

Pokročilá argilitizácia na Au-porfýrovom ložisku Detva - Biely vrch v stratovulkáne Javorie (stredné Slovensko)

Advanced argillic alteration at the Detva - Biely Vrch Au-porphyry deposit, Javorie stratovolcano (central Slovakia)

JURAJ ŽITŇAN^{*1)}, PAVEL UHER²⁾, PETER KODĚRA¹⁾ A PETER BAČÍK²⁾

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; ¹⁾Katedra ložiskovej geológie, ²⁾Katedra mineralógie a petrológie; *e-mail: jzitan@gmail.com

ŽITŇAN J., UHER P., KODĚRA P., BAČÍK P. (2014) Pokročilá argilitizácia na Au-porfýrovom ložisku Detva - Biely vrch v stratovulkáne Javorie (stredné Slovensko). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 1, 87-98. ISSN 1211-0329.*

Abstract

The Detva - Biely Vrch deposit represents a new economic Au-porphyry mineralization discovered in central Slovakia. The deposit is located in the central zone of the Middle Miocene Javorie stratovolcano, and shares many properties typical for Au-porphyry deposits. Parental intrusion of diorite to andesite porphyry and its andesitic volcanic host rocks are affected by extensive alteration. Advanced argillic alteration is the upper most and usually the youngest zone of alteration on the objects with porphyry style mineralization. The advanced argillic alteration at Biely vrch overprints older alterations, especially intermediate argillic and K-silicate alteration. It occurs in the form of vertical ledges, locally including hydrothermal-explosive breccias. Advanced argillic alteration results from leaching of main rock-forming elements (Ca, Na, K, Mg, Fe). The most intensively altered zones are depleted also in Al and only residual quartz is preserved. Increased content of S and P in the close proximity of these zones is confirmed by the presence of sulphate-phosphate minerals. The following advanced argillic mineral assemblage has been identified: pyrophyllite, quartz, kaolinite, topaz, andalusite, dumortierite, rutile, pyrite, chalcopyrite, and Al-rich sulphate-phosphate minerals represented by alunite, svanbergite to Ba-dominant analogue of svanbergite ("Ba-svanbergite"), woodhouseite, natroalunite and augelite. This alteration originates by condensation of magmatic vapors enriched in acid-forming compounds (mostly SO₂). A part of fluid inclusions related to the advanced argillic alteration at Biely vrch shows a trend of decreasing temperature with increasing salinity, which might be interpreted as a consequence of condensation of low density fluids (vapors), responsible for advanced argillic alteration.

Key words: Au-porphyry deposit, advanced argillic alteration, sulphate-phosphate minerals, gold, Javorie Mts., Slovakia

Obdrženo: 12. 5. 2014; prijato: 30. 6. 2014

Úvod

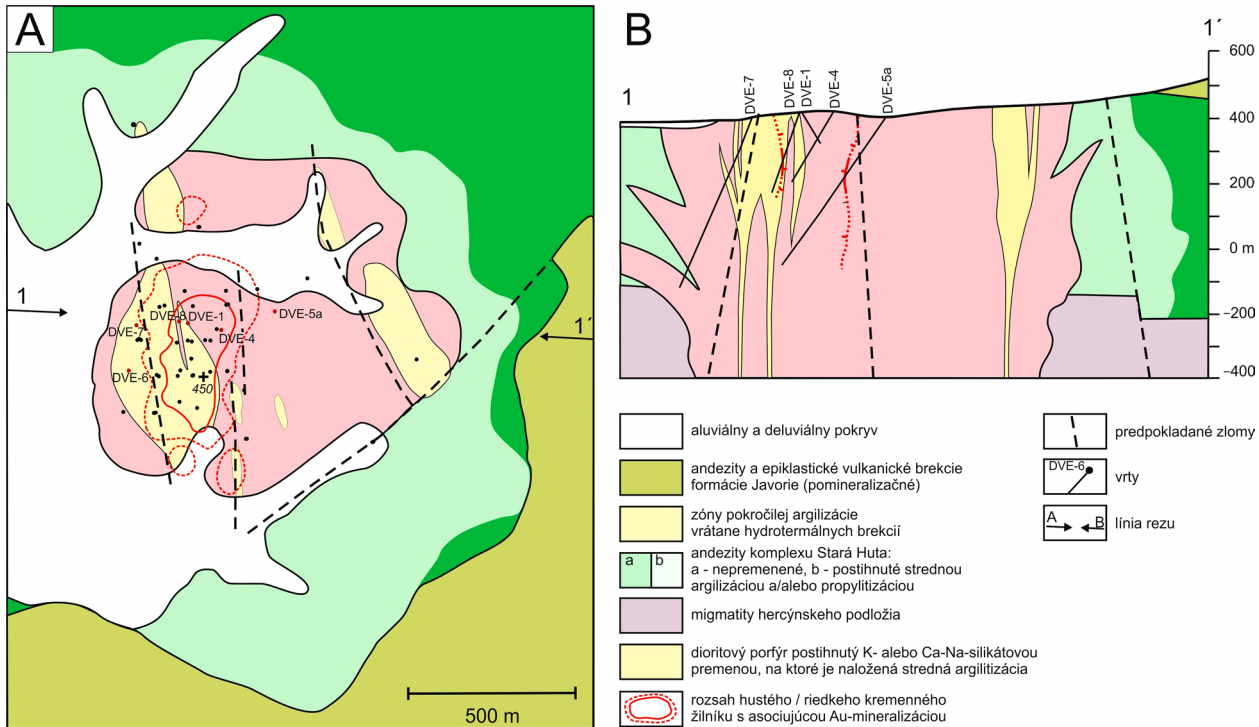
Zlato-porfýrové ložiská predstavujú novoobjavený typ porfýrových ložísk v Západných Karpatoch. Objavené boli v posledných rokoch firmou EMED Slovakia, s.r.o. na niekoľkých lokalitách v stratovulkáne Javorie a v Štiavnickom stratovulkáne, ale iba ložisko Detva - Biely vrch dosahuje ekonomický význam (Hanes et al. 2010). Minerálnym zložením a postmagmatickými premenami hornín v oblasti ložiska Detva - Biely vrch sa doteraz zaoberali viacerí autori (Žáková et al. 1988; Bajnóczy et al. 2004; Hanes et al. 2010; Jánošík et al. 2013; Koděra et al. 2010; Kozák et al. 2013).

Cieľom tohto príspevku je charakteristika minerálneho zloženia v zóne pokročilej argilitizácie, chemické zloženie charakteristických minerálov a vlastnosti asociujúcich fluidov vo vybraných vrtoch na Au-porfýrovom ložisku Detva - Biely vrch (DVE-4, DVE-6, DVE-8 a DVE-8A).

Au-porfýrové ložisko Detva - Biely vrch

Základnú geologickú stavbu a vývoj stratovulkánu Javorie najnovšie opísali Konečný et al. (1995, 1998). Stratovulkán Javorie sa nachádza vo východnej časti

stredoslovenských neovulkanitov. Predneogénne horniny v podloží ložiska sú reprezentované hercýnskymi graničnými a vysoko metamorfovanými spodnopaleozoickými horninami, ktoré patria do kryštalinika veporika. Vulkanická aktivita stratovulkánu Javorie prebiehala počas viacerých štádií v strednom miocéne od spodného bádenu po vrchný sarmat. V rámci centrálnej vulkanickej zóny vystupujú štokové intrúzie kremito-dioritových porfýrov až monzodioritov v prostredí intenzívne hydrotermálne premenených hornín (Konečný et al. 1995, 1998). Výstup a umiestnenie intrúzií malo za následok vznik hydrotermálnych centier Kráľová, Klokoč - Podpolom, Banisko, Skalka, Slatinské lazy, Stožok a Biely vrch. Ložisko zlata Detva - Biely vrch sa nachádza v severnej časti centrálnej zóny stratovulkánu Javorie v relatívne plytkej časti vígľašskej depresie (Konečný et al. 2002). Doteraz bolo overené 51 vrtmi (obr. 1a), ktoré realizovala od roku 2006 firma EMED Mining, Ltd. Au-porfýrové ložisko je viazané na materskú intrúziu bádenského veku, umiestnenú do andezitov starohutského komplexu (obr. 1b) (Konečný et al. 2002). Boli tu zistené tri typy andezitov: pyroxenické andezity s pilotaxiticko-trachytickou základnou hmotou, pyroxenické andezity s mikrolitickou základnou hmotou a pyroxenicko-amfibolické andezity s akcesorickým bio-



Obr. 1a Geologická mapa ložiska Detva - Biely vrch s vyznačenými študovanými vrtmi (upravené podľa práce Lexa et al., 2007 a z údajov firmy EMED Slovakia s.r.o.), b. Schematický profil ložiskom Biely vrch (Koděra et al. 2010, upravené).

titom a s mikrolitickou základnou hmotou (Koděra et al. 2010). Intrúziu tvorí štok biotiticko-amfibolického andezitového až dioritového porfýru, dosahujúci na povrchu šírku približne 300 metrov. Identifikované boli najmenej štyri generácie hydrotermálnych brekcií, ktoré tvoria najmenej polovicu z celkového objemu rudného telesa (Hanes et al. 2010). Mladšie pomíneralizačné horniny formácie Javorie pokrývajú len južné a východné časti územia a sú hrubé menej ako 100 m. Na lokalite Detva - Biely vrch bola zistená aj prítomnosť mladšej intrúzie, ktorá vystupuje vo forme 3 - 4 m hrubých dajok. Charakteristickou črtou ložiska je prítomnosť megaxenolitov hornín hercýnskeho podložja granodioritového až tonalitového zloženia (Hanes et al. 2010). Pre Au-porfýrovú mineralizáciu na lokalite Detva - Biely vrch je charakteristická prítomnosť kremenných žiliek, ktoré slúžia ako makroskopický indikátor zrudnenia. Priemerný obsah zlata na ložisku je 0.79 ppm (Hanes et al. 2010).

Magmaticko-hydrotermálny systém ložiska Detva - Biely vrch sa vyznačuje vysokým stupňom postmagmatických premien primárnych andezitických hornín. Väčšinou sa jedná o metasomatity, kde primárne minerály sú len zriedka zachované a štruktúra hornín je značne premenená (Lexa et al. 2007).

Hydrotermálne premeny

Na lokalite boli identifikované nasledujúce typy postmagmatických premien (Koděra et al. 2010):

Ca-Na silikátová premena - tento typ vysokoteplotnej premeny je prítomný iba v najnižších častiach hlbokých vrtov. Homogénne plagioklasy intermediárneho až bážického zloženia a aktinolit nahrádzajú pôvodné fenokrysty a vytvárajú agregáty v základnej hmote, porfýrická štruktúra sa stráca. Ca-Na silikátovú premenu tvorí ešte hojný magnetit, biotit a K-živec. Niekedy je doprevádzaná chloritom, illitom, smektitom a pyritom, čo poukazuje na prekrytie zónou strednej argilitizácie.

K-silikátová premena - skorá vysokoteplotná K-silikátová premena sa nachádza vo vrchných častiach andezitových až dioritových porfýrov nad zónou Ca-Na silikátovej premeny. Medzi typické sekundárne minerály patrí draselný živec, biotit a magnetit, ktoré nahrádzajú mafické fenokrysty. V menšej miere je zastúpený apatit, ilmenit, rutil, monazit, ktoré môžu reprezentovať aj relikty z pôvodnej horniny. S premenou asociujú biotit-magnetit-kremenné žilky.

Chloritizácia - prítomná je najčastejšie so strednou argilitizáciou. Chlorit, chlorit/smektit a magnetit tu nahrádzajú mafické minerály a biotit. Chloritizácia však nereprezentuje samostatný typ premeny na ložisku, ale predstavuje pravdepodobne len prechodný typ medzi K-silikátovou premenou a strednou argilitizáciou. S chloritizáciou a strednou argilitizáciou asociujú chloritovo/illitovo-smektitové žilky. Vzácné boli pozorované chloritové a chloritovo-magnetitové žily.

Stredná argilitizácia - je to najrozšírenejší typ premeny na ložisku. Čiastočne alebo úplne pokrýva minerálne asociácie Ca-Na silikátovej alebo K-silikátovej premeny. K charakteristickým minerálom patrí kremeň, chlorit, illit, smektit, pyrit, chalkopyrit, markazit, apatit, rutil, ilmenit a karbonát. V menšom množstve sa tu vyskytuje magnetit, sfalerit, galenit a draselný živec.

Propylitizácia - bola pozorovaná v andezitoch z externe situovaného vrtu DVE-24. Porfýrická textúra je tu zachovaná. Fenokrysty plagioklasu sú buď zachované alebo sú nahradené ílovým minerálom (smektitom?). Mafické fenokrysty sú nahradené chloritom a pyritom alebo chloritom, muskovitom a pyritom. Základná hmota je tvorená jemnými agregátmi kremeňa, chloritu, illitu/smektitu, pyritu a v malom množstve karbonátom. V zóne propylitizácie sú prítomné pyritové, resp. pyritovo-kremenné žilky.

Silicifikácia - nereprezentuje samostatnú premenu. Vždy doprevádza iné premeny, najmä strednú argilitizáciu.

ciu a pokročilú argilitizáciu. Spravidla sa vyskytuje v okolí kremenných žíl. Typické pre ňu sú dlaždicovité kremenné jedince a premeny vo veľkosti minerálnych zŕn.

Hypergénna alterácia - je rozšírená spolu s oxidačnou zónou. Pyrit a magnetit sú kompletne alebo čiastočne oxidované, ďalšie minerály s výnimkou kremeňa sú vybielené alebo kaolinizované. Sekundárne agregáty, žilky a pigment je tvorený goethitom, resp. „limonitom“.

Pokročilá argilitizácia - alterácia typu pokročilej argilitizácie je prítomná na ložisku Biely vrch v blízkosti povrchu a tiež je rozšírená pozdĺž zlomov, kde siaha až do hĺbky 400 m. Pokročilá argilitizácia je najmladšou alteráciou a je naložená na staršie typy premien (K-silikátovú premenu, Ca-Na silikátovú premenu, propylitizáciu a strednú argilitizáciu). Pokročilá argilitizácia na ložisku Detva - Biely vrch ako najvrchnejšia a najmladšia zóna postmagmatických premien tvorí na povrchu dve rozsiahle, štruktúrne kontrolované zóny dlhé niekoľko sto metrov (Hanes et al. 2010; Koděra et al. 2010; Jánošík et al. 2013). Smerom do hĺbky postupne vyklíňujú a v hlbších častiach ložiska sú už len úzke zóny s hrúbkou od decimetrov až po prvé desiatky metrov. Rovnaké vystupovanie pokročilej argilitizácie je známe aj z iných Cu (Au) porfýrových ložísk (Sillitoe 2000, 2010). Premena vzniká extrémnym lúhovaním alkalických prvkov veľmi kyslými fluidami pri vysokom pomere fluidum/hornina, pričom takéto fluidá vznikajú v dôsledku varu a kondenzácie pár bohatých na H₂S a SO₂ (Sillitoe 2000).

Ložiskové akumulácie zlata sú viazané na žilník, tvorený rôznymi typmi a generáciami tenkých hydrotermálnych žíl. Zrná zlata sa vyskytujú v alterovanej hornine, ale len v prípade, ak obsahuje kremenné žilky. Taktiež bol zistený výskyt zlata v hydrotermálnych bazických plagioklasoch a agregátoch Fe-Ti oxidov. Zrná zlata majú rýdzosť prevažne vyššiu ako 97 hm.% Au (Kozák 2013).

Metodika výskumu

Laboratórny výskum bol realizovaný na nasledovných vzorkách z vrtných jadier na ložisku Detva - Biely vrch: DVE-1 (hĺbka 72.1 m), DVE-4 (66.4 m, 188.6 m, 209.7 m a 214.0 m), DVE-6 (124.1 m), DVE-8 (32.4 m, 34.2 m, 72.4 m) a DVE-8A (37.3 m, 43.7 m, 72.3 m, 72.5 m, 74.6 m, 98.4 m, 129.0 m, 140.0 m, 224.0 m a 242.2 m). Z vybraných vzoriek boli zhotovené výbrusy, ktoré boli pozorované v prechádzajúcom aj odrazenom svetle.

Mikroanalýzy minerálov sa uskutočnili na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra (ŠGÚDŠ) v Bratislave na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100. Použitie bolo urýchľovacie napätie 15 kV pre silikátové minerály a sulfáty, resp. 25 kV pre zlato. Použitý vzorkový prúd bol 10 - 40 nA, hrúbka elektrónového lúča 4 - 10 μm a štandardy: barit (S Kα, Ba Lα), apatit (P Kα), GaAs (As Lα), wollastonit (Si Kα), TiO₂ (Ti Kα), Al₂O₃ (Al Kα), chromit (Cr Kα), YPO₄ (Y Lα), LaPO₄ (La Lα), CePO₄ (Ce Lα), PrPO₄ (Pr Lβ), NdPO₄ (Nd Lα), SmPO₄ (Sm Lα), EuPO₄ (Eu Lβ), GdPO₄ (Gd Lα), TbPO₄ (Tb Lα), DyPO₄ (Dy Lβ), HoPO₄ (Ho Lβ), ErPO₄ (Er Lβ), TmPO₄ (Tm Lα), YbPO₄ (Yb Lα), fayalit (Fe Kα), rodonit (Mn Kα), forsterit (Mg Kα), SrTiO₃ (Sr Lα), PbCO₃ (Pb Mα), albit (Na Kα), ortoklas (K Kα), LiF (F Kα), NaCl (Cl Kα), Ni (Ni Kα), Co (Co Kα), pyrit (Fe Kα, S Kα), CuFeS₂ (Fe Kα), ZnS (Zn Kα), HgS (Hg Lα), Ag (Ag Lα), Au (Au Lα), Bi (Bi Lα), Bi₂Se₃ (Se Kα). Bola použitá PAP korekcia.

Röntgenová difrakčná prášková analýza bola použitá na identifikáciu ílových aj niektorých ostatných minerálov na prístroji BRUKER D8 Advance v geometrii Theta

-2Theta s Cu antikatódou (λ_{Cu} = 1.54060 Å), Ni Kβ filtrami a detektorom LynxEye, pri napätí 40 kV a prúde 40 mA (Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave). Krok zaznamenávania intenzít bol 0.01° 2Θ pri čase 1 s, meraný rozsah záznamu 4 až 65° 2Θ. Difrakčný záznam bol spracovaný pomocou programu Diffrac^{plus} EVA. Analyzovala sa minerálna frakcia s veľkosťou pod 2 μm.

Mikrotermometrické štúdium fluidných inklúzií (FI) bolo uskutočnené na ŠGÚDŠ v Bratislave na termokryometrickom stolíku firmy Linkam THM-600. Zariadenie bolo pravidelne kalibrované pomocou prírodných fluidných inklúzií (napr. s čistým CO₂). Podľa kalibrácií presnosť meraní je odhadovaná na ± 0.2°C pre teploty pod -50 až ~ 0°C, resp. ± 2°C pre teploty okolo 350°C. Pre každú inklúziu boli merané nasledovné parametre: Te (eutektická teplota), Tm (teplota posledného topenia ľadu) a Th (homogenizačná teplota). Eutektická teplota sa podarila zmerať len v málo FI v dôsledku ich nízkej salinity alebo malých rozmerov. Eutektické teploty boli použité na kvalitatívne zistenie zloženia roztokov na základe porovnania s publikovanými experimentálnymi systémami voda-soľ v práci Shepherd et al. (1985). Salinity boli vypočítané z nameraných hodnôt posledného topenia ľadu Tm_{ľad} (Bodnar 1993) a na základe zistenej teploty topenia halitu Tm_{hal} (Sterner et al. 1988). Pri výpočte sme použili numerický model pre systém H₂O-NaCl₂-CaCl₂ (Vanko et al. 1988; Oakes et al. 1990; Williams-Jones, Samson 1990).

Izotopové zloženie kyslíka a vodíka v mineráloch pokročilej a strednej argilitizácie bolo analyzované v Scottish Universities Environmental Research Centre. Minerály boli naseparované štandardnými separačnými technikami, pričom čistota minerálnych separátov bola kontrolovaná rtg analýzami. Voda bola extrahovaná zo 40 až 80 mg minerálov a skonvertovaná na H₂ pomocou chromu pri 800°C (Fallick et al. 1993). Pred analýzami D/H bol výtlačok zmeraný manometricky. Pomer ¹⁸O/¹⁶O sa zisťoval reakciou vzoriek s CIF₃ pomocou zahrievania 1 mg vzorky laserom (Macaulay et al. 2000). Presnosť meraní overovaná opakovanými analýzami dosahuje 0.2 ‰ pre δ¹⁸O a 3 ‰ pre δD.

Výsledky mikrotermometrického štúdia fluidných inklúzií a stabilných izotopov boli už čiastočne publikované v práci Koděra et al. (2014a).

Minerálne skratky použité v tejto práci: kremeň - Qtz, kaolinit - Kln, andaluzit - And, pyrofyilit - Prl, rutil - Rt, svanbergit a „Ba-svanbergit“ - Svn, woodhouseit - Wod, natrolunit - NaAln, alunit - Aln, augelit - Aul.

Výsledky

Minerálne asociácie pokročilej argilitizácie

Študované vzorky z vrtoch sa vyznačujú takmer úplnou deštrukciou pôvodnej textúry, hornina je sfarbená do svetlošedých, šedobielych a okrovošedých odtieňov. Vzorky z vrchných častí vrtoch DVE-8 a DVE-8A (5 - 129 m) boli z oxidačnej zóny ložiska, o čom svedčí prítomnosť limonitu. Zóna oxidácie v týchto vrtoch siaha do pomerne veľkej hĺbky približne 130 metrov. Vo vzorkách boli pozorované dva dominantné typy premien: argilitizácia a silicifikácia. Premena typu pokročilej argilitizácie vytvára na ložisku Biely Vrch rozsiahle zóny, ktoré na povrchu dosahujú dĺžku niekoľko sto metrov. Tieto zóny sú štruktúrne kontrolované, takmer vertikálne, ktoré smerom do hĺbky vyklíňujú. Ich hrúbka dosahuje maximálne niekoľko desiatok metrov. Zvyčajne sa vyskytujú v skupinách oddelených úzky-

mi zónami menej premenených hornín. Vo vnútri týchto vertikálnych zón je často vyvinutá zonalita, ktorú ovplyvňujú fyzikálno-chemické vlastnosti fluid. Pri okrajoch v prvej zóne vystupuje stredná argilitizácia. Smerom do centra v druhej zóne sú dominantnými minerálmi kaolinit a pyrofilit. Geochemicky sa táto zóna prejavuje výrazným odnosom hlavných prvkov (Ca, Na, Mg, K, Fe) a relatívne zvýšeným obsahom Al vo vrtoch. V centre sa môže nachádzať úzka zóna reziduálneho kremeňa (vuggy silica). V tejto zóne je intenzita premeny najvýraznejšia, je tu pozorovaný odnos všetkých hlavných prvkov vrátane Al (DVE-8A/200 m, 228 m, 260 m). V tesnej blízkosti reziduálneho kremeňa sa nachádza úzka zóna, ktorá sa geochemicky vyznačuje nielen odnosom hlavných prvkov, ale aj výrazne zvýšeným obsahom S a P vo vrtoch. Zastupujú ju predovšetkým alunit, APS minerály a kremeň, len v menšej miere sa tu nachádza pyrofilit a kaolinit. Vzorky študovaných hornín často obsahujú tenké kremenné žilky a žilky ílových minerálov, ktoré sú mladšie ako premena typu pokročilej argilitizácie. Mikroskopicky je štruktúra základnej hmoty metasomatického charakteru, iba lokálne sú zachované relikty pôvodnej porfyrickej štruktúry. Základnú hmotu tvorí variabilne zastúpený kaolinit, pyrofilit, dickit, kremeň ± pyrit, ktoré sa vyskytujú aj ako matrix v hydrotermálne explozívnych brekciách. Vo všetkých študovaných vzorkách boli pozorované staršie kremenné žilky, ktoré sú v niektorých prípadoch páskované.

Najrozšírenejšími minerálmi premeny typu pokročilej argilitizácie sú kremeň, pyrofilit a kaolinit (tab. 1). Kaolinit a pyrofilit zatlačujú magmatické minerály a produkty starších premien. V rozpadavých argilitizovaných horninách sú časté kryštály kremeňa s alotriomorfným obmedzením, kremeň taktiež vypĺňa dutiny. Lokálne bol identifikovaný dumortierit, ktorý vytvára pseudomorfozy po výrastliciach plagioklasov spolu s kaolinitom, kremeňom, pyritom a vystupuje tiež vo forme agregátov a žiliek.

S premenou typu pokročilej argilitizácie asociujú aj rudné minerály. Najrozšírenejším Fe-Ti oxidom je rutil, ktorý často tvorí lemy okolo magnetitu a ilmenitu, alebo vytvára rozptýlené prizmatické kryštály (dĺžka do 20 µm) v asociácii s chloritom a ílovými minerálmi. Sulfidy sú zastúpené pyritom a akcesorickým chalkopyritom. Pyrit vystupuje vo forme hojných idiomorfných a hypidiomorfných kryštálov s veľkosťou do 15 µm v premenenej hornine. Asociuje s chalkopyritom a Fe-Ti oxidmi. Podstatne zriedkavejší chalkopyrit tvorí hypidiomorfné až alotriomorfné zrná rôznej veľkosti, asociuje najmä s pyritom.

Hliníkom bohaté fosfáty-sulfáty (minerály APS)

Významnou súčasťou premeny typu pokročilej argilitizácie na Au-porfýrovom ložisku Detva - Biely vrch sú hliníkom bohaté fosfáty až sulfáty (aluminium phosphates-sulphates - APS) zo superskupiny alunitu (Bayliss et al. 2010), reprezentované svanbergitom až Ba dominant-

ným analógom svanbergitu („Ba-svanbergitom“), woodhouseitom, natroalunitom a alunitom (tab. 2 a 3, obr. 2 a 3). Minerály alunitovej superskupiny na ložisku Biely vrch tvoria nepravidelné žilky, zložené z koncentricky zonálnych agregátov kryštálov, ktoré pretínajú alterovanú horninu (obr. 2). Centrálné (vnútorné, najstaršie) časti týchto agregátov sú tvorené fosfátmi-sulfátmi Sr, Ba a Ca s atómovým pomerom P:S □ 1:1 (svanbergit, „Ba-svanbergit, woodhouseit), na ktoré narastajú zóny zložené z Na a K sulfátov s S>P (natroalunit a alunit). Alunit vystupuje aj samostatne, pričom vypĺňa dutiny v alterovanej hornine v podobe prizmatických kryštálov alebo sférických agregátov v základnej hmote tvorenej kaolinitom (obr. 2). Minerály alunitovej superskupiny, najmä svanbergit, „Ba-svanbergit“ a woodhouseit obsahujú mierne zvýšené koncentrácie prvkov vzácných zemín (REE), s dominantným zastúpením ľahkých prvkov vzácných zemín (LREE), najmä La a Ce (tab. 1b a 2). V asociácii s minerálmi superskupiny alunitu bol vzácné identifikovaný aj augelit [Al₂PO₄(OH)₃], ktorý tvorí tabuľkovité kryštály v malých dutinách, ako aj andaluzit, topás a diaspor (obr. 3).

Au mineralizácia v pokročilej argilitizácii

Oblasti postihnuté pokročilou argilitizáciou sú zrudnené len v oblastiach výskytu starších kremenných žiliek, ktoré aj inde na ložisku korešponujú s prítomnosťou Au-zrudnenia. Zlato sa tu vyskytuje najmä v širšom okolí kremenných žiliek v asociácii s kaolinitom alebo pyrofilitom, zriedkavejšie aj s rutilom (obr. 4) alebo vystupuje v priestore medzi kremennými zrnami v silicifikovaných zónach. Rozmery zlata tu dosahujú 4 µm až 11 µm. Zlato v prostredí pokročilej argilitizácie vykazuje vysokú ryzosť. Najbežnejšou prímiesou v zlate je Ag (do 0.6 hm. %), v stopových množstvách sú prítomné Cu (do 0.27 hm%) a Hg (do 0.16 hm%). Dôvodom nízkych súm niektorých analýz zlata boli jeho drobné rozmery (tab. 4).

Fluidné inklúzie

Na ložisku Biely vrch je možné v hydrotermálnom kremeni žiliek rozlíšiť 4 typy fluidných inklúzií: zriedkavé inklúzie soľaniek obmedzené na najhlbšie časti porfýrového systému (> 500 m), všadeprítomné hojné plynné inklúzie, menej časté inklúzie vykryštalizovaných soľných tavenín a zriedkavé sekundárne inklúzie vodných roztokov variabilnej salinity. Inklúzie soľných tavenín reprezentujú vysokotermálne fluidá zodpovedné za vznik vysokotermálnych premien a primárnej Au-mineralizácie (Koděra et al. 2014b) a preto vzhľadom na zameranie tohto príspevku sa týmto typom inklúzií v ďalšom texte nebudeme venovať. Za premeny typu pokročilá argilitizácia môžu byť zodpovedné len nižšetermálne inklúzie vodných roztokov a časť plynných inklúzií, pričom tento typ inklúzií bol študovaný z 8 platničiek a zo 20 leštených výbrusov. Pre porovnanie vlastností fluid zodpovedných za pokročilú

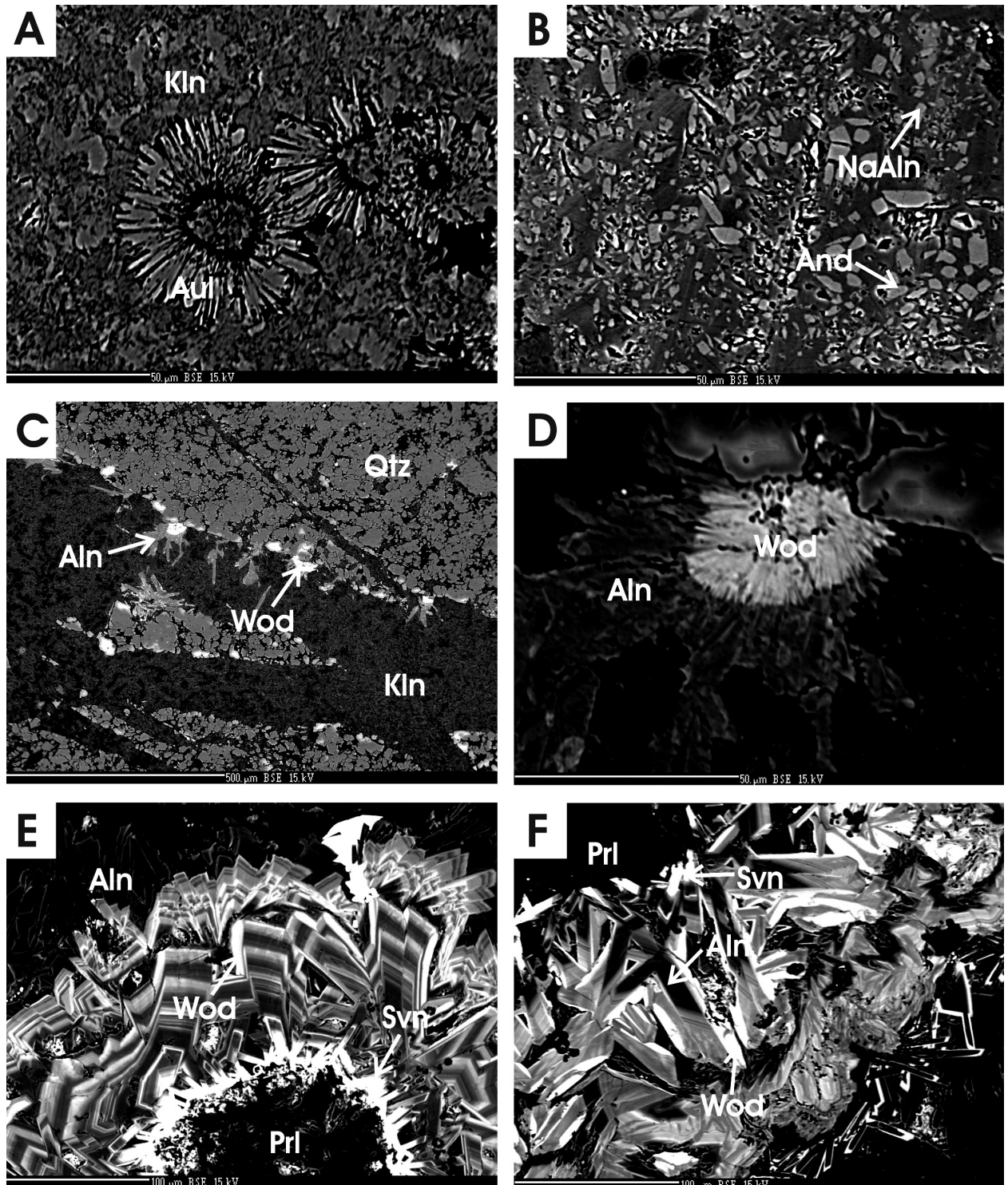
Tabuľka 1 Distribúcia minerálov v zóne pokročilej argilitizácie na ložisku Detva - Biely vrch

Vrt	(hĺbka, m)	Pyrofilit	Kaolinit	Kremeň	Rutil	Alunit	Topás	Augelit
DVE-8	32.4	■	◆	◆	●		●	
DVE-8	72.5	■	●	◆	●	●	●	
DVE-8A	37.3	■	◆	◆	●		●	
DVE-8A	129.0	■	◆	◆	●			●
DVE-8A	224.0	◆	●	■	●	◆		

■ dominantný minerál vo vzorke
 ◆ hojne sa vyskytujúci minerál vo vzorke
 ● akcesorický minerál vo vzorke

argilitizáciu s fluidami korešpondujúcimi so strednou argilitizáciou boli mikrotermometrickému štúdiu podrobené nielen vzorky z prostredia premeny typu pokročilej argilitizácie (DVE-8A/140.0 m, DVE-8A/224.0 m), v ktorých bol meraný kremeň súvisiaci dominantne s touto premenou, ale aj vzorky z prostredia mimo dosahu premeny tohto typu (DVE-1/72.1 m a DVE-4/66.4 m, DVE-4/140.3 m,

DVE-4/188.6 m, DVE-5A/304.2 m DVE-5A/540.2 m). Pri sekundárnych inklúziách nie je jasné, či vzorky reprezentujú jeden alebo druhý typ premeny a preto ich nie je možné od seba oddeliť. Dominantným typom fluidných inklúzií vo všetkých typoch kremeňa (žilný kremeň DVE-1/72.1 m, DVE-4/188.6 m, DVE-5A/304.2 m, DVE-5A/540.2 m, v tesnej blízkosti kremenných žíl DVE-4/188.6 m,



Obr 2 BSE mikrofotografie minerálov pokročilej argilitizácie z ložiska Biely vrch. A: Radiálne-lúčovitý augelit v kaolinite (DVE-8A/129.0 m); B: Andaluzit v asociácii s natroalunitom (DVE-8A/129.0 m); C: Kaolinitová žilka v silicifikovanej zóne, na okrajoch je vykryštalizovaný svetlý woodhouseit (DVE-8A/129.0 m); D: Alunit obrastá woodhouseit v kaolinite (DVE-8A/129.0 m); E, F: Detail žilky s agregátmi minerálov APS s koncentrickou až oscilačnou zonalitou. Najsvetlejšie zóny tvorí „Ba-svanbergit“, svetlosivý je woodhouseit a tmavší alunit. Minerály APS tvoria lem okolo zhluku pyrophyllitu (DVE-4/214.0 m). Foto

Tabuľka 2 Reprezentatívne analýzy svanbergitu, „Ba-svanbergitu“ a woodhouseitu z ložiska Detva - Biely vrch (hm.%)

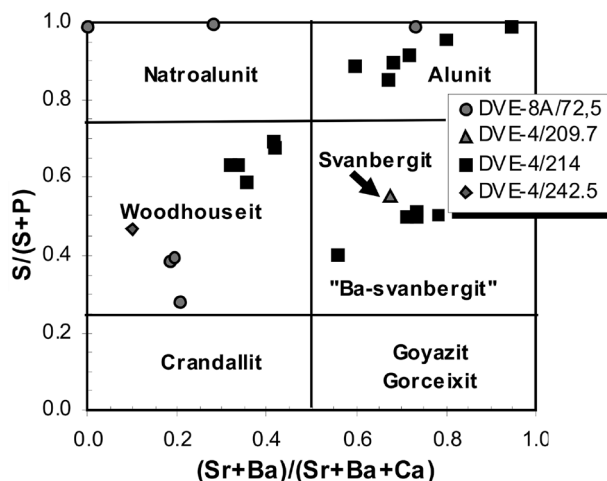
Vrt/hĺbka	DVE-4/209.7	DVE-4/214		DVE-4/214.0	
Minerál	Svanbergit	„Ba-svanbergit“		Woodhouseit	
SO ₃	18.61	16.73	12.89	19.97	24.69
P ₂ O ₅	13.47	14.64	17.26	12.43	9.80
As ₂ O ₅	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00
SiO ₂	0.00	0.05	0.08	0.12	0.03
Al ₂ O ₃	33.09	30.18	31.60	32.86	34.42
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.33	0.35	0.25
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.09	0.07
La ₂ O ₃	0.00	0.51	0.05	0.17	0.11
Ce ₂ O ₃	0.12	1.39	0.87	0.63	0.66
Pr ₂ O ₃	0.14	0.17	0.14	0.14	0.14
Nd ₂ O ₃	0.00	0.28	0.13	0.14	0.15
Sm ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
Yb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
MnO	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
CaO	3.45	1.67	4.11	5.02	3.37
SrO	12.71	3.32	1.43	0.83	0.72
BaO	0.96	11.44	12.04	6.30	5.46
PbO	0.00	3.22	2.06	2.83	2.00
Na ₂ O	0.29	0.12	0.08	0.24	0.25
K ₂ O	0.54	1.65	1.14	2.88	2.65
F	0.00	0.59	1.41	0.46	0.00
Cl	0.00	0.03	0.00	0.09	0.11
O=F	0.00	-0.25	-0.59	-0.19	0.00
O=Cl	0.00	-0.01	0.00	-0.02	-0.02
Σ	83.48	85.73	85.10	85.34	85.00
Kryštalochemické vzorce normalizované na T = 2 atómy					
S	1.100	1.004	0.793	1.170	1.380
P	0.898	0.992	1.198	0.821	0.618
As	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000
Si	0.000	0.004	0.007	0.009	0.002
Σ T	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Al	3.071	2.846	3.054	3.022	3.021
Fe	0.000	0.000	0.020	0.021	0.014
Σ B	3.071	2.846	3.074	3.043	3.035
Y	0.000	0.000	0.000	0.004	0.003
La	0.000	0.015	0.002	0.005	0.003
Ce	0.003	0.041	0.026	0.018	0.018
Pr	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004
Nd	0.000	0.008	0.004	0.004	0.004
Sm	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Yb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Mn	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
Ca	0.291	0.143	0.361	0.420	0.269
Sr	0.580	0.154	0.068	0.038	0.031
Ba	0.030	0.359	0.387	0.193	0.159
Pb	0.000	0.069	0.045	0.059	0.040
Na	0.044	0.019	0.013	0.036	0.036
K	0.054	0.168	0.119	0.287	0.252
Σ A	1.009	0.981	1.033	1.068	0.823
F	0.000	0.149	0.366	0.114	0.000
Cl	0.000	0.004	0.000	0.012	0.014
OH + O	11.120	10.614	10.807	11.004	10.930
Σ aniónov	11.120	10.767	11.173	11.130	10.944
S/(S+P)	0.551	0.503	0.398	0.588	0.691
Obsahy Eu až Tm pod detekčným limitom.					

DVE-4/140.3 m a v silicifikovaných doménach DVE-8A/140.0 m a DVE-8A/224.0 m) sú monofázové plynné inklúzie, ktoré tvoria viac ako 95 % z celkového počtu všetkých fluidných inklúzií. Ich priemerná veľkosť sa pohybovala od 2 do 5 μm, najväčšie inklúzie dosahovali veľkosť do 25 μm. V týchto fluidných inklúziách nebola pozorovaná kvapalná fáza. Je pravdepodobné, že časť plynnej vody sa skondenzovala v týchto fluidných inklúziách počas chladnutia, čo malo za následok vytvorenie tenkého, prakticky nepozorovateľného, povlaku kvapalnej vody na stenách inklúzie, ktorý je na mikrotermometrické štúdium nevhodný. Takmer všetky monofázové plynné inklúzie sa javili byť primárne, ale v niektorých prípadoch bol pozorovaný taktiež ich sekundárny pôvod.

Časť monofázových plynných inklúzií obsahuje pevnú fázu, veľkú niekoľko mikrometrov. Pevná fáza bola zvyčajne zelená a anizotrópna. Tento typ inklúzií bol pozorovaný tak primárny ako aj sekundárny, ale pravdepodobne bežnejší je sekundárny pôvod inklúzií. Na základe rozličných pomerov plyn-pevná fáza (v niektorých prípadoch pevná fáza tvorí viac ako 50 % inklúzie) je pravdepodobné, že minerál bol do plynnej inklúzie zachytený. Identita dcérskej fázy nie je jasná. Na základe optických vlastností ju pravdepodobne reprezentuje chlorit alebo ílový minerál.

Veľmi zriedkavé fluidné inklúzie s dominantnou kvapalnou fázou dosahovali priemernú veľkosť 5 - 8 μm zriedkavo až do 25 μm. Ich prevažne nepravidelný tvar, takisto ako aj pozícia v rámci kremenných zŕn v žilnom kremeň naznačuje, že sekundárny pôvod inklúzií je častejší. Tieto typy inklúzií sa však vyskytovali aj ako primárne, čo je v súlade s pozorovaným zastúpením žilného kremeňa rôznych generácií, často aj v rovnakej žilke kremeňa (Koděra et al. 2013). Vo väčšine prípadov kvapalná fáza výrazne prevládala nad plynnou fázou, ale v niekoľkých veľmi vzácných prípadoch prevládala plynná fáza. V niektorých prípadoch fluidné inklúzie s dominantnou kvapalnou fázou obsahovali zriedkavý halit. Časť sekundárnych inklúzií s dominantnou kvapalnou fázou bola postihnutá zaškrcovaním, čo predstavuje zmeny inklúzií po zachytení a takéto inklúzie neboli mikrotermometricky analyzované. Vzorky obsahovali len málo primárnych inklúzií s dominantnou kvapalnou fázou, takže na mikrotermometriu boli použité aj inklúzie ktorých relatívny vek nebol zrejмый. Celkovo bolo zmeraných v kremeň 106 inklúzií (z toho 33 z prostredia pokročilej argilitizácie (obr. 5).

Kvôli celkovo nízkej salinite a malej veľkosti meraných inklúzií bolo možné zmerať eutektickú teplotu iba v jedenástich inklúziách. Získané hodnoty sa pohybujú v rozmedzí od -22°C do -58°C, pričom hodnota -22°C sa blíži eutektickej teplote



Obr. 3 Klasifikačný diagram minerálov APS zo superskupiny alunitu z ložiska Detva - Biely vrch (atómové pomery).

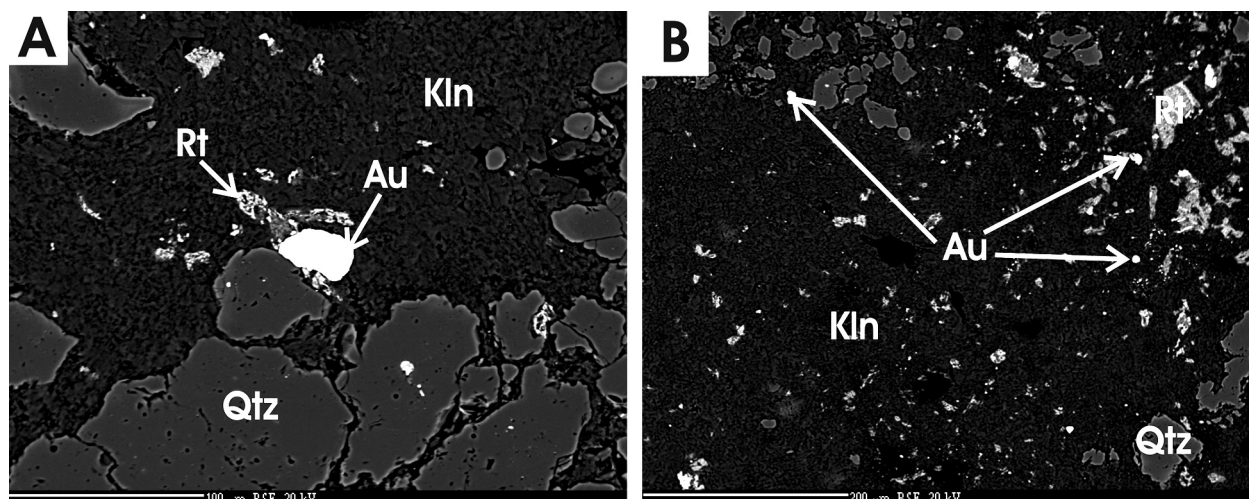
systému NaCl-H₂O, a nízke hodnoty okolo -50°C indikujú systém NaCl-CaCl₂-H₂O (Shepherd et al. 1985). Hodnoty teplôt topenia ľadu pre primárne inklúzie sa pohybovali od -0.2°C do -35.4°C a v prípade sekundárnych inklúzií sa namerané hodnoty pohybovali od -0.1°C do -43.6°C. Päť inklúzií sa nepodarilo zmraziť napriek opakovanému ochladzovaniu do -160°C, resp. -192°C. Toto správanie sa dá vysvetliť vysokou viskozitou a obmedzenou nukleáciou ľadu a hydrátov solí vo vysokosalinných fluidách s komplexným zložením (Roedder 1984; Shepherd et al. 1985). Vypočítané hodnoty salinit ukázali variabilitu v rozmedzí od 0.2 do 23.1 hm % NaCl ekv. a od 23.1 do 37.0 hm.% CaCl₂ ekv., ale najviac inklúzií poskytlo nízku salinitu od 1 do 5 hm% NaCl ekv. Zahrievaním inklúzií sme zistili rozpätie homogenizačných teplôt od 141 do 352°C, pričom najviac fluidných inklúzií zhomogenizovalo v intervale 191 až 269°C. Teplota homogenizácie primárnych inklúzií bola v rozmedzí od 141 - 352°C, v prípade sekundárnych inklúzií dosahovala 182 - 280°C.

Stabilné izotopy

Izotopové zloženie fluid v rovnováhe s pokročilou argilitizáciou bolo zisťované z 13 vzoriek z rôznych vrstov z hĺbok od 7 do 234 m obsahujúcich monominerálny pyrofylit (± kaolinit) alebo kaolinit (± dickit) a z dvoch vzoriek alunitu z povrchu. Izotopové zloženie alunitov sa zistilo 6.0 a 8.3 ‰ δ¹⁸O, -67 a -55 ‰ δD a 10.6 a 15.6 ‰ δ³⁴S. Kaolinity dosahovali hodnoty v rozsahu 7.7 až 10.6 ‰ δ¹⁸O a -102 až -72 ‰ δD, pyrofylity 11.2 a 11.7 ‰ δ¹⁸O a -85 a -71 ‰ δD. Pre porovnanie zdrojov fluid boli analyzované aj štyri vzorky strednej argilitizácie (illit-smektit ± chlorit, illit) z rôznych vrstov z hĺbok 277 - 682 m. Namerané hodnoty sa pohybovali v rozsahu 6.8 až 9.6 ‰ δ¹⁸O a -90 až -69 ‰ δD. Pre výpočet izotopového zloženia fluid v rovnováhe s analyzovanými minerálmi boli použité rovnice Stoffregen et al. (1994 - alunit O,H), Savin a Lee (1988 - pyrofylit O), Sheppard a Gilg (1996 - pyrofylit H, illit/smektit O,H), Gilg a Sheppard (1996 - kaolinit H) a Capuano (1992 - illit-smektit H). Pre výpočet alunitu boli použité teploty 200°C (jemnozrnný alunit) a 294°C (hrubozrnný alunit - teplota bola odvodená z izotopovej frakcionácie kyslíka medzi SO₄ a OH skupinami - Stoffregen et al. 1994), pyrofilitu 250 - 275°C, kaolinitu 200°C. Teploty pre výpočet izotopového zloženia fluid v rovnováhe s illitom/smektitom boli odvodené z ich expandability

Tabuľka 3 Reprezentatívne analýzy natroalunitu a alunitu z ložiska Detva - Biely vrch (hm.%)

Vrt/hĺbka	DVE-8A/72.5		DVE-4/214.0	
Minerál	Natroalunit		Alunit	
SO ₃	37.19	35.28	31.74	34.72
P ₂ O ₅	0.10	0.35	3.69	2.87
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.03
Al ₂ O ₃	37.66	37.00	34.48	37.24
Fe ₂ O ₃	0.05	0.07	0.11	0.09
Y ₂ O ₃	0.00	0.04	0.00	0.00
La ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00
Ce ₂ O ₃	0.00	0.11	0.24	0.22
Pr ₂ O ₃	0.00	0.07	0.13	0.10
Nd ₂ O ₃	0.00	0.00	0.06	0.03
MnO	0.03	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.26	0.00	0.00
CaO	0.24	0.10	0.76	0.41
SrO	0.11	0.00	0.14	0.22
BaO	0.08	0.00	2.85	2.55
PbO	0.00	0.00	1.20	0.55
Na ₂ O	3.73	3.79	0.20	0.28
K ₂ O	4.73	4.36	6.32	4.79
F	0.10	0.00	0.12	0.00
Cl	0.00	0.00	0.15	0.09
O=F	-0.04	0.00	-0.05	0.00
O=Cl	0.00	0.00	-0.03	-0.02
Σ	83.98	81.43	82.11	84.17
Kryštalochemické vzorce normalizované na T = 2 atómy				
S	1.994	1.978	1.768	1.828
P	0.006	0.022	0.232	0.170
Si	0.000	0.000	0.000	0.002
Σ T	2.000	2.000	2.000	2.000
Al	3.171	3.257	3.016	3.078
Fe	0.003	0.004	0.006	0.005
Σ B	3.174	3.261	3.022	3.083
Y	0.000	0.002	0.000	0.000
La	0.000	0.000	0.000	0.000
Ce	0.000	0.003	0.007	0.006
Pr	0.000	0.002	0.004	0.003
Nd	0.000	0.000	0.002	0.001
Mn	0.002	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.029	0.000	0.000
Ca	0.018	0.008	0.060	0.031
Sr	0.005	0.000	0.006	0.009
Ba	0.002	0.000	0.083	0.070
Pb	0.000	0.000	0.024	0.010
Na	0.517	0.549	0.029	0.038
K	0.431	0.415	0.598	0.429
Σ A	0.975	1.008	0.813	0.597
F	0.023	0.000	0.028	0.000
Cl	0.000	0.000	0.019	0.011
O	11.247	11.410	10.899	10.899
Σ aniónov	11.270	11.410	10.946	10.910
S/(S+P)	0.997	0.989	0.884	0.915
Obsahy As, Sm až Yb pod detekčným limitom.				



Obr. 4a, b BSE mikrofotografie zlata vo vzorkách z ložiska Detva - Biely vrch. Foto

Tabuľka 4 Reprezentatívne analýzy zlata z ložiska Detva - Biely vrch (hm. %)

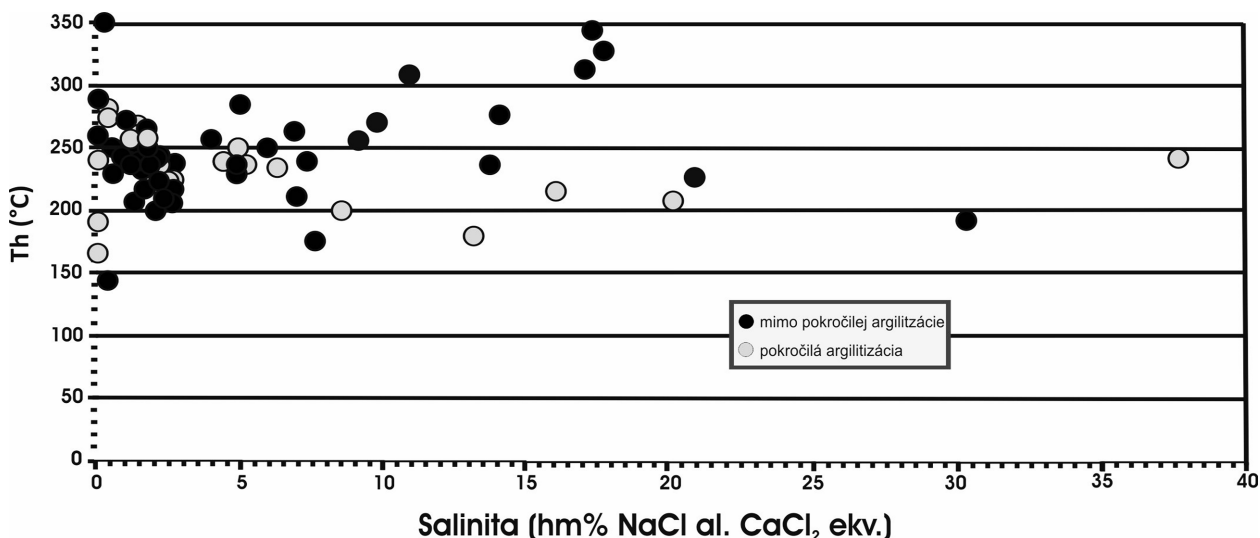
Vrt/hĺbka	DVE-8A/72.5						
Anal. č.	1	2	3	4	5	6	7
Au	95.90	96.98	98.04	96.77	97.10	97.01	97.48
Ag	0.53	0.40	0.50	0.37	0.50	0.60	0.57
Cu	0.03	0.00	0.07	0.27	0.00	0.02	0.00
Hg	0.04	0.09	0.01	0.16	0.00	0.04	0.05
Suma	96.50	97.47	98.62	97.57	97.60	97.67	98.10

(142 - 187°C; Šucha et al. 1992; Harvey, Browne 2000). Zistené izotopové zloženie rovnovážnych fluid je vynesené na obrázku 6.

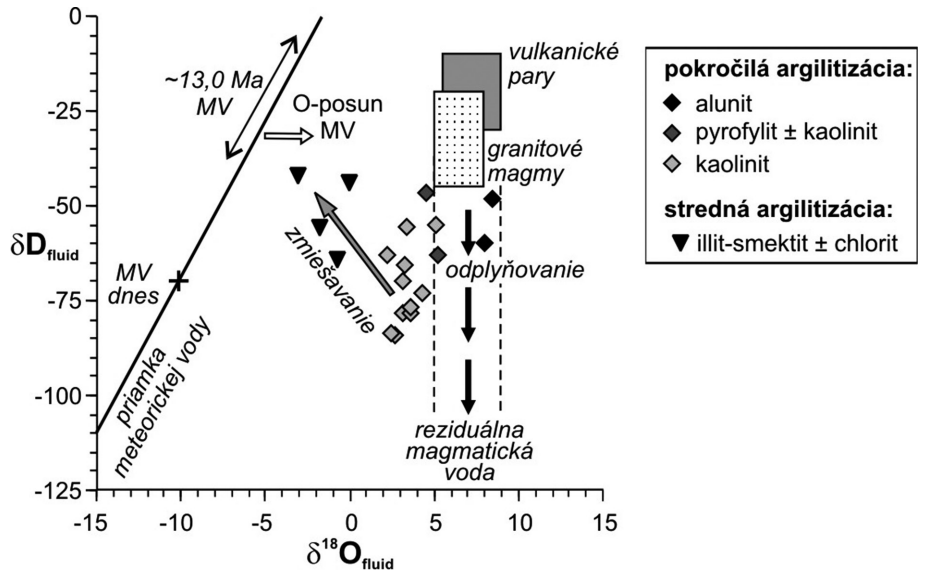
Diskusia

Na základe výsledkov geochemických analýz z lokality Biely vrch je zrejmé, že v oblastiach intenzívnej premeny vplyvom kyslého lúhovania dochádzalo k odnosu alkálií a vzniku kaolinitu a pyrofylitu zatláčajúcich magmatické minerály a produkty starších premien (Koděra et al.

2010, Jánošík et al. 2013). Kým obsah hlavných prvkov (Ca, Na, Mg, K, Fe) je nízky, obsah Al je relatívne zvýšený. Rovnaké geochemické prejavy pokročilej argilitizácie boli zistené aj na lokalite Podpolom v centrálnej zóne stratovulkánu Javorie vo vrtoch KŠ-16 a KŠ-26 (Žáková et al. 1988) a tieto prejavy sú typické aj pre iné lokality vo svete, kde je prítomná pokročilá argilitizácia (Seedorf et al. 2005). V miestach, kde bola pokročilá argilitizácia najintenzívnejšia a odnos prvkov v dôsledku vylúhovania najväčší došlo aj k odnosu hliníka za vzniku zón s domi-



Obr. 5 Sumárny diagram mikrotermických meraní plynno-kvapalných fluidných inklúzií z ložiska Detva - Biely vrch. Porovnané sú údaje zo vzoriek postihnutých pokročilou argilitizáciou s údajmi zo vzoriek nepostihnutých týmto typom premeny.



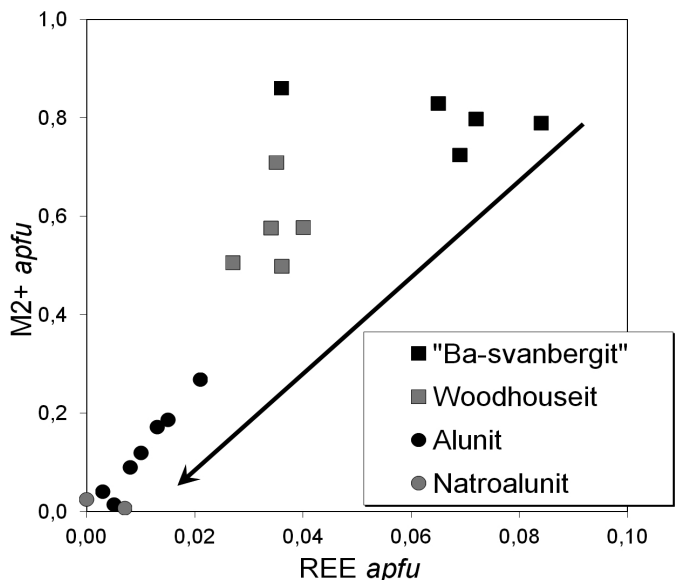
Obr. 6 Izotopové zloženie fluíd v rovnováhe s alteračnými minerálmi pokročilej a strednej argilitizácie z ložiska Biely vrch, vypočítané z predpokladaných teplôt kryštalizácie.

nantným poréznym kremeňom, ktoré predstavujú prívodné cesty kyslých alteračných fluíd s $\text{pH} < 2$. V tesnej blízkosti zón s reziiduálnym kremeňom je zvýšený obsah P a S. Sulfát tu precipituje s Al a vzniká alunit a koexistujúci H_2S precipituje ako pyrit. Rozpúšťanie primárne magmatického plagioklasu, K-živca, apatitu, prípadne monazitu týmito kyslými fluidami malo za následok uvoľnenie Ca, Al, P a v menšej miere aj Na, K a REE, čo spôsobilo na Bielom vrchu vznik sekundárnych minerálov APS (svanbergitu, „Ba-svanbergitu“, woodhouseitu, natroalunitu, alunitu a augelitu). Podobnú genézu predpokladá aj Bajnóczy et al. (2004) pre minerály APS na lokalite Klokoč - Podpolom, kde v zóne pokročilej argilitizácie identifikovali alunit, crandalit a woodhouseit a v oxidačnej zóne boli identifikované sulfáty jarosit, alunit a alunogén (Žáková et al. 1988).

Zdrojom fosforu môžu byť živce pochádzajúce z materského dioritového štoku ale aj hercýnskeho granitového podložja, podobne ako je o tom uvažované na lokalite Klokoč - Podpolom (Hartai, Földessy 2003). Zdrojom P a Ca v sekundárnych fosfátoch - sulfátoch môže byť aj primárny apatit. Apatit a monazit sú v podstate nerozpustné v alkalickom prostredí, ale rozpúšťajú sa, ak sa zníži hodnota pH, čo platí predovšetkým o apatite (Guidry, Mackenzie 2003). Vysoko pozitívne izotopové hodnoty síry v alunite sú v súlade s predpokladaným magmaticko-hydrotermálnym pôvodom. Vzhľadom na nízky obsah pyritu na ložisku nie je predpoklad, že by síra pochádzala zo zvetrávania pyritu (Dill 2003). Podobné hodnoty izotopového zloženia síry z alunitu (10.8 a 20.7 ‰ $\delta^{34}\text{S}$) na lokalite Klokoč - Podpolom publikovala Žáková et al. (1988). Zdroj Sr a Ba v mineráloch APS možno najskôr odvodzovať z primárnych živcov. Na základe výsledkov mikrosondových analýz z Bieleho vrchu plagioklas obsahuje do 0.2 hm. % SrO, obsah BaO v K-živcoch lokálne dosahuje až 3.7 hm. % (Lexa - osob. inf.).

Minerály APS reprezentujú jedny z prvých alteračných minerálov, ktoré sa tvorili počas lúhovania silne kyslými magmaticko-hydrotermálnymi fluidami. Zonálnosť minerálov APS je ovplyvnená teplotou, chemickým zložením mineralizačných fluíd a fyzikálno-chemickými podmienkami pri ktorých vznikali minerály APS (Aoki 1991; Dill 2003). Minerály APS

sa tvoria v podmienkach vysokej aktivity iónu $(\text{PO}_4)^{3-}$, vysokého oxidačného potenciálu a relatívne nízkych hodnôt pH (Spötl 1990). Polia stability vypočítané pre koncové členy asociácie svanbergit - goyazit - florencit a pre rôzne hodnoty fugacity kyslíka ($f\text{O}_2$) v diagrame $\log[\text{Sr}^{2+}/\text{Ce}^{3+}]$ vs. pH indikujú, že stabilita týchto minerálov je veľmi citlivá na pH, pričom svanbergit je stabilnou fázou pri nízkom pH a relatívne vysokej hodnote $f\text{O}_2$ (Gaboreau et al. 2005). Na ložisku Biely vrch ako prvé z roztoku precipitovali fosfáty - sulfáty Sr a Ba so zvýšeným obsahom REE - svanbergit až „Ba-svanbergit“, hneď po nich kryštalizoval woodhouseit, fosfát-sulfát s dominantným zastúpením Ca. Neskôr kryštalizoval natroalunit a ako posledný vznikol alunit. Celkový chemický trend evolúcie minerálov APS sa tak vyznačuje poklesom koncentrácie prvkov vzácnych zemín (Y+REE) a dvojmocných katiónov ($\text{M}^{2+} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) - obr. 7. Kontrastná koncentricky zonálna vnútorná štruktúra agregátov minerálov APS (obr. 3)



Obr. 7 Substitučný diagram REE vs. dvojmocné katióny ($\text{M}^{2+} = \text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}$) v mineráloch APS z ložiska Detva - Biely vrch s evolučným trendom poklesu REE a M^{2+} počas kryštalizácie minerálov superskupiny alunitu (šípka).

môže odrážať meniace sa chemické zloženie flúid. Vo vzorke DVE-8A/129 m bol identifikovaný aj čisto Al-fosfátový minerál augelit. Pri zvýšenom obsahu bóru vo flúidách zodpovedných za po pokročilú argilitizáciu lokálne vznikali dumortierit.

Kanazirski et al. (1996) na lokalite Podpolom vyčlenil tri typy pokročilej argilitizácie, ktoré odrážajú zmeny fyzikálno-chemických podmienok flúid. Prvý typ zastupuje alunit, kremeň, druhý typ tvorí pyrofilit, diaspor a tretí typ topas a zunit. Teplotu vzniku pokročilej argilitizácie uvádza v rozsahu 270° - 350°C. Na Bielom vrchu sme identifikovali podobnú minerálnu asociáciu pokročilej argilitizácie. Podobná minerálna asociácia ako na Bielom vrchu bola opísaná aj na lokalitách Ropotamo a Stomanovo v Bulharsku. Teplotu vzniku pokročilej argilitizácie na týchto lokalitách uvádza Lerouge et al. (2006) okolo 200 - 300°C. Podľa Hedenquist a Arribas (1999) prítomnosť APS minerálov v asociácii s alunitom a inými hydrotermálnymi minerálmi indikuje vysokú teplotu (300 až 350°C) a nízke pH (1 až 2) magmaticko-hydrotermálnych flúid. Domnievame sa, že teplota vzniku pokročilej argilitizácie na Bielom vrchu sa pohybovala v rozsahu od 200 do 350°C pri nízkom pH (1 až 2).

Je možné predpokladať, že na lokalite Biely vrch je pokročilá argilitizácia späť a mladšou intrúziou do hĺbke, čo indikuje akumulácia magmatických flúid do štruktúr, pretínajúcich staršie typy premien, vrátane strednej argilitizácie (Koděra et al. 2010).

Prítomnosť Au-mineralizácie v zónach pokročilej argilitizácie bola zistená v stratovulkáne Javorie iba na lokalitách Detva - Biely vrch a Klokoč - Podpolom. Iné lokality s prejavmi postmagmatickej pokročilej argilitizácie v stratovulkáne Javorie vykazujú negatívnu koreláciu intenzity premien s obsahmi Au, pričom centrálné časti intruzívnych hydrotermálnych centier tvorené reziduálnym kremeňom sú charakteristické odnosom Au (Hanes et al. 2010). Prítomnosť Au-mineralizácie na lokalite Klokoč - Podpolom v horninách postihnutých pokročilou argilitizáciou sa pripisuje vysokosulfidačnému typu Au mineralizácie (Štohl et al. 2000). Hanes et al. (2010) však predpokladajú, že mineralizácia mohla byť remobilizovaná cez veľké komínové brekcie a zlomové zóny z možného Au porfýru v hĺbke. Au mineralizácia na ložisku Biely vrch je viazaná na zóny s kremenným žilníkom. Napriek tomu, že je vznik zlata geneticky viazaný s kremenným žilníkom, zrná zlata sa v študovaných vzorkách vyskytujú mimo kremenných žíl, podobne ako opisujú Koděra et al. (2010) a Kozák (2013). Kozák (2013) uvádza asociáciu zlata v zóne pokročilej argilitizácie na Bielom vrchu s chalkopyritom, pyritom a Fe-Ti oxidmi, pričom zlatinky sa nachádzajú v ílových mineráloch (kaolinit, pyrofilit, menej aj dickit). Zlato v zónach s pokročilou argilitizáciou obvykle vyказuje veľmi vysokú rýdzosť 992 až 994, ktorá je vyššia ako v mineralizovaných zónach bez tejto premeny (875 - 978; Koděra et al. 2010). Zrná zlata s vysokou rýdzosťou (priemer 976) v prostredí pokročilej argilitizácie uvádza aj Kozák (2013). To môže poukazovať na jeho remobilizáciu spôsobenú kyslými flúidami zodpovednými za túto premenu, pričom dochádza k oddeleniu Ag z primárneho zlata vplyvom rozdielnej rozpustnosti oboch kovov, podobne ako je to pozorované na aluviálnom zlate (Groen et al. 1990). Dobrá priepustnosť magmaticko-hydrotermálnych brekcií mohla slúžiť ako vhodné prostredie pre flúidá zodpovedné za pokročilú argilitizáciu a remobilizáciu Au.

Mikrotermometrické údaje z fluidných inklúzií z kremeňov vo vzorkách postihnutých pokročilou argilitizáciou

by mohli poskytovať priame údaje o teplotách a zložení flúid súvisiacich s touto premenou. Vzhľadom na to, že pokročilá argilitizácia je najmladší typ premeny a pôvod kremeňa a inklúzií v ňom je väčšinou nejasný, niektoré namerané údaje môžu súvisieť aj so staršími typmi premien, najmä so strednou argilitizáciou, ktorá postihla takmer celé ložisko (obr. 1b). Pri porovnaní mikrotermometrických údajov zo vzoriek s prítomnou premenou typu pokročilá argilitizácia od tých, ktoré tento typ premeny nezachytili (obr. 6) sa zdá, že časť fluidných inklúzií súvisiacich s pokročilou argilitizáciou na ložisku Biely vrch ukazuje trend poklesu Th so stúpajúcou salinitou, čo by mohlo byť interpretované ako dôsledok kondenzácie flúid nízkej hustoty (pár), zodpovedných za vznik pokročilej argilitizácie. Neukázal sa však podstatný rozdiel medzi oboma skupinami dát, okrem mierne hojnejšieho výskytu inklúzií s vyššou salinitou a vyššími homogenizačnými teplotami z inklúzií zo vzoriek bez postihnutia pokročilou argilitizáciou. Teplota kryštalizácie hrubozrnného alunitu 294°C dobre korešponduje s hornou hranicou rozsahu homogenizačných teplôt fluidných inklúzií v kremeňi asociujúcom s pokročilou argilitizáciou.

Nejasné trendy meniacej sa salinity a homogenizačnej teploty pravdepodobne indikujú postupné zmiešavanie magmatických flúid s prehriatymi meteorickými flúidami, čo je v súlade s údajmi získanými zo stabilných izotopov kyslíka a vodíka. Izotopové zloženie flúid v rovnováhe s alunitom a pyrofilitom z premeny typu pokročilej argilitizácie indikuje dominantne magmatický zdroj flúid (4.5 - 8.4 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$, -46 až -63 ‰ $\delta\text{D}_{\text{fluid}}$), zatiaľ čo flúidá v rovnováhe s nižšie termálnejším kaolinitom poukazujú na progresívne zmiešavanie s meteorickou vodou (2.1 - 5.1 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$, -55 až -84 ‰ $\delta\text{D}_{\text{fluid}}$). Aj Bajnóczy et al. (2004) predpokladá na lokalite Kokoč - Podpolom hypogénny pôvod flúid zodpovedných za vznik alunitu. Oproti tomu, izotopové zloženie flúid v rovnováhe s illitom/smektitom na ložisku Biely vrch (-3.0 - 0.0 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$; -42 až -65 ‰ $\delta\text{D}_{\text{fluid}}$) indikuje, že flúidá tu obsahovali podstatne vyšší podiel meteorickej vody, čo je evidentné z pozície týchto dát v priestore medzi obdĺžnikom reprezentujúcim magmatické flúidá a priamkou reprezentujúcou zloženie meteorických vôd na obrázku 6. Údaje tu zhruba vytvárajú trend, smerujúci k izotopovo ťažkej vode na priamke meteorickej vody, čo je v súlade s izotopovým zložením meteorických vôd počas umiestnenia materskej intrúzie ovplyvneným vlhkom a teplotou klímou (Planderová et al. 1993). Pravdepodobný je tu tiež vplyv interakcie flúid s horninou, kedy dochádza k posunu izotopového zloženia kyslíka flúid od priamky meteorickej vody doprava (obr. 6).

Záver

Premena typu pokročilej argilitizácie je najmladšou zónou premien prítomnou na magmaticko-hydrotermálnom systéme Biely vrch. V oblastiach intenzívnej premeny vplyvom kyslého lúhovania dochádzalo k odnosu viacerých prvkov a ku vzniku nových minerálov zatlačujúcich magmatické minerály a produkty starších premien. Minerálnu asociáciu pokročilej argilitizácie tvorí v študovaných vzorkách dominantne kremeň, pyrofilit a kaolinit, bežný je pyrit a rutil. V menšom množstve ju zastupuje andaluzit, diaspor, dumortierit, topas, chalkopyrit, magnetit a ilmenit. V rámci asociácie pokročilej argilitizácie boli identifikované aj minerály APS zo superskupiny alunitu (svanbergit, „Ba-svanbergit“, woodhouseit, natroalunit a alunit) a augelit. Dynamicky sa meniace charakteristiky

fluid pravdepodobne spôsobili vznik koncentricky zonálnych štruktúr v mineráloch APS zo superskupiny alunitu. Tieto minerály sa vyskytujú najmä v tesnej blízkosti centrálnych zón tvorených porézny kremeňom. Teplota vzniku pokročilej argilitizácie na Bielom vrchu sa pravdepodobne pohybovala v rozsahu od 200 do 350°C pri nízkom pH (1 až 2).

Zlato bolo na ložisku identifikované v širšom okolí kremenných žíl v asociácii s kaolinitom, pyrofytilom, zriedkavejšie s rutilom alebo vystupuje v priestore medzi kremennými zrnami v silicifikovaných zónach. Zlato v zónach s pokročilou argilitizáciou vykazuje veľmi vysokú rýdzosť, ktorá je vyššia ako v mineralizovaných zónach bez tejto premeny. To môže poukazovať na jeho remobilizáciu spôsobenú kyslými fluidami zodpovednými za túto premenu.

Fluidné inklúzie s dominantnou kvapalnou fázou pravdepodobne reprezentujú fluidá, ktoré sú zodpovedné za premeny typu strednej aj pokročilej argilitizácie. Ich variabilita hodnôt homogenizačných teplôt a salinit bola pravdepodobne spôsobená kondenzáciou fluid nízkej hustoty (pár), respektíve postupným zmiešavaním magmatických fluid s prehriatymi meteorickými fluidami pri teplotách 140 - 350°C.

PodĎakovanie

Tento článok vznikol vďaka podpore z grantov VEGA 1/0311/08, APVV 0537-10 a spolupráci s firmou EMED Slovakia s.r.o.

Literatúra

- Aoki M. (1991) Mineralogical features and genesis of alunite solid solution in high temperature magmatic hydrothermal systems. *Geological Survey of Japan Report* 277, 35-37.
- Bajnóczi B., Hartai E., Nagy G. (2004) Phosphate-bearing minerals in the advanced argillic alteration zones of high/sulphidation type ore deposits in the Carpatho-Pannonian region. *Mineralogica-Petrographica, Szeged* 2004, 45, 81-92.
- Bayliss P., Kolitsch U., Nickel E. H., Pring A. (2010) Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineral. Mag.* 74, 919-927.
- Bodnar R. J. (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 683-684.
- Capuano R. M. (1992) The temperature-dependence of hydrogen isotope fractionation between clay minerals and water: Evidence from a geopressured system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2547-2554.
- Dill H. G. (2003) A comparative study of APS minerals of the Pacific Rim fold belts with special reference to south American argillaceous deposits. *Journal of South American Earth Sciences* 16, 301-320.
- Fallick A. E., Macaulay C. I., Haszeldine R. S. (1993) Implications of linearly correlated oxygen and hydrogen isotopic compositions for kaolinite and illite in the Magnus Sandstones, North Sea. *Clays and Clay Minerals* 41, 184-190.
- Gaboreau S., Beaufort D., Viellard Ph., Patrier P., Bruneton P. (2005) Aluminium phosphate-sulphate minerals associated with Proterozoic unconformity-type uranium deposits in the East Alligator River Uranium Field, Northern Territories, Australia. *Can. Mineral.* 43, 813-827.
- Gilg H. A., Sheppard S. M. F. (1996) Hydrogen isotope fractionation between kaolinite and water revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 529-533.
- Groen J. C., Craig J. R., Rimstidt D. (1990) Gold-rich rim formation on electrum grains in placers. *Can. Mineral.* 28, 207-228.
- Guidry M. W., Mackenzie F. T. (2003) Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: Control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2949-2963.
- Hanes R., Bakoš F., Fuchs P., Žitňan P., Konečný V. (2010) Exploration results of Au porphyry mineralization in the Javorie stratovolcano. *Miner. Slov. (Bratislava)* 42, 15-32.
- Hartai É., Földessy J. (2003) Mineralogy of gold and the characteristics of host rock in the Podpolom (Klokoč) high sulfidation type epithermal deposit. *Acta Miner. Slov. (Bratislava)* 8, 22-29.
- Harvey C. C., Browne P. R. L. (2000) Mixed-layer clays in geothermal systems and their effectiveness as mineral geothermometers. Proceedings of the World Geothermal congress, Kyushu, Japan, 1201-1205.
- Hedenquist J. W., Arribas A., (1999) The tops and bottoms of high-sulphidation epithermal ore deposits, in Stanley, C.J. et al., eds., *Mineral Deposits: Processes to Processing*. Proceedings of the 5th SGA and 10th IAGOD Symposium: Balkema, Rotterdam/Brookfield, 515-518II.
- Jánošík M., Uhlík P., Čaplovičová M., Madejová J., Puškelová Ľ. (2013) Minerálna a geochemická charakteristika premeny typu pokročilej argilitizácie na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch, Slovensko - vrty DVE-10 a DVE-51. *Acta Geol. Slovaca* 5, 1, 17-33.
- Kanazirski M., Žáková E., Queralt I. (1996) Physico-chemical analysis of the mineral parageneses of advanced argillic type of altered rock in the Pod Polomom porphyry copper system of Javorie, Slovak Republic. *Geol. Balcanica* 26, 55-61.
- Koděra P., Heinrich Ch. A., Wälle M., Lexa J. (2014b) Magmatic salt melt and vapour: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow volcanic settings. *Geology* 42, 495-498.
- Koděra P., Lexa J., Biroň A., Žitňan J. (2010) Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. *Miner. Slov. (Bratislava)* 42, 33-56.
- Koděra P., Lexa J., Fallick A. E., Wälle M., Biroň A. (2014a) Hydrothermal fluids in epithermal and porphyry Au deposits in the Central Slovakia Volcanic Field. In: Garofalo, P. S. & Ridley, J. R. (eds) *Gold-Transporting Hydrothermal Fluids in the Earth's Crust*. Geological Society, London, Special Publications, 402, (in press) <http://dx.doi.org/10.1144/SP402.5>
- Konečný V., Lexa J., Hojstříčková V. (1995) The Central Slovakia neogene volcanic field: a review. *Acta Vulcanologica* 7, 63-78.
- Koděra P., Lexa J., Konečný P. (2013) Application of CL-imaging and mineral geothermometry on the porphyry gold deposit Biely Vrch, Slovakia. Proceedings of 12th SGA Biennial Meeting, Uppsala, Sweden, 817-820.
- Konečný V., Bezák V., Halouzka R., Konečný P., Mihalíková A., Marcin D., Iškárová Ľ., Panáček A., Štohl J., Žáková E., Galko I., Rojkovičová Ľ., Onačila D. (1998) Vysvetlivky ku geologickej mape Javoria 1 : 50 000. *Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava*, p. 304.

- Konečný V., Lexa J., Žáková E. (2002) Hydrotermálne centrum Biely vrch pri Detve. Čiastková správa. In: Lexa, J. et al., 2002: Metalogenetické hodnotenie územia Slovenskej republiky. MS, Záverečná správa, archív ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Kozák J. (2013) Minerálne asociácie v zlatom obohatených zónach vrtných jadier na Au-porfýrovom ložisku Detva-Biely vrch. MS, Diplomová práca, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 36-75.
- Lerouge C., Kunov A., Fléhoc C., Georgieva S., Hikov A., Lescuyer J. L., Petrunov R., Velinova N. (2006) Constraints of stable isotopes on the origin of alunite from advanced argillic alteration systems in Bulgaria. *J. Geoch. Exploration* 90, 166-182.
- Lexa J., Koděra P., Biroň A., Bakoš F. (2007) Metallogenic model of the Biely vrch Au porphyry deposit, Slovakia. *Internal report of EMED Slovakia, Banská Štiavnica*, p. 87.
- Macaulay C. I., Fallick A. E., Haszeldine R. S., Graham C. M. (2000) Methods of laser-based stable isotope measurement applied to diagenetic cements and hydrocarbon reservoir quality. *Clay minerals* 35, 313-322.
- Oakes C. S., Bodnar R. J., Simonson J. M. (1990) The system NaCl-CaCl₂-H₂O. I. The ice liquidus at 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 603-610.
- Planderová E., Ziemińska-Tworzydło M., Grabowska I., Kohlman-Adamska A., Konzalová M., Nagy E., Pantić N., Rylova T., Sadowska A., Słodkowska B., Stuchlik L., Syabryaj S., Wazynska H., Zdražilková N. (1993) On paleofloristic and paleoclimatic changes during the Neogene of Eastern and Central Europe on the basis of palynological research. In: Paleofloristic and paleoclimatic changes during Cretaceous and Tertiary. Proceedings of International Symposium, D. Štúr Institute of Geology, Bratislava, 119-129.
- Roedder E. (1984) Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy* 12, 644.
- Savin S. M., Lee M. (1988) Isotopic studies of phyllosilicates. In: Bailey, S.W. (ed) Hydrous Phyllosilicates. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy* 19, 189-223.
- Seedorf E., Dilles J. H., Phoffett Jr. J. M., Einaudi M. T., Zurcher L., Stavast W. J. A., Johnson D. A., Barton M. D. (2005) Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *Economic geology, 100th anniversary volume*, 251-298.
- Shepherd T. J., Rankin A. H., Alderton D. H. M. (1985) A practical guide to fluid inclusion studies. *Blackie and Son, London*, 235.
- Sheppard S. M. F., Gilg H. A. (1996) Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals* 31, 1-24.
- Sillitoe R. H. (2000) Gold-rich porphyry deposits: Descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery: *Reviews in Economic Geology* 13, 315-345.
- Sillitoe R. H. (2010) Porphyry Copper Systems: *Econ. Geol.* 105, 3-41.
- Spötl C. H. (1990) Authigenic aluminium phosphate-sulphates in sandstones of the Mitterberg Formation, Northern Calcareous Alps, Austria. *Sedimentology* 37, 837-845.
- Sternner S. M., Hall D. L., Bodnar R. J. (1988) Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapour-saturated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 989-1006.
- Stoffregen R. E., Rye R. O., Wasserman M. D. (1994) Experimental studies of alunite: Part I, ¹⁸O-¹⁶O and D-H fractionation factors between alunite and water at 250-450°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 903-916.
- Štohl J., Lexa J., Földessy J., Konečný P., Konečný V., Kollárová V., Onačila D., Rojkovičová L., Žáková E. (2000) High-sulfidation epithermal gold mineralization at Podpolom, Javorie Mts., Slovakia. In: Jacko, S., Janočko, J., Lexa, J. eds.: *Geology and Prospecting in the Carpathians. Miner. Slov.* 32, 257-262.
- Šucha V., Kraus I., Gerthofferová H., Peteš J., Sereková M. (1992) Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak basin. *Clay Minerals* 28, 243-253.
- Vanko D. A., Bodnar R. J., Sternner S. M. (1988) Synthetic fluid inclusions: VIII. Vapour-saturated halite solubility in part of the system NaCl-CaCl₂-H₂O, with application to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2451-2456.
- Williams-Jones A. E., Samson I. M. (1990) Theoretical estimation of halite solubility in the system NaCl-CaCl₂-H₂O: application to fluid inclusions. *Can. Miner.* 28, 266-304.
- Žáková E. (1988) Premeny vulkanických hornín v oblasti Podpolom v Javorí. Západ. Karpaty. *Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Metalogen. (Bratislava)* 11, 23-74. <http://www.emed-slovakia.com/biely-vrch.html>