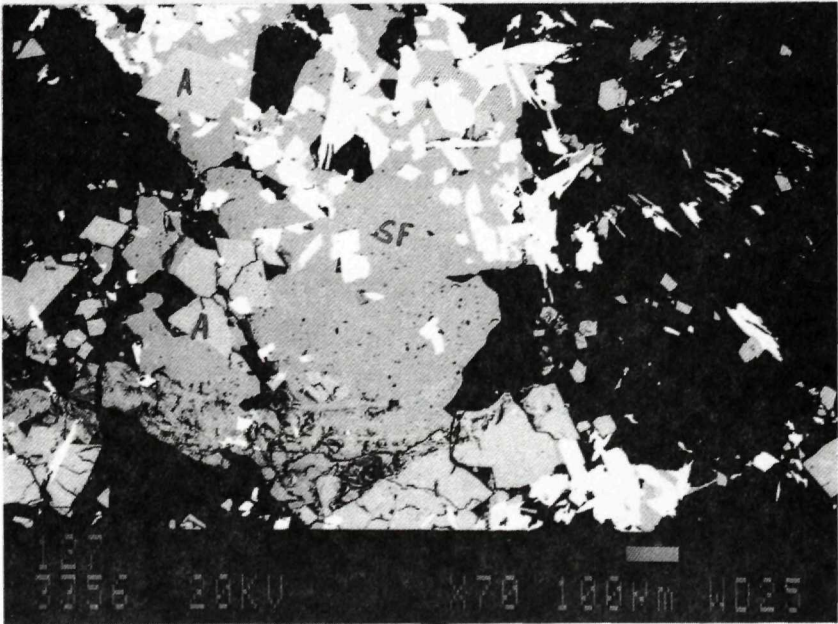
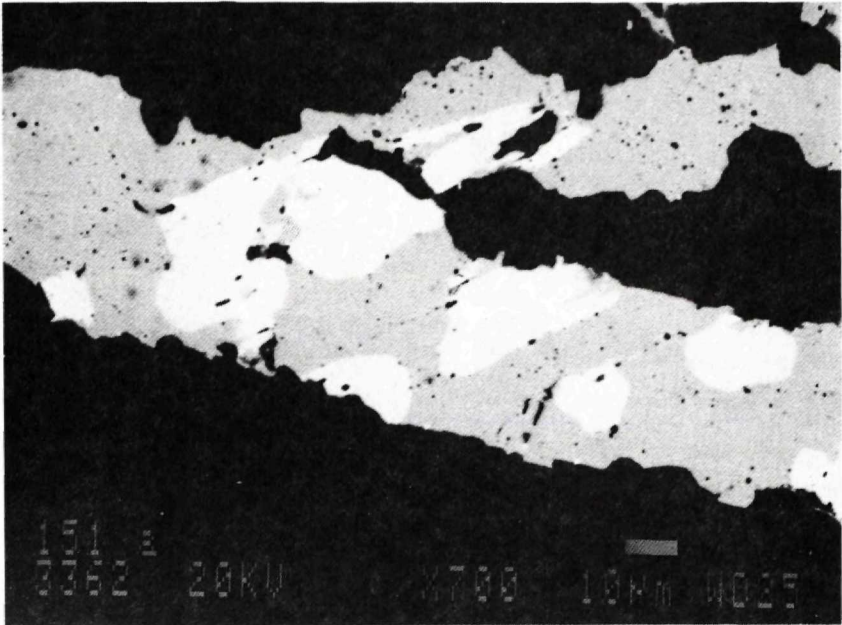
Obr. 1 Žilka tetraedritu (sivý) s obsahom nepravidelne obmedzených zŕn chalkostibitu (biely) v kremeni.
Foto: F. Caňo.

Obr. 2 Kremeňovo-sulfidická mineralizácia – sfalerit (tmavosivý SF), jamesonit (biely), arzenopyrit (svetlosivý – A) v kremeni. Foto: F. Caňo.



FOTOGRAFICKÁ PRÍLOHA
PHOTOGRAPHS
I-X





ZÁPADNÉ KARPATY
séria

mineralógia
petrografia
geochémia
metalogenéza 15

Vedecký redaktor: RNDr. Tibor Ďurkovič, CSc.
Zodpovedná redaktorka: Ing. Janka Hrtusová
Jazyková redaktorka: Ing. Miroslava Ludvigová
Sadzba a technická úprava: Mária Cabadajová

Tlač a knižárske spracovanie: Bikoprint, spol. s r. o., Ivánka pri Dunaji
Náklad: 500 ks. AH 5,49, VH 5,68.

ISBN 80-85314-18-5