

# Hydrotermálna Pb-Zn polymetalická mineralizácia na lokalite Marianka (Malé Karpaty), Slovenská republika

## Hydrothermal Pb-Zn base-metal mineralization at the Marianka locality, the Malé Karpaty Mts. (Slovak republic)

ALEXANDER KUBAČ<sup>1</sup>\*, MARTIN CHOVAN<sup>2</sup>), DANIEL OZDÍN<sup>2</sup>) A LIBOR PUKANČÍK<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Mlynská Dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; \*e-mail: alexander.kubac@gmail.com

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská Dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

KUBAČ A., CHOVAN M., OZDÍN D., PUKANČÍK L. (2014) Hydrotermálna Pb-Zn polymetalická mineralizácia na lokalite Marianka (Malé Karpaty), Slovenská republika. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 1, 56-67. ISSN 1211-0329.*

### Abstract

The Pb-Zn mineralization occurrence at the Marianka village (SW Slovakia) is hosted by Paleozoic metapelitic rocks of the Tatric Unit. The mineralization occurs in quartz-carbonate-sulphidic lenses. Sphalerite and galena are the most abundant ore minerals, accompanied by bournonite, boulangerite, meneghinite, pyrite, chalcopyrite, tetrahedrite, marcasite and pyrrhotite. Quartz is the main gangue mineral. The other non-sulphidic minerals are calcite, ankerite, siderite and dolomite. Microthermometric measurements of fluid inclusions in quartz suggest that Pb-Zn mineralization was deposited probably from the low to middle salinity fluids of two generations ( $\varnothing$  5.1 and 18.8 wt.% NaCl eq.) at minimum temperature range of 100 - 150°C. The mineralization have 2 stages: 1. Carbonate-quartz and 2. Sulphidic, represented by older paragenese (pyrite-chalcopyrite-sphalerite) and younger sulphosalts-galena mineral assemblage (with boulangerite, bournonite and meneghinite).

**Key words:** base-metal mineralization, sphalerite, galena, Pb-Sb sulfosalts, meneghinite, tetrahedrite, fluid inclusions, Marianka, Malé Karpaty Mts.

Obdrženo: 31. 5. 2014; prijato: 30. 6. 2014

### Úvod

Pb-Zn sulfidická mineralizácia v Malých Karpatoch je na rozdiel od iných typov mineralizácií v tomto pohorí pomerne zriedkavá a jej ekonomický význam je bezvýznamný. Z Malých Karpát sú opísané výskyty podobného typu na lokalitách Pernek - Pod Babou (Luptáková et al. 2009), Svätodušná štôlna pri Perneku a Modra - Harmónia (Cambel 1959; Koděra ed. 1986 - 1990; Chovan et al. 1992).

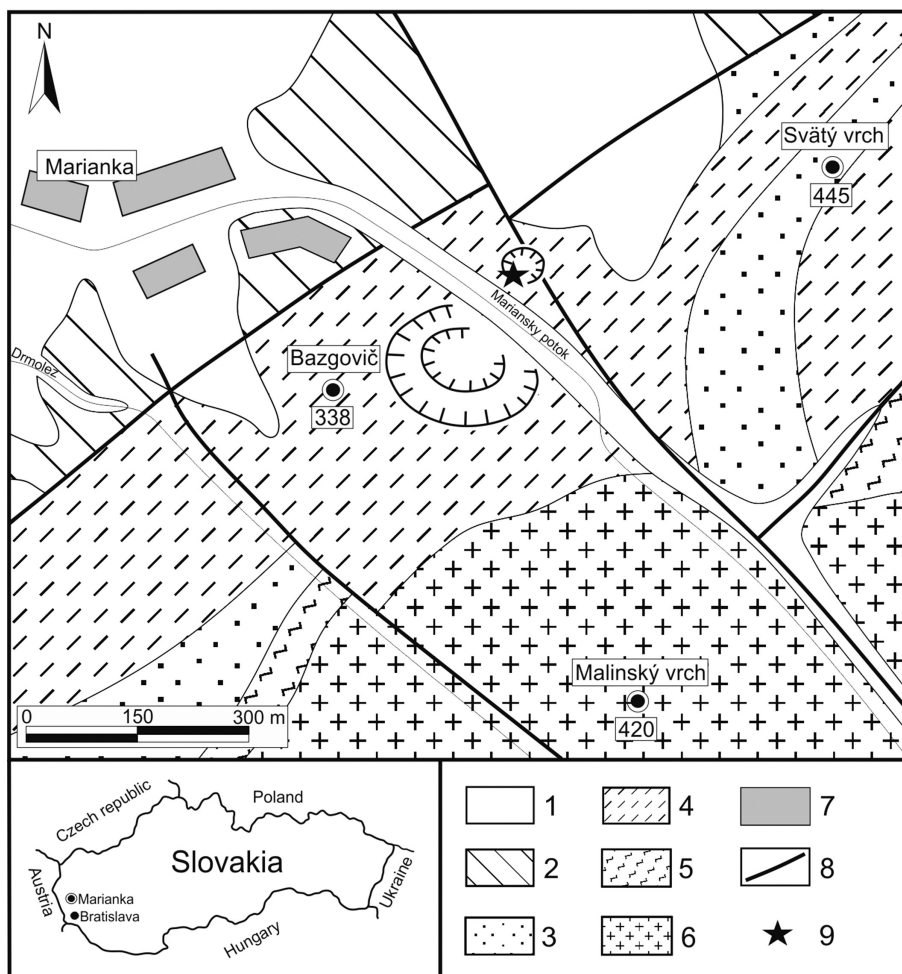
Pri Marianke sa vyskytujú dva v súčasnosti nečinné lomy, ktoré sa využívali ako zdroj stavebného kameňa. Pb-Zn mineralizácia v južnom, väčšom lome sa zistila v strednej časti spodnej etáže lomu (Uher 1985). Zrudnenie je vyvinuté v 1 - 2 cm hrubých kremeňovo-karbo-nátových žilkách a má páskovanú textúru. Ako najrozší-renejšie rudné minerály sa uvádzajú galenit a chalkopyrit, zriedkavejšie sfalerit, pyrit, bournonit a pyrotit. Novšie sa výskyt rudnej mineralizácie v južnom lome nepotvrdil. V tejto práci sa venujeme mineralogickému štúdiu dosiaľ bližšie mineralogicky neštudovaného výskytu Pb-Zn mi-neralizácie na lokalite Marianka, ktorú sme zistili v spod-nej časti severnejšieho lomu.

### Geologická charakteristika

Oblasť okolia Marianky buduje hlavne kryštalinic-ký fundament tatrika pozostávajúci z metamorfovaného plášťa staropaleozoických nízko- až strednostupňových metabazitov a metasedimentov, ako aj intrúzií mezo-variských granitoidov (Polák et al. 2011).

Metamorfovaný komplex sa tiahne od vrchu Hrubá pleš (kóta 333 m) na juh od Záhorskej Bystrice po údolie Strmina sv. od Borinky, v približne 10 km dlhom a do 1 - 2 km širokom páse (obr. 1) a predstavuje produkt variskej (hercýnskej) kontaktnej periplutonickéj metamorfózy. V minulosti sa tento komplex jednotne označoval ako pezinsko - pernecké kryštalinikum (Cambel 1959). Budujú ho prevažne nízkoteplotne metamorfované horniny - smerom od SZ na JV sú to prelínajúce sa polohy fylitov, fylitických bridlíc a kvarcitov, ktoré ďalej prechádzajú do jemno- až strednozrnných amfibolitov a svorových rúl až biotitických pararúl (Ivan et al. 2001; Putiš et al. 2004). Ďalej na JV pribúdajú granitoidné horniny vytvárajúce základ kryštalinika, budujúce hlavnú časť bratislavské-ho masívu. Západnú časť masívu lemujú mylonitizované svetlé muskovitické a dvojsľudové granity prechádzajúce do strednozrnných muskoviticko-biotitických granodioritov až granitov tvoriacich hlbšiu časť masívu. Vek intrúzie (SHRIMP) bol stanovený na cca 355 mil. r. (Kohút et al. 2009). Rozloženie jednotlivých typov granitoidov je pa-

**Obr. 1** Geologická mapa okolia Marianky v Malých Karpatoch. Legenda: 1 - kvartér (nečlenený). Mezozoikum (stredná až spodná jura); 2 - tmavosivé až čierne vápnité bridlice. Kryštalinikum (staršie až mladšie paleozoikum); 3 - jemno- až strednozrnné amfibolity; 4 - fylity, fylitické bridlice až kvarcity; 5 - biotitické svory a pararuly; 6 - hercýnske granity až granodiority; 7 - sídla; 8 - zlomy; 9 - študovaná mineralizácia. Podľa mapového serveru ([www.geology.sk](http://www.geology.sk)).



ralelné so smerom pretiahnutia kryštalického jadra (SV - JZ) (Polák et al. 2011).

Mezozoický sedimentárny komplex tatrika Malých Karpát je v okolí Marianky zastúpený borinskou subautochtónnou jednotkou vystupujúcou v najnižšej štruktúrnej pozícii v rámci tatrika. V študovanej oblasti sú zastúpené polohy jurských tmavosivých a čiernych ílovitých a vápnitých bridlíc (marianske súvrstvie), lokálne s polohami čiernych krinoidovo-piesčitých vápencov. Ich podložie je tvorené súvrstvom Prepadlého s borinskými (ballenstein-skými) vápencami (Polák et al. 2011).

## Metodika

Z odobraných vzoriek rudnej mineralizácie boli vyhotovené leštené nábrusy, ktoré boli použité na mikroskopické štúdiu v prechádzajúcom a odrazenom svetle. Reprezentatívne fotografie rudných minerálov a ich paragenetických vzťahov boli vyhotovené v odrazenom svetle na mikroskope LEICA DM 2500 P (s pripojenou CCD kamerou LEICA DFC 295, spojenou s PC - so softvérom LEICA Application Suite V 3.4.1, Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava - KMP PrIF UK).

Vzájomné vzťahy minerálov sa študovali v spätne rozptýlených elektrónoch (BSE) a vlnovodisperzné elektrónové mikroanalýzy (WDS) sulfidov, sulfosolí a karbonátov boli vyhotovené elektrónovým mikroanalýzátorom CAMECA SX-100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra (ŠGÚDŠ, Bratislava) za nasledujúcich podmienok: (sulfidy a sulfosoli) urýchľovacie napätie 20 kV, vzorkový prúd 20 nA, priemer lúča 3  $\mu$ m, štandardy: CuFeS<sub>2</sub> (Cu K $\alpha$ , Fe

K $\alpha$ , S K $\alpha$ ), PbS (Pb M $\alpha$ ), Ag (Ag K $\alpha$ ), Cd (Cd K $\alpha$ ), Sb (Sb L $\beta$ ), Bi (Bi L $\alpha$ ), Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Se L $\beta$ ), FeAsS (As L $\beta$ ), InSb (In L $\alpha$ ), Sn (Sn L $\beta$ ), Mn (Mn K $\alpha$ ), HgS (Hg K $\alpha$ ), ZnS (Zn K $\alpha$ ) a NaCl (Cl K $\alpha$ ); (karbonáty): urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 10 nA, priemer lúča 10  $\mu$ m, štandardy: forsterit (Mg K $\alpha$ ), fayalit (Fe K $\alpha$ ), rodonit (Mn K $\alpha$ ), wollastonit (Ca K $\alpha$ ) a SrTiO<sub>3</sub> (Sr L $\alpha$ ). Snímky v spätne rozptýlených elektrónoch boli vyhotovené pri urýchľovacom napätí 15 resp. 20 kV a vzorkovom prúde 20 nA. Kryštalochemické vzorce sulfosolí boli vypočítané podľa chemických vzorcov uvedených v práci Moëlo et al. (2008). Použité skratky minerálov sú platné a schválené komisiou IMA (Ozdín 2004).

Fluidné inklúzie sa študovali v obojstranne leštených platničkách s hrúbkou 0.2 mm, vyhotovených z kremeňa, karbonátov a rudných minerálov. Pre štúdiu sa použil polarizačný mikroskop Olympus BX-51 s objektívmi s veľkou pracovnou vzdialenosťou so zväčšením 10 $\times$  a 40 $\times$  a CCD kamerou pre viditeľnú oblasť spektra (KMP PrIF UK, Bratislava). Mikrotermometrické merania sa vykonávali pomocou počítačovo riadeného zariadenia Linkam THMSG-600 chladeného kvapalným dusíkom (pracovný rozsah teplôt -196 až +600°C). Zariadenie bolo kalibrované pomocou čistého oxidu uhličitého a chemickej zlúčeniny so známou teplotou tavenia (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 398°C). Chyba merania sa pohybovala v rozmedzí  $\pm 0.2^\circ$ C. Fluidné inklúzie sa zahrievali po teplotu dosiahnutia homogenizácie a zmrazovali do cca -60°C. Merali sa nasledovné fázové prechody: T<sub>h</sub> - homogenizačná teplota (teplota homogenizácie na kvapalnú fázu), T<sub>m</sub> - teplota tavenia ľadu. Eutektickú teplotu T<sub>e</sub> sa odmerať nepodarilo, vzhľa-



Obr. 2 Šošovka prekremených fylitov s rudnými minerálmi vo fylitoch až fylitických bridliciach. Foto M. Chovan, 2010.

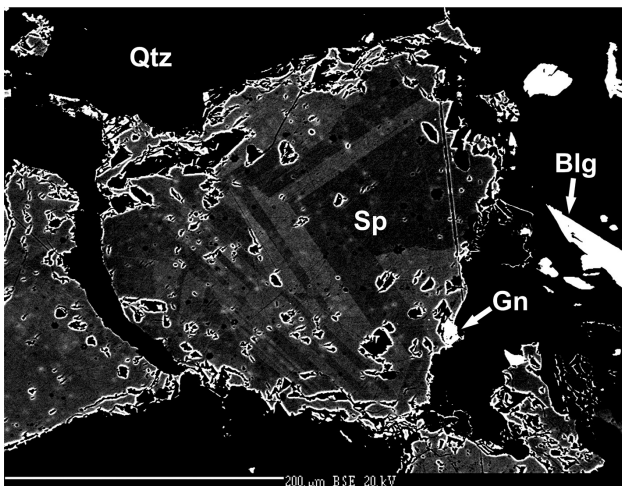
dom na veľmi malé rozmery inklúzií. Pre výpočet salinity sa použila rovnica publikovaná v práci Halla et al. (1988) a hustoty stavová rovnica v práci Browna a Lamba (1989) pomocou programu Flincor (Brown 1989).

### Výsledky

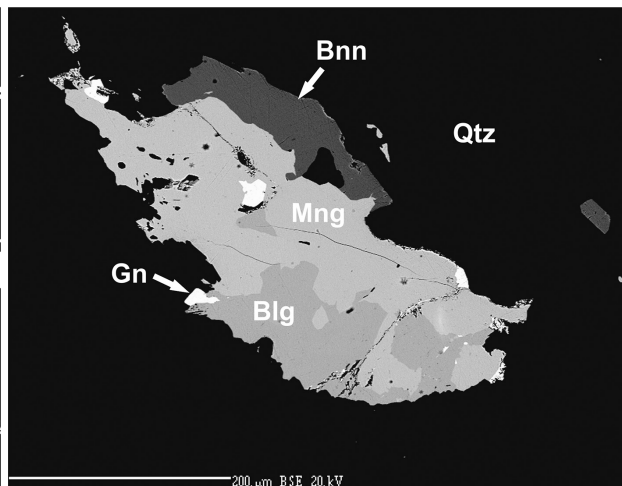
Študovaný výskyt Pb-Zn mineralizácie je lokalizovaný v menšom, severnejšom kameňolome (súradnice N 48° 14' 53.42" E 17° 4' 42.29") ležiacom v údolí Marianskeho potoka na východnom konci obce Marianka, približne 300 m na sever od vrchu Bazgovič (kóta 388 m n. m.). Severozápadne od lomu prebieha tektonické rozhranie hornín kryštalinika s jurskými sedimentárnymi čiernymi bridlicami (marianske vrstvy). Smerom na JV sa mení horninové prostredie - fylitické bridlice, fylity až kvarcity postupne prechádzajú cez zónu svorov a pararúl až do granitoidov. Samotný lom je od východu na západ budo-

vaný jemnozrnnými kvarcitickými fylitmi až kvarcitmi svetlosivej farby vzájomne sa prelínajúcimi s jemnozrnnými fylitmi až fylitickými bridlicami sivozelenkavej farby. Horniny sú preniknuté sústavou paralelných nemineralizovaných kremenných žiliek s hrúbkou do 1 cm.

Mineralizácia je viazaná na šošovku rozmeru cca 2 × 1.5 m (obr. 2), tvorenú hydrotermálne alterovanými fylitmi až bridlicami. Rudné minerály sa koncentrujú prevažne v zónach intenzívneho prekremenenia. Smer šošovky je 230° (SV - JZ) so smerom sklonu 55° na JV. Jej orientácia je totožná s metamórnou foliáciou okolitých hornín. Rudné minerály spolu s alterovanou horninou a kremeňom vytvárajú prevažne páskované textúry. Kremenné žily s polymetalickou mineralizáciou sú max. 20 cm hrubé. Sulfidy sú kumulované prevažne do žiliek, zriedkavo tvoria aj vtrúseniny. Sulfidická mineralizácia lokálne zasahuje aj mimo kremenných žíl.



Obr. 3 Agregát zonálneho sfaleritu (Sp) a galenitu (Gn) v asociácii s boulangeritom (Blg) v kremeni (Qtz). BEI, foto D. Ozdín.



Obr. 4 Nepravidelné zrníčka galenitu (Gn) prerastajúce s agregátom sulfosolí: bournonitu (Bnn), boulangeritu (Blg) a meneghinitu (Mng) v kremeni (Qtz). BEI, foto D. Ozdín.

Tabuľka 1 Elektronové mikroanalýzy (v hm. %) a kryštalochemické vzorce sfaleritu prepočítané na sumu 2 atómov

|    | 1      | 2     | 3     | 4     | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      |
|----|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| S  | 33.32  | 33.00 | 32.67 | 32.78 | 33.63  | 33.22  | 33.31  | 33.19  | 33.23  |
| Fe | 3.90   | 3.59  | 2.76  | 6.20  | 5.65   | 5.76   | 5.63   | 6.40   | 6.49   |
| Ag | 0.00   | 0.07  | 0.07  | 0.00  | 0.00   | 0.02   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cd | 0.58   | 0.57  | 0.54  | 0.32  | 0.35   | 0.36   | 0.32   | 0.36   | 0.34   |
| Cu | 0.00   | 0.46  | 0.42  | 0.01  | 0.00   | 0.06   | 0.02   | 0.00   | 0.00   |
| Sb | 0.03   | 0.56  | 0.57  | 0.01  | 0.03   | 0.05   | 0.05   | 0.00   | 0.04   |
| Zn | 62.23  | 61.35 | 62.28 | 59.58 | 61.09  | 60.58  | 61.20  | 60.31  | 60.35  |
| In | 0.08   | 0.07  | 0.06  | 0.09  | 0.06   | 0.07   | 0.05   | 0.05   | 0.04   |
| Σ  | 100.22 | 99.76 | 99.46 | 99.08 | 100.88 | 100.14 | 100.64 | 100.39 | 100.56 |
| S  | 1.01   | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| Fe | 0.07   | 0.06  | 0.05  | 0.11  | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.11   | 0.11   |
| Ag | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cd | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cu | 0.00   | 0.01  | 0.01  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Sb | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Zn | 0.92   | 0.92  | 0.93  | 0.89  | 0.89   | 0.89   | 0.90   | 0.89   | 0.89   |
| In | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |

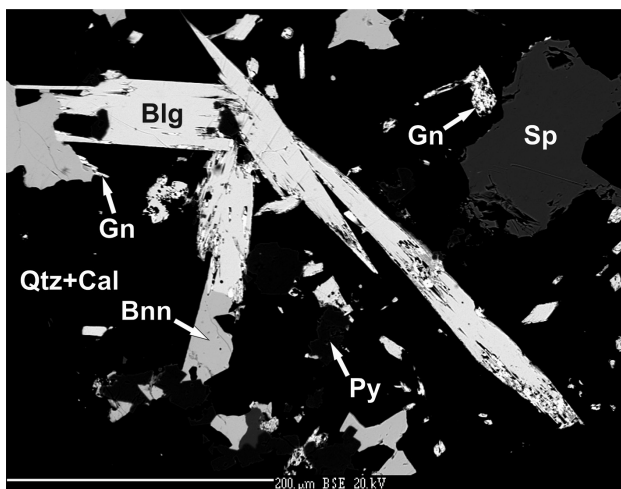
## Mineralogická charakteristika

### Sfalerit

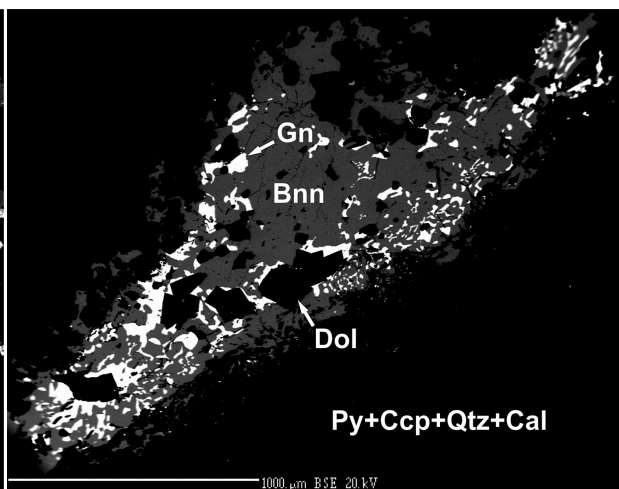
Sfalerit je najhojnejšie sa vyskytujúci sulfidický minerál na lokalite. Makroskopicky tvorí jemnozrnné agregáty v kremeňi, zložené z čiernych až tmavohnedých, do 1 mm veľkých zrn. V odrazenom svetle vystupuje vo forme alotriomorfných zrn v kremeňi a často prerastá s galenitom (obr. 3), menej chalkopyritom. V spätne rozptýlených elektrónoch boli spozorované svetlé a tmavé zóny v sfalerite. WDS analýzami sa zistil zvýšený obsah Fe (do 6.49 hm. %), Cd (do 0.58 hm. %), Cu (do 0.46 hm. %) a Sb (0.57 hm. %; tab. 1). V spätne rozptýlených elektrónoch boli v niektorých prípadoch spozorované svetlé (an. 5, 7, 9) a tmavé (an. 6, 8) zóny v sfalerite, pričom nebola zaznamenaná výrazná zmena chemického zloženia. Priemerný kryštalochemický vzorec sfaleritu je  $(\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.09})_{\Sigma 1.04}\text{S}_{1.00}$ .

### Galenit

Galenit je spolu so sfaleritom najviac rozšírený sulfidický minerál na lokalite. Makroskopicky sa vyskytuje v jemnozrnnnej forme v podobe žiliek v kremeňi a silicifikovanom fylite. Mikroskopicky často prerastá so sfaleritom (obr. 3) alebo s meneghinom a boulangeritom (obr. 4 a 5). Najrozšírenejšia forma výskytu galenitu na lokalite je v asociácii s bournonitom, s ktorým vytvára myrmekitom podobné agregáty, produkované pravdepodobne rozpadom meneghinitu (obr. 6). Chemické zloženie je pomerne stabilné, bez zvýšeného obsahu prímiesí (tab. 2). Zriedkavo sa vyskytli mierne zvýšené obsahy Sb maximálne do 0.24 hm. %, Cu do 0.19 hm. %, Ag do 0.12 hm. % a Bi do 0.23 hm. %. Priemerný kryštalochemický vzorec galenitu je  $\text{Pb}_{0.98}(\text{S}_{1.01}\text{Cl}_{0.01})_{\Sigma 1.02}$ .



Obr. 5 Zrasty boulangeritu (Blg), bournonitu (Bnn) a galenitu (Gn) v asociácii s pyritom (Py) a sfaleritom (Sp) v kremeňi. BEI, foto D. Ozdín.

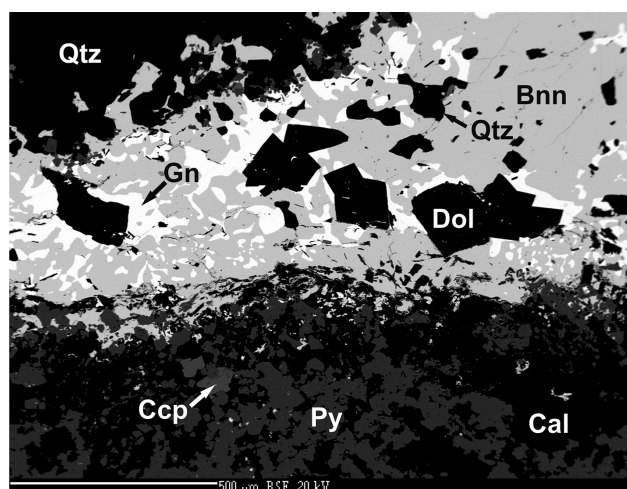


Obr. 6 Myrmekitom podobné zrasty bournonitu (Bnn) a galenitu (Gn) v asociácii s kryštálmi dolomitu (Dol). Čierne pozadie je tvorené zmesou pyritu (Py), chalkopyritu (Ccp), kalcitu (Cal) a kremeňa (Qtz). BEI, foto D. Ozdín.

**Tabuľka 2** Elektrónové mikroanalýzy (v hm. %) a kryštalochemické vzorce galenitu (an. 1 - 5) a chalkopyritu (an. 6 - 9) prepočítané na sumu 2 resp. 4 atómov

|    | 1      | 2      | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8      | 9     |
|----|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| S  | 13.68  | 13.72  | 13.43 | 13.56 | 13.61 | 34.55 | 34.56 | 34.69  | 34.83 |
| Pb | 86.44  | 86.59  | 86.02 | 85.61 | 85.37 | n.a.  | n.a.  | n.a.   | n.a.  |
| Fe | 0.00   | 0.02   | 0.00  | 0.02  | 0.04  | 30.69 | 30.83 | 30.82  | 30.78 |
| Ag | 0.00   | 0.12   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00  |
| Cd | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.02  | 0.00  | 0.02   | 0.00  |
| Cu | 0.02   | 0.17   | 0.19  | 0.02  | 0.01  | 34.59 | 34.28 | 34.15  | 34.16 |
| Sb | 0.00   | 0.24   | 0.09  | 0.06  | 0.09  | 0.02  | 0.01  | 0.00   | 0.00  |
| Bi | 0.13   | 0.14   | 0.07  | 0.15  | 0.23  | n.a.  | n.a.  | n.a.   | n.a.  |
| Zn | 0.00   | 0.00   | 0.04  | 0.00  | 0.00  | 0.05  | 0.15  | 0.27   | 0.02  |
| Cl | 0.09   | 0.10   | 0.09  | 0.06  | 0.06  | n.a.  | n.a.  | n.a.   | n.a.  |
| Σ  | 100.37 | 101.11 | 99.92 | 99.48 | 99.41 | 99.98 | 99.87 | 100.03 | 99.83 |
| S  | 1.01   | 1.00   | 1.00  | 1.01  | 1.01  | 1.98  | 1.99  | 1.99   | 1.99  |
| Pb | 0.98   | 0.98   | 0.99  | 0.98  | 0.98  | n.a.  | n.a.  | n.a.   | n.a.  |
| Fe | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 1.01  | 1.02  | 1.01   | 1.01  |
| Ag | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00  |
| Cd | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00  |
| Cu | 0.00   | 0.00   | 0.01  | 0.00  | 0.00  | 1.00  | 0.99  | 0.99   | 0.99  |
| Sb | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00  |
| Bi | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | n.a.  | n.a.  | n.a.   | n.a.  |
| Zn | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.01   | 0.00  |
| Cl | 0.01   | 0.01   | 0.01  | 0.00  | 0.00  | n.a.  | n.a.  | n.a.   | n.a.  |

n.a. - neanalyzované



**Obr. 7** Zrasty bournonitu (Bnn) a galenitu (Gn) v asociácii s dolomitom (Dol), pyritom (Py), chalkopyritom (Ccp) a kalcitom (Cal) v kremeni (Qtz). BEI, foto D. Ozdín.

### Chalkopyrit

Chalkopyrit je oproti iným sulfidom pomerne zriedkavejší a vyskytuje sa len v mikroskopickej forme v podobe alotriomorfne až hypidiomorfne ohraničených zrn žltej farby v asociácii s bournonitom, galenitom, pyritom, tetraedritom a sfaleritom (obr. 7 a 8a). WDS analýzami sa zistilo stabilné chemické zloženie s mierne zvýšeným obsahom Zn do 0.27 hm. % (tab. 2). Priemerný kryštalochemický vzorec chalkopyritu prepočítaný na 4 atómy je  $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.99}$ .

### Bournonit

Bournonit je najhojnejšia sulfosol na lokalite. Makroskopicky je veľmi jemnozrnný a najčastejšie sa vyskytuje

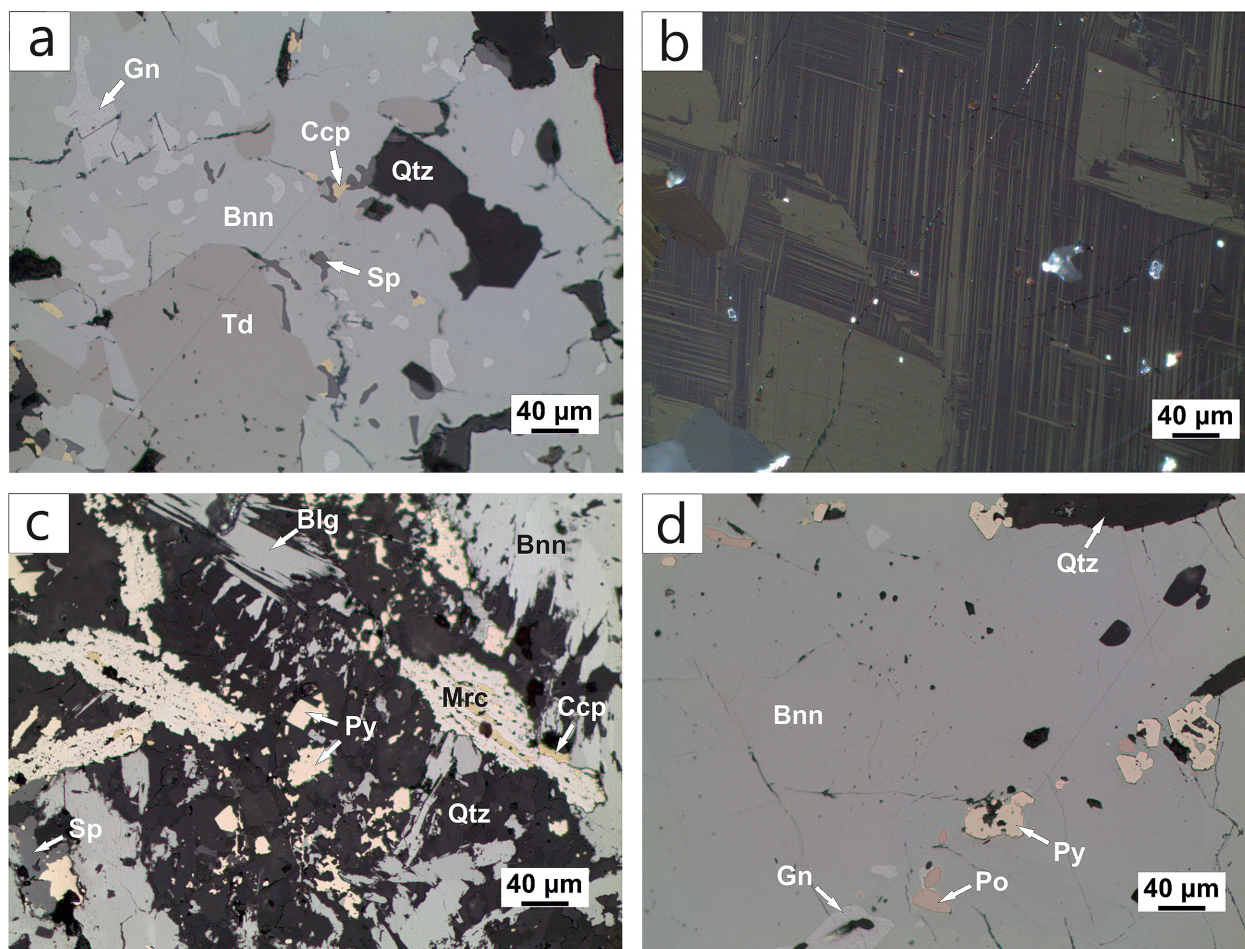
v asociácii s meneghinitom, boulangeritom a galenitom, s ktorými sa intímne prerastá (obr. 4 a 5). Makroskopicky je v zmesi sulfosolí a galenitu neodlíšiteľný od boulangeritu a meneghinitu. Veľmi časté je myrmekitom podobné prerastanie s galenitom (obr. 6). V polarizovanom svetle pri čiastočne skrížených nikoloch je viditeľné jeho typické lamelovanie (obr. 8b). Meraním sa zistil nízky obsah Bi do 0.19 hm. %, prítomnosť iných minoritných prvkov sa nezistila (tab. 3). Pomerom hlavných prvkov je blízky teoretickému zloženiu (obr. 9). Priemerný kryštalochemický vzorec bournonitu prepočítaný na 6 atómov je  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cu}_{1.01}\text{Sb}_{1.01}\text{S}_{2.98}$ .

### Boulangerit

Boulangerit mikroskopicky vystupuje vo forme alotriomorfne ohraničených zrn v spoločnej asociácii s bournonitom, meneghinitom a galenitom s ktorými sa vzájomne prerastá (obr. 4). V iných prípadoch vytvára s bournonitom a galenitom všesmerne usporiadané ihličkovité agregáty v kremeni (obr. 5). Chemické zloženie je veľmi blízke až zhodné s teoretickým (obr. 9). Zvýšený obsah stopových prvkov sa zaznamenal iba pri Zn (do 1.28 hm. %) a Bi (do 0.14 hm. %; tab. 3). Priemerný kryštalochemický vzorec boulangeritu prepočítaný na 20 atómov je  $(\text{Pb}_{4.94}\text{Zn}_{0.07}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 5.02}\text{Sb}_{4.00}(\text{S}_{10.97}\text{Cl}_{0.03})_{\Sigma 11.00}$ .

### Meneghinit

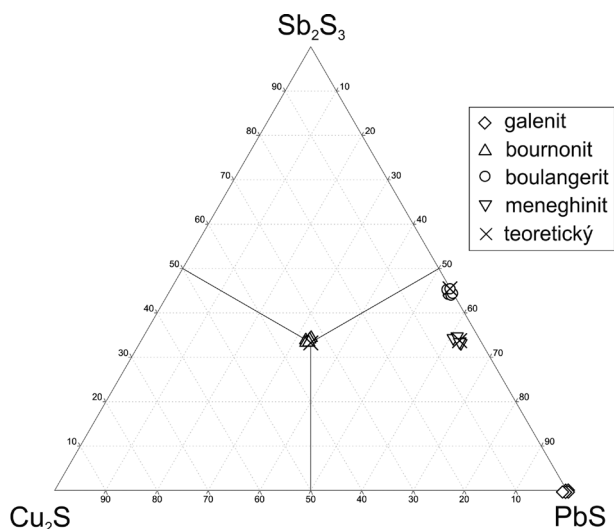
Meneghinit najčastejšie vytvára agregáty s galenitom, boulangeritom a bournonitom (obr. 4). Väčšinou tvorí alotriomorfne, ojedinele hypidiomorfne ohraničené zrná. Veľmi časté sú produkty jeho rozpadu - galenit a bournonit (obr. 6). Obsah mikroprvkov je nízky, zaznamenal sa iba mierny nárast Bi do 0.15 hm. % (tab. 3). Pomer hlavných prvkov meneghinitu dokumentuje obr. 9. Priemerný kryštalochemický vzorec meneghinitu prepočítaný na 45 atómov je  $(\text{Pb}_{12.80}\text{Zn}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 12.82}\text{Cu}_{1.01}(\text{Sb}_{7.12}\text{Bi}_{0.02})_{\Sigma 7.14}(\text{S}_{23.98}\text{Cl}_{0.04})_{\Sigma 24.02}$ .



Obr. 8 Mikrosnímky študovaných minerálov. a) Zrná tetradritu (Td), chalkopyritu (Ccp) a sfaleritu (Sp) v asociácii s galenitom (Gn) a bournonitom (Bnn) (odrazené svetlo, 1 nikol); b) Bournonit s typickým tzv. parketovým lamelováním (odrazené svetlo, neúplne skřížené nikoly); c) Zrasty markazitu (Mrc) a pyritu (Py) v kremeni (Qtz) v asociácii s chalkopyritom (Ccp), sfaleritom (Sp), boulangeritom (Blg) a bournonitom (Bnn) (odrazené svetlo, 1 nikol); d) Oválné zrná pyrotitu (Po) v asociácii s pyritom (Py) v bournonite (Bnn) a galenite (Gn) (odrazené svetlo, 1 nikol), foto M. Chovan.

Tabuľka 3 Elektrónové mikroanalýzy (v hm. %) a kryštalochemické vzorce bournonitu (an. 1 - 5), boulangeritu (an. 6 - 10) a meneghinitu (an. 11 - 15) prepočítané na sumu atómov: bournonit (6), boulangerit (20) a meneghinit (45)

|    | 1      | 2     | 3     | 4     | 5      | 6      | 7      | 8     | 9     | 10     | 11     | 12     | 13    | 14    | 15    |
|----|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| S  | 19.79  | 19.15 | 19.39 | 19.72 | 19.75  | 18.74  | 18.95  | 18.63 | 18.90 | 19.09  | 17.50  | 17.68  | 17.45 | 17.52 | 17.71 |
| Pb | 42.30  | 41.46 | 41.60 | 41.65 | 41.95  | 55.20  | 54.90  | 54.16 | 54.41 | 54.83  | 60.98  | 61.11  | 60.48 | 60.46 | 60.00 |
| Ag | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Cl | 0.03   | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03   | 0.05   | 0.03   | 0.06  | 0.03  | 0.05   | 0.05   | 0.03   | 0.04  | 0.01  | 0.04  |
| Cu | 13.33  | 13.28 | 13.26 | 13.53 | 13.43  | 0.02   | 0.02   | 0.01  | 0.03  | 0.00   | 1.49   | 1.43   | 1.51  | 1.53  | 1.37  |
| Sb | 25.31  | 25.30 | 25.09 | 24.84 | 25.08  | 26.29  | 26.21  | 25.82 | 25.56 | 26.65  | 19.81  | 19.77  | 19.55 | 19.87 | 20.02 |
| Fe | 0.01   | 0.00  | 0.00  | 0.04  | 0.00   | 0.01   | 0.01   | 0.02  | 0.02  | 0.05   | 0.02   | 0.02   | 0.02  | 0.00  | 0.01  |
| Bi | 0.00   | 0.16  | 0.15  | 0.15  | 0.19   | 0.13   | 0.03   | 0.00  | 0.03  | 0.14   | 0.15   | 0.05   | 0.12  | 0.10  | 0.15  |
| Zn | 0.01   | 0.02  | 0.00  | 0.02  | 0.05   | 0.01   | 0.00   | 1.28  | 0.00  | 0.03   | 0.00   | 0.08   | 0.00  | 0.01  | 0.00  |
| Σ  | 100.79 | 99.41 | 99.57 | 99.99 | 100.47 | 100.47 | 100.16 | 99.98 | 98.98 | 100.84 | 100.03 | 100.18 | 99.18 | 99.49 | 99.30 |
| S  | 2.99   | 2.95  | 2.97  | 2.99  | 2.98   | 10.93  | 11.02  | 10.80 | 11.08 | 11.00  | 23.87  | 24.00  | 23.95 | 23.95 | 24.14 |
| Pb | 0.99   | 0.99  | 0.99  | 0.98  | 0.98   | 4.98   | 4.94   | 4.86  | 4.94  | 4.98   | 12.88  | 12.84  | 12.85 | 12.79 | 12.65 |
| Ag | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Cl | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.03   | 0.02   | 0.03  | 0.02  | 0.03   | 0.06   | 0.04   | 0.06  | 0.01  | 0.05  |
| Cu | 1.01   | 1.03  | 1.02  | 1.03  | 1.02   | 0.01   | 0.01   | 0.00  | 0.01  | 0.00   | 1.02   | 0.98   | 1.05  | 1.05  | 0.94  |
| Sb | 1.01   | 1.03  | 1.01  | 0.99  | 1.00   | 4.04   | 4.01   | 3.94  | 3.95  | 4.05   | 7.12   | 7.07   | 7.07  | 7.15  | 7.18  |
| Fe | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.01  | 0.01  | 0.02   | 0.02   | 0.02   | 0.01  | 0.00  | 0.00  |
| Bi | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.01   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.01   | 0.03   | 0.01   | 0.02  | 0.02  | 0.03  |
| Zn | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.36  | 0.00  | 0.01   | 0.00   | 0.05   | 0.00  | 0.01  | 0.00  |



Obr. 9 Chemické zloženie Pb-Sb sulfosolí z lokality Marianka s priemetmi chemicky najbližších teoretických minerálov (at. %).

Tabuľka 4 Elektrónové mikroanalýzy (v hm. %) a kryštalochemické vzorce tetraedritu prepočítané na sumu 29 atómov

|       | 1      | 2      | 3     | 4     | 5      |
|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| S     | 23.30  | 23.48  | 23.21 | 22.82 | 23.61  |
| Pb    | 0.07   | 0.07   | 0.16  | 0.06  | 0.06   |
| Ag    | 17.32  | 15.31  | 15.21 | 13.26 | 11.49  |
| Cl    | 0.03   | 0.02   | 0.02  | 0.04  | 0.02   |
| Cu    | 25.56  | 27.19  | 25.55 | 26.62 | 29.71  |
| Sb    | 28.33  | 28.26  | 28.19 | 27.48 | 28.35  |
| Fe    | 4.96   | 4.83   | 3.65  | 4.59  | 4.50   |
| Bi    | 0.00   | 0.12   | 0.06  | 0.14  | 0.05   |
| Cd    | 0.38   | 0.31   | 0.32  | 0.28  | 0.25   |
| Zn    | 1.74   | 2.28   | 3.28  | 2.76  | 2.35   |
| As    | 0.00   | 0.04   | 0.02  | 0.03  | 0.10   |
| Σ     | 101.76 | 101.91 | 99.68 | 98.07 | 100.39 |
| Cu    | 3.16   | 3.52   | 3.47  | 3.78  | 4.14   |
| Ag    | 2.84   | 2.48   | 2.53  | 2.22  | 1.86   |
| Σ A   | 6.00   | 6.00   | 6.00  | 6.00  | 6.00   |
| Cu    | 3.95   | 3.96   | 3.74  | 3.78  | 4.03   |
| Fe    | 1.57   | 1.51   | 1.17  | 1.48  | 1.41   |
| Zn    | 0.47   | 0.61   | 0.90  | 0.76  | 0.63   |
| Cd    | 0.06   | 0.05   | 0.05  | 0.05  | 0.04   |
| Pb    | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00   |
| Σ B+C | 6.05   | 6.13   | 5.86  | 6.07  | 6.10   |
| Sb    | 4.11   | 4.06   | 4.15  | 4.07  | 4.07   |
| As    | 0.00   | 0.01   | 0.01  | 0.01  | 0.02   |
| Bi    | 0.00   | 0.01   | 0.00  | 0.01  | 0.00   |
| Σ X   | 4.11   | 4.09   | 4.16  | 4.09  | 4.09   |
| S     | 12.84  | 12.80  | 12.98 | 12.84 | 12.81  |
| Cl    | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00   |
| Σ Y+Z | 12.84  | 12.80  | 12.98 | 12.84 | 12.81  |

### Tetraedrit

Tetraedrit bol pozorovaný mikroskopicky v odrazenom svetle. Vystupuje vo forme alotriomorfne ohraničených, galenitom, sfaleritom a chalkopyritom (obr. 8a). WDS analýzou sa zistil zvýšený obsah Ag do 17.32 hm. % (tab. 4). Obsah iných prímiesí je: Fe do 4.96 hm. %, Zn do 3.28 hm. % a Cd do 0.38 hm. %. Priemerný vzorec tetraedritu prepočítaný na 29 atómov je  $(\text{Cu}_{3.61}\text{Ag}_{2.39})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{3.89}(\text{Zn}_{0.67}\text{Fe}_{1.37}\text{Cd}_{0.05})_{\Sigma 2.09}\text{Sb}_{4.09}\text{S}_{12.85}]$ .

### Pyrit

Pyrit bol mikroskopicky zistený najčastejšie vo forme zhlukov hypidiomorfne až idiomorfne ohraničených zŕn v kremeň alebo v paragenéze s rudnými minerálmi - bournonitom, galenitom, chalkopyritom, boulangeritom a markazitom (obr. 7, 8c, 8d). Lokálne tvorí až 12 cm dlhé, tenké žilky (hrúbka do 2 mm) pretínajúce kremeňovo-polymetalickú výplň šošovky.

### Markazit

Markazit bol identifikovaný v odrazenom svetle a pomocou EDS analýz. V odrazenom svetle sa zriedkavo vyskytuje vo forme alotriomorfne ohraničených zŕn pozdĺžneho tvaru v kremeň alebo v asociácii s pyritom, chalkopyritom, sfaleritom, boulangeritom a bournonitom (obr. 8c).

### Pyrotit

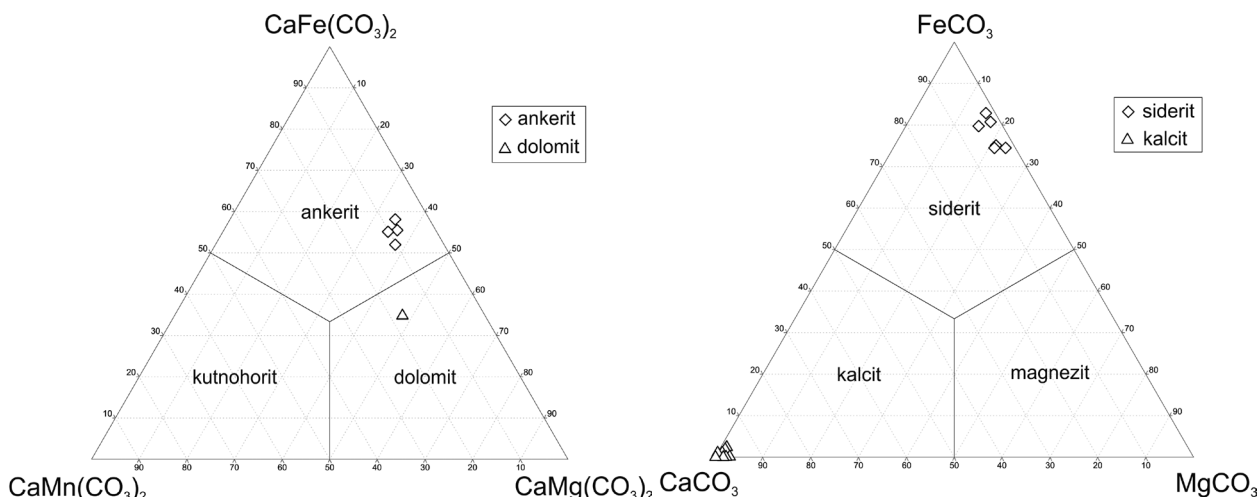
Pyrotit bol identifikovaný v odrazenom svetle a pomocou EDS analýz. Vyskytuje sa zriedkavo v podobe malých alotriomorfne ohraničených zŕn ružovkastej farby a oválneho tvaru uzavretých v bournonite, prípadne galenite (obr. 8d).

### Kremeň

Kremeň je najhojnejší nerudný minerál na lokalite. Je bielej až sivobielej farby a tvorí žily s rudnými minerálmi, ktoré vystupujú priamo v ňom alebo na okrajoch kremenných žíl. Spozorovaný bol aj v podobe tenkých paralelných žiliek s hrúbkou do 1 cm v okolitých horninách, ktorých totožnosť so zrudnenými žilkami kremeňa nebola preukázaná.

### Karbonáty

Karbonáty kalcit, ankerit, dolomit a siderit boli identifikované WDS analýzou a oproti kremeňu sa na lokalite vyskytujú podradne. Zo spomenutých je najviac zastúpený dolomit, ankerit a kalcit, menej siderit. Vyskytujú sa v paragenéze so sulfidmi, sulfosolami a kremeňom (obr. 7). Všetky karbonáty sú geneticky staršie ako sulfosoli. Chemické zloženie karbonátov dokumentuje obrázok 10 a 11. Dolomit vykazuje zvýšený obsah Fe (do 14.06 hm. %) a Mn (do 6.89 hm. %) a ankerit zvýšenie Mg (do 5.78 hm. %) a Mn (do 3.77 hm. %) (tab. 5). Kalcit má zvýšený obsah Fe (do 1.87 hm. %), Mg (do 1.02 hm. %) a Mn (do 2.53 hm. %). Siderit obsahuje prímies Ca (do 2.57 hm. %), Mg (do 7.04 hm. %) a Mn (do 5.09 hm. %) (tab. 6). Priemerné kryštalochemické vzorce karbonátov sú: dolomit  $\text{Ca}_{0.99}(\text{Mg}_{0.42}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.20})_{\Sigma 1.02}(\text{CO}_3)_{2'}$ , ankerit  $\text{Ca}_{1.07}(\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.09})_{\Sigma 0.92}(\text{CO}_3)_{2'}$ , kalcit  $(\text{Ca}_{0.95}\text{Mn}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{CO}_3$  a siderit  $(\text{Fe}_{0.77}\text{Mg}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{Ca}_{0.03})_{\Sigma 1.00}\text{CO}_3$ .



Obr. 10 Chemické zloženie dolomitu a ankeritu z lokality Marianka (at. %).

Obr. 11 Chemické zloženie sideritu a kalčitu z lokality Marianka (at. %).

### Vývoj mineralizácie

Hydrotermálny proces prebehol v dvoch hlavných štádiách: 1. karbonátovo - kremennom a 2. sulfidickom. V prvom štádiu je najstarším minerálom siderit, ktorý tvorí relikty v kalcite. Vzťah karbonátov radu dolomit - ankerit k sideritu nie je celkom jasný, ale na základe pozorovania v polarizačnom a elektrónovom mikroskope možno skonštatovať, že kalцит je z karbonátov geneticky najmladší. V závere kryštalizácie kalčitu pravdepodobne kryštalizoval aj kremeň. Druhé štádium je charakteristické staršou paragenézou reprezentujúcou nasledovné minerály: pyrit + pyrotit → markazit → chalkopyrit I → sfalerit I. Mladšia paragenéza tvoriaca dominantnú časť sulfidického štádia sa vyznačuje prítomnosťou sulfosolí (boulangerit → bournonit → meneghin) a kryštalizáciou galenitu, ako geneticky najmladšieho minerálu. V jednej vzorke sme pozorovali mierne odlišnú sukcesiu, ktorá bola nasledovná: tetraedrit → bournonit → galenit → chalkopyrit II → sfalerit II.

Tabuľka 5 Elektrónové mikroanalýzy (v hm. %) a kryštalochemické vzorce ankeritu (an. 1 - 4) a dolomitu (an. 5) prepočítané na 2 katióny

|                   | 1     | 2     | 3     | 4      | 5      |
|-------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| CaO               | 29.31 | 28.49 | 29.64 | 28.98  | 27.47  |
| FeO               | 18.28 | 19.82 | 19.68 | 19.38  | 14.06  |
| MgO               | 5.78  | 5.66  | 5.15  | 5.31   | 8.37   |
| MnO               | 3.57  | 3.04  | 2.61  | 3.77   | 6.89   |
| SrO               | 0.08  | 0.05  | 0.01  | 0.09   | 0.15   |
| *CO <sub>2</sub>  | 24.00 | 22.86 | 21.89 | 21.56  | 24.81  |
| Σ                 | 99.77 | 99.64 | 99.65 | 100.33 | 100.58 |
| CaCO <sub>3</sub> | 1.076 | 1.050 | 1.093 | 1.063  | 0.988  |
| FeCO <sub>3</sub> | 0.524 | 0.570 | 0.567 | 0.555  | 0.395  |
| MgCO <sub>3</sub> | 0.295 | 0.290 | 0.264 | 0.271  | 0.419  |
| MnCO <sub>3</sub> | 0.104 | 0.088 | 0.076 | 0.109  | 0.196  |
| SrCO <sub>3</sub> | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.002  | 0.003  |

\* - dopočítané

Tabuľka 6 Elektrónové mikroanalýzy (v hm. %) a kryštalochemické vzorce kalčitu (an. 1 - 8) a sideritu (an. 9 - 14) prepočítané na 1 katión

|                   | 1     | 2      | 3      | 4      | 5      | 6     | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     | 13     | 14    |
|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| CaO               | 53.33 | 53.95  | 51.55  | 51.95  | 54.33  | 52.24 | 53.73  | 54.32  | 2.09   | 1.17   | 0.92   | 1.20   | 2.57   | 2.00  |
| FeO               | 0.74  | 0.87   | 1.87   | 1.75   | 0.39   | 1.39  | 0.41   | 0.50   | 50.31  | 50.14  | 51.34  | 50.82  | 49.06  | 49.10 |
| MgO               | 0.17  | 0.21   | 0.54   | 0.44   | 0.91   | 0.45  | 1.02   | 0.99   | 6.40   | 7.04   | 4.25   | 4.80   | 4.11   | 6.26  |
| MnO               | 1.71  | 2.01   | 2.53   | 2.25   | 1.00   | 1.91  | 0.83   | 1.08   | 1.26   | 1.54   | 4.43   | 4.05   | 5.09   | 2.33  |
| SrO               | 0.06  | 0.00   | 0.21   | 0.21   | 0.00   | 0.24  | 0.01   | 0.00   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.03   | 0.00   | 0.01  |
| *CO <sub>2</sub>  | 37.83 | 38.60  | 36.77  | 35.63  | 35.36  | 33.07 | 32.29  | 32.81  | 38.53  | 37.39  | 63.74  | 35.97  | 34.80  | 32.79 |
| Suma              | 99.60 | 101.37 | 100.55 | 100.41 | 101.13 | 99.84 | 100.06 | 101.58 | 100.30 | 100.16 | 100.52 | 100.74 | 100.57 | 99.56 |
| CaCO <sub>3</sub> | 0.960 | 0.955  | 0.923  | 0.931  | 0.958  | 0.940 | 0.957  | 0.954  | 0.041  | 0.023  | 0.018  | 0.024  | 0.051  | 0.039 |
| FeCO <sub>3</sub> | 0.010 | 0.012  | 0.026  | 0.025  | 0.005  | 0.020 | 0.006  | 0.007  | 0.766  | 0.763  | 0.795  | 0.781  | 0.756  | 0.753 |
| MgCO <sub>3</sub> | 0.004 | 0.005  | 0.013  | 0.011  | 0.022  | 0.011 | 0.025  | 0.024  | 0.174  | 0.191  | 0.117  | 0.132  | 0.113  | 0.171 |
| MnCO <sub>3</sub> | 0.024 | 0.028  | 0.036  | 0.032  | 0.014  | 0.027 | 0.012  | 0.015  | 0.019  | 0.024  | 0.069  | 0.063  | 0.080  | 0.036 |
| SrCO <sub>3</sub> | 0.001 | 0.000  | 0.002  | 0.002  | 0.000  | 0.002 | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000 |

\* - dopočítané

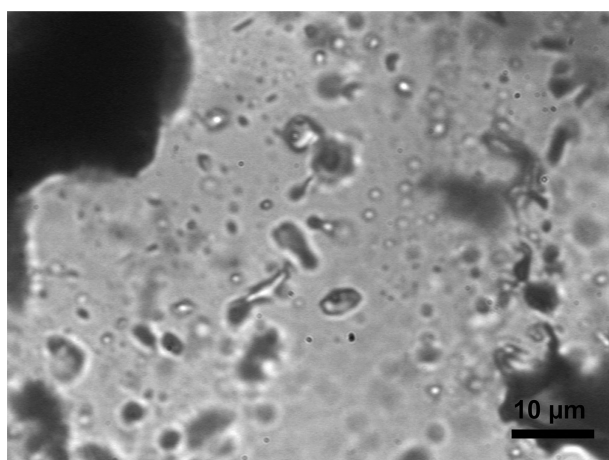


## Fluidné inklúzie

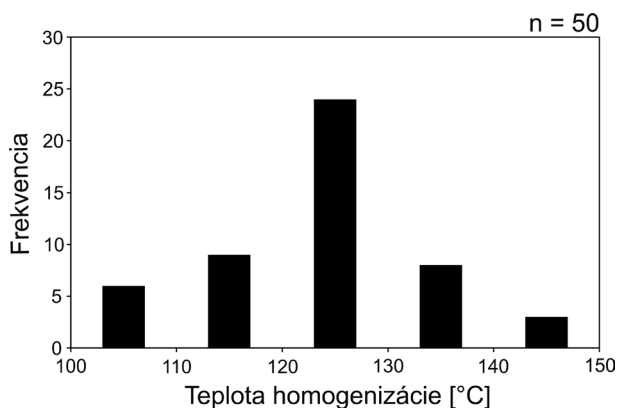
Fluidné inklúzie sa študovali v kremeň Pb-Zn hydrotermálnej mineralizácie. V iných skúmaných mineráloch (sfalerit, sulfosoli) sa prítomnosť fluidných inklúzií nepotvrdila. Kremeň je málo transparentný, bielej farby so sivým odtieňom. Obsahuje dvojfázové (L + V) fluidné inklúzie, ktoré sa veľmi zriedkavo vyskytujú osobitne, väčšinou iba v menších skupinkách. Prevažne sú nepravidelného tvaru a ich veľkosť sa pohybuje od 1 do 7  $\mu\text{m}$  (obr. 12). Plynná fáza zaberá 5 až 10 % z celkového objemu inklúzie.

Homogenizácia fluidných inklúzií na kvapalnú fázu prebiehala v intervale od 100 do 150°C s maximom hodnôt v intervale od 120 do 130°C (obr. 13). Následne po homogenizácii sa inklúzie zmrazovali. Interval zamrzania všetkých inklúzií bol od -40 do -60°C, pričom nebolo spozorované dvojité vymrzanie. Eutektickú teplotu nebolo možné vzhľadom na malé rozmery inklúzií odmerať. Teplota tavenia ľadu  $T_{m,i}$  sa pohybovala v intervale od -15.5 do -0.1°C. Miestami bol ľad metastabilný, čo sa prejavovalo rôznymi hodnotami tavenia pri opakovaných meraniach. Plynnú fázu sme nepozorovali. Výsledky meraní a výpočtov fluidných inklúzií sú uvedené v tabuľke 7.

Vzhľadom k tomu, že sa nepodarilo odmerať eutektické teploty  $T_e$  fluidných inklúzií, nebolo možné presne určiť ich chemické zloženie. Nízke teploty tavenia ľadu  $T_{m,i}$  v kremeň Pb-Zn mineralizácie indikujú, že v inklúziách je



Obr. 12 Dvojfázové (L+V) fluidné inklúzie nepravidelného tvaru v kremeň. Foto A. Kubač.



Obr. 13 Histogram teplôt homogenizácie fluidných inklúzií v kremeň; n - počet meraní.

Tabuľka 7 Výsledky meraní a výpočtov fluidných inklúzií hydrotermálneho kremeňa Pb-Zn mineralizácie z Marianky

|    | $T_h$ [°C] | $T_{m,i}$ [°C] | S [hm. % NaCl ekv.] | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] |
|----|------------|----------------|---------------------|-----------------------------|
| 1  | 112.3      | -2.5           | 4.2                 | 0.949                       |
| 2  | 138.2      | -              | -                   | -                           |
| 3  | 148.1      | -              | -                   | -                           |
| 4  | 116.5      | -3.2           | 5.3                 | 0.956                       |
| 5  | 114.2      | -              | -                   | -                           |
| 6  | 148.4      | -              | -                   | -                           |
| 7  | 127.9      | -0.1           | 0.2                 | 0.924                       |
| 8  | 128.2      | -3.9           | 6.3                 | 0.963                       |
| 9  | 141.2      | -1.6           | 2.7                 | 0.939                       |
| 10 | 115.3      | -1.8           | 3.1                 | 0.941                       |
| 11 | 112.1      | -5.6           | 8.7                 | 0.980                       |
| 12 | 125.5      | -              | -                   | -                           |
| 13 | 128.3      | -1.8           | 3.1                 | 0.841                       |
| 14 | 122.5      | -              | -                   | -                           |
| 15 | 119.8      | -              | -                   | -                           |
| 16 | 129.3      | -              | -                   | -                           |
| 17 | 120.1      | -              | -                   | -                           |
| 18 | 121.2      | -              | -                   | -                           |
| 19 | 132.6      | -              | -                   | -                           |
| 20 | 123.2      | -3.7           | 6.0                 | 0.961                       |
| 21 | 134.1      | -              | -                   | -                           |
| 22 | 122.9      | -1.9           | 3.2                 | 0.942                       |
| 23 | 119.8      | -              | -                   | -                           |
| 24 | 128.5      | -6.6           | 9.0                 | 0.989                       |
| 25 | 132.9      | -0.7           | 1.2                 | 0.930                       |
| 26 | 129.6      | -              | -                   | -                           |
| 27 | 103.9      | -3.7           | 6.0                 | 0.961                       |
| 28 | 126.1      | -              | -                   | -                           |
| 29 | 101.3      | -7.4           | 10.0                | 0.997                       |
| 30 | 101.7      | -15.5          | 19.1                | 1.058                       |
| 31 | 125.3      | -1.4           | 2.4                 | 0.937                       |
| 32 | 124.8      | -1.6           | 2.7                 | 0.939                       |
| 33 | 114.9      | -15.5          | 19.1                | 1.058                       |
| 34 | 125.1      | -15.5          | 19.1                | 1.058                       |
| 35 | 108.5      | -10.0          | 13.0                | 1.019                       |
| 36 | 119.2      | -15.4          | 18.0                | 1.057                       |
| 37 | 121.3      | -6.3           | 9.6                 | 0.987                       |
| 38 | 127.0      | -              | -                   | -                           |
| 39 | 105.5      | -              | -                   | -                           |
| 40 | 124.4      | -              | -                   | -                           |
| 41 | 120.8      | -              | -                   | -                           |
| 42 | 121.3      | -              | -                   | -                           |
| 43 | 102.8      | -1.8           | 3.1                 | 0.941                       |
| 44 | 124.5      | -1.2           | 2.1                 | 0.935                       |
| 45 | 130.9      | -3.7           | 6.0                 | 0.961                       |
| 46 | 135.4      | -              | -                   | -                           |
| 47 | 132.8      | -              | -                   | -                           |
| 48 | 133.1      | -              | -                   | -                           |
| 49 | 129.6      | -              | -                   | -                           |
| 50 | 127.7      | -0.2           | 0.4                 | 0.925                       |
| 51 | 139.8      | -              | -                   | -                           |
| 52 | 129.6      | -              | -                   | -                           |
| 53 | 129.3      | -              | -                   | -                           |
| 54 | 119.2      | -              | -                   | -                           |
| 55 | 129.5      | -              | -                   | -                           |
| 56 | 143.4      | -              | -                   | -                           |
| 57 | 128.4      | -              | -                   | -                           |
| 58 | 127.4      | -              | -                   | -                           |

$T_{m,i}$  - teplota tavenia ľadu,  $T_h$  - teplota homogenizácie, S - salinita,  $\rho$  - hustota

uzavreté fluidum zloženia  $H_2O - NaCl$ . Eutektická teplota je pre dané zloženie  $-21.2^\circ C$  (Davis et al. 1990). Z teplot tavenia ľadu sa vypočítala salinita, ktorá sa pohybuje v intervale od 0.1 do 19.1 hm. % NaCl ekv. s najčastejšími hodnotami medzi 2 - 4 hm. % NaCl ekv. Zaznamenaný odkok od predošlých hodnôt v intervale od 18 - 20 hm. % NaCl ekv. (obr. 14) je spôsobený pravdepodobne prítomnosťou druhej generácie fluíd. Vypočítaná hodnota hustoty zachyteného fluida sa pohybuje v intervale od 0.841 do 1.058  $g/cm^3$ .

## Diskusia

Pb-Zn hydrotermálna mineralizácia na lokalite Marianka v Malých Karpatoch má podobné mineralogické zloženie a je lokalizovaná v podobnom horninovom prostredí ako mineralizácia na lokalite Pernek - Pod Babou, ktoré leží iba niekoľko km severnejšie (Luptáková et al. 2009). Obe rudné mineralizácie sú vyvinuté na kremeňových žilách a šošovkách v prostredí metamorfovaných (fylity až ruly), pôvodne staropaleozoických pelitických a psamitických hornín, ktoré boli neskôr (ml. paleozoikum) pri prieniku granitoidnej magmy periplutonicky metamorfované.

Hlavným rudným minerálom na oboch lokalitách je sfalerit, často sprevádzaný bežným galenitom a sulfosolami Pb-Sb bournonitom a boulangeritom. V sfaleritoch z uvedených malokarpatských lokalít sa pozoroval vznik lamiel, ktoré sa iba málo odlišujú obsahom Fe a môžu byť spôsobené tlakovou deformáciou. Sfalerit z Marianky má vyšší obsah Fe (do 6.49 hm. %), Cd, Cu, i keď obsah Fe vo sfalerite z lok. Pod Babou (Luptáková et al. 2009) je tiež zvýšený (do 3.4 hm. %). Obsah Fe v sfaleritoch z Pb-Zn mineralizácie v tatriku Západných Karpát obvykle nepresahuje 2 hm. %. Zvýšený obsah Fe do 7.8 hm. % sa zistil iba v sfalerite pyrit - pyrotitových metamorfogénnych rúd na lokalite Trojárová v Malých Karpatoch (Chovan et al. 2002) a na lokalite Čierna Lehota (Strážovské vrchy) - do 6 hm. % (Mikuš 2001). Galenit má veľmi nízky obsah stopových prvkov, tak ako je to obvyklé aj v ostatných tatrských Pb-Zn mineralizáciách.

Pb-Sb sulfosoli bournonit a boulangerit sú často sprevádzané chalkopyritom, tetraedritom, pyritom a markazitom. Pre lokalitu Marianka je charakteristický výskyt zriedkavej Pb-Sb sulfosoli - meneghinitu, ktorá na iných lokalitách v Malých Karpatoch nebola opísaná. Meneghinit na lokalite Jasenie - Soviánsko v Nízkych Tatrách (Luptáková, Pršek 2004; Luptáková 2007), vystupuje v rovnakej asociácii rudných minerálov - galenit, boulangerit, bournonit, tetraedrit a pyrit, pričom s galenitom sa prerastá. Na polymetalickom ložisku Mária - Margita pri Ochtinej (Števkó et al. 2009), tvorí ihlicovité kryštály rozptýlené v galenite. V asociácii s Ag-tetraedritom a akantitom bol opísaný v Ozdine - Mládzove (Maťo, Maťová 1994; Ďuďa, Ozdín 2012). Na spomenutých lokalitách boli podobne ako v Marianke zistené okrem samotného meneghinitu aj produkty jeho rozpadu - myrmekitické zrastanie bournonitu a galenitu s emulziou textúrou. Meneghinit je stabilný pri teplote vyššej ako  $300^\circ C$  a pri nižšej teplote sa rozpadá na galenit a bournonit (Pruseth et al. 1995). Avšak, aby bolo zachované látkové množstvo v rovnici, musí byť súčasťou rozpadu aj boulangerit:

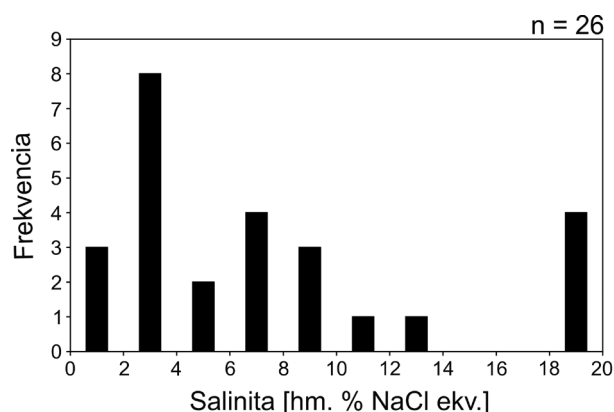
$$CuSb_7Pb_{13}S_{24} \rightarrow 4.5 PbS + 1.5 Pb_5Sb_4S_{11} + CuPbSbS_3$$

meneghinit      galenit      boulangerit      bournonit

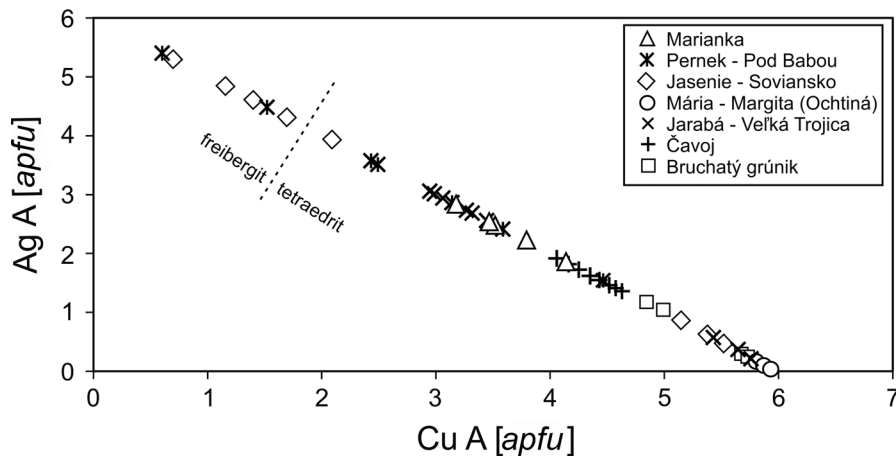
Uvedená minerálna paragenéza pravdepodobne vznikala pri teplotách pod  $300^\circ C$  a postupne pri chladnutí vznikali aj ostatné minerály.

V študovanej mineralizácii je hlavným nositeľom striebra tetraedrit, pričom jeho obsah sa mení od 11.49 do 17.32 hm. % (obr. 15). Obsah striebra v galenite je nízky až nulový a dosahuje hodnotu maximálne 0.12 hm. %. Výskyt striebromného tetraedritu je na Pb-Zn mineralizáciách v rámci tatrika pomerne častý a významný, napr. Pernek - Pod Babou (Luptáková et al. 2009), kde sa zistila prítomnosť tetraedritu - freibergitu s obsahom Ag od 9.6 do 30.7 hm. %. V Jasení - Soviánsku boli pozorované dva typy tetraedritu, s nízkym a vysokým obsahom Ag od 1.6 do 29.5 hm. % (Luptáková, Pršek 2004; Luptáková 2007). Priemerný obsah Ag z lokality Mária - Margita pri Ochtinej je 0.6 hm. % (Števkó et al. 2009), z lokality Jarabá - Veľká Trojica 7.4 hm. % (Števkó et al. 2011), z lokality Čavoj 10.3 hm. % (Mikuš et al. 2003) a z lokality Vyšná Boca - Bruchatý Grúnik 3.3 hm. % (Ozdín, Chovan 1999). Vysoký obsah striebra bol aj v ťažených rudách na lokalite Pernek - Svätodušná štôlna, kde sa uvádza až 4000 g/t Ag v rúde (Cambel 1959). Táto lokalita má podobnú geologickú pozíciu ako Marianka.

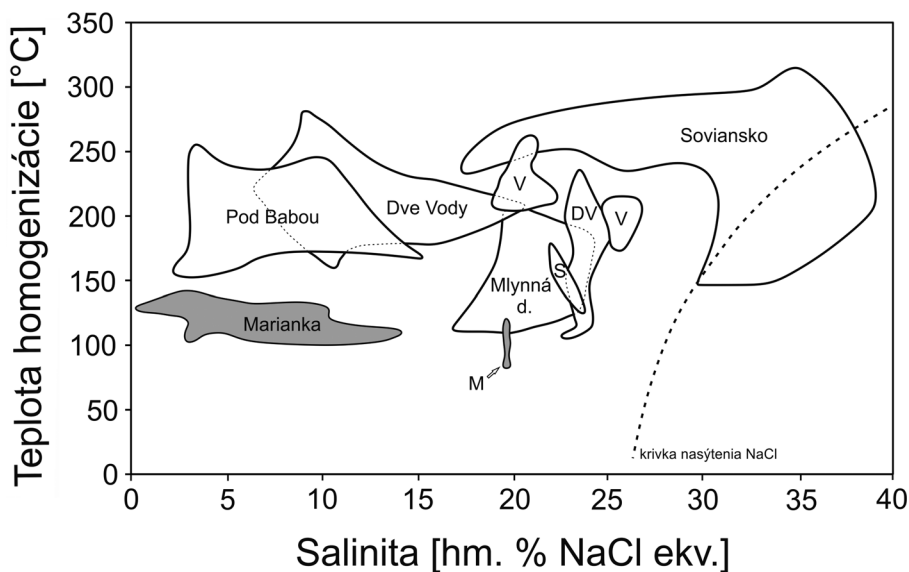
Štúdiom fluidných inklúzií v kremeň rudonosnej šošovky sme zistili, že kremeň kryštalizoval prevažne z nízko až stredne salinných fluíd (0.1 - 13 hm. % NaCl ekv.) pravdepodobne zloženia  $H_2O-NaCl$  s minimálnou teplotou 100 -  $150^\circ C$  (obr. 16). Zvýšenie salinity v rozsahu 18 - 19.1 hm. % NaCl ekv. naznačuje prítomnosť odlišnej generácie fluíd. Zistené hodnoty dobre korešponujú s údajmi Luptákovvej et al. (2009) z lokality Pernek - Pod Babou. Autori uvádzajú prítomnosť inklúzií v kremeň Pb-Zn štádia s fluidami nízkej salinity (0.2 - 15 hm. % NaCl ekv.) a teplotou homogenizácie s maximom hodnôt medzi 150 -  $250^\circ C$ . V oboch prípadoch vo fluídach dominuje NaCl. V Nízkych Tatrách na lokalite Dve Vody bol naopak zaznamenaný mierne zvýšený interval salinity (6.5 - 25 hm. % NaCl ekv.) s homogenizačnou teplotou v intervale od 180 -  $230^\circ C$ . V Tribeči na lokalite Veľčice - Horné štôlna sa zaznamenali nižšiesalinné inklúzie (okolo 20 hm. % NaCl ekv.) s teplotou homogenizácie od 212 do  $265^\circ C$ . Druhý, vyššiesalinný typ (okolo 25 hm. % NaCl ekv.) homogenizoval pri teplote od 175 do  $209^\circ C$  (Bakos et al. 2009). V Jasení - Soviánsku v Nízkych Tatrách sa v kremeň zistili najvyššie hodnoty homogenizačnej teploty (150 -  $300^\circ C$ ) a salinity (17 - 38 hm. % NaCl ekv.). Zdrojom fluid Pb-Zn mineralizácie v Nízkych Tatrách bola pravdepodobne evaporovaná morská voda alebo zmes bazénových fluíd, ktoré reagovali s horninovým prostredím (Luptáková 2007). V Malých Karpatoch na lokalite Pod Babou, ale pravdepodobne aj v Marianke, nízka salinita fluíd a prevaha NaCl (podľa teplot tavenia ľadu), ako



Obr. 14 Histogram hodnôt salinity vo fluidných inklúziách v kremeň; n - počet meraní.



**Obr. 15** Závislosť obsahu Cu a Ag tetraedritu z lokality Marianka a porovnanie s tetraedritmi z vybraných tatrických lokalít: Pernek - Pod Babou (Luptáková et al. 2009), Jasenie - Soviansko (Luptáková, Pršek 2004; Luptáková 2007), Mária - Margita pri Ochtinej (Števkó et al. 2009), Jarabá - Veľká Trojica (Števkó et al. 2011), Čavoj (Mikuš et al. 2003), Vyšná Boca - Bruchatý grúnik (Ozdín, Chovan 1999).



**Obr. 16** Porovnanie salinity a homogenizačnej teploty fluidných inklúzií z Marianky s inými výskytmi Pb-Zn mineralizácie v tatriku Západných Karpát (upravené podľa Luptákovvej a Chovana 2006). Údaje z lokality Veľčice - Horné Štôlne sú z práce Bakos et al. (2009). Použité skratky: DV - Dve Vody; S - Soviansko; V - Veľčice - Horné Štôlne; M - Marianka.

aj nízke homogenizačné teploty poukazujú na významný vplyv meteorickej vody.

Podobný typ Pb-Zn mineralizácie viazanej na variske metamorfované horniny ako v Marianke a na ďalších lokalitách, napr. Jasenie - Soviansko (Luptáková, Pršek 2004), Pernek - Pod Babou (Luptáková et al. 2009) atď. sa vyskytuje aj v iných jednotkách Západných Karpát a v iných horninách. Z Kozích chrbtov je známy výskyt galenitu spolu s tetraedritom a ďalšími sulfidmi v perm-ských paleozoických komplexoch (paleobazalty; Ferenc, Rojkovič 2001), galenit so sfaleritom v stredotriasových vápencoch a dolomitoch Chočskej jednotky (Koděra ed. 1986 - 1990) a na rozhraní verfenských bridlíc a granitov a pegmatitov tatrika je neďaleko Trangošky známy výskyt polymetalickej žily s dominantným galenitom a tetraedritom a zriedkavejšími Pb-Sb sulfosolami (Hak, Losert 1962; Turan 1961). Okrem tatrika analogickú mineralizáciu opisujú z vrchnokarbónskych vápencov gemerika pri Ochtinej Števkó et al. (2009).

## Záver

Hydrotermálnu mineralizáciu na lokalite Marianka tvorí šošovka hydrotermálne alterovaných paleozoických fylitických bridlíc až fylitov kryštalínika tatrika. Jej smer a sklon je totožný s metamorfnou bridličnatosťou okolitých hornín. Rudné minerály sa koncentrujú hlavne v zna-

čne prekremených zónach najčastejšie v podobe pásov, šošoviek alebo žiliek.

Pri mineralogickom štúdiu sa zistila prítomnosť minerálov typických pre Pb-Zn mineralizácie, vyskytujúcich sa na viacerých lokalitách v tatriku Západných Karpát. Medzi hlavné rudné minerály vyskytujúce sa na lokalite patrí sfalerit, galenit, Pb-Sb sulfosoli bournonit, boulangerit a meneghinit sprevádzané chalkopyritom, pyritom, pyrotitom, markazitom a tetraedritom. Tetraedrit má zvýšený obsah striebra, ktorý je charakteristický pre tento typ mineralizácie. Typomorfnou sulfosolou je meneghinit, ktorého výskyt v Západných Karpatoch je asociovaný len s týmto typom mineralizácie. Hlavný nerudný minerál na lokalite je kremeň sprevádzaný kalcitom, dolomitom, ankeritom a sideritom.

Štúdiom fluidných inklúzií v kremeni sa zistila nízka až stredná salinita väčšiny fluidných inklúzií v rozmedzí 0.2 - 13 hm.% NaCl ekv. so zvýšením v rozsahu 18 - 19.1 hm.% NaCl ekv., pri minimálnej teplote 100 - 150°C. Ide pravdepodobne o dve odlišné generácie fluid. Fluidum uzavreté v inklúziách má hustotu 0.841 - 1.058 g/cm<sup>3</sup>.

## PodĎakovanie

Autori ďakujú Doc. RNDr. Monike Huraiovej, CSc. za pomoc a cenné odborné rady pri meraní fluidných inklúzií. Práca vznikla s finančnou podporou projektu APVV VVCE-0033-07.

## Literatúra

- Bakos F., Ferenc Š., Žitňan P. (2009) Hydrotermálna polymetalická mineralizácia na lokalite Veľčice - Horné štôlne v Tribeči. *Miner. Slov.* 41, 103-114.
- Brown P. E. (1989) FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Am. Mineral.* 74, 1390-1393.
- Brown P. E., Lamb W. M. (1989) P-V-T properties of fluids in the system  $H_2O \pm CO_2 \pm NaCl$ : New graphical presentation and implications for fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1209-1221.
- Cambel B. (1959) Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralógia a geochémia ich rúd. *Acta Geol. Geogr. Univ. Comen.* 3, 1-234.
- Davis D. W., Lowenstein T. K., Spencer R. J. (1990) Melting behavior of fluid inclusions in laboratory - grown halite crystals in the system  $NaCl-H_2O$ ,  $NaCl-KCl-H_2O$ ,  $NaCl-MgCl_2-H_2O$  and  $NaCl-CaCl_2-H_2O$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 591-601.
- Ďuďa R., Ozdín D. (2012) Minerály Slovenska. 1-480, *Granit Praha*.
- Ferenc Š., Rojkovič I. (2001) Copper mineralization in the Permian basalts of the Hronicum unit, Slovakia. *Geolines, Academy of Sciences of the Czech republic* 13, 22-27.
- Hak J., Losert J. (1962) O poverfenském zrudnění u Trangošky v Nížkých Tatrách. *Sbor. Úst. Nerost. Sur.*, 57-121.
- Hall D. L., Sterner S. M., Bodnar R. J. (1988) Freezing point depression of  $NaCl-KCl-H_2O$  solutions. *Econ. Geol.* 83, 197-202.
- Chovan M., Rojkovič I., Andráš P., Hanas P. (1992) Ore mineralization of the Malé Karpaty Mts. *Geol. Carpath.* 43, 5, 275-286.
- Chovan M., Trtíková S., Viliňovič V., Khun M., Hanas P. (2002) Ore mineralization on the Pezinok - Trojárová deposit in the Malé Karpaty Mts., Slovakia: mineralogical and geochemical characterization. *Slovak Geol. Mag.* 3-4, 179-193.
- Ivan P., Méres Š., Putiš M., Kohút M. (2001) Early Paleozoic metabasalts and metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): evidence for rift basin and ancient oceanic crust. *Geol. Carpath.* 52, 67-78.
- Koděra M., Andrusovová-Vlčeková G., Belešová O., Briatková D., Dávidová Š., Fejdiová V., Hurai V., Chovan M., Nelišerová E., Ženiš P. (1986 - 1990) Topografická mineralógia Slovenska 1-3. 1-1592, *Veda, Bratislava*.
- Kohút M., Uher P., Putiš M., Ondrejka M., Sergeev S., Larionov A., Paderin I. (2009) SHRIMP U-Th-Pb zircon dating of the granitoid massifs in the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): evidence of Meso - Hercynian successive S- to I-type granitic magmatism. *Geol. Carpath.* 60, 5, 345-350.
- Luptáková J. (2007) Hydrotermálna Pb-Zn mineralizácia v tatickej tektonickej jednotke Západných Karpát. *MS, Kandidátska dizertačná práca, archív KMP PriF UK, Bratislava*, 1-201.
- Luptáková J., Biroň A., Andráš P. (2009) Hydrotermálna žilná Pb-Zn sulfidická mineralizácia na lokalite Pernek - Pod Babou (Malé Karpaty). *Miner. Slov.* 41, 477-492.
- Luptáková J., Chovan M. (2006) Character of hydrothermal fluids in Pb-Zn vein mineralization in the Tatric unit of the Western Carpathians. *Mineral. Pol.* 28, 136-138.
- Luptáková J., Pršek J. (2004) Sulfosoli z Pb-Zn mineralizácie na ložisku Jasenie - Soviansko (Nízke Tatry). *Miner. Slov.* 36, 3-4, 286-290.
- Maťo Ľ., Maťová V. (1994) Mineralizácia v okolí Ozdína, výskyt zlata s obsahom Sb-Ni v tmavých bridliciach, jz. časť veporického kryštalinika, stredné Slovensko. *Miner. Slov.* 1, 30-37.
- Mikuš T. (2001) Mineralógia rudných výskytov v Malej Magure a Suchom. *MS, Diplomová práca, archív KMP PriF UK, Bratislava*, 1-128.
- Mikuš T., Chovan M., Pršek J., Šlepecký T. (2003) Hydrothermal siderite - basemetals vein mineralization in the vicinity of Čavojs, Suchý Mts. *Slovak Geol. Mag.* 9, 4, 207-216.
- Möelo Y., Makovický E., Mozgova N. N., Jambor J. J., Cook N., Pring A., Paar W., Nickel E. H., Graeser S., Karup-Møller S., Balic-Žunic T., Mumme W. G., Vurro F., Topa D., Bindi L., Bente K., Shimizu M. (2008) Sulfosalts systematics: A review. Report of the sulfosalts sub - comitee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral.* 20, 7-46.
- Ozdín D. (2004) Skratky minerálov schválené IMA. *Miner. Slov.* 36, 367-370.
- Ozdín D., Chovan M. (1999) New mineralogical and paragenetic knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. *Slovak Geol. Mag.* 5, 4, 255-271.
- Polák M., Plašienka D., Kohút M., Putiš M., Bezák V., Maglay J., Oľšavský M., Havrila M., Buček S., Elečko M., Fordinál K., Nagy A., Hraško Ľ., Németh Z., Malík P., Liščák P., Madarás J., Slavkay M., Kubeš P., Kucharčíč Ľ., Boorová D., Zlinská A., Siráňová Z., Žecová K. (2011) Vysvetlivky ku geologickej mape regiónu Malé Karpaty 1:50 000. *Archív ŠGÚDŠ, Bratislava*.
- Putiš M., Hrdlička M., Uher P. (2004) Litológia a granitoidný magmatizmus staršieho paleozoika Malých Karpát. *Miner. Slov.* 36, 183-194.
- Pruseth K. L., Mishra B., Bernhardt H. (1995) Phase relations in the  $Cu_2S-PbS-Sb_2S_3$  system: An experimental appraisal and application to natural polymetallic sulfide ores. *Econ. Geol.*, 720-732.
- Števkó M., Ozdín D., Pršek J. (2011) Hydrotermálna karbonátovo-kremeňovo-sulfidická mineralizácia v lokalite Jarabá - Veľká Trojica (Nízke Tatry), Slovenská republika. *Miner. Slov.* 43, 285-304.
- Števkó M., Pršek J., Smirnov A., Ozdín D. (2009) Chemické zloženie sulfidov a sulfosolí z ložiska Mária - Margita pri Ochtinej. *Miner. Slov.* 41, 151-158.
- Turan J. (1961) O zrudnení na Trangoške a o niektorých výskytoch v údolí Bystrej a Mlynnej na južnom svahu Nížkych Tatier. *Geol. Práce, Zprávy*, 23, 85-114.
- Uher P. (1985) Mineralizácia na lokalite Marianka v Malých Karpatoch. *MS, Študentská vedecká práca, archív KMP PriF UK, Bratislava*, 1-64.
- Mapový server ŠGÚDŠ. Prístup 25. októbra 2013 na adrese <http://www.geology.sk>