

Tálium a jeho obsah v karbonatických horninách na lokalite Remata

Julián Kondela¹, Marián Košuth¹ a Marcela Kondelová²

Thallium and its contents in Remata carbonate rocks

The article presents at first the list of thallium own minerals and its isomorphic content in other minerals, especially in Slovakian ore deposits. This trace element was found in numerous dolomite-rock samples from Remata massif near Handlová. An interesting level of Tl content was analyzed in nonsilicified rocks; the highest content of Tl (and Ag) are along the E – W line of disturbance. The presence of thallium in some limonitic aggregates in close Kremnica-gold deposit indicate any continuous relation. Some similarities to type gold deposits Carlin (USA) are discussed, even if no gold and discrete thallium phases were in Remata determined yet.

Key words: thallium minerals, Tl - contents, carbonate rocks, Remata

Úvod

Tálium patrí medzi kovové stopové vzácne prvky so všeobecne nízkou tendenciou tvoriť vlastné minerálne fázy, prípadne ich využiteľné akumulácie. Okrem historicky dobre známých Tl - minerálov loranditu, vrbaitu a hutchinsonitu až rozvoj mikroanalytických metód v 60 - tých rokoch priniesol objavy ďalších tálnatých minerálov z viacerých svetových lokalít (tab.1). Najviac ich bolo opísaných

z ložísk Alšar (Macedónsko) a Carlin (USA) - tab. č. 1. Počet známych minerálov Tl stále narastá o ďalšie unikáty, ako napr. criddleit $TlAg_2Au_3Sb_{10}S_{10}$ (Harris et al. 1988), staldemit, jentchit; ďalšie z Len-gebachu sú v štádiu definovania (Graeser, 1996).

Okrem vlastných minerálov môžu Tl obsahovať aj sprievodné sulfidy - najmä galenit : 0,1 až 0,5 % (Kulikov in Rezek, 1984). Zvýšené obsahy v pyrite (10 – 100 ppm) a najmä v markazite a meľnikovite (až 0,9 %) publikoval Fleischer (1955), novšie aj De Albuquerque & Shaw (1974). Nízke sú priemerné obsahy v ďalších sulfidoch, ktoré zistila (Voskresenskaja in Rezek, 1984) : sfalerit 16 ppm, pyrit 3 ppm, chalkopyrit 0,8 ppm.

Rôzne obsahy s maximom 50 ppm Tl v chalkopyritoch viacerých typov ložísk zistili Badalov a Povarennych (1969), pričom v kremenných žilách so zlatom je obsah Tl len 0,7 až 1,5 ppm. Zvýšené obsahy Tl môžu obsahovať aj auripigment - do 0,3 % (Radtke et al., 1974) a antimonit - do 3,0 % (Jankovič et al., 1976). Dôležitosť zisťovania tália spočíva v jeho pozícii ako vyhľadávacie kritérium impregnačných ložísk zlata, na ktorých je Tl viazané na vlastné minerálne fázy.

Názov minerálu	Vzorec	Sústava	Poznámka
Avicennit	Tl_2O_3	kubická	tmavošedý, opísaný v r 1959
Bernardit	$TlAs_5S_8$	monoklinická	tmavočervený, čierny, opísaný v r 1989
Bukovit	$Cu_{3+x}Tl_2FeSe_{4-x}$	tetragonálna	hnedastý, opísaný v r 1971
Carlinit	Tl_2S	trigonálna	šedý, obsahuje až 93% Tl, r 1975
Crookesit	$(CuTl)_2Se$	tetragonálna	olovošedý, opísaný v r 1981
Edenharterit	$TlPbAs_3S_6$	rombická	opísaný v r 1992
Erniggliit	$Tl_2SnAs_2S_6$	trigonálna	opísaný v r 1992
Gillulyit	$Tl_2(AsSb)_8S_{13}$	monoklinická	opísaný v r 1991

¹ Katedra geológie a mineralógie, F BERG Technickej univerzity, 043 84 Košice, Park Komenského 15

² Katedra dobývania ložísk a geotechniky, F BERG Technickej univerzity, 043 84 Košice, Park Komenského 19
(Recenzenti: Doc.RNDr.Martin Chovan,CSc. a Doc.Ing.Shah W. Faryad,CSc. Revidovaná verzia doručená 10.12.1996)

Pokračovanie tabuľky:

Hutchinsonit	$(\text{Pb Tl})_2\text{As}_2\text{S}_9$	rombická	šedý, čerešňovočervený, opísaný v r 1904
Hatchit	$\text{Pb Tl Ag As}_2\text{S}_5$	triklinická	olovenošedý, opísaný v r 1967
Chabournéit	$(\text{Tl Pb})_5(\text{Sb As})_{21}\text{S}_{34}$	triklinická	šedočierny, opísaný v r 1981
Christit	TlHgAsS_3	monoklinická	tmavočervený, opísaný v r 1977
Chalkothalit	$\text{Tl}_2\text{Cu}_{6,3}\text{SbS}_4$	tetragonálna	oceľovošedý, opísaný v r 1967
Imhofit	$\text{Tl}_6\text{CuAs}_{16}\text{S}_{40}$	monoklinická	medenočervený, opísaný v r 1969
Lorandit	Tl As S_2	monoklinická	karmínovočervený, opísaný v r 1894
Parapierrotit	$\text{Tl Sb}_5\text{S}_8$	monoklinická	čierny, opísaný v r 1976
Picotpaulit	$(\text{Tl Pb})\text{Fe}_2\text{S}_3$	rombická	bronzový, opísaný v r 1972
Raguinit	Tl Fe S_2	rombická	bronzový, opísaný v r 1969
Rebulit	$\text{Tl}_5\text{Sb}_5\text{As}_8\text{S}_{22}$	monoklinická	tmavošedý, opísaný v r 1982
Rohait	$(\text{Tl Pb K})_2\text{Cu}_{8,7}\text{Sb}_2\text{S}_4$	tetragonálna	šedý, opísaný v r 1978
Routhierit	TlHgAsS_3	tetragonálna	fialovočervený, opísaný v r 1975
Sabatierit	$\text{Cu}_6\text{Tl Se}_4$	rombická	šedý, opísaný v r 1978
Simonit	$\text{Tl Hg As}_3\text{S}_6$	monoklinická	svetločervený, opísaný v r 1982
Thalcusit	$\text{Tl}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4$	tetragonálna	šedý, opísaný v r 1978
Vrbait	$\text{Tl}_4\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{As}_8\text{S}_{20}$	rombická	tmavošedočierny, opísaný v r 1968
Wallisit	$\text{Pb Tl Ag As}_2\text{S}_5$	triklinická	šedý, opísaný v r 1969
Weissbergit	Tl Sb S_2	triklinická	oceľovo šedý, opísaný v r 1978

Tab. 1. Prehľad minerálov s obsahom tália.

Výskumy prítomnosti Tl v surovinách na Slovensku

Napriek mnohorakému technickému využitiu Tl v elektronike pre kyselinovzdorné zliatiny, v py-rotechnike, infračervenej technike i používaníu zlúčenín tália pre špeciálne sklá či výrobu pesticídov, bola doteraz obsahu Tl v domácich surovinách venovaná minimálna pozornosť. Pravdepodobne aj pre "bezvýznamný" obsah 1 až 6 ppm v štiavnických galenitoch (Kodéra, 1976), ktorý potvrdil novšie Todorov (1994) u galenitov zo žily Bieber s menej ako 1 ppm tália. Na základe minimálneho obsahu Tl

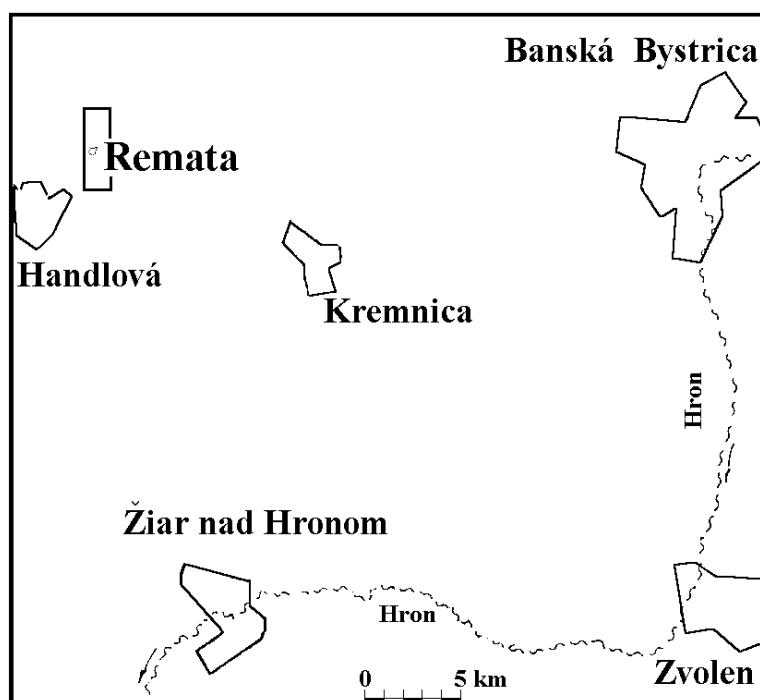
v olovených koncentrátoch, analyzovaných v r. 1979 - 1980 Inspektou Praha (Cambel, 1983) sa jeho obsah neskôr už nestanovoval. Negatívnu úlohu vo výskume zohrali aj nízke ceny Tl v porovnaní s ostatnými stopovými prvkami.

Problematické sú analytické možnosti určovania jeho nízkych obsahov. Spodná úroveň citlivosti spektrochemickej analýzy na Tl je 100 ppm. To je hlavný dôvod, prečo jeho obsahy absentujú v prácach celého radu autorov, zaoberajúcich sa chemickým zložením sulfidov. Zaznamenané boli až anomálne obsahy v markazite z ložiska Staré Hory - 540 ppm a v pyritoch dvoch lokalít: Poníky - Drienok 290 ppm resp. Hrubá Dolina vo vápencoch Malých Karpát - 212 ppm (Cambel, 1983). Z rovnakého dôvodu sú zmienky o táliu ojedinelé aj v štúdiu Kušnierovej a kol. (1987), napr. zlatobanský bournonit - 10 ppm. Vo vzťahu k sledovanému územiu Rematy sú pozoruhodné obsahy Tl v cinabarite (Maťo et al., 1990) a najmä v okoložilných horninách blízkeho Au - ložiska Šturec (10 - 30 ppm), predovšetkým obsahy 30 a 350 ppm Tl v kremennej žilovine bohatej na Fe - Mn oxidické zložky (Kušnierová et al., 1987).

Z novšieho obdobia Todorov (1994) publikoval analýzy na Tl zo separovaných sulfidov (chalkopyrit, tetraedrit, pyrit, markazit a skutterudit). Obsahy v nich neprekročili 1 ppm, len v spekularitoch z Rudňan bol obsah Tl od 1 do 2 ppm. Až práca Oružinského et al., (1994) upozornila na vyššie koncentrácie Tl v rôznych horninách masívu Sokolca v pohorí Tríbeč. Popri jasperoidoch (priemerne 3 ppm), kremencoch (priemerne 5,4 ppm) a silicifikovaných dolomitoch (priemerne 8 ppm) sú zaujímavé obsahy tália v nepremenenom dolomite (priemerne 20,5; maximálne 39 ppm).

Geologická stavba a metalogenetická charakteristika oblasti Rematy

Preskumané územie (obr. 1) je v prevažnej miere budované karbonátmi chočského príkrovu. Tieto sú reprezentované dolomitmi svetlosivej až sivej farby, ktoré majú brekciovitú textúru a typický ostrohranný rozpad. Miestami prechádzajú do brekciovitých dolomitických vápencov sivej až sivohnedej farby s reliktnami sivého vápenca. Často bývajú rozpukané a tieto pukliny sú vyhojené kalcitom. V strednej časti územia vychádzajú na povrch vápence krížňanského príkrovu, zastúpené slienitými, niekedy slabo piesčitými vápencami. Sú silne rozpukané a pukliny sú vyhojené kalcitom, ktorý je na čerstvom lome ružový až červený. Hrúbka kalcitových žiliek je maximálne do 5 cm a nachádza sa v nich aj makroskopicky viditeľný pyrit. V južnej časti územia na dolomity chočského príkrovu transgresívne nasadajú sedimenty paleogénu, tu reprezentované dolomitickými pieskvcami až zlepenkami. Vo východnej časti územia sa karbonáty tektonicky stýkajú s amfibolicko - pyroxénickými



Obr. 1. Situačná mapa prieskumného územia Rematy.

až sklovito pyroxénickými andezitmi rematskej formácie, spod ktorých miestami vystupujú aj sedimenty paleogénu. Východne od osady Remata preniká cez súvrstvie dolomitov chočského príkrovu intrúzia dioritového porfyritu (obr.č.2). Centrálnou časťou územia prebieha výrazná V - Z tektonická línia, ktorá rozdeľuje územie na dva bloky : severný a južný (obr. č.3). Obidva bloky sú od seba morfológicky značne odlišné (Kondela, 1994).

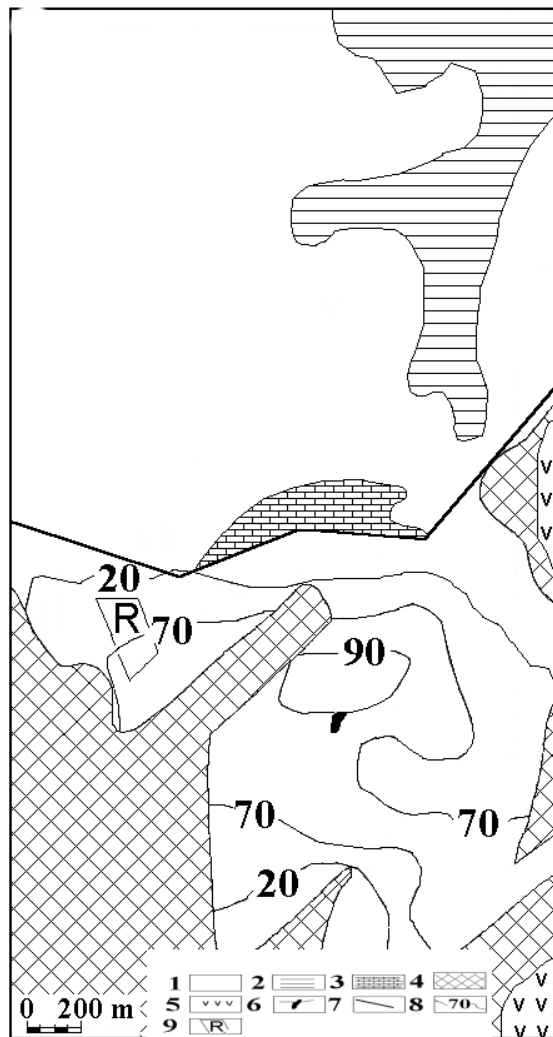
Z metalogenetického hľadiska je najvýznamnejším fenoménom tesná blízkosť kremnického rudného poľa. Je známe, že v jeho centrálnej časti sú vyvinuté 3 hlavné žilné systémy:

Prvý žilný systém (žily Schrämen, Hlavná, Kirchberg) je najmohutnejší, generálny smer žíl je SSV - JJZ, so sklonom žíl 65 až 80 stupňov k východu. Známa smerná dĺžka dosahuje 6000 m, predpokladaná je až 10 000 m. Mocnosť žíl s príslušným žilníkovým pásmom dosahuje až 70 m. Prieskumnými prácami (Štubňa et. al., 1985 in Knésl 1991) overovaný úsek s dĺžkou 1000 m mal priemerný obsah Au 1,5 ppm. Pozornosť v rámci tohoto žilného systému si zasluhuje nadložná skupina žíl v severnej časti poľa v okolí Kremnických baní. Hĺbkový vrtný prieskum tu preukázal pokračovanie žíl smerom do hĺbky pod úroveň hlavnej dedičnej štôlne (270 m.n.m.), kde sa však charakter mineralizácie mení. Klasická kremnická Au - Ag mineralizácia prechádza do komplexnej drahokovovej polymetalickej mineralizácie (Böhmer et al., 1988; Knésl a Knéslóvá, 1991).

Druhý žilný systém (žily Zlatá, Juraj) je vyvinutý priamo pod mestom Kremnica v nadloží 1. žilného systému. Žily tu dosahujú maximálnu hrúbku 2 m a smernú dĺžku do 1 500 m. Na rozdiel od 1. žilného systému sa vyskytovalo na týchto žilách makroskopicky viditeľné zlato. Miestami Au tvorilo bonanzы bohatej rudy, obsahy prekračovali hodnoty 100 ppm (Böhmer et al., 1988).

Tretí žilný systém (žily Katarína, Vlčie) je zatiaľ málo známy. Vyskytuje sa v podloží 1. žilného systému.

Na minerálnom zložení kremnických rúd sa podieľajú minerály prvkov As, Ag, Au, Cu, Fe, Hg, Mo, Pb, Sb, Zn. Novšie bola v kremnickom rudnom poli preukázaná Te - mineralizácia reprezentovaná hessitom, alaitom, stutzitom, petzitom a golfielditom (Maťo et al., 1978; Maťo et al., 1990). Mineralogické pomery Kremnického rudného poľa sú rozpracované vo viacerých ďalších prácach (napr. Maťo in Knésl et al., 1990; Chovan et al., 1994).



Obr. 2. Náčrt geologickej situácie na lokalite Remata a mapa izolínií NP v hmotnostných percentách. 1- dolomity, 2- dolomitické vápence, 3- pieščitě vápence, 4- dolomitické pieskovce až zlepenice, 5- andezity, 6- dioritový porfýrit, 7- zlom, 8- izolínie, 9- osada Remata (1 a 2 chočský príkrov, 3 krížňanský príkrov).

Metodika výskumu

Počas terénneho výskumu bola zhotovená podrobná geologická mapa skúmaného územia v mierke 1 : 10 000. Z územia bolo odobratých 80 vzoriek karbonátov, ktoré boli predmetom ďalšieho laboratórneho štúdia. Vzorky boli odobraté z vyznačených geofyzikálnych profilov. Neskôr z tohoto súboru bolo vybratých 42 vzoriek na chemické a manometrické analýzy.

Mikroskopické štúdium bolo zamerané na základnú charakteristiku a opis premenených aj nepremenených karbonátov a na prejavy rudnej mineralizácie. Zhotovené leštené výbrusy boli študované polarizačným mikroskopom Zeiss NU-2 v prechádzajúcom aj odrazenom svetle. RTG - difrakčný rozbor vzoriek. Vybraných 11 vzoriek zo študovaného územia bolo analyzovaných RTG - difrakčnou metódou v laboratóriu GÚUK (analyzovala RNDr. Šamajová). Záznamy boli vyhotovené na prístroji DRON-3 za podmienok: žiarenie $CuK\alpha$, Ni - filter, rýchlosť otáčania ramena goniometra $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Namerané hodnoty reflexov d_m / I_m boli porovnaním s tabuľkami ASTM (JCPDS '74) podľa hodnôt d_t vyhodnotené kvalitatívne a podľa intenzít I_t hlavných reflexov aj semikvantitatívne.

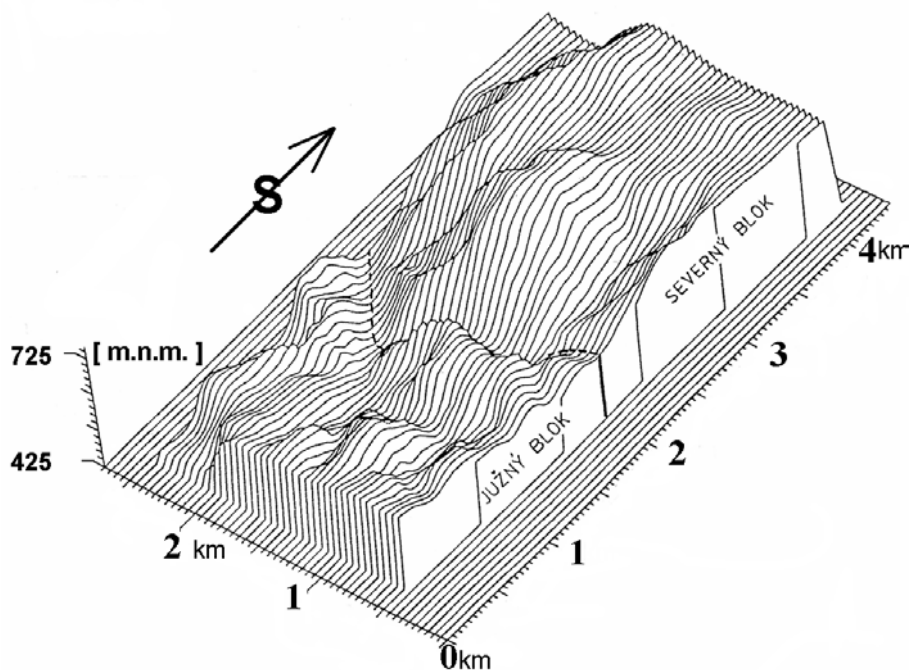
Manometrické analýzy (tab.3) vykonal RNDr. Turan v laboratóriu GÚUK. Chemické analýzy prvkov Ag, Sb, Tl a As boli robené metódou AAS na prístroji Perkin-Elmer 380, ortuť bola stanovená spektrometrom TMA-254. Analýzy boli vyhotovené v laboratóriu GÚUK Bratislava pod vedením Ing. Streška. Analýzy na Au vyhotovil LABTECH Brno metódou AAS. Zlato bolo stanovené len z prvých 22 vzoriek.

Prezentované údaje boli štatisticky vyhodnotené spracovaním dát analýz pomocou programov SURFER a EXCEL.

Dosiahnuté výsledky

Mikroskopické štúdium

Skúmané karbonátové horniny možno podľa obsahu SiO_2 rozdeliť do troch skupín: karbonáty nealterované, slabosilicifikované a karbonáty silne silicifikované. Nealterované karbonátové horniny sú všetky, v ktorých nebol identifikovaný kremeň. Slabo silicifikované sú tie karbonáty, v ktorých kremeň vyplnía dutinky a tvorí v nich hypidiomorfne ohraničené zrná, prípadne zhluky zrn kremeňa alebo vlasové žilky. Silne silicifikované sú tie karbonáty, v ktorých mikrokryštalický kremeň metasomaticky zatláča dolomit. Sú to horniny silne porózne, veľkosť dutiniek v nich dosahuje $0,5$ až 1 cm^3 . Ak v nich kremeň tvorí viac ako 90% horniny, často bývajú úplne vybielené.



Obr. 3. Morfológický pohľad na lokalitu Remata a jej rozdelenie na bloky.

Z rudných minerálov bol vo výbrusoch aj v ťažkej frakcii (oddeľovacia kvapalina bromoform) viacerých vzoriek identifikovaný pyrit, geneticky dvojakého charakteru. Syntsedimentárny je sferoidálneho tvaru a veľmi malých rozmerov (maximálne do $0,1 \text{ mm}$). Druhý je mladší, pravdepodobne hydrotermálneho pôvodu a tvorí automorfne ohraničené zrná štvorcových, pentagonálnych alebo hexagonálnych prierezo. Jeho veľkosť sa pohybuje od $0,1$ do 3 mm . Väčšinou je silne tektonicky porušený, limonitizovaný. Pyrity tohto druhého typu možno nájsť len v kalcitových žilkách.

V niektorých limonitizovaných zrnách sme zistili relikty pyritu, izotropné, nepravidelného tvaru, rozmerov do $0,1 \text{ mm}$. Tieto uzavreniny nie sú korodované a majú vyššiu odraznosť. V leštených výbrusoch karbonátových hornín sme zistili anizotropné inklúzie podlhovastého tvaru s kovovým leskom. Pre veľmi malé rozmery sme ich nemohli presnejšie identifikovať.

RTG - difrakčný rozbor vzoriek.

VZORKA	kremeň	kalcit	dolomit	muskovit	kaolinit	plagioklas	chlorit
RM - 1	**	***	**				
RM - 6	**		***			*	
RM - 8	**		***				
RM - 10	***	*		*	*		
RM - 12	***	*	***				
RM - 13	***		***				
RM - 16	***	*	**				
RM - 17	***	*					
RM - 18	***						
RM - 34	*			***	***		*
RM - 39	***						

Tab. 2. Semikvantitatívne vyhodnotenie RTG - difrakčných záznamov vybratých vzoriek.

Prakticky vo všetkých vzorkách s vysokým obsahom TI bol zistený monotónny minerálny obsah s dominujúcim buď dolomitom, alebo kremeňom, prípadne oboma. Prítomnosť ďalších minerálnych prímiesí je zriedkavá (tab. č. 2). V prípade jedinej vzorky (RM - 1) bol ako hlavná zložka zistený kalcit - ide teda o vápenec. Zastúpenie kremeňa dokumentuje úroveň silicifikácie karbonátovej horniny. Vo vzorke RM - 34 je významne zastúpená zložka chlorit / kaolinit. Ide o minerály s obdobnou štruktúrou a prekrývajúcimi sa hodnotami „d“ medzirovinných štruktúrnych vzdialeností. Podľa nevýraznosti prvého chloritového reflexu (~ 1,43 nm) a naopak prítomnosti 0,281 nm – reflexu v záznamoch, usudzujeme na súčasnú prítomnosť oboch minerálov.

Manometrické analýzy

vzorka	CaO	MgO	N.P.	CO ₂
RM - 1	28,56	20,53	6,08	44,83
RM - 2	0,59	0,42	98,5	0,49
RM - 3	0,88	0,63	97,12	1,37
RM - 4	3,83	2,75	87,5	5,92
RM - 6	29,61	21,29	2,45	46,65
RM - 8	27,13	19,5	10,79	42,58
RM - 9	28,3	19,81	5	46,89
RM - 10	0,49	0,35	98,4	0,76
RM - 11	0,4	0,28	99,03	0,29
RM - 12	8,07	5,8	73,48	12,33
RM - 13	19,06	13,7	37,3	29,94
RM - 16	24,64	17,71	18,1	39,55
RM - 17	29,26	21,03	2,38	47,33
RM - 18	0,39	0,28	97,92	1,41
RM - 21	0,5	0,36	98,6	0,54
VZ - 1	49,63	0,1	10,87	39,4
VZ - 2	44,36	0,81	18,14	36,69
RM - 29	20,49	14,73	32,4	32,38
RM - 30	0,68	0,49	97,15	1,68
RM - 33	21,09	15,16	30,45	33,3
RM - 38	0,29	0,21	98,92	0,58
RM - 39	1,41	1,11	96,97	0,51
RM - 47	29,22	21,01	2,42	47,35
RM - 50	28,54	20,52	3,86	47,08
RM - 59	29,93	21,51	0,63	47,93
RM - 64	27,12	19,5	0,42	52,96
RM - 66	24,03	17,27	1,25	57,45
RM - 73	29,69	21,34	2,25	46,72
RM - 74	29,38	21,12	2,32	47,18
RM - 76	27,45	19,73	8,98	43,84

Tab. 3. Výsledky manometrických analýz (v hmotnostných %).

Manometrické analýzy kvantitatívne jednoznačne poukázali na oblasť najintenzívnejšej silicifikácie s nerozpustným podielom (NP) viac ako 70 % . Zároveň bolo možné kvantitatívne stanoviť oblasť slabej silicifikácie (NP od 15 do 70 %) a oblasť nealterovaných karbonátov, kde NP nepresiahol hranicu 15 %. Nerozpustný podiel tvorí mikrokryštalický kremeň a len v minimálnom zastúpení ílové minerály. Výsledkom merania je mapa izolínií NP (obr. 2).

Distribúcia Tl aj Ag bola sledovaná v 43 vzorkách. V tomto súbore vzoriek boli zastúpené vzorky silicifikáciou nepostihnuté aj vzorky silicifikované. Výsledky kvantitatívnych analýz sú zahrnuté v tabuľke 4.

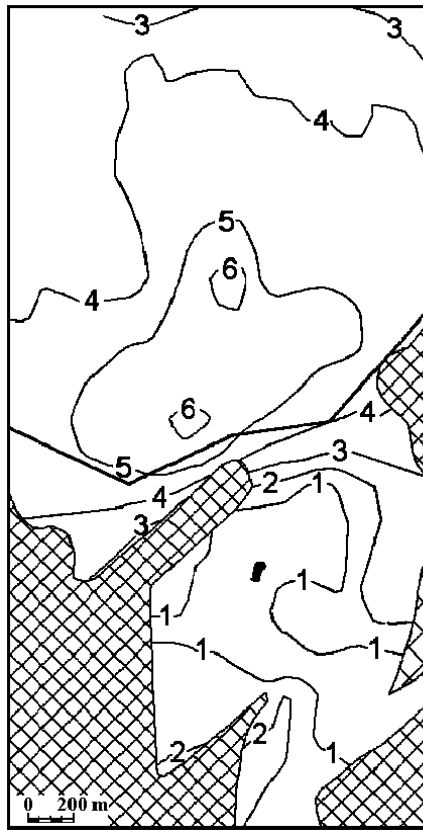
Priemerný obsah Tl v celom súbore je 23,4 ppm, jeho maximálny obsah je 53 ppm a minimálny 1, 5 ppm. Priemerný obsah Ag v celom súbore je 2,1 ppm, jeho maximálny obsah je 53 ppm (minimálny je pod medzou stanoviteľnosti). Po rozdelení súboru vzoriek na vzorky silno silicifikované RESIL (NP je viac ako 70 %) a vzorky slabšie silicifikované alebo nepostihnuté silicifikáciou REMEN (NP je menej ako 70 %) sú štatistické rozdelenie nasledujúce:

	priemerný	maximálny	minimálny
RESIL, obsah Tl	10,17 ppm	25,21 ppm	1,4 ppm
REMEN, obsah Tl	41,07 ppm	53,08 ppm	31,5 ppm
RESIL, obsah Ag	0,68 ppm	3,69 ppm	0 ppm
REMEN, obsah Ag	3,96 ppm	53,06 ppm	1,50 ppm

vzorka	Au	Ag	Sb	As	Hg	Tl
RM - 1	0,005	2,14	39,5	3,91	0,047	40,6
RM - 2	0,01	0,32	14	6,45	1,633	2
RM - 3	0,008	0,32	14	6,13	0,385	2
RM - 4	0,005	0,03	14	9,58	0,06	7
RM - 5	0,014	2,3	44,6	1,35	0,029	31,2
RM - 6	0,011	3,75	49,8	13,93	0,032	40
RM - 7	0,007	0,24	14	20,31	0,066	3
RM - 8	0,006	1,96	41,5	7,85	0,157	41,3
RM - 9	0,009	2,39	33,8	9,04	0,028	45
RM - 10	0,022	0	14	7,62	0,496	3,3
RM - 11	0,006	0,32	14	16,56	0,374	7
RM - 12	0,008	0,61	14	8,58	0,025	17,2
RM - 13	0,005	1,23	28	5,87	0,042	30
RM - 14	0,009	0	14	6,64	0,481	4,85
RM - 15	0,022	0,11	14	6,64	0,568	6
RM - 16	0,006	1,5	35,6	3,19	0,175	39,9
RM - 17	0,025	1,85	42,4	4,15	0,016	38,5
RM - 18	0,037	0,4	14	127	1,04	9,14
RM - 19	0,025	0	14	83,55	0,945	7,9
RM - 20	0,009	0,5	31,6	54,29	0,324	5,11
RM - 21	0,005	0,15	14	81,18	0,418	4
RM - 22	0,006	0,46	14	91,41	0,162	3,6
VZ - 1		5,3	52,73	73,5	0,022	49,5
VZ - 2		5,43	2,27	21,75	0,005	45,65
RM - 24		0,11	207,48	151	1,067	8,11
RM - 30		0,16	191,15	23,23	1,463	3,36
RM - 33		2,13	3,27	1,27	0,33	20,66
RM - 34		0,25	6,55	2,46	0,003	1,4
RM - 38		0,12	2,24	0,72	0,133	1,4
RM - 39		3,06	3,18	0,91	0,013	25,21
RM - 41		0,82	1,06	1,6	0,011	5,95
RM - 47		3,72	0,44	0,5	0,003	36,2
RM - 50		3,09	0,41	2,91	0,001	33,19
RM - 52		6,88	0,66	9,42	0,003	51,57
RM - 59		3,55	0,43	0,5	0,002	37,3
RM - 64		3,35	1,05	0,85	0,007	33,5
RM - 66		4,01	2,82	0,67	0,003	37,74
RM - 73		3,58	0,64	0,86	0,013	32,72
RM - 74		53,06	0,7	0,66	0,008	31,54
RM - 76		5,4	0,87	1,38	0,002	43,7
RM - 79		5,75	4,08	5,87	0,019	48,53
RM - 80		5,85	0,78	2,43	0,007	53,08

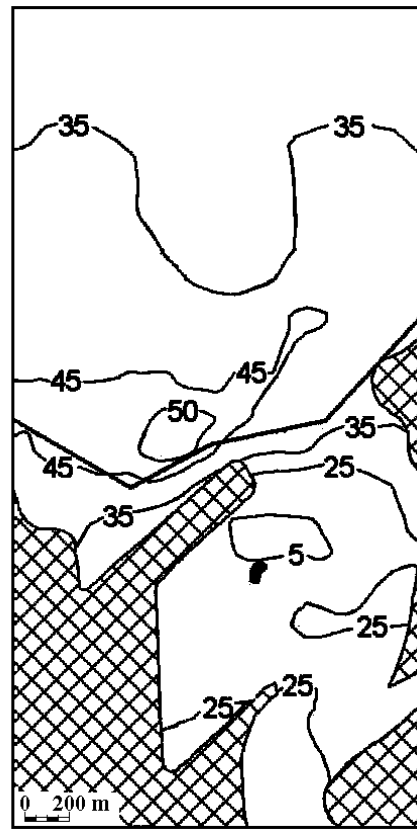
Tab. 4. Výsledky kvantitatívnych analýz (v ppm).

Výsledkom ďalšieho štatistického spracovania sú mapky izolínií Ag a Tl (obr. 4, 5).

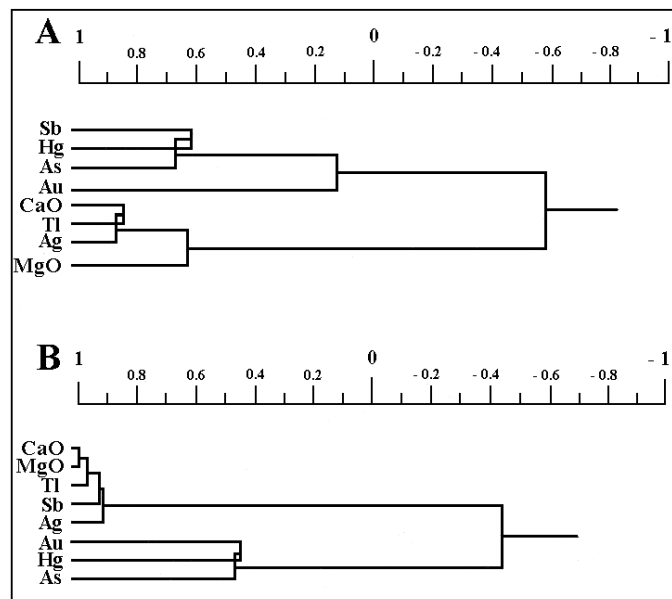


1- karbonátové podložie, 2-nekarbonátové podložie, 3-dioritový porfýrit, 4-zlom, 5- izolínie.

Obr. 4. Mapa izolínií Ag.



Obr. 5. Mapa izolínií Tl.



Obr. 6. Grafické zhodnotenie korelácie.

Z mapiek jednoznačne vyplýva sústredenosť najvyšších koncentrácií Tl v okolí tektonickej línie prebiehajúcej stredom študovaného územia. Vysoké obsahy tália sú ale aj v tej časti územia, kde horniny neboli postihnuté silicifikáciou (v severnom bloku). Smerom na sever obsahy klesajú

pozvoľne, kým smerom na juh, od línie v južnom bloku klesajú prudko. Najvyššie obsahy Ag sa koncentrujú v se-vernem bloku, v blízkosti výraznej V - Z tektonickej línie. Pohybujú sa v rozmedzí 4 až 6,8 ppm. Smerom na sever aj na juh obsahy prudko klesajú.

Matematické vyhodnotenie analytických údajov (obr. 6) bolo urobené zvlášť na horninách silne silicifikovaných (obr.č.6A) a zvlášť na horninách nepostihnutých silicifikáciou, kde nerozpustný podiel netvoril viac ako 15% (obr. č.6B). V silne alterovaných horninách javí jedine Ag a Tl vysokú koreláciu

k CaO. Pozoruhodná tu je nízka korelácia medzi CaO a MgO. Naproti tomu u nealterovaných hornín je zjavná korelácia medzi CaO a MgO a veľmi vysoká korelácia týchto elementov s Tl, Ag a Sb. Korelácie medzi Au, Hg, As ostávajú pri obidvoch skupinách hornín prakticky rovnaké. Pozoruhodný je aj dvojpólový charakter dendrogramu a oddelenie Au od Ag. Ponúka sa tu myšlienka prínosu dvojakého typu fluíd. Vyššie teplotné s prínosom As, Hg, Au (Sb?) a nízko teplotné s Ag, Tl (Sb?). Pre jednoznačné potvrdenie tohto faktu by však bolo potrebné urobiť viac analýz na Au.

Diskusia

V študovanom území, ktoré je budované karbonátovými horninami sa výrazná silicifikácia uplatnila v južnom bloku, kým v severnom bloku sa neprejavila. Najsilnejšia silicifikácia je v tesnom okolí prieniku telesa dioritového porfyritu. Prienik tohto telesa zrejme spôsobil areálnu premenu, ktorej plošný rozsah nie je veľmi veľký, ale intenzita je vysoká. Knéslová (1991) považuje tieto premenené karbonáty za jedno z viacerých pozitívnych kritérií pre možný výskyt impregnačnej Au – mineralizácie typu Carlin na tomto území. Žiaľ, obsah zlata zo študovaných karbonátov na tomto území nepresiahol 0,037 ppm. Ani vrtný prieskum nepotvrdil obsahy Au v hĺbke vyššie ako 1 ppm (Knéslová, 1991).

Oveľa zaujímavejšie sú už spomínané obsahy Ag a Tl. Klarky týchto prvkov v sedimentárnych horninách sa udávajú u Tl 2 ppm a u Ag 0,2 ppm (Rankama et al., 1950). Baedeker (1969) udáva klark Tl v karbonátových sedimentoch 1,4 ppm. V študovanom území je asi 30 násobné zvýšenie obsahu Ag a asi 40 násobné zvýšenie obsahu Tl v karbonátových horninách. Z obr. 4 a 5 vyplýva, že najviac kontaminované sú karbonáty nesilicifikované a predovšetkým tie, ktoré sú v tesnej blízkosti V - Z, pravdepodobne hlboko založenej tektonickej línie. Naopak, územie postihnuté silnou silicifikáciou je na Ag úplne sterilné a obsahy Tl v ňom neprekračujú 5 ppm, čo poukazuje na odnos týchto prvkov pri procese silicifikácie. Preukázali to aj výsledky mikroskopického štúdia, pri ktorom v silne prekremených horninách neboli zistené žiadne rudné minerály. Mikroskopicky môžeme v ná-brusoch sledovať len limonitové náteky po puklinách.

Diskutabilný ostáva výskyt a pôvod Tl a Ag v nealterovaných karbonátoch. Už ich distribúcia napovedá, že ide o okolotektonickú anomáliu. Smer tektonickej línie ako aj zistená prítomnosť tália v blízkom kremnickom zrudnení (citovaná v úvode) by mohli poukazovať na spoločnú zdrojovú oblasť. Rematská línia V - Z smeru pravdepodobne slúžila ako prírodný kanál pre hydrotermálne fluída, pôvodom súvisiace s aktívnym vulkanizmom a magmatizmom na východnom okraji študovaného územia. Ich dôsledkom je tektonické porušenie karbonátov Rematy, silicifikácia, výskyt kalcitových žíliek so zrnami pyritu v nepremených dolomitoch. Tálium aj striebro môžu tvoriť samostatné sulfidy (Tl₂S - carlinit, Ag₂S - argentit), prípadne polostabilné sulfoarzenidy a môžu spoločne migrovať pri veľmi nízkych teplotách 150 – 250°C, (Moh, 1991). Karbonátové horniny nachádzajúce sa na Remate v tesnej blízkosti neovulkanitov boli geochemicky veľmi vhodným prostredím na zachytenie takýchto roztokov. V odobratých vzorkách, okrem limonitizovaných zrn pyritu v kalcite, bol zistený aj iný, neidentifikovaný rudný minerál. Pozoruhodným je výskyt ružového až tmavočerveného kalcitu (Fe-kalcit?) v nepremených karbonátoch. Pravdepodobne došlo ku kontaminácii kalcitu železom uvoľneným zo spomínaných pyritov. Zafarbenie však mohla spôsobiť aj prípadná heterogénna mikroprímes minerálov Tl, ktoré majú z veľkej časti červené odtiene. Nositeľom Ag, prípadne Tl, mohol byť aj pyrit, a práve pri jeho korózii došlo k odnosu sledovaných elementov a ich rozptylu v oxidačnej zóne. Poznatky o striebrom nosnosti pyritov z neďalekej oblasti Kremnica - Šturec to pripúšťajú (Jarkovský, 1987: 14 až 448 ppm Ag; Maťo, et. al., 1987: 29 až 407 ppm Ag; Čechovská et al., 1988: 13,4 až 20 ppm Ag v pyritoch). Je pravdepodobné, že v karbonátoch Rematy sa nachádzajú aj minerály Ag a Tl veľmi malých rozmerov, naviac v blízkosti povrchu mohli byť rozložené.

Zvýšené obsahy Tl v karbonátových horninách v blízkosti neovulkanických komplexov sú jedným z kritérií pre výskyt Au - impregnačnej mineralizácie typu Carlin (Knés et al., 1993), prípadne mineralizácie Sb - As - Tl - Au, ktorá sa vyskytuje na ložisku Alšar v Macedónsku. Na rozdiel od týchto typov ložísk sa v karbonátových horninách na Remate prejavil zvýšený obsah Tl i Ag, avšak obsahy Au zvýšené nie sú. Obsahy zlata v dobývaných horninách spomínaných ložísk sú priemerne od 3 do 3,5 ppm (Jankovič et al., 1994). To zodpovedá obsahu striebra na Remate, kde priemerný

obsah v nealterovaných karbonátoch je 3,96 ppm. Obsah TI na spomínaných ložiskách však kolíše od 350 - až do 4 000 ppm TI v ložiskovej zóne. Maximálny obsah TI v karbonátoch na lokalite Remata nepresiahol 60 ppm. Podstatne odlišné sú na carlinskom i alšarskom ložisku aj obsahy Sb a As, kde sa pohybujú v stovkách ppm až do 1%. Na lokalite Remata len dve analýzy presiahli 100 ppm As a Sb (tab. 4). Nízky obsah, týchto pre transport zlata významných iónov, môže byť jednou z príčin jeho nízkych koncentrácií v nami sledovanom území. Pri známej spoločnej minerálnej väzbe TI predovšetkým s As a Sb (tab.1), mohla byť nižšia prítomnosť týchto zložiek komplexných aniónov sulfosolí jedným z kritérií aj pre obsah tália prípadne striebra. Na ložiskách typu Carlin je významným fenoménom vysoký obsah organického uhlíka v karbonátových horninách, až 8 % (Knésl et al., 1993). Na lokalite Remata obsah organického uhlíka v karbonátových horninách nebol zisťovaný, ale jeho hodnota je maximálne 2 – 3 % (ústna informácia, prof. Mišík). Táto skutočnosť tiež mohla ovplyvniť koncentráciu zlata. Vo vrtoch v študovanom území boli najvyššie hodnoty Au - 1 ppm, zistené práve v polohe tmavých bridlíc (Knéslová et al., 1991).

Záver

Zistené výsledky poukazujú na anomálne hodnoty Ag a TI v karbonátových horninách na lokalite Remata. Ich pôvod možno spájať s tesnou blízkosťou stredoslovenských neovulkanitov. Hydrotermálna činnosť doprevádzajúca vulkanickú aktivitu pôsobila aj následne po nej a bola zdrojom fluíd, ktoré prenikli po tektonických poruchách aj do okolitých starších karbonátov. Následkom toho došlo ku kumulácii Ag a TI, ale aj ďalších elementov (Sb, As, Hg), v karbonátoch. Lokalita Remata nepochybne javí niekoľko pozitívnych kritérií pre výskyt Au - impregnačnej mineralizácie. Ale na základe výsledkov štúdia (Kondela, 1994) je jasné, že ide len o indície. Nízke sú obsahy zlata aj na jeho neďalekom ložisku Kremnica, kde v severnom pokračovaní prvého žilného systému (cca 5 km od územia Rematy) boli prieskumom zistené len na úrovni 0,8 ppm Au - žila Schrämen až 1,5 ppm Au - žila Teich (Malý et al., 1987). V západnejších kremnických žilných systémoch je prítomnosť zlata ešte nižšia, čo pri predpokladanom laterálnom vznívaní zrudnenia tamojšieho alkalického prínosového štádia (Bebej, 1993) koinciduje s obsahmi i priestorovou väzbou prvkov Au i Ag v oblasti Rematy.

Na lokalite Remata nemožno očakávať výraznejší výskyt primárnych TI, Ag minerálov v pripovrchovej zóne pre ich ľahkú rozpustnosť (Zemann, 1993), ich výskyt v hlbších zónach považujeme za reálne možný.

Afinita tália k zlatu je dnes jednoznačne preukázaná na celom rade príkladov zo svetových ložísk. Z týchto poznatkov dnes vyplýva nevyhnutnosť venovať zvýšenú pozornosť aj obsahom TI pri všetkých prieskumných úlohách na drahokovovú mineralizáciu.

Ďakujeme za cenné pripomienky Doc. M. Chovanovi a Doc. S. W. Faryadovi.

Literatúra

- Badalov, E.T. & Povarennych, A.S.: Izomorfnýje elementy - primesi chalkopyritov. *Geol. žurnal*; 29, 1969, 6, Kyjev.
- Baedecker, P.A. & Ehmann, W.D.: The distribution of some noble metals in meteorites and natural materials. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 29, 1965, 329 s.
- Bebej, J.: Prchavé komponenty v hydrotermálnych systémoch. *Mineralia Slovaca*; 4, 1993, s.25-34.
- Böhmer, M., Štubňa, S. & Knésl, J.: Kremnica - Au - Ag, súčasné pohľady na ložisko a jeho ekonomický význam. *Rudy*, 6, 1988, 36, (Praha) s. 174 -178.
- Cambel, B.: Výstupný dokument k námetu vedecko - technického riešenia. *Manuskript, štúdia - GÚ SAV Bratislava*, 1983, 45 s.
- Čechovská, K. & Košuth, M.: Pyrity a možnosti ich komplexného využitia na Slovensku. *Manuskript, štúdia - Geologický prieskum š.p. Spišská Nová Ves*, 1988, mineralogická časť, 68 s.
- De Albuquerque, C.A.R. & Shaw, D.M.: Thallium, B - O. - in "Handbook of Geochemistry" II - 5 1974, (Ed.: WEDEPOHL, K. H.) Springer - Verlag : Berlín - Heidelberg -New York.
- Fleischer, M.: Minor elements in some sulphide minerals. *Econ. Geol.* 50 th Aniv. Vol. Lancaster, 1955, Pa, pp. 970 - 1024.
- Graeser, S.: New TI-minerals from Lengenbach in Binntal, Switzerland. *Acta Mineralogica - Petrologica Szeged*, XXXVII; 1996, Supplementum M&M3, p.130.

- Chovan, M., Háber, M., Jeleň, S. & Rojkovič, I.: Ore textures in Western Carpatians. *Slovak Academic Press, Bratislava, 1994, 219 s.*
- Harris, D.C., Roberts, A.C., Laflamme, J.H.G., & Stanley, C.J.: Criddleit, $\text{TlAg}_2\text{Au}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$, a new gold bearing mineral from Hemlo, Ontario, Canada. *Mineral. Mag.*, 52, 1988, 5, pp. 691 - 697.
- Jankovič, S. & Le Bel, L.: Le thallium dans le mineral de Bozcukur près Kitahya, Turquie. - Schweiz. *Mineral. Petrograph. Mitt.*, 56, 1976, pp. 69 - 77.
- Jankovič, S. & Jelenkovič, R.: Thallium mineralization in the Allchar Sb - As - Tl - Au deposit. *N. Jb. Miner. Abh.*, 167, 1994, 2 / 3, pp. 283 - 287.
- Jarkovský, J.: Geochemicko - metalogenetická charakteristika zlata so zreteľom na niektoré lokality Západných Karpát. *Zborník " Zlato v Západných Karpatoch ..." GÚDŠ Bratislava*, 1987, s. 29 - 34.
- Knésl, J. & Knéslová, A.: Súčasný stav poznatkov o geológii, metalogenéze a prognózach rudného rajónu Kremnických vrchov. *Mineralia Slovaca*, 4, 1991, 23, s. 283 - 294.
- Knésl, J. & Knéslová, A.: Možnosti výskytu impregnačných ložísk na Slovensku. *Mineralia Slovaca*, 25, 1993, 6, s. 451 - 460.
- Knéslová, A.: Remata - Sklené - VP, Au - Cu rudy. *Záverečná práca so stavom k 30. 11. 1991. Manuskript Geofond Bratislava.*
- Koděra, M.: Výskum fyzikálnych a chemických vlastností rudných a nerudných minerálov ložísk Slovenska. *Manuskript -záver. správa, Geofond, Bratislava, 1976.*
- Kondela, J.: Možnosti výskytu Au - impregnačnej mineralizácie na lokalite Remata. *Diplom. práca, Katedra lož. geológie ÚK, Bratislava, 1994.*
- Kušnierová, M., Košuth, M., Kovaničová, L., Fischerová, R.: Zdroje stopových vzácnych prvkov a drahých kovov na Slovensku II. *Manuskript, záverečná správa - II. etapa štúdie Geofond Bratislava, 1987.*
- Malý, J. & Veľký, P.: Doterajšie výsledky prieskumných prác v severnom pokračovaní ložiska Šturec. *Zborník " Zlato v Západných Karpatoch ..." GÚDŠ Bratislava, 1987, s. 123 - 128.*
- Maťo, L., Háber, M. & Knésl, J.: Výskyt Te mineralizácie v Kremnickom rudnom rajóne. *Mineralia Slov.*, 19, 1987, 5, s. 457 - 458.
- Maťo, L., Štubňa, S., Vítazková, D. & Dadák, V.: Niekoľko poznatkov z mineralogicko - geochemického a paragenetického skúmania na žile Schrämen a Hlavná na lokalite Kremnica - Šturec (štôľňa Andrej). *Zborník " Zlato v Západných Karpatoch ..." GÚDŠ Bratislava, 1987, s. 117 - 122.*
- Maťo, L. & Háber, M.: Nová minerálna asociácia v kremnickom rudnom poli. *Mineralia Slov.* 22, 1990, 4, s. 383 - 384.
- Moh, G.H.: Thallium and Gold: Observations and Experimental Contributions to Min., Geochemistry and Crystal Chemistry. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* 163, 1991, 2/3, pp. 197 - 270.
- Oružinský, V., Knéslová, A., Juléniová, E., Zlocha, M., Rajnoha, R. & Antal, B.: Prejavy impregnačnej Au - mineralizácie v rázdielskom bloku Tríbeča. *Mineralia Slovaca*, 26, 1994, 1, s. 20 - 29.
- Radtke, A.S., Taylor, C.A., Dickson, F.W. & Heropoulos, C.: Thallium - bearing orpiment, Carlin gold deposits, Nevada. *J. Research U. S. Geol. Survey*, 1974, 2, pp. 341 - 342.
- Rankama, K. & Sahama, Th.G.: Geochemistry. *The Univ. of Chicago Press. Chicago, 1952, 912 s.*
- Rezek, K.: Distribuce a formy vystupování minoritních prvků v obecných sulfidech. *Inf. Zprav. nerost. sur. ÚNS Kutná Hora*, 4, 1984, s. 50 - 130.
- Todorov, T.A.: Gold and trace elements in the main ore - forming minerals of hydrothermal deposits in the Western Carpathians. *Mineralia Slovaca*, 25, 1994, 4, s. 235 - 248.
- Zemann, J. 1993: Thallium in mineralogie und geochemie. *Mitt. Osterr. Miner. Ges.* 138, pp. 75 - 91.
- Selected Powder Diffraction Data For Minerals. *Joint Committee for Diffraction Standards (JCPDS), Swarthmore, 1974, Pennsylvania, USA.*